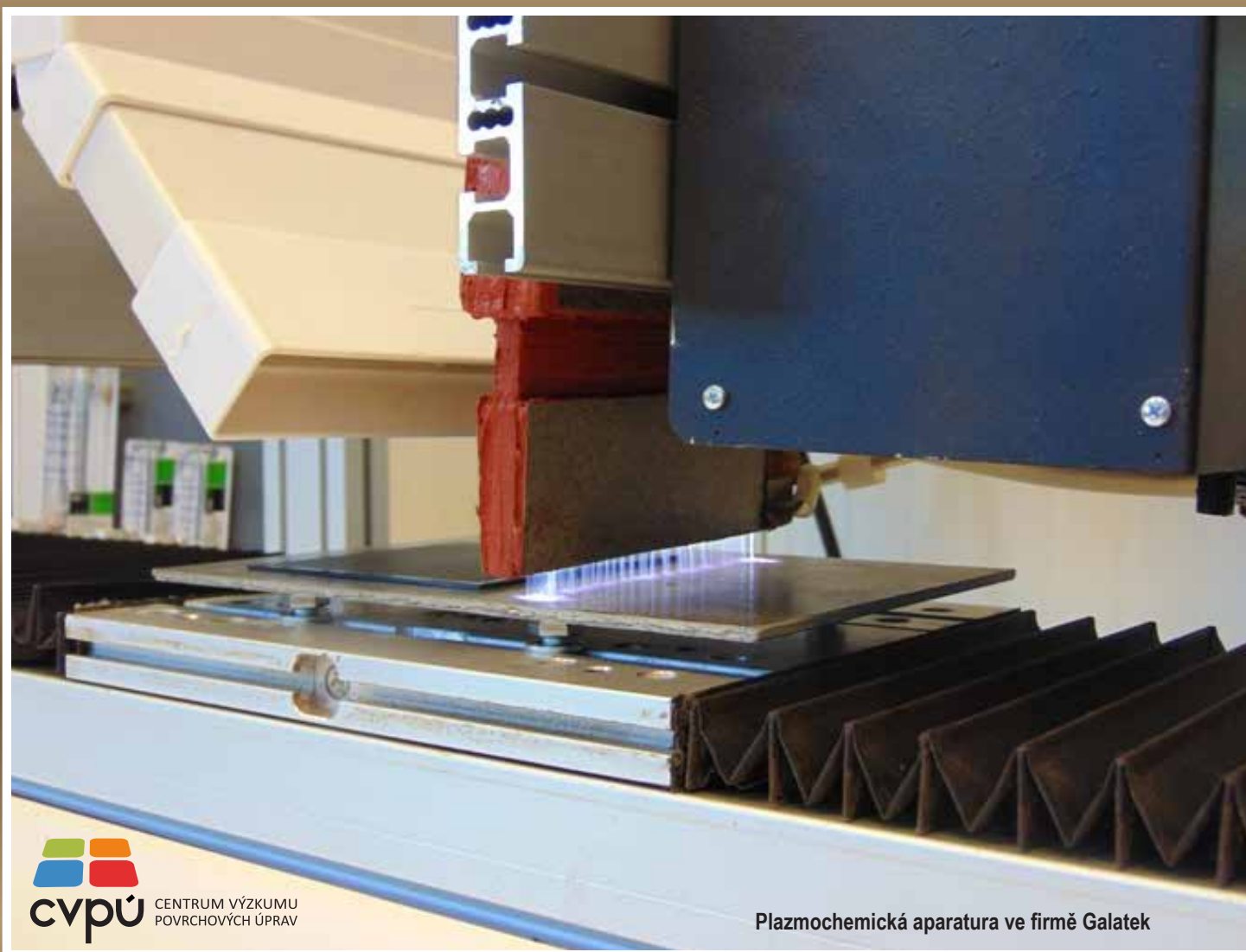


TRANSFER

Výzkum a vývoj pro letecký průmysl

č 25 / 2015



CENTRUM VÝZKUMU
POVRCHOVÝCH ÚPRAV

Plazmochemická aparatura ve firmě Galatek

Toto číslo elektronického sborníku obsahuje příspěvky přednesené na konferenci Centra výzkumu povrchových úprav, uskutečněného 4.6 - 5.6.2015 v GALATEK a.s., Ledeč nad Sázavou

ISSN 1801 - 9315



Příspěvky uvedené v tomto sborníku vznikly za finanční spoluúčasti TA ČR“



Sborník přednášek z konference CENTRA VÝZKUMU POVRCHOVÝCH ÚPRAV

4.6 - 5. 6. 2015

TRANSFER

Výzkum a vývoj pro letecký průmysl
Elektronický sborník VZLÚ
číslo 25, červen 2015, 10. ročník

Adresa redakce:

Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s.
Beranových 130, 199 05 Praha 9, Letňany
Tel.: 225 115 223, fax: 286 920 518

Šéfredaktor:

Martina Monteforte Hrabětová (e-mail: monteforte@vzlu.cz)

Vydavatel:

Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s.
© 2014 VZLÚ

Vychází nepravidelně na webových stránkách www.vzlu.cz.
Veškerá práva vyhrazena.

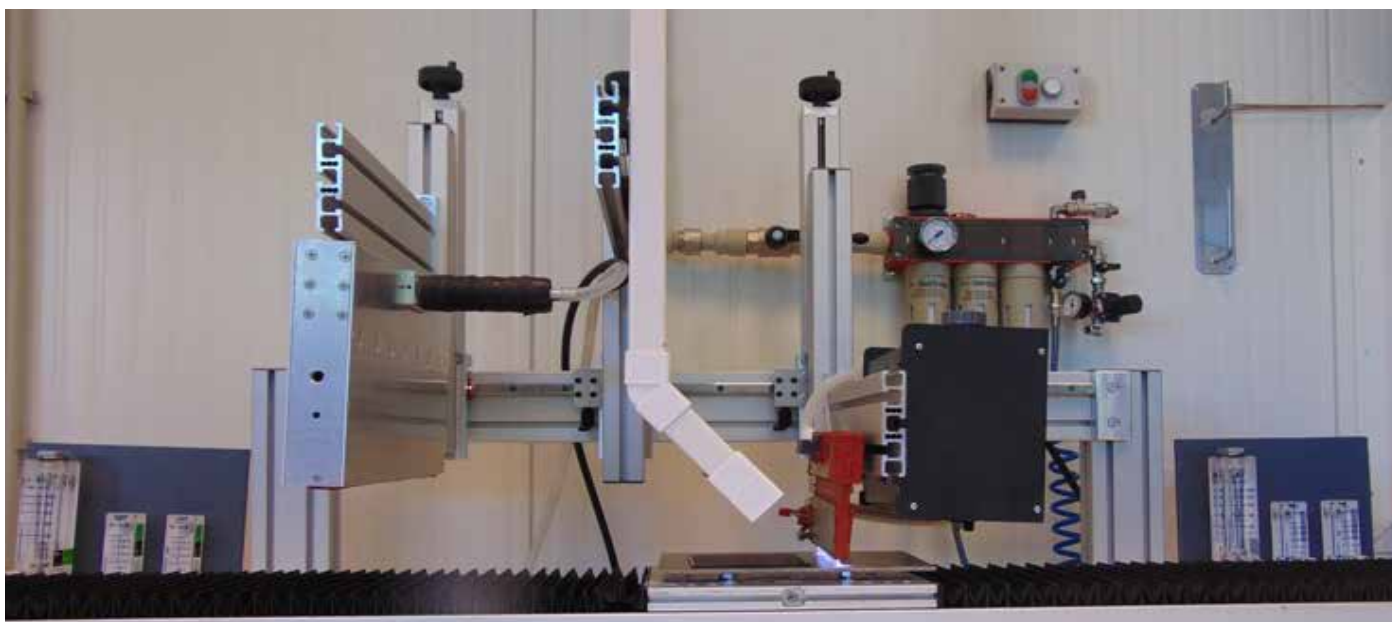
ÚVODNÍ SLOVO

Druhý rok činnosti Centra pro výzkum povrchových úprav (CVPÚ) byl rokem, v němž plně započaly plánované aktivity všech účastníků projektu podle jednotlivých pracovních balíčků. Současně bylo centrum rozšířeno o další účastníky, kteří se věnují aplikaci vysokoteplotního plazmatu pro depozici hybridních keramických povrchů v leteckém průmyslu. Toto rozšíření bylo iniciováno Technologickou agenturou České republiky, která našla dodatečné finanční prostředky pro podporu této činnosti, jež povede k vývoji unikátních materiálů plně využitelných pro výrobu proudových leteckých motorů. V roce 2014 splnilo CVPÚ všechny ukazatele, které si vytlo. Z pohledů ekonomických, odborných i věcných byl druhý rok existence centra rokem, který odpovídal předpokládaným očekáváním. Do společného projektu se zapojila řada začínajících mladých odborníků, kteří jsou příslibem pro sdílení a pozdější rozvoj sdílených informací. Z uvedeného vyplývá, že jsou posilovány kompetence nejen stávajících ale i nových odborníků. Během uplynulého roku jednotlivé týmy navázaly dobrou spolupráci a posilují svou kvalitu. V průběhu roku se pracovní skupiny setkávají na vzájemných pracovních schůzkách a všichni členové oceňují pravidelnou výroční konferenci, na které mohou sdílet odborné znalosti. Shrnutí jednotlivých příspěvků nám přináší tento aktuální sborník.

Martin Kaška

Obsah sborníku

- 6** **Strukturované mikrogely připravené emulzní polymerací**
*Ing. Jana Machotová, Ph.D.; Ing. Miroslav Večeřa, CSc.; Ing. Luboš Prokůpek, Dr. -
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice*
- 8** **Plazmochemická modifikace jednovrstevných nátěrových hmot a jejich diagnostika**
*Mgr. Miloš Klíma, Ph.D., Mgr. Eva Kedroňová, doc. RNDr. Vilma Buršíková, Ph.D. -
Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav fyzikální elektroniky*
- 17** **Možnosti hodnocení účinnosti antifoulingových technologií**
*Mgr. Bc. Eva Trávníčková^{1,2} & kol. -
¹Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí, Kamenice 753/5, pavilon A29, 625 00 Brno
²Ústav fyzikální elektroniky, Kotlářská 267/2, 611 37 Brno*
- 21** **Zařízení pro aplikaci plasmatu s pohybem vzorků plynule regulovatelnou rychlostí**
Ing. Miroslava Banýřová, František Vojíř, Stanislav Dvořák (GALATEK a.s.)
- 22** **Vývoj nátěrového systému pro letecký průmysl se zaměřením na snížení VOC**
Ing. Jiří Sedlář, Ing. Milan Krča
- 36** **Vývoj nátěrových systémů s vysokou korozní odolností**
Ing. Petr Rojek, Ing. Jaroslava Benešová
- 40** **Interaktivní nátěrové hmoty**
Ing. Zuzana Ficková, Ing. Jan Kudláček, Ph.D., Jakub Heller
- 42** **Princip funkce tepelných bariér připravovaných žárovými nástřiky**
Ing. Ladislav Čelko, Ph.D. & kol., Středoevropský technologický institut, Vysoké učení technické v Brně



Strukturované mikrogely připravené emulzní polymerací

Ing. Jana Machotová, Ph.D.; Ing. Miroslav Večeřa, CSc.; Ing. Luboš Prokůpek, Dr.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice

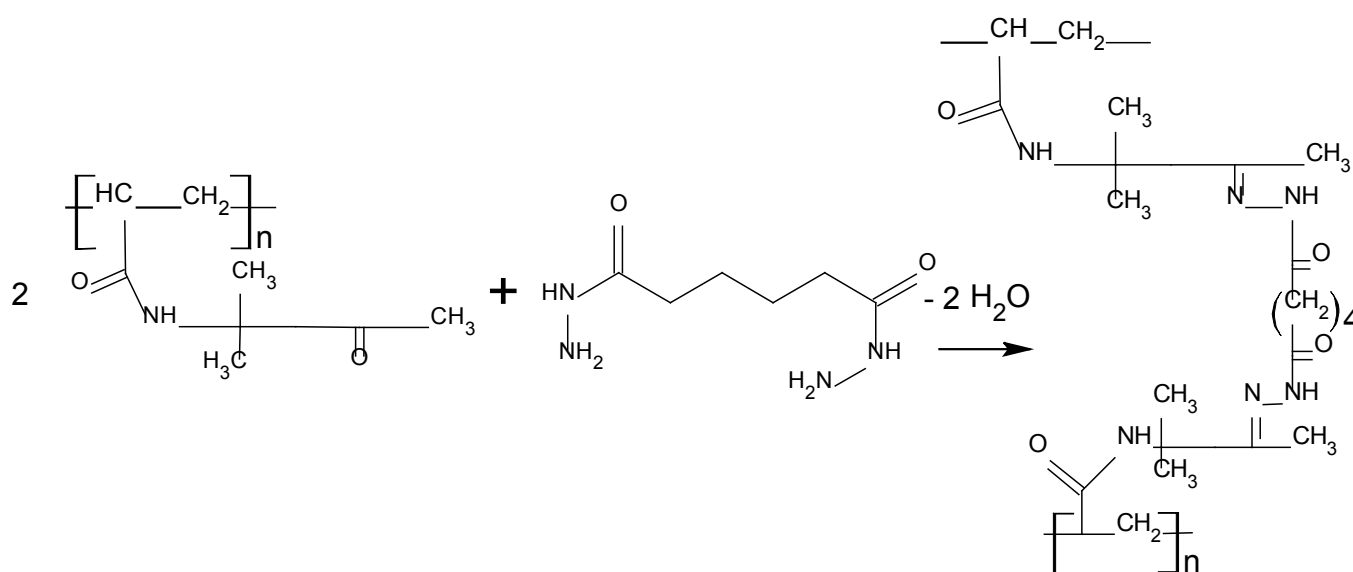
Předmětem výzkumu byla syntéza a hodnocení vzorků kopolymerních vodných disperzí mikrogelových částic s kovalentně vázanými retardéry hoření. Složení a povaha disperzí byly navrženy s ohledem na jejich možné využití jako hlavní součásti vypalovacích laků na bázi melaminoformaldehydové pryskyřice. Prakticky nulový obsah VOC by měl být velkou předností těchto nátěrových systémů. Paralelně byly připraveny a studovány vodné disperze na bázi akrylátů s využitím samosíťujícího systému diacetonakrylamidu a dihydrazidu kyseliny adipové. Přidáním regulátoru molekulové hmotnosti (isooktyl-3-merkaptopropionát) byla měněna molekulová hmotnost obalové vrstvy shell připravených kopolymerů s cílem zjistit, jak ovlivňuje molekulová hmotnost shell vrstvy emulzních kopolymerů jejich filmotvorné vlastnosti z hlediska minimální filmotvorné teploty, rovněž také finální vlastnosti nátěrových filmů na skleněném a na ocelovém podkladu.

ÚVOD

V současné době se stále zvyšuje zájem o využívání vodou ředitelných polymerních nátěrových hmot. Tento trend souvisí s rostoucím tlakem na ochranu životního prostředí, zejména s nutností dodržovat právní předpisy omezující těkavé sloučeniny (VOC) a emise související s používáním rozpouštědlových polymerních nátěrových systémů. Vodné koloidní polymerní disperze, tzv. latexy, se používají v celé řadě aplikací, jako jsou lepidla, přísady pro papír, barvy

a laky, tiskové barvy, kosmetika, syntetické kaučuky, podlahová leštidla nebo tmely. Koloidní polymerní částice mohou být připraveny tak, aby vykazovaly požadovanou morfologii, složení, distribuci velikosti částic, povrchové skupiny a molekulovou hmotnost [1].

Nicméně, nátěrové povlaky na bázi běžných latexů mají relativně špatnou odolnost proti vodě a neuspokojivou tvrdost, což omezuje jejich praktické uplatnění v mnoha oblastech.



Obr. 1 Schéma keto-hydrazidové síťující reakce probíhající při zasychání nátěrových filmů - reakce mezi hydrazinovými skupinami obsaženými v dihydrazidu kyseliny adipové a keto skupinami pocházejícími z kopolymerovaného diacetonakrylamidu

Pokud je zavedeno do vodou ředitelných nátěrových hmot chemické síťování, obvykle je u konečného nátěrového filmu dosaženo zvýšení mechanické pevnosti, chemické stability a odolnosti vůči rozpouštědlům. V poslední době jsou předmětem zvýšeného zájmu tzv. samosíťující latexy, kde je mechanismus síťování založen na reakci karbonylové skupiny, která je součástí polymerních latexových částic, a dihydrazidu, rozpuštěného ve vodné fázi latexu [2-5].

Tato keto-hydrazidová síťující reakce je kyselé katalyzovaná a probíhá během zasychání nátěrového filmu po vytěžení alkalizačních činidel velmi rychle při běžných teplotách (Obr. 1).

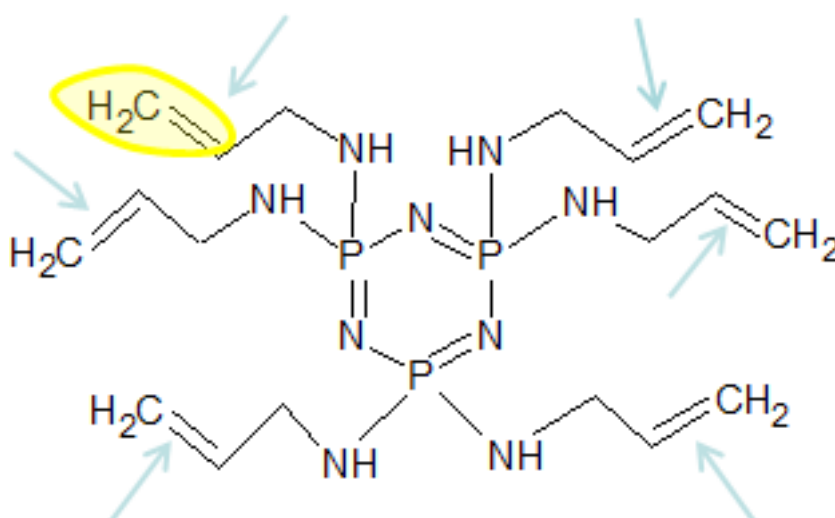
Fosfazeny byly objeveny ve 30. letech minulého století a v dnešní době je známa široká škála uplatnění těchto sloučenin dusíku s fosforem. Od základního hexachloro-cyklo-trifosfazenu byla objevena řada derivátů, která našla uplatnění ve všedním životě i při speciálních aplikacích. Bylo zjištěno, že fosfazeny mají výbornou tepelnou odolnost, proto se jim v dnešní době věnuje pozornost jako retardérům hoření [6].

Cílem práce byl vývoj stabilních transparentních nátěrových systémů založených na core-shell akrylátových vodných disperzích připravených pomocí techniky emulzní polymerace, do jejichž struktury byly v průběhu polymerace zabudovány retardéry hoření na bázi hexaallylamino-cyklo-trifosfazenu (Obr. 2). Tyto vodné disperze byly studovány z hlediska použití jako ochranné nátěrové povlaky pro prostředí se zvýšeným rizikem požáru. Paralelně byly studovány vodné kopolymerní disperze na bázi akrylátů s využitím samosíťu-

jícího systému diacetonakrylamidu a dihydrazidu kyseliny adipové. Přídavkem regulátoru molekulové hmotnosti (isooktyl-3-merkaptopropionát) byla měněna molekulová hmotnost obalové vrstvy shell připravených core-shell kopolymerů. Hlavním cílem práce bylo zjistit, jak ovlivňuje molekulová hmotnost filmotvorné vlastnosti emulzních kopolymerů z hlediska minimální filmotvorné teploty, rovněž také finální vlastnosti nátěrových filmů na skleněném a na ocelovém podkladu.

Literatura:

- [1] Kessel N., Illsley D.R., Keddie J.L.: J. Coat. Technol. Res. 5, 285 (2008)
- [2] Koukiotis Ch.G., Karabela M.M., Sideridou I.D.: Prog. Org. Coat. 75, 106 (2012).
- [3] Li M., Lin X., Li X., Wang H.: Appl. Mech. Mat. 469, 3 (2014).
- [4] Koukiotis Ch.G., Sideridou I.D.: Prog. Org. Coat. 69, 504 (2010).
- [5] Zhang X., Liu Y., Huang H., Li Y., Chen H.: J. Appl. Polym. Sci. 123, 1822 (2012).
- [6] Bačovská R.: Reakce lineárních chlorofosfazenu s adamantany, Bakalářská práce, Masarykova univerzita v Brně, 2008.



Obr. 2 Vzorec hexaallylamino-cyklo-trifosfazenu a místa jeho kovalentního připojení do struktury latexových částic

Plazmochemická modifikace jednovrstevných nátěrových hmot a jejich diagnostika

Mgr. Miloš Klíma, Ph.D., Mgr. Eva Kedroňová, doc. RNDr. Vilma Buršíková, Ph.D.

Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav fyzikální elektroniky

V příspěvku jsou stručně shrnuty výsledky výzkumu z plazmochemické modifikace jednovrstevných nátěrových hmot (NH) z Colorlaku. Celkem 75 ks vzorků z oceli o velikosti 10x15 cm s 5-ti typy NH (3x „syntetika“, 2x PUR) byly modifikovány argonovým výbojem z plazmových trysek s různými příměsemi (čistý Ar, Ar+N₂, Ar+O₂). Na referenčních vzorcích a na modifikovaných vzorcích proběhla diagnostika vrstvy NH pomocí nanoindentačních technik, IČ spektroskopie (ATR) a konfokální mikroskopie.

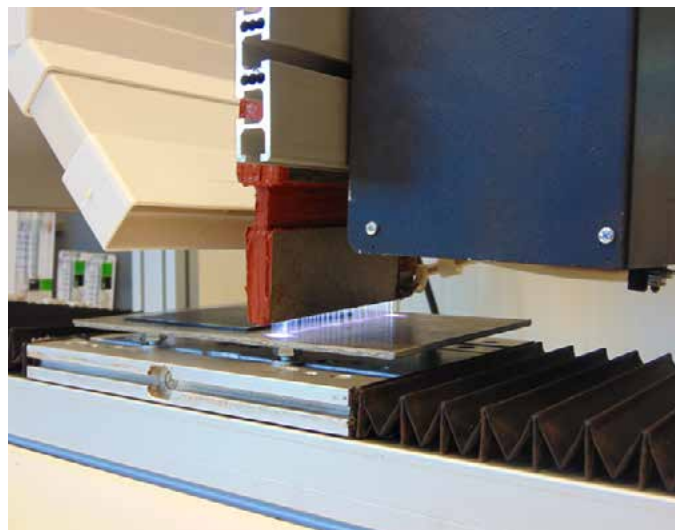
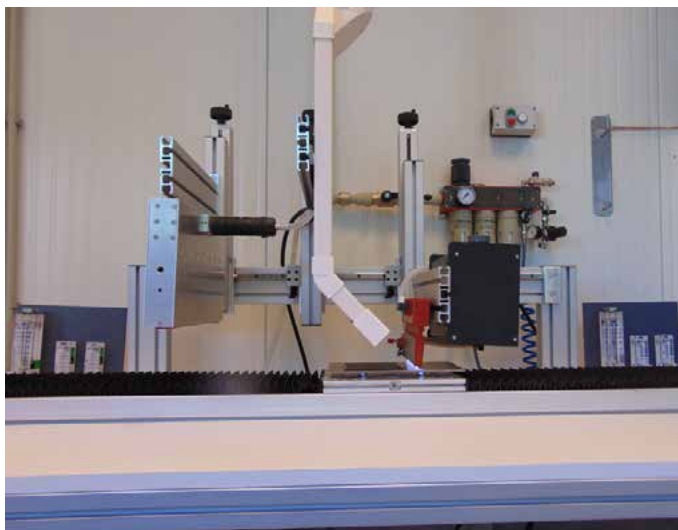
ÚVOD

Jedním z výsledků projektu CVPU je plazmochemická povrchová úprava (modifikace) již standardně vytvrzených nátěrových hmot (NH). Tento příspěvek poukazuje na první dosažené orientační výsledky v této oblasti. Pro jednoduchost byly vybrány jednovrstevné systémy NH (3x „syntetika“, 2x PUR) na ocelových vzorcích. Vzorky byly připraveny společností Colorlak a.s. Plazmochemická modifikace vzorků probíhala na pracovišti Ústavu fyzikální elektroniky PŘF MU. V rámci projektu však bylo nově vybudována speciální plazmochemická aparatura na pracovišti ve společnosti Galatek a.s., která bude k dispozici všem členům projektu pro výzkumnou práci a testy při úpravách vzorků (obr. 1).

EXPERIMENT

Pomocí plazmatu bylo upraveno celkem 75 ks ocelových vzorků velikosti 10x15 cm. Bylo vytvořeno celkem pět sad vzorků, pro otestování účinku povrchové úpravy plazmatem na pět různých NH. Pro každou NH byla sada vzorků modifikována pomocí tří různých typů plazmového výboje (čistý Ar, Ar+N₂, Ar+O₂), a to po pěti kusech od každé úpravy, pro účely následného testování.

Z důvodů zvýraznění případných efektů změn bylo použito pět přejzdů šterbinovou tryskou rychlostí 1,2 m/min (při reálné průmyslové aplikaci obvykle 1-2 přejezdy, tj. 1-2 plazmové trysky za sebou).



Obr. 1 Nově vybudované plazmochemické zařízení v Galateku: A- celek (vlevo), B- detail experimentální plazmové trysky (vpravo).

Označení vzorků**X-Y-(1-5)**

X- označení nátěrové hmoty

E - S2211 (bílá)

F - S2216 (černá)

G - S2339 (modrá)

H - U2115 (černá)

I - U2218 (bílá)

Y- označení povrchové úpravy

Ar - argonové plazma

O - argonové plazma s příměsí kyslíku (méně než 1%)

N - argonové plazma s příměsí dusíku (méně než 1%)

(1-5) - označení pořadí jednotlivých vzorků se stejnou úpravou, pro účely následného testování požadovaných vlastností (analýzy povrchu – chemie a mechanické vlastnosti, ..)

Mechanické vlastnosti byly testovány pomocí nanoindentace, chemické složení pomocí infračervené spektroskopie a struktura povrchu pomocí konfokálního mikroskopu.

VÝSLEDKY MĚŘENÍ**Hodnocení mechanických vlastností vzorků****Martensova (univerzální) tvrdost**

Univerzální tvrdost HU (bývá rovněž označována jako Martensova tvrdost HM) je odvozena ze závislosti zátěž-hloubka při zatěžovací zkoušce a zahrnuje jak elastickou tak i plastickou deformaci materiálu:

$$HM = \frac{L}{A_d(h)} = \frac{L}{Kh^2} \quad (1)$$

Technické parametry přístroje FISCHERSCOPE H100C	
Minimální zátěž	0,4 mN
Maximální zátěž	1000 mN
Maximální hloubka vysunutí indentoru	700 μm
Zátěžová citlivost	0,04 mN
Hloubková citlivost	$\pm 1\text{nm}$
Doba zatěžování a odtěžování	Volitelná v rozsahu 1-300s (standardně 20s)
Doba creepu	Volitelná v rozsahu 1-60s (standardně 5s)

Tab. 1 Technické parametry použitého přístroje

Seznam veličin použitých v následujících grafech a tabulkách	
HM	Martensova tvrdost (elastická i plastická odezva materiálu)
W_e/W_{tot}	poměr elastické deformační práce W_e ku totální deformační práci W_{tot}
HIT	Indentační tvrdost
HUpl	plastická tvrdost
$Y = E/(1-\nu^2)$	Efektivní modul pružnosti vzorku (vtiskový, indentační modul)
$S = dF/dh(h_{max})$	Směrnice tečny k odtěžovací křivce na začátku odtěžování
h_{max}	Maximální hloubka vtisku
h_r	fiktivní hloubka po odlehčení, průsečík tečny k odtěžovací křivce s osou hloubky vtisku při $F=0$.
ν	Poissonův poměr
E	Youngův modul pružnosti
CR1	creep při minimální zátěži (20 s)
CR2	creep při maximální zátěži (20 s)

Tab. 2 Seznam veličin použitých pro hodnocení vlastností vrstev

Kde A_d je kontaktní plocha (Obr.1), L je zátěž (v Newtonech) a h je hloubka vtisku (v metrech) a K je geometrická konstanta (pro Vickersův indentor je to 26,43).

Deformační práce

Analýzou zatěžovací a odtěžovací hystereze lze určit celkovou deformační práci W_{tot} a její vratnou (reverzibilní) a nevratnou (ireverzibilní) část. Vratná, elastická část deformační práce W_e určuje do jaké míry materiál reaguje vratnou deformací na vnější (víceosé) namáhání, irreverzibilní část deformační práce W_{irr} poskytuje informace o houževnatosti a odolnosti materiálu proti plastické deformaci:

$$W_{tot} = \int_{h=0}^{h_{max}} L_1 dh, \quad W_e = \int_{h_{min}}^{h_{max}} L_2 dh, \quad W_{irr} = W_{tot} - W_e \quad (2)$$

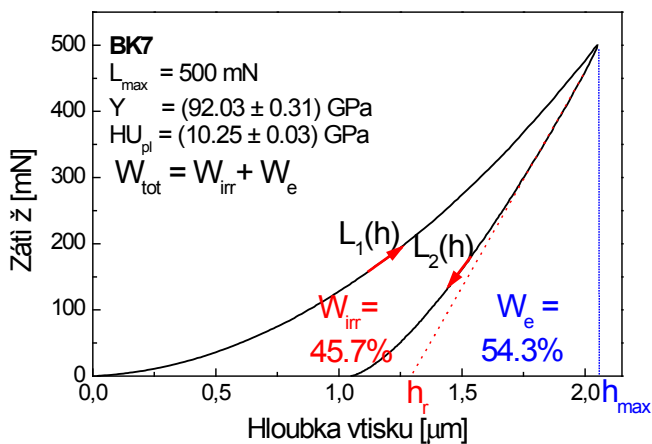
L_1 zde označuje zatěžovou křivku a L_2 odlehčovací křivku, h_{max} maximální a h_{min} minimální (zbytkovou) hloubku vtisku.

Efektivní modul pružnosti

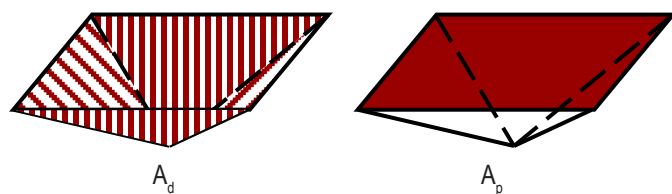
Na základě analýzy odlehčovací (odtěžovací) části závislosti zátěž/hloubka lze též stanovit tzv. efektivní modul pružnosti Y , který je v literatuře též označován jako modul elastické vratnosti nebo odtěžovací modul.

$$Y = \frac{1}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} = \frac{E_s}{1 - \nu_s^2} \quad (3)$$

Zde E_r je Youngův modul pružnosti diamantového indentoru (1141 GPa) a ν_i je Poissonův poměr pro diamantový hrot (0.07), E_s je Youngův modul pružnosti a ν_s je Poissonův poměr testovaného vzorku.



Obr. 2: Příklad závislosti zátěž/hloubka naměřené na standartu BK7 (boron-silikátové sklo). h_r je fiktivní hloubka zbytkového vtisku



Obr. 3: Kontaktní plocha A_d a průmět kontaktní plochy A_p [CSM]

E_r je tzv. redukovaný modulus a lze ho vyjádřit pomocí vztahů

$$E_r = \frac{S \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot \beta \cdot \sqrt{A_p(h_c)}}, \quad S = \left(\frac{dF}{dh} \right)_{h_{max}} \quad (4)$$

kde S je tuhost (tzv. unloading stiffness - odlehčovací tuhost), h_c je kontaktní hloubka.

Plastická tvrdost

Plastická tvrdost HU_{pl} charakterizuje odpor materiálu proti plastické deformaci a je analogická hodnotě obdržené z klasické kvazistatické metody založené na základě měření zbytkového vtisku působeného plastickou deformací:

$$HU_{pl} = \frac{L_{max}}{A_d(h_r)} = \frac{L_{max}}{K h_r^2} \quad h_r = h_{max} - \frac{L_{max}}{S} \quad (5)$$

kde h_r je fiktivní hloubka zbytkového vtisku. Fiktivní hloubku h_r získáme prodloužením lineární části odtěžovací křivky podle Obr. 1, kdy probíhá ještě čistá elastická deformace.

Instrumentovaná (indentační) tvrdost

Instrumentovaná (indentační) tvrdost H_{ir} je v současné době nejčastěji používaná hodnota pro charakterizaci lokálních mechanických vlastností materiálů na mikro- a nanoúrovni.

$$H_{ir} = \frac{L_{max}}{A_p(h_c)} \quad (6)$$

$A_p(h_c)$ je průmětem kontaktní plochy při hloubce h_c (podle Obr. 2 a 3).

Diferenciální tvrdost

Diferenciální tvrdost H_{dif} je velmi užitečnou veličinou, ačkoliv se moc často v literatuře nepoužívá. Je definována jako poměr malé změny zátěže a odpovídající změny kontaktní plochy:

$$H_{dif} = \frac{\partial L}{\partial A_d} = \frac{\partial L}{K \partial (h^2)} \quad (7)$$

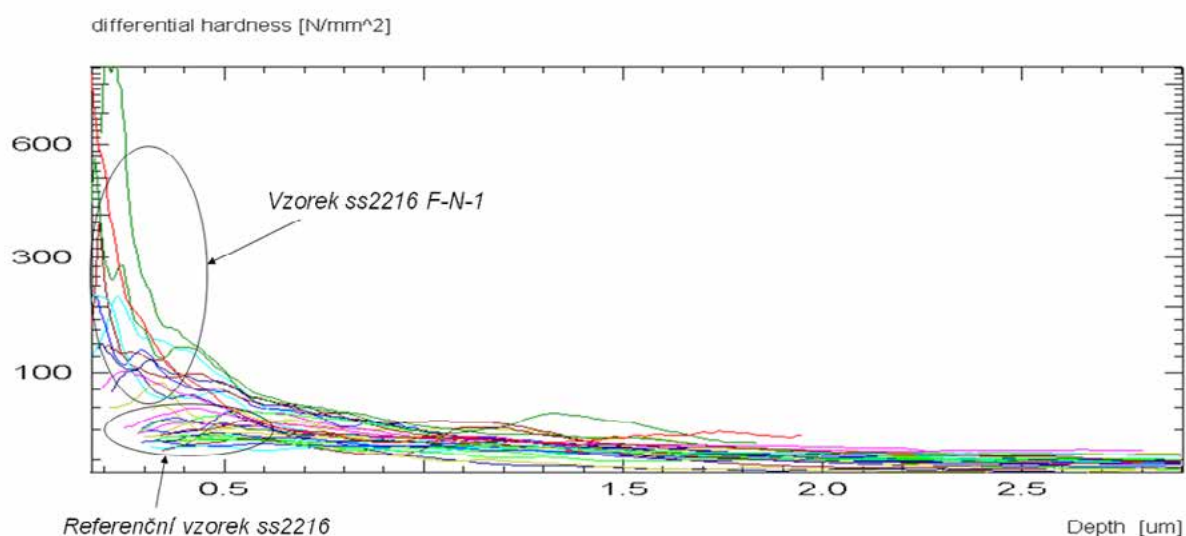
Vyneseme-li tuto veličinu v závislosti na hloubce vtisku h , získáváme velmi užitečné informace o testovaném materiálu. Indentor je jako citlivá sonda do materiálu, záznam zátěž/hloubka je vlastně záznamem lokální odezvy materiálu na zvyšující se zátěž a každá nehomogenita ve struktuře materiálu, každá strukturální změna vyvolaná tlakem či vznik trhlin v materiálu nebo na rozhraní vrstva/substrát se na něm projeví.

Z výsledků v tab. 3 vyplývá, že největšího zlepšení mechanických vlastností po modifikaci povrchu NH plazmatem bylo dosaženo u vzorků S2216 F-N-1 (zlepšení 3x oproti referenčnímu vzorku) a S2211 E-N-1 (zlepšení 2x oproti referenčnímu vzorku).

U obou nejlepších vzorků byla použita plazmová modifikace argonu s příměsí dusíku. Příměs dusíku do argonu zlepšila mechanické vlastnosti u všech typů NH. Oproti tomu příměs kyslíku do argonu u některých typů NH mechanické vlastnosti zlepšila, u jiných došlo k mírnému zhoršení nebo vlastnosti zůstaly bezezměny.

VZOREK	Plazma	HM [MPa]	H _{IT} [MPa]	HUpI [MPa]	We/Wtot [%]	Y [GPa]	h _{max} [μm]
S2211	reference	20,0±2,0	4,5±0,3	4,1±0,2	5,0±0,3	1,14±0,04	9,7±0,3
	E-Ar-1	31,0±7,0	7,2±0,6	6,7±0,5	5,3±0,5	1,70±0,05	7,7±0,3
	E-N-1	40,0±6,0	7,2±0,8	6,6±0,7	5,4±0,5	1,80±0,09	7,7±0,4
	E-O-1	31,0±4,0	6,6±0,4	6,0±0,4	5,4±0,4	1,60±0,04	8,0±0,3
S2216	reference	20,0±1,0	6,7±0,3	6,1±0,2	3,7±0,1	2,13±0,08	7,9±0,3
	F-Ar-1	31,0±2,0	10,8±0,8	9,9±0,8	5,6±0,3	2,20±0,09	6,3±0,2
	F-N-1	60±14	19±4	18±4	9,4±1,2	2,2±0,2	5,1±0,5
	F-O-1	29±3	10,6±0,6	9,7±0,5	5,0±0,2	2,4±0,1	6,3±0,2
S2339	reference	170±9	215±14	215±15	30±1	4,94±0,15	1,50±0,03
	G-Ar-1	173±7	230±17	230±19	32±1	4,98±0,12	1,47±0,03
	G-N-1	177±9	223±12	221±11	32±1	4,90±0,14	1,45±0,07
	G-O-1	162±6	203±9	201±8	28±1,2	2,2±0,2	5,1±0,5
U2218	reference	80±3	50±6	49±1	25±2	1,8±0,1	3,3±0,2
	I-Ar-1	81±7	47±5	46±5	25±2	1,8±0,1	3,3±0,2
	I-N-1	90±9	63±7	60±7	21±1	2,6±0,2	2,8±0,1
	I-O-1	76±6	48±5	47±4	24±1	1,7±0,1	3,4±0,2
U2115	reference	3,6±0,1	1,9±0,1	1,7±0,1	9,1±0,1	0,20±0,01	46±1
	G-Ar-1	3,5±0,1	1,8±0,1	1,7±0,1	9,0±0,1	0,20±0,01	46±1
	G-N-1	3,5±0,2	1,9±0,1	1,8±0,1	12,1±0,1	0,10±0,01	47±1
	G-O-1	3,3±0,1	1,8±0,1	1,7±0,1	11,2±0,1	0,16±0,01	46±1

Tab. 3 Souhrn výsledků z nanoindentačních testů. V tabulce je aritmetický průměr získaný ze šestnácti měření. Chyba byla počítána jako hladina spolehlivosti při 95% pravděpodobnosti.



Obr. 4 Graf závislosti diferenciální tvrdosti v závislosti na hloubce vtisku (vybrána pouze povrchová vrstva NH) pro referenční vzorek S2216 (soubor křivek z jednotlivých měření) a pro vzorek S2216 F-N-1 po plazmové modifikaci (soubor křivek z jednotlivých měření).

Z grafu závislosti diferenciální tvrdosti v závislosti na hloubce vtisku pro vzorek S2216 F-N-1 s největším zlepšením mechanických vlastností vyplývá, že změny probíhají pouze v povrchové vrstvě NH do hloubky max. cca 1 μm , přičemž nejvýraznější změny (o více než jeden řád) jsou do hloubky cca 200-300 nm.

Hodnocení chemických změn

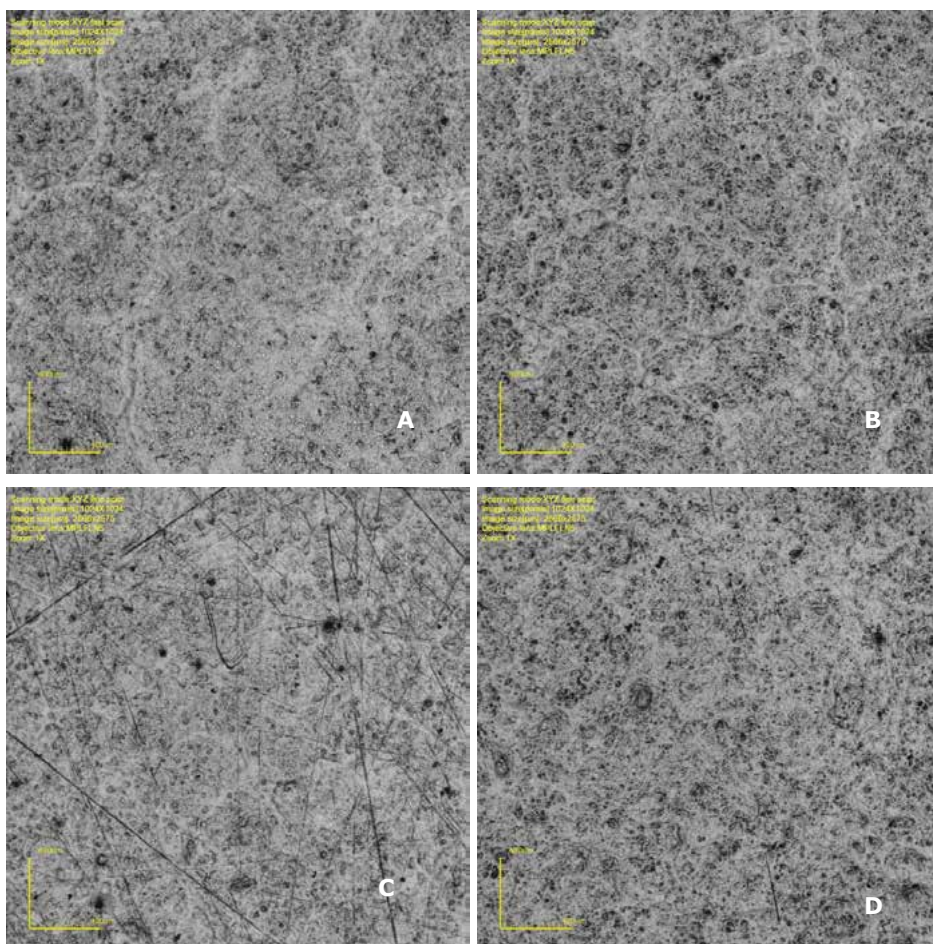
Vybrané vzorky byly podrobeny analýze chemického složení pomocí infračervené spektroskopie. Všechny analýzy probíhaly na FTIR spektrometru Bruker Vertex 80v v oblasti 4000–600 cm^{-1} . Pomocí nástavce ATR bylo snímáno 100 skenů pro každý vzorek. Pomocí metody ATR nebyly zjištěny žádné chemické změny v modifikovaných vrstvách NH (změny jsou pravděpodobně pod hranicí citlivosti měřicí metody nebo daná měřicí metoda není vhodná pro zjištění chemických změn při daném typu modifikace povrchu – velmi malá hloubka působení plazmatu).

Hodnocení změn struktury povrchu

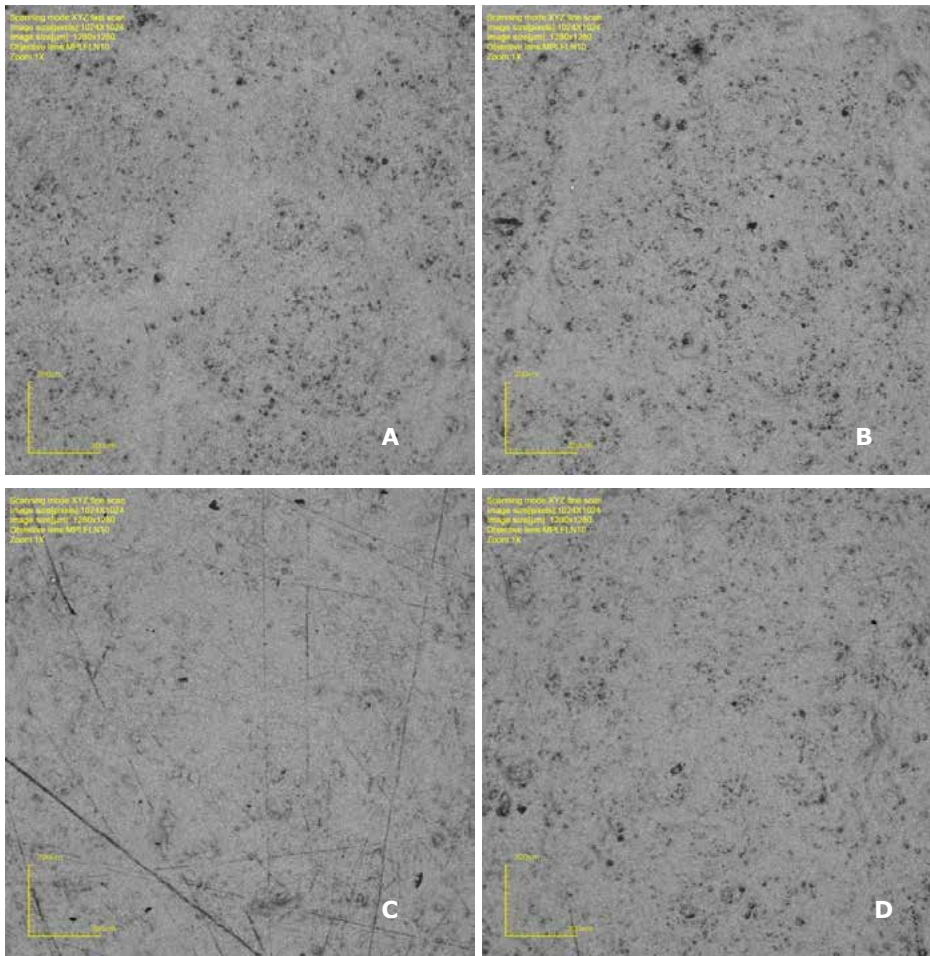
Pomocí konfokálního mikroskopu LEXT byl pomocí laserového módu snímán povrch jednotlivých vzorků. Bylo použito zvětšení 5x, 10x, 50x a 100x. Pro ilustraci jsou uvedeny snímky pouze u typu NH S2211 a S2216, kde změny jsou nejvýraznější. Je uvedeno označení nátěrové hmoty, zobrazené zvětšení a následují čtyři snímky povrchu vzorků – reference a tři typy plazmových úprav.

Dle získaných výsledků lze zhodnotit, že po interakci povrchu s plazmatem nedochází k žádným deformacím struktury povrchu, jako je praskání, odlupování, nebo pálení nátěrové hmoty.

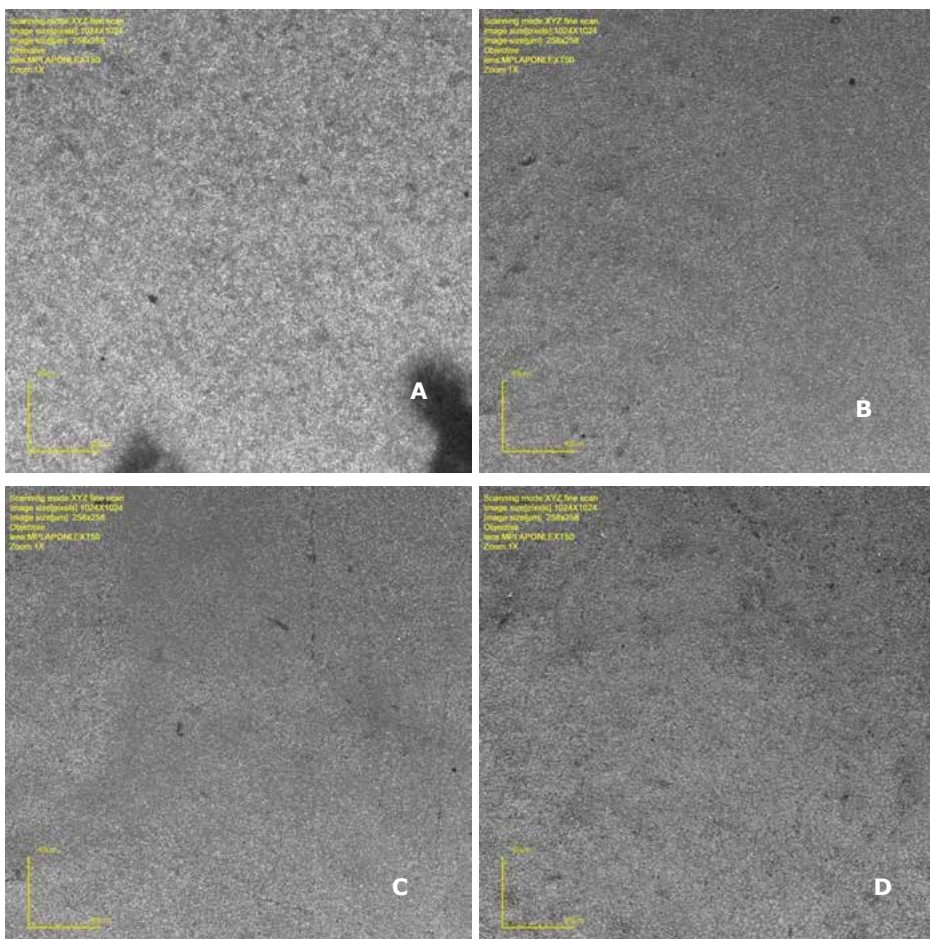
U některých vzorků je zřetelné mírné vyrovnání struktury povrchu, což může mít pozitivní účinek na jeho vlastnosti. Rýhy na povrchu některých vzorků jsou způsobeny mechanickým poškozením a nemají souvislost s plazmovou úpravou.



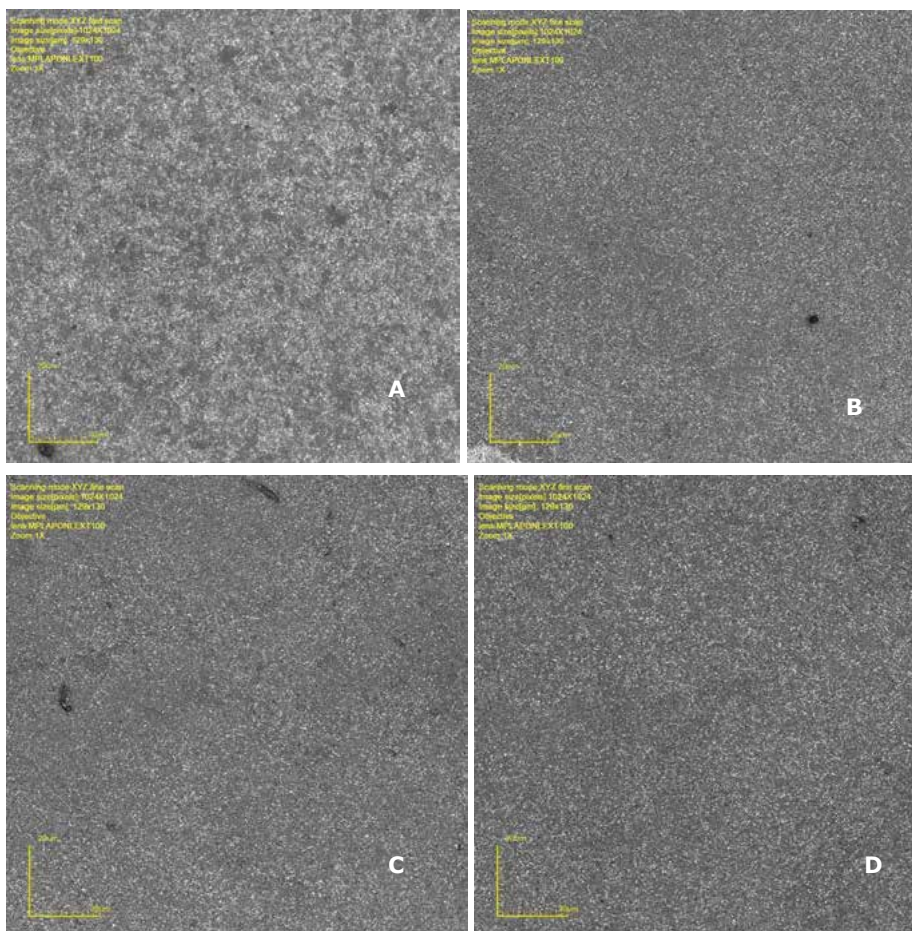
Obr. 5 Snímky povrchu vzorků série E (S2211) na konfokálním mikroskopu pro zvětšení 5x: A- referenční vzorek, B- úprava povrchu pouze argonovým plazmatem, C- úprava povrchu argonovým plazmatem s příměsí dusíku, D- úprava povrchu argonovým plazmatem s příměsí kyslíku.



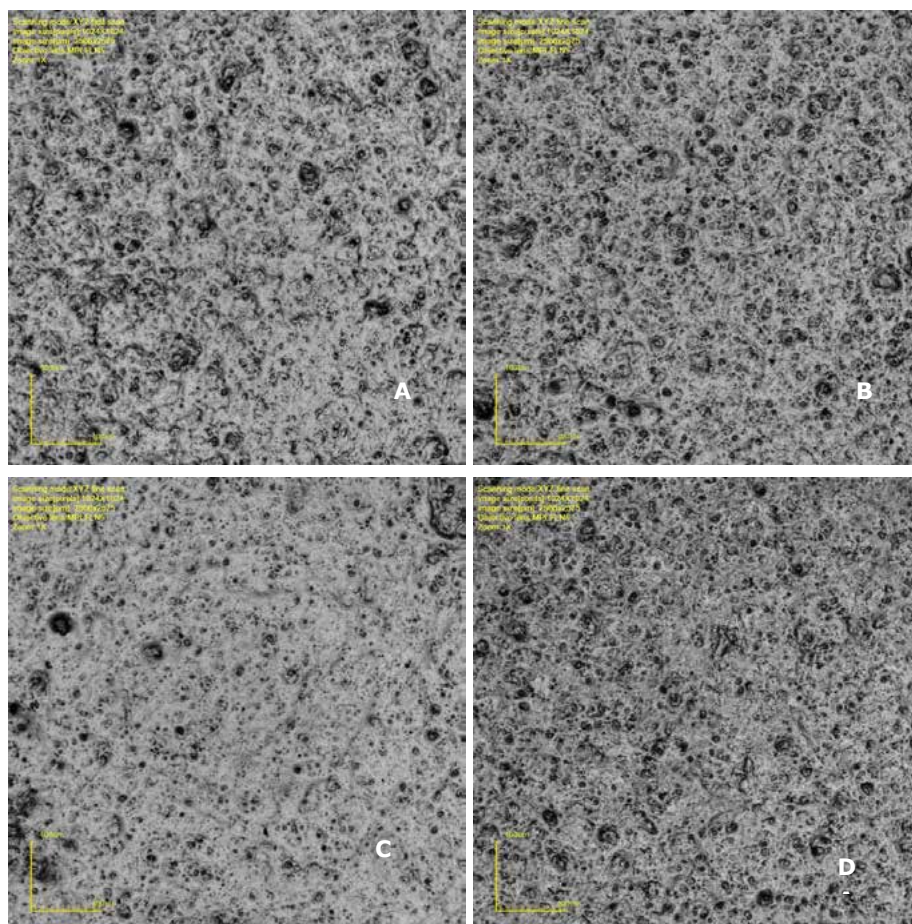
Obr. 6 Snímky povrchu vzorků série E (S2211) na konfokálním mikroskopu pro zvětšení 10x: A- referenční vzorek, B- úprava povrchu pouze argonovým plazmatem, C- úprava povrchu argonovým plazmatem s příměsí dusíku, D- úprava povrchu argonovým plazmatem s příměsí kyslíku.



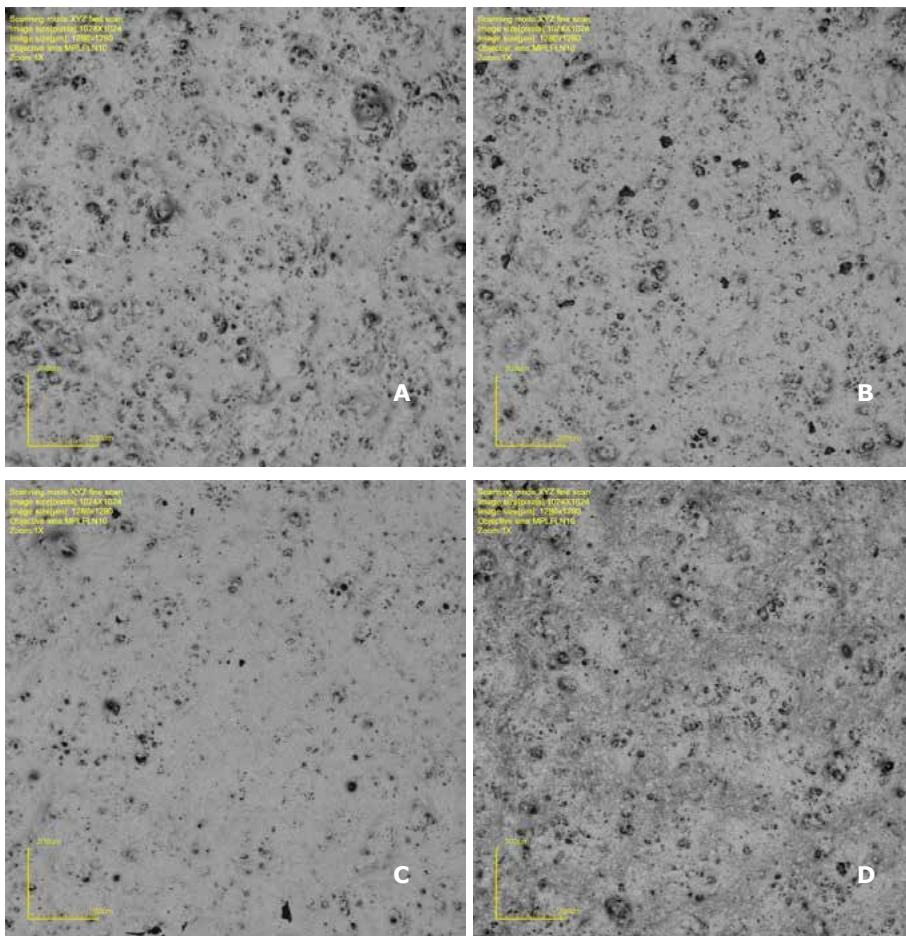
Obr. 7 Snímky povrchu vzorků série E (S2211) na konfokálním mikroskopu pro zvětšení 50x: A- referenční vzorek, B- úprava povrchu pouze argonovým plazmatem, C- úprava povrchu argonovým plazmatem s příměsí dusíku, D- úprava povrchu argonovým plazmatem s příměsí kyslíku.



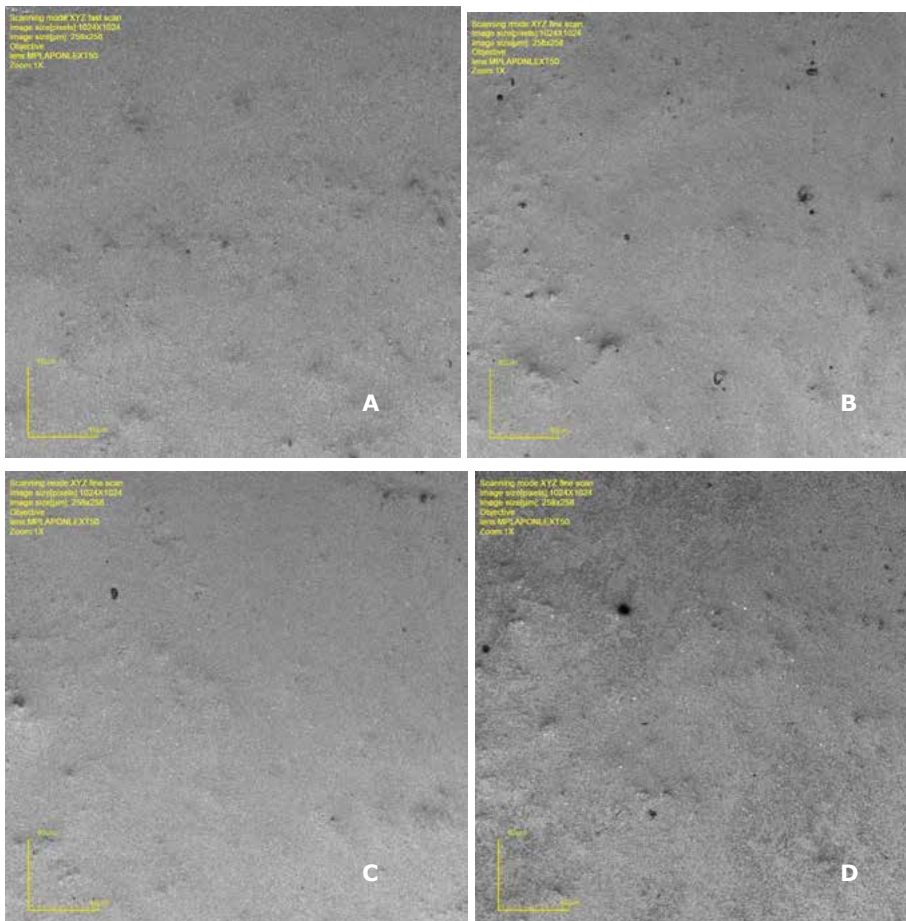
Obr. 8 Snímky povrchu vzorků série E (S2211) na konfokálním mikroskopu pro zvětšení 100x: A- referenční vzorek, B- úprava povrchu pouze argonovým plazmatem, C- úprava povrchu argonovým plazmatem s příměsí dusíku, D- úprava povrchu argonovým plazmatem s příměsí kyslíku.



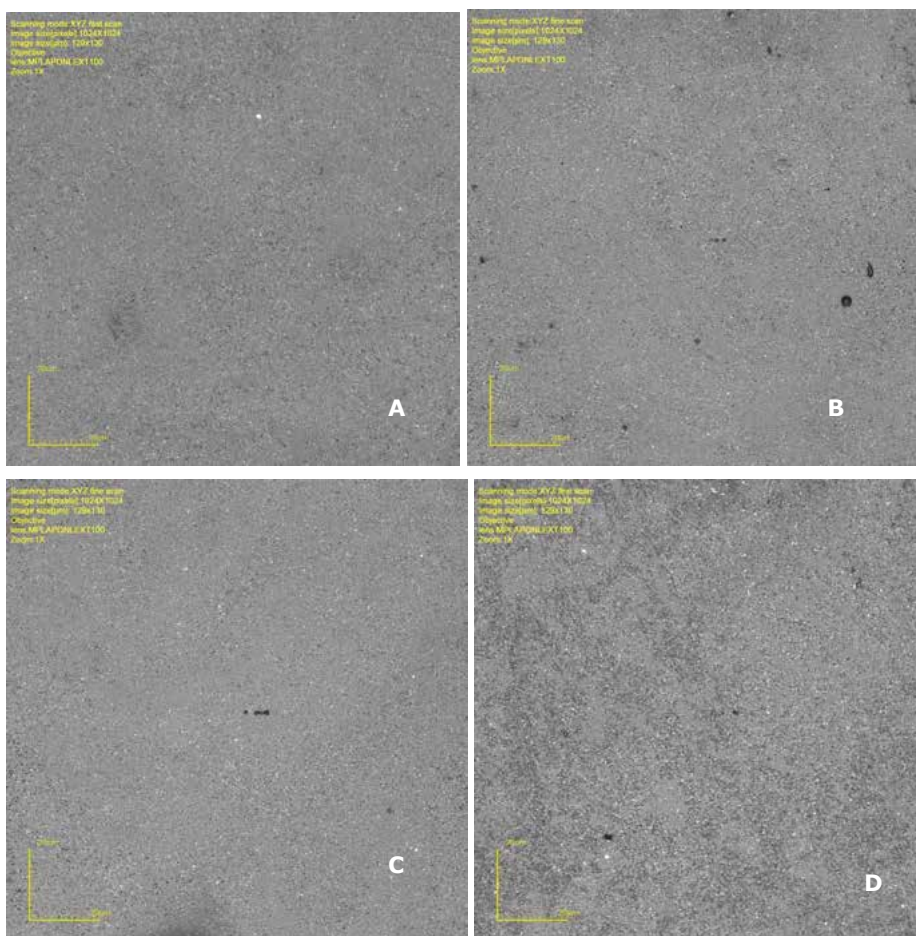
Obr. 9 Snímky povrchu vzorků série F (S2216) na konfokálním mikroskopu pro zvětšení 5x: A- referenční vzorek, B- úprava povrchu pouze argonovým plazmatem, C- úprava povrchu argonovým plazmatem s příměsí dusíku, D- úprava povrchu argonovým plazmatem s příměsí kyslíku.



Obr.10 Snímky povrchu vzorků série F (S2216) na konfokálním mikroskopu pro zvětšení 10x: A- referenční vzorek, B- úprava povrchu pouze argonovým plazmatem, C- úprava povrchu argonovým plazmatem s příměsí dusíku, D- úprava povrchu argonovým plazmatem s příměsí kyslíku.



Obr.11 Snímky povrchu vzorků série F (S2216) na konfokálním mikroskopu pro zvětšení 50x: A- referenční vzorek, B- úprava povrchu pouze argonovým plazmatem, C- úprava povrchu argonovým plazmatem s příměsí dusíku, D- úprava povrchu argonovým plazmatem s příměsí kyslíku.



Obr.12 Snímky povrchu vzorků série F (S2216) na konfokálním mikroskopu pro zvětšení 100x: A- referenční vzorek, B- úprava povrchu pouze argonovým plazmatem, C- úprava povrchu argonovým plazmatem s příměsí dusíku, D- úprava povrchu argonovým plazmatem s příměsí kyslíku.

ZÁVĚR

Z provedeného orientačního výzkumu plazmochemické modifikace povrchu NH (pět typů) na vzorcích z oceli lze vyvodit, že dle vhodného výběru NH lze získat až násobná zlepšení (až cca 3x) mechanických vlastností vrstvy NH oproti vzorku bez modifikace plazmatem. Z výzkumu dále vyplynulo, že změny probíhají pouze v povrchové vrstvě NH do hloubky max. cca 1 μm , přičemž nejvýraznější změny (o více než jeden řád) jsou do hloubky cca 200-300 nm.

Z hlediska provedeného hodnocení chemických změn v NH pomocí metody ATR (IČ spektrometrie), lze vyvodit, že nebyly zjištěny žádné chemické změny v modifikovaných vrstvách NH (změny jsou pravděpodobně pod hranicí citlivosti měřicí metody nebo daná měřicí metoda není vhodná pro zjištění chemických změn při daném typu modifikace povrchu – velmi malá hloubka působení plazmatu).

Dle získaných výsledků z monitorování povrchové struktury modifikovaných vzorků NH pomocí konfokální mikroskopie lze konstatovat, že po interakci povrchu s plazmatem nedochází k žádným deformacím struktury povrchu, jako je praskání, odlupování, nebo pálení nátěrové hmoty. U některých vzorků je zřetelné mírné vyrovnání struktury povrchu, což může mít pozitivní účinek na jeho vlastnosti.

PODĚKOVÁNÍ:

Příspěvek vznikl za finanční podpory TAČR při řešení projektu TE02000011.

Možnosti hodnocení účinnosti antifoulingových technologií

Mgr. Bc. Eva Trávníčková^{1,2} & kol.

¹ Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí, Kamenice 753/5, pavilon A29, 625 00 Brno

² Ústav fyzikální elektroniky, Kottlářská 267/2, 611 37 Brno

Biofouling neboli zanášení povrchů (růst biofilmu) představuje jeden z hlavních problémů provozu jakéhokoliv zařízení operující s tekutinami nebo dlouhodobě vystaveno působení vody, jako např. chladicí soustavy, potrubí, trupy lodí, podvodní konstrukce apod. Prostředí určuje výslednou podobu foulingu a při hodnocení se musí vzít v potaz. Pro hodnocení antifoulingové účinnosti lze využít některé z množství mezinárodně uznávaných norem či zaměřené legislativy, problémem může být výběr vhodného testu nebo další vlastnosti povrchů, např. hydrofobita, které použití normovaného testu omezuje. Proto se přistupuje k modifikacím testů nebo využití alternativních postupů. Některé postupy byly vyzkoušeny na vytvořených superhydrofobních vzorcích. Ukazuje se, že lze vytvořit stabilní superhydrofobní povrchy, na které sice mikroorganismy budou adherovat, ale nebudou se organizovat do podoby biofilmu.

ÚVOD

Anglický výraz fouling značí akumulaci nechtěného materiálu na různých površích, kdy akumulovaný materiál negativním způsobem ovlivňuje funkci daného povrchu (a tím celého výrobku). Materiál může být organický i anorganický, mohou to být i živé organismy. Dochází-li k zanášení živými organismy, označuje se takový jev termínem biofouling. Do češtiny se většinou překládá jako (biologické) zanášení.

Každé prostředí, ve kterém se alespoň periodicky vyskytuje tekutina a nějaký materiál, je náchylné k zanášení. Typickým případem jsou trupy lodí, tepelné výměníky, potrubí všeho druhu, ale třeba i zubní plak je jistým druhem foulingu.

Biofouling se rozděluje dle velikosti organismů na mikrofouling, kdy dominantními fouldery jsou nejmenší bakterie, řasy, rozsvivky, příp. nebuněčný materiál, a makrofouling, kde způsobují problémy především někteří měkkýši (např. slávička mnohotvárná – rod *Dreissena*) a přisedlí korýši (např. svijonožci – čeleď *Balanidae*).

Obsah slova mikrofouling coby „slizovitý povlak sestávající z bakterií, rozsvivek a mikroskopických řas“ (např. nárosty na říčních kamelech) se může shodovat s obsahem slovního spojení přírodní biofilm.



Obr. 1 Silně zanesený trup lodí
(u čáry ponoru mořské řasy, v hloubce svijonožci)
Převzato z [1]



Obr. 2 VLEVO Detail přisedlých svijonožců,
VPRAVO Zařízení masivně zanesené slávičkou
Převzato z [2] a [3]

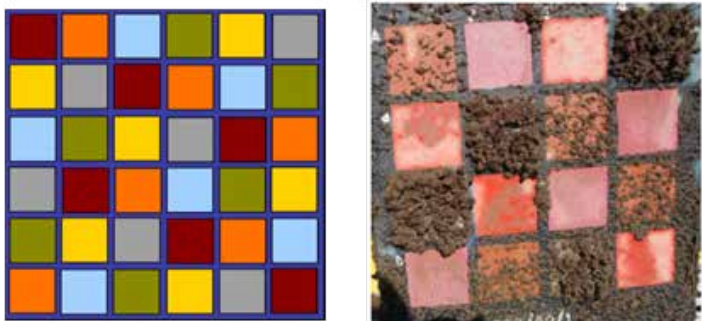
(Pro srovnání, biofilm je definován jako „jedno-nebo vícedruhové společenstvo mikroskopických organismů, které je přisedlé na nějakém povrchu, ukotvené/obklopené extracelulární polymerní maticí a vykazující nějakou formu kooperace.)

Výsledná podoba biofoulingu (ve smyslu zanášení ve vodním prostředí) je určena typem vodního prostředí. Z tohoto důvodu se v praxi odděluje biofouling mořský a sladkovodní. Fyzikální, chemické i biologické vlastnosti vody sladké a slané jsou natolik rozdílné, že ochrana určená proti mořskému biofoulingu nebude ve sladké vodě fungovat, nebo bude účinnost velmi omezená.

Legislativa, normy

Pro hodnocení účinnosti antifoulingových technologií určených pro mořské prostředí existuje celá řada norem, hlavně amerických (ASTM D5479, D4939-89, D3623 aj.), ale lze najít i evropské (ISO 15181). Tyto normy jsou zaměřené spíše na sledování makrofoulingu coby majoritního problému v mořských vodách, případně jsou postavené na předpokladu, že daný nátěr obsahuje biocidní látku a sleduje se, za jak dlouho se látka vymyje a povrch tím ztratí účinnost. Vždy se předpokládá dlouhodobý až trvalý kontakt výrobku s vodou.

Normy dělí testování do tří fází – prvotní screening účinné látky v laboratoři, testování na speciálních deskách zavěšených na pontonech (viz Obr. 3), aplikace nátěru na loď v reálném provozu (aplikuje se pouze pásek, nepokrývá se celý trup). Způsob hodnocení normy určují taky. Lze hodnotit procento pokrytí čtverce za určitý čas (i automatizovaně v reálném čase), případně v hodnocení rozlišovat čtyři skupiny organismů (hard – s tvrdou schránkou, soft – bez schránky, weed – řasy vč. makroskopických, vč. jejich rozmnožovacích stadií, micro - mikroorganismy).



Obr. 3 VLEVO Schéma testovací desky VPRAVO Výsledek testování
Převzato z [4]

Ve sladkovodním prostředí je větší problém s mikro-foulingem (řasy, bakteriemi, rozsivkami). Na hodnocení sladkovodního antifoulingu neexistují normy, přesněji řečeno, ne v takové podobě jako v případě mořského. V EU jsou antifoulingové přípravky klasifikované jako biocidní přípravky a tímto spadají pod nařízení (EU) 528/2012. Požadavky na data a studie a jejich kvalitu jsou stanovené stejným nařízením. Pro hodnocení sladkovodního antifoulingu lze tedy využít biocidní legislativu, nebo modifikovat normy pro mořský antifouling.

Nařízení (EU) 528/2012 definuje biocidní přípravek v čl. 3 odst. 1 a) první odrážka jako (ve zkratce) „látku/směs ve formě, v jaké se dodává uživateli, skládající se z jedné či více účinných látek nebo tuto látku (tyto látky) obsahující nebo vytvářející, určené k regulačnímu účinku na škodlivý organismus jakýmkoliv způsobem jiným než pouhým fyzickým nebo mechanickým působením“. Nařízení rozlišuje pojmy „účinná látka“ a „přípravek“, kdy nejdříve musí být vyhodnocena a tzv. zařazena účinná látka, a teprve poté je hodnocen přípravek, což je účinná

látka v konkrétní formulaci. Nařízení dále rozděluje biocidy do různých skupin a typů použití. Existují 4 hlavní skupiny dále se dělí na celkem 22 typů použití, kdy antifoulingové přípravky (v české verzi Nařízení velmi nešťastně přeloženo jako „protihnilobné“) jsou zařazeny do kategorie 21.

Pro některé kategorie (např. dezinfekční přípravky pro hygienu, oblast potravin a krmiv) existují normované testy (ČSN normy), pro jiné kategorie podobné testy nejsou. Nařízení nespecifikuje, jaké konkrétní testy mají být použity. V případě pochybností lze využít tzv. guidance dokumentů, či se obrátit přímo na příslušný úřad.

Vyhodnocení a zařazení účinné látky a vyhodnocení přípravku vyžaduje nemalé finanční i časové náklady na provedení studií v předepsaném rozsahu a kvalitě. Firma tyto náklady nemusí vždy nést a může si vyjednat přístup ke studiím firmy jiné. Tyto zpřístupněné studie pak mohou být využity v její prospěch, nicméně určité studie předkládá každá firma svoje. Je tedy na zvážení, kterou cestou se bude chtít firma při vývoji svých produktů vydat – zda cestou biocidů tak, jak je definuje Nařízení, nebo nebude přípravky označovat jako biocidní. I přípravky, které nebudou spadat pod biocidy, mohou vykazovat určitou biologickou aktivitu, kterou lze otestovat a uvést.

Nařízení též definuje nanomateriály, pro které platí obdobné požadavky jako pro klasické biocidy. Ohledně nanomateriálů se však stále vedou jednání, jak k nim přistupovat, jaké použít metody hodnocení, jak interpretovat výsledky. Z tohoto pohledu, TiO₂ v nano- formě a UltraEverDry nejsou považovány za účinné látky (nejsou podle tohoto nařízení jako biocidní látky vyhodnoceny a zařazeny), a zároveň dle vyjádření ECHA nejsou nanokompozitní látky brány jako biocidy, jelikož není jasné, které materiály zahrnout a které nikoliv.

Bez ohledu na biocidní nařízení, vrstvy s TiO₂ (fotokatalytické povrchy) mají svou vlastní sadu norem (ISO), které lze rozdělit na zhruba 4 okruhy:

- čištění vzduchu, kde má fotokatalytický povrch odbourávat různé plyny a páry z masy vzduchu;
- čištění vody, kdy povrch tvoří aktivní O₂;
- samočištění povrchů, kde je sledována aktivita povrchu ve vodním prostředí;
- „antifoulingové“, které zahrnují antibakteriální, antifungální a antivirové působení. Do tohoto okruhu bude spadat také antialgální působení, příslušná norma je v současné době ve vývoji.

ALTERNATIVNÍ METODY

Tam, kde není normativně určen test, je rozhodování širší. Z norem lze vybrat, ale jejich použití s sebou nese jistá úskalí. Prvním z nich je vůbec výběr správného testu pro konkrétní účel. Normy jsou vysoce specifické. Může se stát, že přípravek bude použitelný ve více oblastech, nebo bude těžké konkrétní oblasti specifikovat. Například přípravek určený pro ochranu betonových konstrukcí - bude se jednat o antifouling A/NEBO o konzervaci stavebních materiálů? Pro každou oblast použití je vyžadován jiný typ testu či testů, a pokud má být oblastí použití více, musí být otestovány všechny. I v rámci jednoho typu použití, např. dezinfekce, normy rozlišují, jak vysoký stupeň dezinfekce to má být a v jakém prostředí – jiné požadavky jsou na plochy operačních sálů a jiné na sklad potravin nebo krmiv.

¹ Guidance dokumenty jsou dokumenty vypracované příslušnými hodnotitelskými autoritami či pracovními skupinami mající za úkol objasnit proces povolování či shrnout a specifikovat požadavky na množství a kvalitu předkládaných studií. Nejsou právně závazné.

Druhým úskalím je dodržení postupu normy. Nelze použít normu, která počítá s kapalným nebo ve vodě rozpustným přípravkem a testováním účinných koncentrací, pokud je antimikrobiální pouze výsledný povrch, který byl ještě navíc připraven plazmatickým opracováním. Bude-li mít povrch další speciální vlastnosti, např. hydrofobitu, bude odpuzovat vodné roztoky a povrch se vůbec nesmočí, s čímž normovaný test nepočítá. V některých případech si lze normu určitým způsobem modifikovat (s vysvětlením, proč k tomu došlo), ale ani tato varianta nepokrývá všechny možnosti.

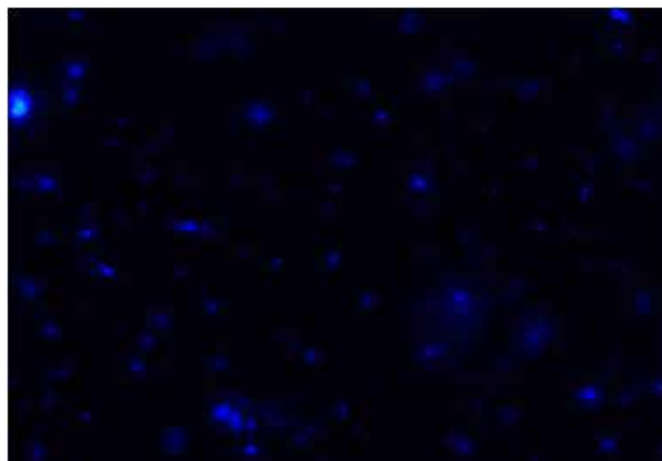
Mimo testů normovaných se nabízí použít alternativní testy, ať už modifikované normy, nebo testy vyvinuté specificky pro dané použití či naopak sledování obecných vlastností (biofilmu). Metody se mohou i kombinovat. Sleduje se např. množství buněk/biomasy pomocí mikroskopie nebo flow-cytometrie, přičemž pro obě metody existuje množství různých barevných a fluorescenčních sond, které poskytnou další specifitější informace. Měření biomasy se často spřahuje s měřením viability buněk, která sleduje jejich metabolickou aktivitu, tzn. enzymatické reakce. Princip je založen na barevné (nebo jiné, např. fluorescenční) změně substrátu. Lze si vybírat z různých substrátů podle toho, které enzymy chceme sledovat. K často používaným patří tetrazoliové soli, resazurin, luciferin.

POUŽITÉ METODY HODNOCENÍ

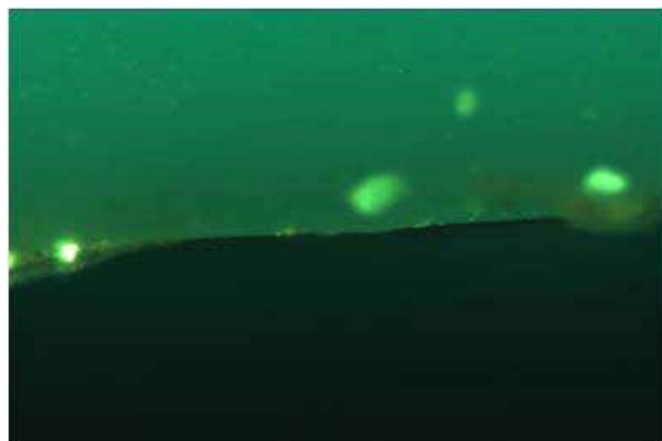
K měření viability buněk bylo použito barviva resazurinu. Resazurin je ve vodě rozpustné barvivo, netoxické, dobře propustné přes buněčné membrány i přes extracelulární polymerní matici biofilmu a vysoce stabilní v médiu. V přítomnosti buněk je modrý nefluorescentní resazurin redukován buněčnými enzymy dýchacího řetězce na růžový fluorescenční resorufin. Změna barvy a fluorescence navádí na dvě možnosti stanovení – spektrofotometrické (absorpční maxima resazurin/resorufin 600/570 nm) nebo fluorimetrické (λ_{ex} 520 nm, λ_{em} 590 nm). U exponenciální monokultury lze dále nakalibrovat závislost množství buněk – aktivita. Jedná se o nedestruktivní metodu, vzorek může být po stanovení umístěn zpět k inkubaci.

Vzorek je na začátku inkubován ve vodě, po určité době vytažen, opláchnut od nepřisetých buněk, umístěn do nádoby (vrstvou dolů), spodní strana je zatopena roztokem resazurinu o koncentraci 10 $\mu\text{mol/l}$ a nechána vyvíjet. V časech 60, 90 a 120 minut je z roztoku pipetováno 150 μl do mikroděsky a změřena absorbance nebo fluorescence. Absorbanci je vhodné měřit u předpokládaných vysokých koncentrací mikroorganismů, fluorescence je citlivější endpoint. Metoda byla odzkoušena na vzorcích bez přístupu světla, tedy bez nárůstu řas.

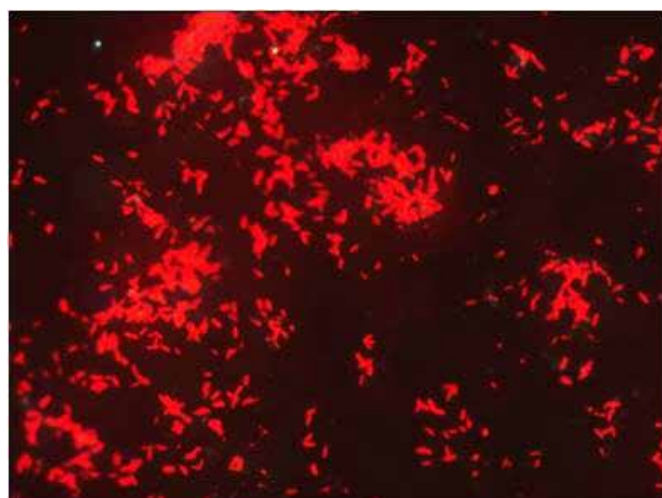
Viabilitu je vhodné doplnit údajem o množství mikroorganismů. Vzhledem k neprůhlednosti vzorků je použitelný jen fluorescenční mikroskop. Byl vyzkoušen roztok DAPI ve formaldehydu o koncentraci 10 $\mu\text{g/ml}$. DAPI barví DNA buněk. Vrstvy smáčivé se daly obarvit a pozorovat, vrstvy nesmáčivé roztok odpuzovaly. Dále byla pozorována autofluorescence vzorků (polypropylen, kov) a některých typů vrstev, která komplikovala stanovení. Fluorescenční mikroskopie je naopak vhodná ke stanovení mikroskopických zelených řas (buď počtu nebo % zaplnění plochy), které silně červeně autofluoreskují.



Obr. 4 Mikroorganismy obarvené DAPI

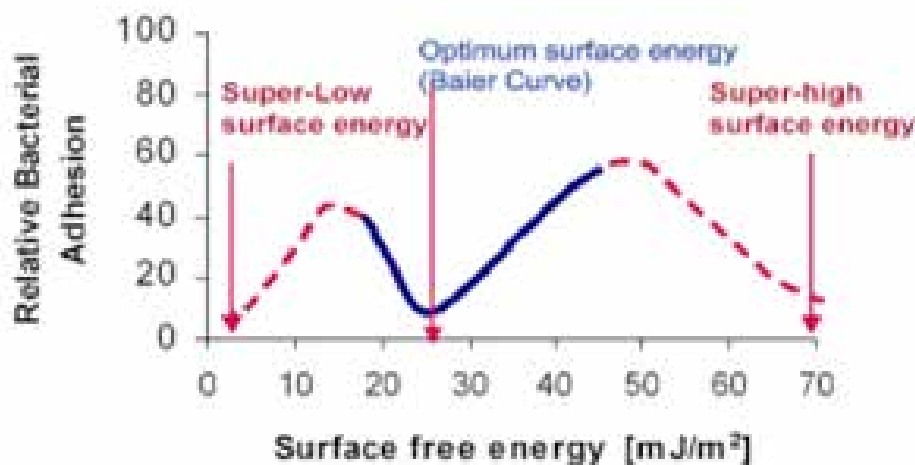


Obr. 5 Autofluorescence polypropylenu (okraj vzorku)



Obr. 6 Autofluorescence mikroskopických zelených řas

² DAPI – barví DNA všech buněk; LIVE/DEAD - odliší buňky mrtvé a živé; FISH – použitím specifických sond obarvíme pouze určité druhy atp.



Obr. 7 Baierova křivka. Modrá část je experimentálně změřená, červeně čárkované části jsou předpokládané dle teorie xDLVO [5-8]. Převzato z [5]

Pro nesmáčivé plochy zbývají ke stanovení množství mikroorganismů kultivační metody. Vzorek se po skončení inkubace buď otiskne sledovanou plochou přímo na povrch agaru, nebo se vloží do zkumavky se sterilní tekutinou, bakterie se převedou z povrchu pomocí ultrazvuku (max. 3 minuty) zpět do tekutiny, a ta se (v různém ředění) vyočkuje na agar. V obou případech se hodnotí počet kolonií, tzv. Colony Forming Units, které se vztahují k ploše (CFU/cm²). Pro stanovení byl použit LB agar a kultivace probíhala při 30° C po dobu 48 hodin.

Ve snaze predikovat adhezi buněk (materiálu) a případný rozvoj biofilmu byla autory [5-8] sestrojena tzv. Baierova křivka (Baier curve), která zobrazuje závislost adheze na povrchové energii.

Tato křivka ukazuje, že nejmenší adheze (nikoliv nulová) má nastat při hodnotách povrchové energie kolem 25 mJ/m². Komerční antifoulingové nátěry lodí se pohybují v rozmezí hodnot 30-40 mJ/m². Je však nutné mít na paměti, že povrchová energie není jediným určujícím parametrem povrchů, a že i morfologie a chemické složení může hrát roli.

VÝSLEDKY

Technologie výroby nesmáčivých vrstev vytvářených na MU je prováděna ve třech krocích. Prvním krokem je předúprava povrchu plazmatem pomocí plazmových štěrbinových trysek, v druhém kroku dochází k nástřiku hydrofobizačního prostředku a ve třetím kroku se vrstva vytvrdí v peci při teplotě 90° C po dobu 45-60 minut, případně znovu modifikuje plazmatem. Při různých kombinacích plynů v plazmatu a různých hydrofobizačních nástřiků byly získány vrstvy s požadovanými vlastnostmi – s vysokými hodnotami kontaktních úhlů (150° - 160°) a nízkými hodnotami povrchové energie (až pod 1 mJ/m²), které by dle Baierovy křivky mohly vykazovat nejmenší tendenci k zanášení.

Dosavadní výsledky nasvědčují, že vybrané kombinace plazmové úpravy a hydrofobizačního prostředku tvoří vrstvy, které vydrží nesmočené zhruba měsíc (délka trvání experimentu). Měření viability (v rámci jednotlivých sérií) ukázalo srovnatelné hodnoty mezi vzorky, i když některé byly smočené a jiné ne. Mikrobiologické otisky ukazují, že na všech vzorcích se mikroorganismy usadily, bez ohledu na to, jestli byly smočené nebo ne. Vyplývá z toho, že povrch mikroorganismy sice nezabíjí (není baktericidní), ale i když se bakterie uchytí, nejsou schopné se organizovat do podoby biofilmu a tak způsobit ztrátu nesmáčivosti.

ZÁVĚR

V oblasti antifoulingu a technologií proti vzniku a vývoji biofilmu se vedou rozsáhlé výzkumy. Jednou z možných cest je tvorba hydrofobních povrchů, pomocí nanopolymerů resp. nanokompozitů a plazmatického opracování, které mohou omezit adhezi mikroorganismů a rozvoj biofilmu.

Použití těchto speciálních povrchů s sebou nese otázky ohledně výběru a provedení standardizovaných testovacích metod, případně výběru metod alternativních, také s ohledem na legislativu a zamýšlené použití produktu.

Literatura:

- [1] Modified nanoporous membranes show antifouling and antibacterial properties [obrázek] <http://www.european-coatings.com/Raw-materials-technologies/Selectively-functionalised-nanoporous-membranes-show-anti-bio-fouling-properties>
- [2] Oakley J.: Larger Balanus perforatus next to smaller Chthamalus montagui and white Semibalanus balanoides. [obrázek] http://www.marlin.ac.uk/imgs/o_balper8.jpg
- [3] McCormick M.: Dreissena polymorpha Retrieval of zebra mussel-encrusted Vector Averaging Current Meter near Michigan City. [obrázek] <http://www.glerl.noaa.gov/pubs/photogallery/Waterlife/pages/0192.html>
- [4] Longyear, J.: Antifouling efficacy test method; AkzoNobel
- [5] Su X. J.: Development and evaluation of antibiofouling nano-composite coatings; University of Dundee, Dundee, 2012
- [6] Baier R. E.: Surface behaviour of biomaterials: The theta surface for biocompatibility; Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 17:1057-1062, 2006
- [7] Zhao Q., Liu Y., Wang C., Wang S., Peng N., Jeynes C.: Bacterial adhesion on ion-implanted stainless steel surfaces; Applied Surface Science, 253:8674-8681, 2007a
- [8] Zhao Q., Liu Y., Wang C., Wang S.: Evaluation of bacterial adhesion on Si-doped diamond-like

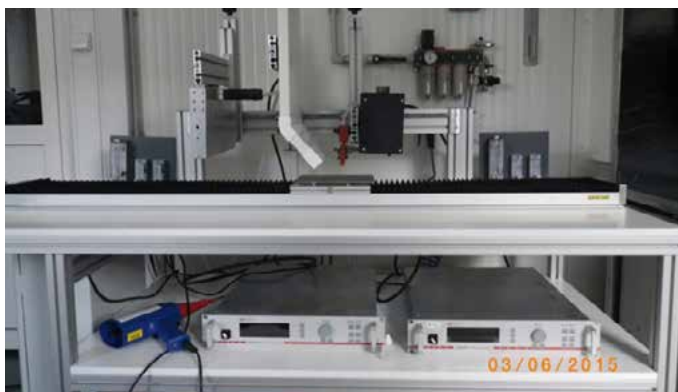
Zařízení pro aplikaci plasmatu s pohybem vzorků plynule regulovatelnou rychlostí

Ing. Miroslava Banýrová, František Vojíř, Stanislav Dvořák (GALATEK a.s.)

Ve spolupráci firmy GALATEK a.s. Ledeč nad Sázavou a Masarykovy univerzity Brno bylo vyrobeno zařízení pro aplikaci plasmatu s pohybem vzorků plynule regulovatelnou rychlostí. Zařízení je instalováno ve Výzkumném a vývojovém pracovišti GALATEK a.s. v Ledči n.S. a je k dispozici pro zkoušky všem členům CVPÚ. V tomto příspěvku jsou uvedeny technické parametry a fotografie zařízení.

Maximální rozměr vzorku(mm)	Cca 200 x 200
Dráha pohybu desky(mm)	1 100
Výška zdvihu(mm)	105 (výška ramena nad deskou 210 – 305)
Rychlost pohybu desky (mm/s)	min. 10 max. 500
Přívod plynů	Ar, Ar-N2, Ar-O2

Tabulka 1: Technické parametry zařízení



Obr.1 – Celkový pohled na zařízení



Obr.3 – Detail trysky pro plasma



Obr.2 – Odsávání

Vývoj nátěrového systému pro letecký průmysl se zaměřením na snížení VOC

Ing. Jiří Sedlář, Ing. Milan Krča

V současné době je vyvíjen tlak na snižování obsahu organických těkavých látek v nátěrových hmotách jak z hlediska enviromentálního tak i z hlediska zvýšení hygieny práce. Jelikož se tento problém týká i nátěrových hmot v leteckém průmyslu, bylo rozhodnuto inovovat současně používaný nátěrový systém používaný na letadla v Aircraft Industries, a zaměřit se na snížení obsahu organických těkavých látek současně s nutnou inovací fyzikálně-mechanických i chemických vlastností. V článku se zaměříme na postup prací vedoucích k získání nového nátěrového systému s obsahem VOC menším než 400g/kg, zkoušení jeho fyzikálně-mechanických i chemických vlastností a v závěru nastíníme výsledky aplikačních zkoušek prvotní formulace s možným vývojem dalších prací na nátěrovém systému.

ZÍSKÁNÍ POŽADAVKŮ NA NÁTĚR V LETECKÉM PRŮMYSLU

Bylo třeba zjistit současné trendy a nové požadavky kladené na nátěrový systém pro letecký průmysl. Proto byly zakoupeny vzorky nátěrových systémů předních světových výrobců. Ty byly prozkoumány a z výsledků byly charakterizovány hlavní cíle a postup vývoje nového nátěrového systému pro letecký průmysl se zaměřením na snížení VOC. Jelikož se v leteckém průmyslu pracuje s lehkými kovovými slitinami, převážně s hliníkem, byla vypracována zpráva popisující předúpravy povrchů provedené na základním materiálu.

SLOŽENÍ NÁTĚROVÉHO SYSTÉMU

Adhesivní mezivrstva

Adhezní mezivrstva slouží k dosažení maximální přilnavosti základního nátěru k podkladu a přispívá ke korozní odolnosti povrchu. Klasickým nátěrem je tzv. reaktivní základ (wash primer), který vedle vinylového pojiva obsahuje kyselinu fosforečnou a tetraoxychroman zinečnatý. Uvedené složky způsobují chemické navázání barvy ke kovovému povrchu a zlepšují i jeho korozní odolnost. Barva se nanáší v tenké vrstvě ca. do 10µm.

Reaktivní základy jsou relativně nízkosušinové nátěrové hmoty a jejich obsah VOC přesahuje 800g/l. Z environmentálních a hygienických důvodů je provádění nástřiků reaktivním základem výrazně omežováno a hlavními postupy pro vytvoření adhezní mezivrstvy jsou elektrolytická oxidace a chromátování ponorem v uzavřených lázních.

Základní nátěr

Základní nátěr poskytuje hlavní antikorozi ochranu podkladu a možnost jemného broušení vytváří předpoklady pro dosažení hladkého finálního povrchu. Základní nátěr je možné z hlediska výše uvedených požadovaných funkcí vytvořit nejčastěji dvěma způsoby – jako jednovrstvý nebo dvouvrstvý. Při prvním postupu se nanáší větší vrstva antikorozi barvy, která se po vytvrzení lehce přebroušuje na hladký povrch. Při druhém způsobu se na antikorozi vrstvu nanáší samostatná brousitelná barva (plnič). Dvouvrstvý postup na jedné straně snižuje spotřebu dražší antikorozi barvy a může eliminovat riziko jejího probroušení (různé barevné odstíny obou vrstev), na druhé straně přináší jednu pracovní operaci navíc a může zvýšit celkovou hmotnost nátěrového systému, což je zcela nežádoucí.

Jako antikorozi barvy i plniče se uplatňují především rozpouštědlové dvousložkové epoxidové, příp. polyuretanové nátěrové hmoty. Použití vodou ředitelných barev je zatím výjimečné vzhledem k obtížnosti dosáhnout srovnatelných bariérových vlastností. Nános základního nátěru bývá obvykle v tloušťce suchého filmu 25-50µm. Moderními pojivy jsou nízkoviskózní vysokosušinové epoxidové polymery, tužidla jsou na bázi aminů a amidů.

Zatímco u konkurenčních produktů je udáván obsah VOC (ve stavu pro aplikaci) nižší než 350g/l, u základního nátěru současně používaného v Aircraft Industries je to ca. 500g/l, přestože obsah sušiny je prakticky stejný. Takto významný nepoměr vyplývá ze zásadního rozdílu ve stanovení VOC podle evropských a amerických předpisů. Zatímco evropská směrnice zahrnuje do VOC všechny organické sloučeniny s bodem varu max. 250°C, podle americké vyhlášky se do VOC nezapočítávají některá rozpouštědla (tzv. exempt solvents) se zanedbatelnou fotochemickou aktivitou v atmosféře. Patří sem např. aceton, methylacetát, dimethylkarbonát, propylkarbonát, terc.butylacetát a p-chlorobenzotrifluorid. Je zřejmé, že tato rozpouštědla jsou v daných barvách používána, což někteří výrobci v technické dokumentaci přímo uvádí.

Možnosti snižování VOC u rozpouštědlových epoxidových nátěrových hmot podle evropských předpisů jsou omezené a v současnosti dosahované hodnoty se začínají dostávat k technickým hranicím. Do úvahy přichází použití nových modifikovaných vysokosušinových epoxidových pojiv nebo modifikovaných reaktivních ředidel. Tato pojiva a reaktivní ředidla by mohla eliminovat základní nežádoucí vlastnosti standardních vysokosušinových pojiv, což je nárůst křehkosti materiálů, který výrazně omezuje použití vysokosušinových pojiv v oblasti povrchových úprav v leteckém průmyslu. Na druhou stranu, ale nelze opomenout další požadavky na nátěrové systémy jakou je výborná korozní odolnost a chemická odolnost, která může být u takových modifikovaných pojiv nižší, což nevyhovuje dalším požadavkům, které jsou kladené na povrchové úpravy letadel. Mezi další nevýhody, které sebou přináší použití nízkomolekulárních vysokosušinových pojiv patří výrazné zkrácení doby zpracovatelnosti a prodloužení doby zasychání zejména proti prachu a na odolnost manipulaci. Tyto vlastnosti tak způsobují změnu technologických postupů při povrchových úpravách letadel.

Vrchní email

Pro vrchní exteriérové nátěry se používají prakticky výhradně polyuretanové nátěrové hmoty, v interiérech nacházejí uplatnění i epoxidy formulované podobně jako při použití pro základní nátěry.

Polyuretanové vrchní barvy bývají dvousložkové systémy, kde pojivová kostra vzniká reakcí funkčních skupin na nízkomolekulovém polymeru s polyizokyanátovým tužidlem, čímž vzniká kovalentními vazbami zesílená trojrozměrná vysokomolekulární struktura s vysokou chemickou, mechanickou a povětrnostní odolností.

Jako polymerní složka jsou používány především polyestery a akryláty s obsahem hydroxylových, příp. částečně i aminových skupin. Pro dosažení potřebné vysoké hustoty chemického zesílení bývá obsah hydroxylových skupin vyšší než 5%, sušina těchto pojiv je v současné době na úrovni min. 70%hm. a více.

Izokyanátovou složku (tužidlo) tvoří obvykle roztoky oligomerního aduktu na bázi hexa- methylenizokyanátu (HDI). Funkcionalita (průměrný obsah funkčních skupin na molekule) tužidel dosahuje hodnoty 3-4 pro dostatečnou hustotu zesílení, jejich alifatický charakter přispívá k vynikající povětrnostní odolnosti pojiva.

Vrchní nátěr se při jednostupňové technologii obvykle nanáší ve 2-3 vrstvách při celkové tloušťce suchého filmu 50-100 µm. Jiným způsobem je tzv. technologie basecoat-clearcoat, při které spodní vrstvu tvoří barva s vyšší pigmentací a kryvostí, která se na závěr přestříká vrstvou transparentního laku. Tato technologie se obzvláště využívá u metalických pigmentů.

Barva používaná v Aircraft Industries má obsah VOC v aplikačním stavu cca.500g/l. Snižování VOC v našich podmínkách bude zaměřeno na tři hlavní cesty: 1. použití pojiv se sušinou min. 70%, 2. použití

reaktivních ředidel, která se stávají reakcí s tužidly součástí pojiva a 3. použití nových typů tužidel s nízkou viskozitou.

POROVNÁNÍ HLAVNÍCH SLOŽEK VRCHNÍHO EMAILU

Zkušební metody

Hustota -	ponorem gamma koule (ČSN EN ISO 2811-2)
Sušina -	obsah netěkavých látek při 105oC/2h (ČSN EN ISO 3251)
VD -	výtoková doba přes pohárek 6mm (ČSN EN ISO 2431)
Zpracovatelnost -	schopnost tečení (ČSN EN ISO 9514)
Zasychání -	st.1 povrchové zasychání s balotinou (ČSN EN ISO 1517) st.4 závaží 2kg (PND 67 3052)
Lesk -	geometrie 60o (ČSN ISO 2813)
Tvrdost -	tlumením kyvadla Persoz, čisté sklo = 100% (ČSN EN ISO 1522)
Odolnost úderu -	padajícím závažím 1kg na nátěr (ČSN EN ISO 6272-1)
Hloubení -	vnikáním koule (ČSN EN ISO 1520)
Vláčnost -	ohyb nátěru na křídovém papíru (PND 67 3077) st.1 film neporušený při zlomu st.2 praská při zlomu st.3 praská na trnu o průměru 2mm st.4 praská na trnu o průměru 5mm st.5 praská na trnu o průměru 10mm

MEK test – odolnost methylethylketonu, čas do rozrušení filmu (interní metodika Colorlak)

ΔE – změna barevného odstínu (CIELAB) po 960h urychleného povětrnostního stárnutí v přístroji QUV-panel

vzorek č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
obsah OH (v suš.) %	4,5	4,2	5,4	4,0	4,5	1,9	6,0	4,1	4,5
hustota (kg/m ³)	1035	1035	1046	1066	1047	1032	1037	1032	1070
sušina (%)	67,3	75,0	76,3	74,6	77,1	75,0	70,0	69,4	81,6
VD-Ø6 (s)	78	360	193	129	304	117	86	253	390
zpracovatelnost (h)	9-24	4	9-24	3	5		9-24	4	4
zasych (h) st.1	2	6	>80	3	6	3	1	4	4
st.4	24	24	120	48	24	24	24	24	48
lesk 60st. (%) 2d	96	94	lepí	93,5	93	98,5	1d 95,5	95	1d 93,5
7d	96	94	89,5	6d 93,5	93	98	95	94	93
tvrdost (%) 1d	17,1		lepí		15,9	13,6	34,7	11,3	9,8
2d		36,6	23,0	6d 12,7					
7d	77,1	59,0	34,9	67,7	62,0	46,1	79,4	69,5	43,6
21d	79,2	65,3	64,4	74,3	68,5	55,3	14d 81,7	73,2	
úder 50cm 2d	neyh.	vyh.	lepí	vyh.	vyh.	neyh.	vyh.	vyh.	vyh.
7d	neyh.	neyh.	vyh.	neyh.	neyh.	neyh.	neyh.	neyh.	vyh.
21d	neyh.	vyh.	vyh.	neyh.	neyh.	neyh.	neyh.	neyh.	
hloubení (mm) 2d	>8	>8	lepí	>8	>8	>8	>8	>8	>9
7d	6	3	>8	7	>8	>8	6	6,5	>9
21d	6,5	7,5	>8	6,5	>8	>8	3,5	4	
vlačnost (st.) 2d	4	1	lepí	1-2	1	4	1	1	1
7d	3	1	1	1	1	4	2	3	1
21d	2	3	1	3	3	4	2	3	
MEK test (s) 2d	20	127	3d 38	6d 5	40	6	1d 40	35	42
7d	114	156	75	110	161	34	>300	>300	60
14d	>300	172	156	110	104	36	>300	>300	
21d	>300	128		206	181	45	>300	>300	
ΔE	6,90	4,59	6,70	8,19	8,52	11,12	9,66	2,10	

Tabulka 1: akrylátpolyoly

vzorek č.	10	11	12	13	14	15	16	17	
obsah OH (v suš.) %	5,8	4,3	5,4	4,4	6,7	8,0	9,5	10,0	
hustota (kg/m ³)	1110	1099	1082	1063	1099	1094	1098	1091	
sušina (%)	81,6	80,8	79,8	76,1	84,6	82	356	100	
VD-Φ6 (s)	227	122	397	214	79,9	65,6	79,3	139	
zpracovatelnost (h)	24	24	4	50min	275	<2	2	8-24	
zasych (h) st.1	36	36-48	6	6	6	<2	<2	72	
st.4	7d	>5d	36	48	6	26	24	>5d	
lesk 60st. (%) 2d	93,5	3d lepí	90,5	90,5	3d 36	93	91,5	lepí	
7d	93	93,5	90	89,5	91,5	92,5	91	90	
tvrdost (%) 1d	lepí	lepí		lepí	lepí			lepí	
2d	2,3	3d lepí	21,5	4,1	3d 45,8	36,1	43,5	lepí	
7d	30,8	5,7	41,9	7,3	80,3	75,3	78,3	7,6	
21d	53,9	7,6	38,4	12,0	81,9	78,8	78,3		
úder 50cm 2d		nátah na plechu vysrážen	lepí	vyh.	vyh.		vyh.	nevyh.	lepí
7d	vyh.		nevyh.	vyh.	nevyh.	vyh.	vyh.	vyh.	
21d	vyh.		nevyh.	vyh.	nevyh.	nevyh.	vyh.	vyh.	
hloubení (mm) 2d	lepí		>8	>8	>8	>8	>8	>8	lepí
7d	>8	>8	>8	>8	>8	>8	>8	>9	
21d	>8	>8	>8	7,5	7	>8			
vlačnost (st.) 2d	1	lepí	1	1	1	1	1	lepí	
7d	1	1	1	1	1	1	3	1	
21d	1	1	1	1	1	2	3		
MEK test (s) 2d	106	3d lepí		102	3d 58	122	210	lepí	
7d	280	86	146	120	260	>300	>300	73	
14d	392	171	132	100	215	>300	>300		
21d	>300	156	205	93		>300	>300		
ΔE	6,53		10,49	14,01	11,48		12,73		

Tabulka 2: akrylátpolyoly pokračování

HODNOCENÍ POJIV

Pro hodnocení byla vybírána a objednávana pojiva od hlavních evropských výrobců – firem Nuplex, Cytec, Synthopol, Worlée, Bayer na základě technických údajů i konzultací s dodavateli. K hlavním kritériím patří obsah sušiny a hydroxylových skupin. Na základě chemické struktury lze tato pojiva rozdělit na dvě skupiny – akrylátové a polyesterové polyoly. Obě se vyznačují výbornými odolnostmi povětrnosti, akryláty mívají v průměru rychlejší zasychání, polyestery bývají elastičtější, ve formulacích se často dají kombinovat. Výsledky hodnocení jsou uvedeny v tabulce 1 a 2. Při zkouškách byla pojiva tužena izokyanurátovým trimerem hexamethylen-diizokyanátu (HDI) v stechiometrickém poměru 1:1, u vzorku 15 a 16 bylo nutné z důvodu nekompatibility použít biuretový trimer s nižší sušinou.

Výsledky poukazují na to, že optimálních vlastností nebude možné dosáhnout použitím jednoho pojiva, ale vzájemnou kombinací. Jako zcela nevhodné vycházejí vzorky 6 a 13 z hlediska nedostatečné chemické i povětrnostní odolnosti, z dalšího ověřování byly dále vyřazeny vzorky 2, 12, 14, 16.

Hodnocení reaktivního ředidla

Reaktivní ředidla jsou nízkomolekulové látky snižující viskozitu aplikační směsi, které obsahují koncové skupiny (obvykle aminové nebo hydroxylové) schopné reakce s tužidlem za vytvoření vysokomolekulové pojivové sítě. Na trhu je dostupných několik typů těchto látek. Al-diminy, ketiminy a polyaspartáty v kombinaci s klasickými polyolovými pojivy se doporučují především pro základní barvy vzhledem k tendenci k zabarvování při skladování. V práci jsme se soustředili na reaktivní ředidlo na bázi oxazolidinu s obsahem 4 reaktivních skupin, které nevykazuje nežádoucí ovlivnění barvy produktu. Pro hodnocení byla použita modelová formulace bílého vrchního emailu s obsahem 50% akrylátového polyolu (sušina 70%), u které se sledovaly změny základních vlastností při částečné náhradě pojiva reaktivním ředidlem. Byly použity dva typy tužidel s různým obsahem izokyanátových skupin. U vzorků s minimálním a maximálním obsahem reaktivního ředidla byla kontrolována sušina natužené směsi podle metody předepsané pro stanovení VOC u reaktivních systémů (ASTM D2369). Výsledky zkoušek jsou shrnuty v tabulce 3.

obsah pojiva (%)	50,00	50,00	47,00	47,00	44,00	44,00	41,00	41,00
obsah reakt řed. (%)			3,00	3,00	6,00	6,00	9,00	9,00
VD(4)	61		64		61		55	
sušina barvy (125/2)	63,6		62,4		60,6		59,6	
tužidlo 1	4,4 : 1		3,5 : 1		2,9 : 1		2,5 : 1	
tužidlo 4		5,1 : 1		4,1 : 1		3,4 : 1		2,9 : 1
zpracovatelnost	4,5	5,5	3,5	5,5	2,5	4	2	3
zasych st.1	2	2	2	2	2	2	2	2
st.4	8-24	8-24	8-24	8-24	8-24	8-24	8-24	8-24
lesk 60st. 1d	95	94,5	93	94,5	95	94	94,5	94,5
7d	93,5	94	92,5	93	94,5	94	94,5	94,5
tvrdost 1d	21,8	18,3	15,5	16,9	20,6	15,5	14,8	17,6
7d	62,5	63,3	54,6	60,4	59,6	55,5	49,7	59,5
21d	64,6	64,9	55,6	62,5	60,9	58,8	52,9	64,2
úder 50cm 2d	vyh.	vyh.	vyh.	vyh.	vyh.	vyh.	vyh.	vyh.
7d	vyh.	vyh.	vyh.	vyh.	vyh.	vyh.	vyh.	vyh.
21d	vyh.	vyh.	vyh.	vyh.	vyh.	vyh.	vyh.	vyh.
hloubení 2d	>8,5	>8,5	>8,5	>8,5	>8,5	>8,5	>8,5	>8,5
7d	>8,5	>8,5	>8,5	>8,5	>8,5	>8,5	>8,5	>8,5
21d	7	>8,5	>8,5	>8,5	>8,5	>8,5	>8,5	>8,5
vlačnost 1d	1	1	1	1	1	1	1	1
7d	3	2	2	1	2	1	1	2
21d	3	2	2	2	2	2	2	2
hustota	1248		1250		1249		1244	
sušina tuž.směsi (ASTM)	73,8						81,0	

Tabulka 3: Vliv reaktivního ředidla

obsah vody (%)	0	0,5	1,0
VD(4)	43	62	65
sušina (125/2)	58,3	59,5	59,8
zasych st.1	3	3	3
st.4	6-24	6-24	6-24
lesk 60st. 1d	95,5	95,5	95
7d	93,5	95,0	94,5
tvrdost 1d	17,5	15,4	14,9
7d	52,3	48,8	48,1
21d	54,1	50,2	50,4
úder 50cm 2d	vyh.	vyh.	vyh.
7d	vyh.	vyh.	vyh.
21d	vyh.	vyh.	vyh.
hloubení 2d	>9	>9	>9
7d	>9	>9	>9
21d	>9	>9	>9
vlačnost 1d	1	1	1
7d	1	1	1
21d	1	1	1
MEK test (7d)	288	274	245
sušina tuž.směsi (ASTM)	77,6	77,7	78,0

Tabulka 4: vliv obsahu vody

Výsledky ukazují, že u většiny vlastností nedošlo k významné změně s výjimkou mírného zkrácení zpracovatelnosti, ta však i při náhradě 18% pojiva vykazuje z aplikačního hlediska akceptovatelnou hodnotu. Podstatné je zvýšení sušiny u natužené směsi, což potvrzuje, že došlo k prakticky úplnému zreagování ředidla a jeho zabudování do pojivové sítě.

Protože k aktivizaci oxazolidinového ředidla dochází účinkem hydrolyzy, sledovali jsme vliv obsahu vody ve formulaci na vlastnosti. Výsledky jsou v tabulce 4.

Z výsledků vyplývá, že dodatečný přídavek vody není nutný a k hydrolyze ředidla postačuje vzdušná vlhkost.

Hodnocení tužidel

Pro tužení polyuretanů vystavených povětrnostnímu stárnutí se používají prakticky výhradně deriváty HDI. Standardní izokyanurátový trimer použitý při hodnocení pojiv (viz výše) jsme porovnávali s novými typy s nižší viskozitou. Tabulka 5 shrnuje průběh viskozity v čase u čtyř různých tužidel.

pojivo	100	100	100	100
tužidlo	1	2	3	4
obsah NCO (%)	19,6	23,0	24,0	23,0
množství	52,9	45,1	43,2	45,1
VD po 30min od tužení	113	120	108	98
po 1h	130	104	94	86
po 1,5h	126	107	93	88
po 2h	129	110	95	90
po 4h	155	132	120	112
po 5h	175	50	132	121
po 6h	199	175	160	152
po 7h	222	207	171	164

Tabulka 5: viskozita tužených smesí

Výsledky ukazují, že nejnižší viskozity se dosahuje s tužidlem 4. Z nárůstu v čase vyplývá, že nedošlo k nežádoucímu ovlivnění zpracovatelnosti. Z výsledků v tab. 2 (viz výše) je zřejmé, že nedochází k ovlivnění dalších vlastností tužené směsi a nátěrového filmu.

VÝVOJ FORMULACE

Práce se soustředily na formulování vrchního bílého emailu. Zahrnovaly optimalizaci pojivového systému, výběr bílého pigmentu, rozpouštědel, rozlivových a reologických aditivů. Bylo ověřováno více možných alternativních surovin od firem Allnex, Afcona, Byk, BASF, Byk, Cray Valley, Dow Corning, DSM, Dynea, Eastman, Elementis, Huntsman, ICH, Kusumoto, Nuplex, Precheza, Rhodia, Songwon, Tego, Troy, Worlée. Při testování se vedle měření základních fyzikálně-mechanických parametrů sledovaly aplikační vlastnosti, jako je zasychání, doba zpracovatelnosti, rozliv, stékavost, sklon k sedimentaci, pění apod.

Laboratorní aplikační zkoušky probíhaly za následujících podmínek:

Podklad – ocelový plech 30x15cm opatřený nátěrem základní epoxidové barvy S2318 za mokra broušené papírem č. 600

Nános zkušební vzorku – stříkání vzduchovou pistolí s tryskou 1,2mm při tlaku 3 bary. Barva byla ředěna na výtokovou dobu 20-22s a nanášena ve dvou vrstvách v intervalu 40-60min v množství 70-80g/m² na jednu vrstvu, což odpovídá suché tloušťce filmu ca. 35-40 μm. Na zaschlém nátěru se vizuálně posuzoval vzhled a měřila se celková tloušťka filmu.

Na základě řady zkoušek byly vybrány suroviny pro prvotní formulaci určenou pro následné aplikační testy v Aircraft Industries.

Pojivový systém s hlavní složkou akrylátového polyolu a reaktivního ředidla je doplněn hydroxyfunkčním alkydem, tixotropním polyesterem a acetobutyrátem celulózy pro zlepšení elasticity, reologie, lesku a zasychání. Jako pigment je použita rutilová titanová běloba s povrchovou úpravou oxidu hlinitku a zirkonu s vysokou povětrnostní odolností. Směs rozpouštědel tvoří ketony, estery a éterestery. Dále jsou ve formulaci aditivu na bázi akrylátů a polyesterů pro zlepšení rozlivu a přilnavosti k substrátu. Vlastnosti vzorku emailu připraveného pro

sušina (125/2)	68,1
VD(4)	32
VD(4) tužený	48
zasych st. 1	4
st. 4	6-24
lesk 60st. 7d	94
21d	94
tvrdost 3d	34,1
7d	42,0
21d	38,9
úder 50cm 7d	vyh.
21d	vyh.
hloubení 7d	>8
21d	>8
vlačnost 7d	1
21d	1
MEK test 7d	148
21d	161
sušina tuž. (110/1)	76,3
suš. tuž. řed. (110/1)	68,6
hustota tuž. řed.	1202

Tabulka 6: Vlastnosti prvotní formulace

testování v Aircraft Industries udává tabulka. Dále budou hodnoceny odolnosti při urychleném povětrnostním stárnutí.

HODNOCENÍ ZAHRANIČNÍCH VÝROBKŮ

Ke srovnávacímu hodnocení byly získány vzorky tří vrchních emailů a dvou základních antikoročních barev od předních světových výrobců specializovaných na nátěrové systémy pro leteckou techniku. Základní vlastnosti barev jsou uvedeny v tabulkách 7 a 8.

	PPG	AKZO	Sherwin-Williams
email	Desothane	Eclipse 1GLN	JET GLO Express
	CA8000 RAL9003	ECL-G-1649	CM0841400
tužidlo	Activator	Hardener	Hardener
	CA80000B	PC-233	CM0841081
ředidlo	Reducer	Thinner	Activator
	CA8000C2	TR-109	CM0840A05
tužení	2 : 1 obj.	2 : 1 obj.	2 : 1 obj.
hustota emailu	1541	1422	1573
hustota tužidla	1126	1158	1134
VD (4)	65	27	822
VD (4) tužený	55	44	352
sušina (125/2)	79,8	70,8	81,3
zasychání st.1	6	6-22	6
st.4	8-24	8-24	8-24
lesk 60st. 7d	92	91	85
21d	91	90	85
tvrdost 2d	9,8	34,4	21,8
5d	12,7	35,9	
21d	13,6	35,3	25,7
úder 50cm 7d	vyh.	vyh.	vyh.
14d	vyh.	vyh.	vyh.
21d	vyh.	vyh.	vyh.
hloubení 7d	>8	>8	>8
14d	>8	>8	>8
21d	>8	>8	>8
vláčnost 7d	1	1	1
14d	1	1	1
21d	1	1	1
MEK test 7d	161	284	37
21d	172	253	77
sušina tuž. (110/1)	86,4	82,9	90,3
suš. tuž. řed. (110/1)	76,4	71,6	73,3
hustota tuž.řed.	1297	1264	1236

Tabulka 7: vrchní emaily

	Akzo	PPG
základ	Aerodur	Desoprime
	2111	7502A
tužidlo	CS6018	7502B
ředitlo	TR114	7502C
tužení	2 : 1 obj.	1 : 1 obj.
hustota emailu	1363	1506
hustota tužidla	1102	1205
VD (4)	25	222
sušina (105/2)	75,7	69,6
VD (4) tužený	16	14
zasych st.1	3	2
st.4	6	6
lesk 60st. 7d	5	6
21d	5	5
tvrdost 2d	28,4	40,3
7d	36,9	46,8
21d	41,6	48,7
úder 50cm 7d	vyh	nevyh
21d	vyh	nevyh
hloubení 7d	5	3
21d	5	2
vláčnost 7d	5	5
21d	5	5
MEK test 7d	155	>300
21d	295	>300
suš.tuž.řed.(110/1)	67,9	58,3
hustota tužený	1287	1354

Tabulka 8: základní nátěry

Ze srovnání zahraničních emailů a prvotní formulace vyplývá, že mají vyšší sušinu a hustotu při nižším lesku, což je pravděpodobně dáno vyšším obsahem těžkých pigmentů a plniv. U barvy PPG byla naměřena poměrně nízká tvrdost, barva Sherwin-Williams vykazuje výrazně nižší chemickou odolnost. V souhrnu nejlepší výsledky dosahuje barva Akzo. Ze všech vzorků byly připraveny zkušební panely pro hodnocení urychlené korozní a povětrnostní odolnosti.

VYHODNOCENÍ KOROZNÍCH ZKOUŠEK

Zkušební metody

Zkouška urychleným stárutím v komoře se solnou mlhou dle ČSN EN ISO 9227

Zkouška urychleným stárutím v kondenzační komoře dle ASTM D2247

Vyhodnocení korozních zkoušek dle norem ASTM D714

Stanovení přilnavosti mřížkovou metodou dle ISO 2409

POPIS DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ

Korozní zkoušky

Byly připraveny vzorky na hliníkových panelech o rozměrech 10x15 cm předupravených pomocí eloxování a žlutým chromátováním (alumigold), na které byly naneseny nátěrové systémy (základ a vrchní email ve dvou vrstvách) konkurenčních i námi vyvíjených nátěrových systémů. Před nástřikem vrchního emailu byl u všech vzorků přebroušen základní nátěr za morka brusným papírem č. 600. Byla proměřena tloušťka základového nátěru i tloušťka samotného emailu. Byly připraveny i referenční vzorky, podle kterých byl hodnocen vzhled nátěrových systémů po expozici vzorků korozním prostředím byl zhotoven vertikální řez na podkladový plech a byly vloženy na 2000 hodin do korozních komor. V tabulkách jsou uvedeny parametry nástřiků jednotlivých vrstev nátěrového systému i zda byl vzorek ponechán jako referenční či byl exponován v daném korozním prostředí. Lesk i přilnavost nátěrového systému před expozicí udávají referenční vzorky. Výsledky lesku, vzhledu a přilnavosti nátěrových systémů po expozici v korozním prostředí jsou uvedeny samostatně. Porovnání proběhlo jak u vzorků opatřených pouze základním nátěrem, tak i u nátěrového systému s emaillem na základním nátěru.

VYHODNOCENÍ KOROZNÍCH ZKOUŠEK

Základní nátěr

Na vzorcích opatřených pouze základním nátěrem, našim i konkurenčním, se hodnotila přilnavost nátěrového filmu, koroze v řezu a puchýřky v ploše. Výsledky jsou uvedeny níže v tabulce. V souhrnu v obou komorách základní nátěr vyvíjený souběžně s vrchním emaillem obstál velmi dobře. Na obou povrchích při průměrné tloušťce suchého filmu 69 μm dosáhl vyvíjený základní nátěr přilnavosti nejhůře stupně 1, lepší přilnavosti dosahovali vzorky předupravené eloxováním. Pouze u jednoho vzorku se vytvořili korozní puchýřky v ploše, což mohlo být zapříčiněno nedostatečným odmaštěním, nebo odstraněním nečistot před stříkáním základního nátěru. U konkurenčních vzorků opatřených pouze základní barvou byla pozorována změna odstínu základní barvy. Přilnavost konkurenčních základních nátěrů, při průměrné tloušťce nátěru 30 – 38 μm byla hodnocena u většiny vzorku stupněm 0, u jednoho vzorku, na kterém se vyskytovali puchýřky v celé ploše, byla přilnavost hodnocena stupněm 5. Korozní projevy se až na již zmíněný vzorek, vyskytovali v ploše i v řezu v podobě puchýřky, ale jen v malé koncentraci. Zhodnocení vzhledu a přilnavosti všech vzorků opatřených základním nátěrem jsou uvedeny v tabulce.

Vrchní email

U vzorků se hodnotil vzhled, lesk a přilnavost nátěrového systému po expozici v korozních komorách srovnáním s referenčními vzorky. Vzhled vzorků se změnil minimálně. U většiny testovaných vzorků bylo při detailním zkoumání pozorováno jemné zrnění či tahy po broušení. Jelikož se tyto vzhledové nedostatky vyskytovali u většiny vzorků, i referenčních, informace o jejich výskytu nebereme jako defektní. V hodnocení korozních projevů, bylo u námi vyvíjeného systému pozorováno menší množství defektů než u konkurenčních vzorků. Pouze u jednoho konkurenčního vzorku se projevila tvorba puchýřků v celé ploše, stejně jako u stejného konkurenčního vzorku opatřeným pouze základní barvou. Tyto vzorky byly vystaveny prostředí v kondenzační komoře. U ostatních konkurenčních vzorků byly korozní projevy ve formě puchýřků pozorovány jen na některých vzorcích v ojedinelé míře. U námi vyvíjeného emailu byly pozorovány korozní puchýřky pouze v malé míře a to v hraničních plochách nátěru. Přilnavost vrchního emailu byla u námi vyvíjeného emailu v porovnání horší než u konkurenčních vzorků, pozorována byla slabší adheze při mřížkové zkoušce k základnímu nátěru. Změny lesku jednotlivých vzorků, opatřených vrchním emaillem, proti referenčním vzorkům byly minimální a jsou uvedeny v tabulkách stejně jako výsledky korozních testů a zkoušky přilnavosti všech vzorků.

VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

Srovnání konkurenčních a námi vyvíjených základových systému.

KONDENZACE	komora	komora	komora	komora	komora	komora	komora	komora
plech č.	A1	A4	A12	A10	D17	D18	D27	D28
předúprava	Alumigold	Alumigold	Elox	Elox	Alumigold	Alumigold	Elox	Elox
základ	Aerodur	Aerodur	Aerodur	Aerodur	Desoprime	Desoprime	Desoprime	Desoprime
	2111	2111	2111	2111	7502A	7502A	7502A	7502A
tužidlo	CS6018	CS6018	CS6018	CS6018	7502B	7502B	7502B	7502B
ředitlo	TR114	TR114	TR114	TR114	7502C	7502C	7502C	7502C
tužení	2 : 1 obj.	2 : 1 obj.	2 : 1 obj.	2 : 1 obj.	1 : 1 obj.	1 : 1 obj.	1 : 1 obj.	1 : 1 obj.
DFT základu (u systémů s vrchem po broušení)	37	35	35	28	31	26	29	27
	36	36	30	29	32	31	36	42
	32	33	34	37	24	25	30	37
	28	29	37	40	30	36	41	30
	31	28	34	41	30	35	33	29
přílnavost před	dle A5	dle A5	dle A15	dle A15	dle D23	dle D23	dle D29	dle D29
přílnavost po	0	0	0	0	0	0	0	0
korozní projevy	místa puchýřky v ploše 8F	místa puchýřky v ploše 8F	min. puchýřky v řezu 8F	-	-	min. puchýřky v řezu 8F	min. puchýřky v řezu 8F	-

Tabulka 10: Vyhodnocení konkurenčních základních nátěrů po expozici v kondenzační komoře

KONDENZACE	komora	komora	komora	komora	komora	komora
plech č.	1	2	3	7	8	9
předúprava	Elox	Elox	Elox	Alumigold	Alumigold	Alumigold
základ	S2318_4	S2318_4	S2318_4	S2318_4	S2318_4	S2318_4
tužidlo	Aradur 2973	Aradur 2973	Aradur 2973	Aradur 2973	Aradur 2973	Aradur 2973
ředitlo	S6300	S6300	S6300	S6300	S6300	S6300
tužení	15:1 hm.	15:1 hm.	15:1 hm.	15:1 hm.	15:1 hm.	15:1 hm.
DFT základu (u systémů s vrchem po broušení)	76,0	82,0	87	72	72	68
	74,0	89	85	69	71	64
	69,0	84	76	72	72	66
	63	61	67	62	74	73
	63	69	71	77	75	65
přílnavost před	-	-	-	-	-	-
přílnavost po	0-1	0	0	0-1	0-1	1
korozní projevy	-	-	-	-	-	puchýřky v pološe

Tabulka 11: Vyhodnocení vyvíjeného základu po expozici v kondenzační komoře

SOLNÁ MLHA	ref.	komora	ref.	komora	ref.	komora	ref.	komora
plech č.	A5	A6	A15	A16	D23	D22	D29	D30
předúprava	Alumigold	Alumigold	Elox	Elox	Alumigold	Alumigold	Elox	Elox
základ	Aerodur	Aerodur	Aerodur	Aerodur	Desoprime	Desoprime	Desoprime	Desoprime
	2111	2111	2111	2111	7502A	7502A	7502A	7502A
tužidlo	CS6018	CS6018	CS6018	CS6018	7502B	7502B	7502B	7502B
ředidlo	TR114	TR114	TR114	TR114	7502C	7502C	7502C	7502C
tužení	2 : 1 obj.	2 : 1 obj.	2 : 1 obj.	2 : 1 obj.	1 : 1 obj.	1 : 1 obj.	1 : 1 obj.	1 : 1 obj.
DFT základu (u systémů s vrchem po broušení)	35	45	36	33	33	37	36	35
	32	41	38	34	29	35	37	25
	28	36	31	30	29	26	29	31
	28	32	33	30	25	29	24	28
	24	26	32	31	24	25	24	24
přilnavost před	0	dle A5	0	dle A5	0	dle D23	0	dle D29
přilnavost po		0-1 (5)		0		0		0
korozní projevy	-	puchýřky v celé ploše, v místech puchýřků 5 8MD	-	-	-	-	-	-

Tabulka 12: Vyhodnocení konkurenčních základů po expozici v komoře se solnou mlhou

SOLNÁ MLHA	komora	komora	komora	komora	komora	komora
plech č.	4	5	6	10	11	12
předúprava	Elox	Elox	Elox	Alumigold	Alumigold	Alumigold
základ	S2318_4	S2318_4	S2318_4	S2318_4	S2318_4	S2318_4
tužidlo	Aradur 2973	Aradur 2973	Aradur 2973	Aradur 2973	Aradur 2973	Aradur 2973
ředidlo	S6300	S6300	S6300	S6300	S6300	S6300
tužení	15:1 hm.	15:1 hm.	15:1 hm.	15:1 hm.	15:1 hm.	15:1 hm.
DFT základu (u systémů s vrchem po broušení)	79	78	75	62	68	58
	74	82	73	65	66	53
	72	72	71	67	67	61
	62	65	64	64	63	65
	67	61	67	67	61	67
přilnavost před	-	-	-	-	-	-
přilnavost po	0	0	0	1	1	0
korozní projevy	-	-	-	-	-	-

Tabulka 13: Vyhodnocení vyvíjeného základu po expozici v komoře se solnou mlhou

Srovnání konkurenčních a námi vyvíjených základových nátěrů opatřených vrchními emaily.

KONDENZACE	komora	komora	ref	komora	komora	komora	komora	komora
plech č.	A2	A3	A11	A9	D19	D20	D25	D26
předúprava	Alumigold	Alumigold	Elox	Elox	Alumigold	Alumigold	Elox	Elox
základ	Aerodur	Aerodur	Aerodur	Aerodur	Desoprime	Desoprime	Desoprime	Desoprime
	2111	2111	2111	2111	7502A	7502A	7502A	7502A
tužidlo	CS6018	CS6018	CS6018	CS6018	7502B	7502B	7502B	7502B
ředidlo	TR114	TR114	TR114	TR114	7502C	7502C	7502C	7502C
tužení	2 : 1 obj.	2 : 1 obj.	2 : 1 obj.	2 : 1 obj.	1 : 1 obj.	1 : 1 obj.	1 : 1 obj.	1 : 1 obj.
vrch	Eclipse	Eclipse	Eclipse	Eclipse	Desothan	Desothan	Desothan	Desothan
	G-1649	G-1649	G-1649	G-1649	CA8000	CA8000	CA8000	CA8000
tužidlo	PC-233	PC-233	PC-233	PC-233	CA8000B	CA8000B	CA8000B	CA8000B
ředidlo	TR-109	TR-109	TR-109	TR-109	CA8000C	CA8000C	CA8000C	CA8000C
tužení	2:1 obj.	2:1 obj.	2:1 obj.	2:1 obj.	2:1 obj.	2:1 obj.	2:1 obj.	2:1 obj.
DFT základu (u systémů s vrchem po broušení)	34	40	31	32	29	30	34	36
	37	36	30	34	29	29	34	37
	35	34	38	37	29	31	30	31
	39	40	41	42	38	30	34	35
	37	38	42	43	31	29	35	41
hmotnost (g)	37,89	38,05	39,38	38,76	38,23	40,77	39,51	38,93
1.vrch (g/pl.)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
2.vrch (g/pl.)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
hmotnost (g)	39,57	39,89	41,07	40,42	40,31	42,95	41,50	40,94
nános vrchu	1,68	1,84	1,69	1,66	2,08	2,18	1,99	2,01
DFT celkem	115	112	97	95	122	115	117	122
	113	107	91	94	115	122	121	119
	110	112	102	101	113	116	118	110
	105	118	113	109	118	112	108	111
	104	116	109	110	108	115	111	111
DFT vrchu	81	72	66	63	93	85	83	86
	76	71	61	60	86	93	87	82
	75	78	64	64	84	85	88	79
	66	78	72	67	80	82	74	76
	67	78	67	67	77	86	76	70
lesk před exp	dle A7	dle A7	92,1	dle A11	dle D21	dle D21	dle D31	dle D31
lesk po 2000h	92,3	92,2	-	90	92	91,7	91,5	91
vzhled před exp.	dle A7	dle A7	sitý, bez defektů	dle A11	dle D21	dle D21	dle D31	dle D31
vzhled po exp.	slitý, bez defekrů	slitý, bez defekrů	-	slitý, zrnění,	slitý, jemné zrnění, smírek	slitý, jemné zrnění, smírek	slitý, jemné zrnění, smírek	slitý, bez defektů
přilnavost před exp	dle A7	dle A7	0	dle A11	dle D21	dle D21	dle D31	dle D31
přilnavost po exp	0-1	1	-	1	1-2	1	0-1	1
korozní projevy	-	-	-	místa puchýřky 8F	-	min. puchýřky v řezu 8F	min. puchýřky v řezu 8F	puchýřky v řezu 8F

Tabulka 14: Vyhodnocení konkurenčních nátěrůvých systémů opatřených vrchním emaillem po expozici v kondenzační komoře

KONDENZACE	ref.	komora	komora	komora	komora	komora	komora
plech č.	S1	S2	S3	S4	S11	S12	S14
předúprava	Alumigold	Alumigold	Alumigold	Alumigold	Elox	Elox	Elox
základ	S2318_4	S2318_4	S2318_4	S2318_4	S2318_4	S2318_4	S2318_4
tužidlo	Aradur 2973	Aradur 2973	Aradur 2973	Aradur 2973	Aradur 2973	Aradur 2973	Aradur 2973
ředidlo	S6300	S6300	S6300	S6300	S6300	S6300	S6300
tužení	15:1 hm.	15:1 hm.	15:1 hm.	15:1 hm.	15:1 hm.	15:1 hm.	15:1 hm.
vrch	U20G	U20G	U20G	U2081	U20G	U20G	U2081
	WP3/01	WP3/01	WP3/01	275	WP3/01	WP3/01	275
tužidlo	U70G	U70G	U70G	U7012	U70G	U70G	U7012
ředidlo	U6004	U6005	U6005	U6005	U6005	U6005	U6005
tužení	2:1 obj.	2:1 obj.	2:1 obj.	4:1hm.	2:1 obj.	2:1 obj.	4:1hm.
DFT základu (u systémů s vrchem po broušení)	37	36	39	42	47	39	44
	36	37	37	41	46	36	48
	37	32	38	37	46	34	39
	44	41	40	41	48	37	39
	49	42	42	33	51	37	49
hmotnost (g)	41,00	41,10	41,12	39,24	39,08	39,61	39,15
1.vrch (g/pl.)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
2.vrch (g/pl.)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
DFT celkem	112	107	109	102	115	98	97
	104	102	105	98	127	99	94
	105	97	107	103	115	91	96
	115	109	113	107	112	96	99
	115	105	112	98	118	101	108
DFT vrchu	75	71	70	60	68	59	53
	68	65	68	57	81	63	46
	68	65	69	66	69	57	57
	71	68	73	66	64	59	60
	66	63	70	65	67	64	59
lesk před exp	89	dle S1	dle S1	dle S7	dle S1	dle S1	dle S7
lesk po 2000h		87,9	88	83,9	87,4	86,7	83
vzhled před exp	slitý, velmi jemné zrnění	dle S1	dle S1	-	-	-	dle S7
vzhled po exp		slitý, zrnění, smirek	slitý, jemné zrnění, smirek	slitý, jemné zrnění, smirek	slitý, tahy smirku	slitý, tahy smirku	slitý, jemné zrnění, smirek
přilnavost před exp	1	dle S1	dle S1	-	-	-	dle S7
přilnavost po exp		3	2-3	2-3	2	2	2-3
korozní projevy		min. puchýřky	-	-	-	min. puchýřky	min. puchýřky
		v řezu 8F				v řezu 8F	v řezu 8F

Tabulka 15: Vyhodnocení vyvíjeného nátěrového systému opatřeného vrchním emailem po expozici v kondenzační komoře

SOLNÁ MLHA	ref.	komora	komora	komora	ref.	komora	ref.	komora
plech č.	A7	A8	A13	A14	D21	D24	D31	D32
předúprava	Alumigold	Alumigold	Elox	Elox	Alumigold	Alumigold	Elox	Elox
základ	Aerodur	Aerodur	Aerodur	Aerodur	Desoprime	Desoprime	Desoprime	Desoprime
	2111	2111	2111	2111	7502A	7502A	7502A	7502A
tužidlo	CS6018	CS6018	CS6018	CS6018	7502B	7502B	7502B	7502B
ředitlo	TR114	TR114	TR114	TR114	7502C	7502C	7502C	7502C
tužení	2 : 1 obj.	2 : 1 obj.	2 : 1 obj.	2 : 1 obj.	1 : 1 obj.	1 : 1 obj.	1 : 1 obj.	1 : 1 obj.
vrch	Eclipse	Eclipse	Eclipse	Eclipse	Desothan	Desothan	Desothan	Desothan
	G-1649	G-1649	G-1649	G-1649	CA8000	CA8000	CA8000	CA8000
tužidlo	PC-233	PC-233	PC-233	PC-233	CA8000B	CA8000B	CA8000B	CA8000B
ředitlo	TR-109	TR-109	TR-109	TR-109	CA8000C	CA8000C	CA8000C	CA8000C
tužení	2:1 obj.	2:1 obj.	2:1 obj.	2:1 obj.	2:1 obj.	2:1 obj.	2:1 obj.	2:1 obj.
DFT základu (u systémů s vrchem po broušení)	39	40	40	34	39	34	35	35
	41	39	34	37	36	35	33	33
	41	40	36	31	26	29	36	30
	37	48	31	31	24	29	37	28
	39	45	31	34	29	27	39	29
hmotnost (g)	39,14	39,14	38,80	37,02	37,80	38,68	39,46	39,19
1.vrch (g/pl.)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
2.vrch (g/pl.)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
hmotnost (g)	40,88	40,84	40,48	38,77	39,95	40,72	41,47	41,37
nános vrchu	1,74	1,70	1,68	1,75	2,15	2,04	2,01	2,18
DFT celkem	105	115	114	111	110	107	106	112
	108	115	109	119	112	105	102	105
	113	112	103	100	115	113	115	118
	109	110	96	94	123	114	118	118
	112	108	97	94	125	118	123	116
DFT vrchu	66	75	74	77	71	73	71	77
	67	76	75	82	76	70	69	72
	72	72	67	69	89	84	79	88
	72	62	65	63	99	85	81	90
	73	63	66	60	96	91	84	87
lesk před exp	92	dle A7	dle A11	dle A11	92	dle D21	91,5	dle D31
lesk po 2000h		46	90,5	88,4		91,7		91,2
vzhled před exp	slitý bez defektů	dle A7	dle A11	dle A11	slitý, bez defektů	dle D21	slitý, bez defektů	dle D31
vzhled po exp	-	slitý, zrnění, puchýře	slitý, bez defektů	slitý, bez defektů	-	slitý, zrnění, smirek	-	slitý, jemné zrnění tahy smírku
přílnavost před exp	0	dle A7	dle A11	dle A11	0	dle D21	0	dle D31
přílnavost po exp	-	3-4	0	0-1	-	1-2	-	1
korozní projevy	-	půchýře v ploše 8MD	-	min. puchýřky v řezu, obřas puchýřek v ploše 8F	-	-	-	-

Tabulka 16: Vyhodnocení konkurenčních nátěrových systémů s vrchním emailem po expozici v komoře se solnou mlhou

SOLNÁ MLHA	ref.	komora	komora	komora	komora	komora	komora
plech č.	S7	S8	S9	S10	S5	S6	S13
předúprava	Elox	Elox	Elox	Elox	Alumigold	Alumigold	Alumigold
základ	S2318_4	S2318_4	S2318_4	S2318_4	S2318_4	S2318_4	S2318_4
tužidlo	Aradur 2973	Aradur 2973	Aradur 2973	Aradur 2973	Aradur 2973	Aradur 2973	Aradur 2973
ředidlo	S6300	S6300	S6300	S6300	S6300	S6300	S6300
tužení	15:1 hm.	15:1 hm.	15:1 hm.	15:1 hm.	15:1 hm.	15:1 hm.	15:1 hm.
vrch	U2081	U20G	U20G	U2081	U20G	U20G	U2081
	275	WP3/01	WP3/01	275	WP3/01	WP3/01	275
tužidlo	U7012	U70G	U70G	U7012	U70G	U70G	U7012
ředidlo	U6005	U6005	U6005	U6005	U6005	U6005	U6005
tužení	4:1hm.	2:1 obj.	2:1 obj.	4:1hm.	2:1 obj.	2:1 obj.	4:1hm.
DFT základu (u systémů s vrchem po broušení)	47	46	44	43	35	44	34
	46	44	40	37	28	45	33
	41	38	41	37	35	37	29
	49	45	48	46	31	37	37
	50	47	47	49	38	42	38
hmotnost (g)	39,08	39,22	39,33	37,65	40,95	39,49	41,09
1.vrch (g/pl.)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
2.vrch (g/pl.)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
hmotnost (g)	40,66	40,78	41,08	39,27	42,62	41,40	42,71
nános vrchu	1,58	1,56	1,75	1,62	1,67	1,91	1,62
DFT celkem	100	104	115	99	111	125	95
	96	105	111	97	101	127	102
	96	100	111	94	109	121	94
	109	106	120	105	106	121	96
	113	113	114	110	112	118	102
DFT vrchu	53	58	71	56	76	81	61
	50	61	71	60	73	82	69
	55	62	70	57	74	84	65
	60	61	72	59	75	84	59
	63	66	67	61	74	76	64
lesk před exp	84,5	dle S1	dle S1	dle S7	dle S1	dle S1	dle S7
lesk po 2000h		86,7	88,7	84,2	88,3	86,2	85,2
vzhled před exp	slitý, velmi jemné zrnění	-	-	dle S7	dle S1	dle S1	-
vzhled po exp		slitý, zrnění, smírek	slitý, zrnění smírek	slitý, jemné zrnění, tahy smírku	slitý, zrnění, smírek	slitý, zrnění, smírek	slitý, jemné zrnění, smírek
přilnavost před exp	1	-	-	dle S7	dle S1	dle S1	-
přilnavost po exp		2-3	1-2	3	2-3	3	2-3
korozní projevy		-	-	-	min.	-	-
					puchýřky v ploše 8F		

Tabulka 17: Vyhodnocení vyvíjeného nátěrového systému opatřeného vrchním emailem po expozici v komoře se solnou mlhou

Z výsledků korozních zkoušek a zkoušek urychleného stárnutí je patrné, že námi vyvíjený nátěrový systém je porovnatelných vlastností jako nátěrové systémy předních výrobců nátěrových hmot pro letecký průmysl.

APLIKAČNÍ ZKOUŠKY

Aplikační zkouška nátěrového systému se sníženým obsahem VOC proběhla v prostorách lakovny Aircraft Industries v Kunovicích. Zkušební vzorek velikosti 4 x 1 m simuloval část trupu letadla (nýtované spoje i zakřivení trupu). Nástřik proběhl ve svislé poloze dle interních předpisů. Po nástřiku a přebroušení základního nátěru proběhl nástřik vrchního emailu v několika vrstvách dle předepsaného ředění a tužení směsi nátěrového systému.

Průběh aplikační zkoušky

Po předepsaném ředění se nátěrová hmota zdála být velmi řídká. Po natužení a 10 minutovém odstání proběhl nástřik první vrstvy na celou plochu panelu. První vrstva byla kryvá, lesklá a nestěkala. Po hodině byla nastříkána druhá vrstva na celou plochu panelu a v zá-pětí třetí vrstva o šířce 300 mm po okrajích zkušební panelu.

Poznatky z aplikační zkoušky

Ve dvou vrstvách se objevila struktura pomerančové kůry a nátěr se jevil jako neslitý. Po nástřiku třetí vrstvy po okrajích zkušební panelu se nátěr slil, ale objevili se podtekliny pod nýty.

Po 24 hodinách proběhlo hodnocení vzhledu a zkoušky nátěrového systému. Došlo k rozliti a vyhlazení pomerančového vzhledu zvláště v místech se třemi vrstvami vrchního emailu.

Výsledky provedených zkoušek

Zkouška přilnavosti dle ČSN ISO 2409 v ploše se dvěma vrstvami hodnocena stupněm 0, na okrajích se třemi vrstvami hodnocena stupněm 0.

Měření tloušťky celkové vrstvy v ploše se dvěma vrstvami 70,8 µm, na okrajích se třemi vrstvami 81 µm.

Měření lesku geometrie 60° v ploše se dvěma vrstvami 81%, na okrajích se třemi vrstvami 91,8%.

ZÁVĚR

Z výsledků korozních testů, fyzikálně-mechanických a aplikačních zkoušek je patrné že jsou zde náměty k úpravám, zvláště zaměřených na aplikační a vzhledové vlastnosti nátěrového systému.

Práce se nyní zaměří na zlepšení vzhledu nátěrového systému, odstranění drobného zrnění i tazích po smirkovém papíru na základním nátěru. Pracuje se také na vývoji brusného plniče jako mezivrstvy pod základním nátěrem a vrchním emaillem.

Literatura:

- [1] Zpráva Aircraft Industries k projektu TE 02000011 č. 0001/2014
- [2] Směrnice EU č. 2004/42/EC
- [3] EPA exempt solvents list 2003
- [4] Carter N. G.: Oxazolidine Diluents: Reacting for the Environment. ICL 1999
- [5] VOC-compliant 2K PUR Coating in Low-temperature Cure Metal Applications, Bayer Material Science 2005
- [6] Nátěrové systémy pro leteckou techniku. Colorlak, 14.04.2014
- [7] Directive 2010/79/EU
- [8] Vývoj nátěrového systému se sníženým obsahem VOC. Technická zpráva CL WP3/01, Colorlak 04/2014
- [9] Vývoj nátěrového systému se sníženým obsahem VOC. Technická zpráva CL WP3/02, Colorlak 07/2014
- [10] Vývoj nátěrového systému se sníženým obsahem VOC. Technická zpráva CL WP3/05, Colorlak 05/2015

Vývoj nátěrových systémů s vysokou korozní odolností

Ing. Petr Rojek, Ing. Jaroslava Benešová

Práce je zaměřena na testování nátěrů pro strojírenství pro všeobecné účely. V první fázi byly navrženy fyzikálně mechanické a ochranné testy. Na základě jejich výsledků byla data interpretována a konzultována s výrobcem. Dále je navrženo pokračování v testování nových systémů a již otestovaných systémů s pozmeněným složením, dle těchto výsledků.

ÚVOD

Koroze je běžně definována jako zhoršení vlastností materiálu v důsledku reakce s okolním prostředím. Je to přirozený proces. Během rafinace a procesu zpracování se kovu dodá obrovské množství energie. Ze zákona energetické rovnováhy, se materiál přirozeně snaží vrátit zpět do energeticky nevýhodnějšího a nejstabilnějšího, do stavu energetické rovnováhy a tudíž se této vložené energie přirozeně zabuje. Z tohoto důvodu se korozi nelze vyhnout, můžeme ji jen oddálit nebo zpomalit. Přímé náklady na korozi se v USA v roce 1998 odhadují na 276 miliard dolarů. Nepřímých nákladů spojených se ztrátami již během výroby, vlivů na životní prostředí, poruchy v dopravě a její omezení, zranění a smrtelných úrazů, je odhadováno stejné množství. Budoucí predikce předpokládají, že celkové náklady spojené s korozi nyní převýší jeden bilion dolarů, což činí zhruba 6 % HDP. Podle světové organizace zabývající se korozi, jsou náklady spojené s korozi ve vyspělých průmyslových zemích 3-4 % HDP. Koroze může způsobit nebezpečné a velmi nákladné poškození, či dokonce selhání součástí, nebo celého výrobku. Koroze se v tomto směru nevyhýbá ničemu, od potrubí, mostů dopravní infrastruktury přes budovy, vozidla, lodě, letadla, vodovody a odpadní systémy po telekomunikační a elektronickou techniku a lékařské implantáty konče.

Existují však dobře známé a zavedné metody, které působí buď jako prevence koroze, nebo slouží k její kontrole. Tyto metody mohou snížit riziko dopadu na veřejné zdraví a bezpečnost, ekonomiku a životní prostředí. Odhaduje se, že 25-30 % z celkových přímých nákladů by mohlo být uspořeno již pouhou změnou přístupu ke korozi, resp. zabránění jejího vzniku. To znamená, že rostoucí potřeba splehlivých a levných zdrojů energie, je hybnou silou v oblasti rozvoje a využívání nových technologií. Stejně jako u nových technologií, jsou s vývojem nových materiálů a s jejich nasazením v novém prostředí spojeny prvotní problémy.

Výzkumný projekt je zaměřen na vývoj nových mokřých nátěrových systémů v úzké spolupráci s tuzemskými výrobci nátěrových hmot. Hlavním cílem je delší protikorozní ochrana exponovaných dílů a s tím spojeny nižší náklady v průběhu životního cyklu výrobku.

KOROZNÍ ZKUŠEBNICTVÍ

Korozní zkušebnictví má za úkol korozními testy, buď dlouhodobými nebo i zrychlenými určit vhodnost daného nátěru nebo nátěrového systé-

mu pro navrhované podmínky. Je proto důležité vhodně zvolit typ zkoušek. Ze skupiny zrychlených zkoušek lze dále volit zkoušky jednofázové či cyklické. V případě jednofázových zkoušek jsou vzorky kontinuálně vystaveny pouze jednomu působícímu faktoru, jako je 100 % vlhkost, zvýšená teplota, vystavení UV záření nebo působení korozního elektrolytu ponořením nebo postřikem. Na druhé straně při cyklických zkouškách, jak již název napovídá, dochází ke střídání jednotlivých zkušebních podmínek a tím k lepší simulaci reálného prostředí. Z toho vyplývá i celková lepší představa o chování nátěru v zamýšleném prostředí, resp. korelace získaných hodnot se pohybuje nejbližší reálným hodnotám např. při dlouhodobých atmosférických testech nebo při vlastním aplikačním nasazení.

Jako korozní zkoušky byly vybrány trvalá kondenzace vody dle ČSN EN ISO 6270-2 a zkouška neutrální solnou mlhou dle ČSN EN ISO 9227. Z fyzikálně mechanických zkoušek byly vybrány následující: stanovení tloušťky nedestruktivně elektromagnetickou metodou, přilnavostní mřížkou zkouška dle ČSN EN ISO 2409, přilnavosti nátěru odtrhovou zkouškou dle ČSN EN ISO 4624 a přilnavost křížovým řezem dle ASTM D 3359.

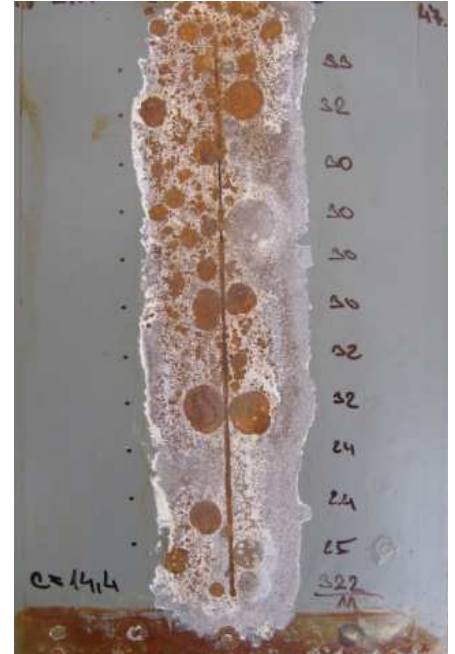
Nátěry a jejich vady

Pro testování byly dodány jedno až třívrstvé nátěry a systémy zahrnující nejpoužívanější typy. Vodou ředitelné, syntetické a polyuretanové. Pro určení antikoročních vlastností byly na vzorcích do solné mlhy zhotoveny umělé defekty v podobě podélného řezu. Z těchto defektů jsou potom určovány antikoroční vlastnosti, jak základní vrstva chrání materiál proti korozi v případě porušení nátěru nebo systému. Dále se pomocí defektu určuje podkorodování pod základní nátěr. Jak se potvrdilo, zkouška trvalou kondenzací je velice náročná z hlediska aktivity vody a její propustnosti nátěrem. Prvním projevem jsou potom puchýře.

Tyto puchýře nejčastěji detekují špatně předpřipravený podklad. Naproti tomu, zkouška solnou mlhou více detekuje pórovitost nátěru, kudy se chloridové inoty dostanou k podkladu a poté jimi na povrch prostupují korozní produkty. Na Obr. 1 vlevo dole je vzorek s defektem po zkoušce solnou mlhou již po vyhodnocení. Obr. 2 a 3 Vpravo nahoře a uprostřed je vzorek po zkoušce solnou mlhou a po odstranění korozních produktů a vpravo dole je po vyhodnocení podkorodování.



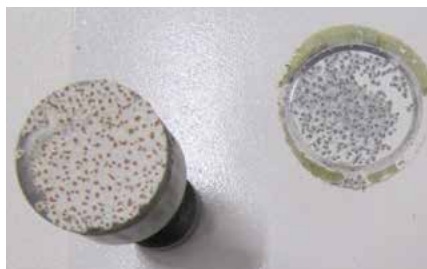
Obr. 1 Vzorek s umělým defektem po expozici 720 hodin v solné mlze, 3 vrstvý NS, 2x epoxid+ 1x akrylát;



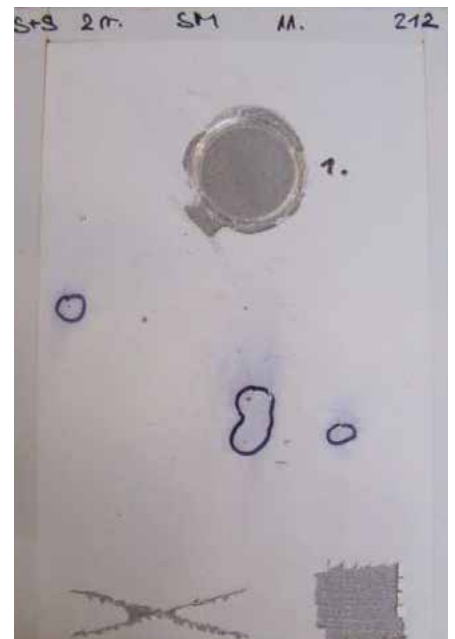
Obr. 2 a 3 puchýře 2vrstvých vodou ředitelných nátěrových systémů po expozici 150 hodin v solné mlze



Obr. 4 Vzorek s nejlepší ochranou vůbec a vynikajícími 720 hod. solná mlha (nátěrový systém pro armádní účely); fyzikálně-mechanickými vlastnostmi



Obr. 5 uprostřed podkorodování základního nátěru po 120 hodinách v kondenzaci (vodou ředitelný 2 vrstvý nátěrový systém)



Obr. 6 Velmi špatná adheze základní vrstvy k podkladovému materiálu - mřížková zkouška i křížový řez - 720 hod. solná mlha (syntetická antikorozi základ + rychleschnoucí alkyd)

NÁTĚROVÉ HMOTY A JEJICH ROZDĚLENÍ

Nátěrové hmoty jsou všeobecně směsí pojidla, pigmentů, plnidel a aditiv. Je to nejrozšířenější způsob povrchové úpravy zastoupený v 80 až 90 % všech povlaků. Používají se zejména kvůli výborné ochranné materiálu, jednoduché aplikaci, vzhledovým dalším specifickým vlastnostem. Na trhu se objevuje velmi rozsáhlý sortiment barev. Ve výrobě a u spotřebitelů se objevuje řada nových výrobků, které zatím nejsou uvedeny v katalogu, oproti standartním výrobkům různých odstínů a jednotlivých druhů nátěrových hmot. V dnešní době se klade důraz na šetrnost k životnímu prostředí, a proto nátěrové hmoty prošly vývojem i v této oblasti. Obsahují méně rozpouštědel, čímž se snižují emise těkavých organických látek jak při vlastní výrobě, tak při použití. Vývoj se neomezil jen na snižování množství rozpouštědel nebo změně jejich typu, ale i na druhu použitých pigmentů. Dříve používané suříkové pigmenty na bázi olova, vykazovaly vynikající antikorozi ochranu, ale jsou toxické pro okolní prostředí, proto byly nahrazeny pigmenty na bázi zinku. Nátěrové a nátěrové systémy se tak stávají příznivější pro jak aplikátora, tak pro prostředí ve kterém poté absolvují svoji životnost.

Označování standartních výrobků

Tento systém označování je nejpoužívanější a neznámější. Nátěrové hmoty jsou v něm označovány počátečním písmenem skupiny, která označuje surovinovou bázi daného výrobku. Řada výrobců používá toto označení pro jeho přehlednost:

SOUČASNÉ TRENDY NÁTĚROVÝCH HMOT V KOROZNÍM ZKUŠEBNICTVÍ, MODERNÍ ZKUŠEBNÍ POSTUPY

Surface tolerant coatings a nátěry na nedokonale očištěném povrchu

Termín „Surface-Tolerant Coatings“ je dnes hojně používán, ale každý si ho vysvětluje jinak. Někdo se domnívá, že povlak lze zhotovit na mokrý povrch, zrezavělý povrch, anebo na povrch obsahující rozpustné soli. Do skupiny „surface tolerant“ mohou být dle výrobců nátěrových hmot zařazeny materiály různé pojivové báze, jako například olejové nátěry.

Vynikající zkušenosti se suříkovými olejovými nátěry nemohou být využity pro vlastnost suříku, který je toxický. Ve Iněném oleji lze použít oxid zinečnatý - ZnO a sulfonát vápenatý. Nejvíce se v této oblasti používají materiály na bázi epoxidových pojiv. „Surface tolerant“ povlaky se musí použít uváženě s ohledem na stav natíraného povrchu a získané zkušenosti. V současné době se výzkum zaměřuje na organické povlaky pro nedokonale očištěné ocelové povrchy (jsou prováděny urychlené korozi zkoušky).

Hořčík v nátěrových systémech

V současné době se věnuje pozornost ochranným vlastnostem nátěrů obsahujícím jako účinnou složku hořčíkové částice. Na povrchu hořčíku se v běžných atmosférických podmínkách nevytváří oxidická vrstva, jako je tomu například u hliníku. To je významné zejména z hlediska elektrochemického potenciálu, z jehož pohledu se ve spojení s uhlíkovou ocelí chová jako obětovaná anoda. Současně se v USA provádí výzkumné práce, které jsou zaměřeny na ochranu proti korozi hliníku a jeho slitin nátěry obsahujícími v základním nátěru hořčík. Nátěrové systémy s částicemi hořčíku jsou používány zejména pro ochranu výrobků v letectví. Pro vyhodnocení korozi aktivity se u těchto typů nátěrových systémů běžně používají metody SVET (scanning vibrating electrode technique) a SECM (scanning electrochemical microscopy).

Metoda SVET umožňuje sledovat aktivitu korozi dílků na podklad pod nátěrem v závislosti na době ochrany natřeného povrchu materiálu nátěrovým systémem s hořčíkovými částicemi. Metoda SECM umožňuje přímo sledovat citlivost katodické aktivity nad elektrodou. Výsledky často ukazují, že hořčík působí příznivě tak, že nejprve dojde k zabránění vzniku korozi dílků a inhibicí existujících korozi dílků, poté dochází k vysrážení oxidu hořečnatého a zvýšení bariérových vlastností nátěrů.

Fluoropolymerová pojiva

S moderními nátěrovými systémy souvisí i vývoj nových druhů pojiv, z nichž jsou nátěrové hmoty vyrobené. Tyto nátěry by měly zajistit při přiměřené údržbě ochranu materiálu po dobu 100 a více let, proto se v Japonsku zaměřili na výzkum nových druhů pojiv, zejména na bázi fluoropolymerů. Fluoropolymery vykazují vynikající odolnost proti korozi v různých prostředích. Pro povlaky se používaly disperze, které se převáděly na ochranný povlak setrváním na teplotě 200 °C. Fluoropolymery nejsou rozpustné v běžných rozpouštědlech, což je nepříznivé z hlediska jejich aplikace. Nejvíce rozšířené jsou disperze polyvinyliden fluorid (PVDF) a to zejména v oblasti povrchové úpravy kovových pásů. Další propracované fluoropolymery označované jako pryskyřice fluoroethylene vinyl ether (FEVE) jsou rozpustné v rozpouštědlech a mohou být emulgovány ve vodě.

Moderní zkušební postupy

Zkušební postupy nátěrových hmot jsou popsány pomocí řady mezinárodních norem. Tento obor jde poměrně pomalým tempem dopředu a vyvíjí se řada nových moderních postupů. Některé navrhované postupy, které pro danou fázi vymezují krátkodobý pobyt zkušební vzorku ve zkušebním zařízení při určité teplotě, neberou v úvahu skutečnost, že pro průběh určité změny v nátěru je nutné vymezit potřebný čas (navlhlost, vysušení atd.). Jedním z novějších metod zkoušení nátěrových systémů je zabudování čidel do nátěru. Aplikace zabudovaných čidel byla vyvinuta pro sledování ochranných vlastností organických povlaků. Monitorování pomocí zabudovaných čidel ukazuje vhodnost zabudovaných čidel pro sledování změn na rozhraní základní nátěr/podklad, které se nedají detekovat jiným způsobem.

Zkoušky přilnavosti

Zkoušky přilnavosti daných povlaků z nátěrových hmot se provádí pro zjištění parametru přilnavosti mezi jednotlivými vrstvami nátěrových systémů nebo mezi povlakem a samostatným povrchem. Odtrhová a mřížková zkouška přilnavosti je jedním z nenahraditelných postupů pro určení kvality povrchů v oblasti povrchových úprav. Dobrá přilnavost povrchové vrstvy je podmíněna předchozí předúpravou povrchu materiálu či předchozí vrstvy.

Odtrhová zkouška přilnavosti – pull of test (ČSN EN ISO 24624)

Zkouška stanovující přilnavost jednotlivých vrstev nebo vícevrstevných nátěrů, změřením minimálního tažného napětí, potřebného k odtržení nátěrů kolmo od podkladu. Výsledkem zkoušky je minimální tahové napětí, které určuje porušení nejslabší minifáze (adhezní lom), nebo nejslabší složky (kohezní lom).

Charakteristika lomu a vyhodnocení

Stanoví se zejména tahové napětí v MPa při odtržení zkušebního tělíska od nátěrového systému a posoudí se lomová plocha. Výsledek se udává jako procentuální podíl plochy zkušební tělíska, připadající na některou charakteristickou polohu lomu ve zkušebním systému,

tedy adhezní, kohezní či adhezně-kohezní lom. K zápisu výsledků se používá následující schéma:

- A adhezní lom v podkladu
- A/B adhezní/kohezní mezi podkladem a prvním nátěrem
- B kohezní lom prvního nátěru
- B/C adhezní lom mezi prvním a druhým nátěrem
- /Y adhezní lom mezi vrchním nátěrem a lepidlem
- Y kohezní lom v lepidle
- Y/Z adhezní lom mezi lepidlem a zkušebním tělískem Cross cut test (ČSN 67 3085, ČSN ISO 2409)

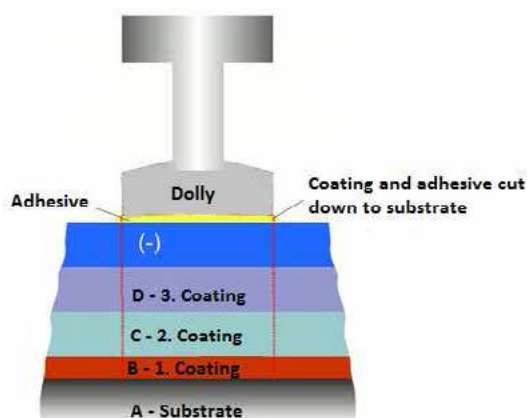
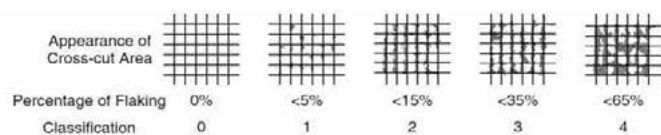


Schéma uspořádání jednotlivých vrstev při odtrhové zkoušce přilnavosti

Schéma uspořádání jednotlivých vrstev při odtrhové zkoušce přilnavosti

Podstatou metody je zhotovení řezu ve tvaru mřížky do nátěru a vizuální zhodnocení stavu nátěru podle stupnice dle normy. Tato metoda určuje odolnost nátěru vůči oddělení od podkladu. Ačkoli vlastnost změřená touto empirickou metodou závisí mimo jiné na přilnavosti nátěru k podkladovému kovu, nelze tento postup považovat za měření přilnavosti.



Hodnotící rastr mřížkové zkoušky

ZÁVĚR

Vzhledem k vysoké trvalé vlhkosti zkušebních postupů docházelo zejména v případě vodou ředitelných nátěrových systémů k častému výskytu defektů ve formě puchýřků. Jejich četnost a velikost závisí na druhu pojiva a tloušťce nátěrového systému. Výskyt puchýřů se negativně projevil i na změně nátěru k podkladovému kovu. Vodou ředitelné nátěrové systémy představují nejnižší stupeň ochrany z testovaných systémů. Pokud se nevyskytnou defekty, dosahují dobrých přilnavostních výsledků.

V případě rozpouštědlových nátěrových systémů bylo dosaženo dosti rozdílných výsledků. Vyskytly se jak systémy, které totálně propadly, tak systémy s velmi dobrými výsledky. Po konzultaci s výrobcem bylo dospěno k závěru, že výsledky mohly být částečně zkresleny špatnou přípravou vzorků nebo špatně provedeným nanášením nátěrových systémů nebo obecně špatně zvládnutou technologií. Obecně lze říci, že dvouvrstvé nátěrové systémy vždy mají nějakou slabší vlastnost, nevyváženost. Jedním z nejlepších výsledků z dvouvrstvých systémů vykázal systém na epoxidové bázi.

Třívrtvé nátěrové systémy vykazovaly obecně velmi dobré hodnoty i po dlouhých expozicích. Největší problém se vyskytl u třívrtvého epoxidového systému, kdy po expozici 720 hodin v kondenzaci začlo docházet k podkorodování základního nátěru (s antikorozií složkou zinkfosfát). Tyto systémy snesou smělé srovnání se dvěma systémy renomovaných zahraničních výrobců - Hempl a DuPont.

Pro komplexní posouzení ochranných a fyzikálně mechanických vlastností nátěrů by bylo vhodné do dalších testů účinek a intenzitu UV záření, střídání teplot a případně i suchého a vlhkého prostředí. Znamená to tedy použít komplexní cyklickou zkoušku. Cyklické zkoušky jsou v současné době velmi žádané velkými průmyslovými spotřebiteli, hlavně automobilovými, které mají i své speciální interní předpisy či normy.

Literatura:

- [1] Kruger R., T.Bernecki T. Nicholas G.: Evaluation of Surface –Tolerant Coatings for Steel Bridges BIRL Industrial Research Laboratory, Northwestern University, 1801 Maple Avenue, Evanston, Illinois 60201-3135)
- [2] Alda Simões, Dante Battocchi, Dennis Tallman, Gordon Bierwagen, Assessment of the corrosion protection of aluminium substrates by a Mg-rich primer: EIS, SVET and SECM study, Progress in Organic Coatings, Volume 63, Issue 3, October 2008, Pages 260-266, ISSN 0300-9440, <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.02.007>. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944008000507>)
- [3] Journal of protective coatings & linings delivers reliable, non-biased information on new technology and good practice. (2009, Feb20). M2 Presswire Retrieved from <http://ezproxy.techlib.cz/login?url=http://search.proquest.com/docview/446149969?accountid=119841>
- [4] RAMIREZ, Jose E. a D. TAYLOR. Preventing Corrosion Failures. AM&P: Advanced Materials&Processes [online]. 2014, August 2014, 8(172): 15-17 [cit. 2015-05-31]. Dostupné z: <http://www.asminternational.org/documents/10192/20564188/amp17208p15.pdf/a36190b5-a32a-4479-a294-80ce41aa49b0>
- [5] RYZHENKOV, Artem Vyacheslavovich, Gennady Viktorovich KACHALIN, Alexey Feliksovich MEDNIKOV a Aleksander Borisovich TKHABISIMOV. The Investigation of Construction Materials and Protective Coatings Wear Resistance to Solid Particle Erosion. Modern Applied Science [online]. 2014, 9(4): - [cit. 2015-05-12]. DOI: 10.5539/mas.v9n4p85. ISSN 1913-1852. Dostupné z: <http://www.ccsenet.org/journal/index.php/mas/article/view/43271>
- [6] DE LA FUENTE, D., I. DÍAZ, J. SIMANCAS, B. CHICO a M. MORCILLO. Long-term atmospheric corrosion of mild steel. Corrosion Science. 2011, 53(2): 604-617. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.10.007. ISSN 0010938x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X10005160>

Interaktivní nátěrové hmoty

Ing. Zuzana Ficková, Ing. Jan Kudláček, Ph.D., Jakub Heller

Současné nátěrové hmoty mají splňovat různé, leckdy protichůdné požadavky. Obvykle je nejdůležitějším kritériem ochrana proti korozi a vzhled. Interaktivní nátěrové hmoty jsou zvláštní kategorií, protože vykazují neobvyklé vlastnosti ve srovnání s běžnými NH. Mohou mít samohojivé schopnosti, vlastnosti napomáhající aplikaci (změna barvy během procesu zasychání), antibakteriální vlastnosti, zlepšenou odolnost proti opotřebení apod. V neposlední řadě mohou interaktivní NH měnit odstín po změně teploty, a tím pomáhají zajistit vyšší úroveň bezpečnosti pracovního prostředí.

TERMOCHROMICKÉ NÁTĚROVÉ SYSTÉMY

Termochromické nátěrové hmoty, nazývané také termokolory, jsou speciální NH, které mění odstín v důsledku změny teploty. Tyto NH mohou být použity pro měření teploty nebo jako indikátor potencionálního nebezpečí [1]. Termochromické nátěrové hmoty mohou být rozděleny do několika skupin na základě jejich principu, počtu možných přechodů a vratnosti změny odstínu.

- Nevratné termochromické NH - po zahřátí na teplotu přechodu se nevrátí do původního odstínu.
- Vratné termochromické NH – po ochlazení se vrátí do původního odstínu.
- Kvazivratné termochromické NH - počet barevných přechodů je omezen – odstín se může lišit se zvyšujícím se počtem barevných přechodů (NH se regeneruje působením vlhkosti vzduchu).

Změna odstínu NH je spojena se změnou množství absorbované vlhkosti nebo se změnou pH. Je zřejmé, že tyto veličiny jsou značně ovlivněny okolním prostředím. [1]

Příprava a aplikace termochromických barev

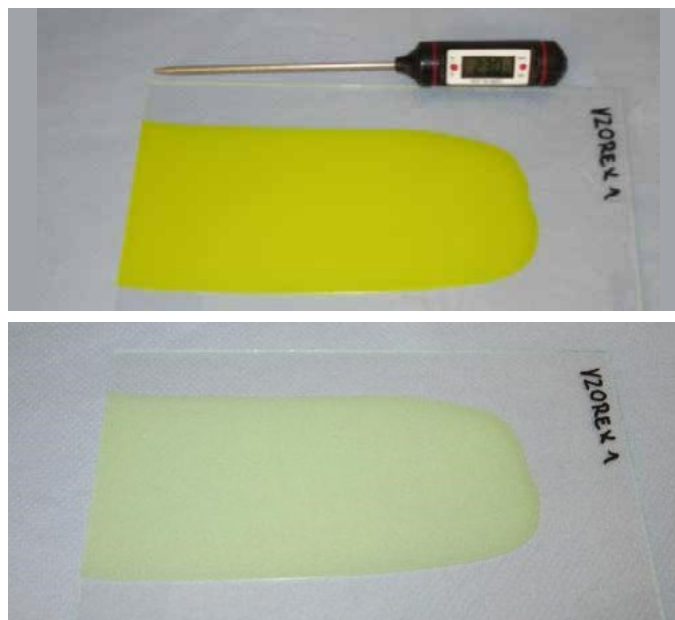
Faktorem, který je třeba vzít v úvahu ve výrobním procesu termochromických NH je omezená rozpustnost pigmentů ve vodě. Z tohoto důvodu se pro tyto NH téměř výhradně používá základ na bázi modifikovaných silikonů. Pigmenty jsou dodávány ve formě prášku, proto je téměř nemožné je používat nezpracované. Termochromické nátěry je možno aplikovat všemi běžnými technologiemi, [4]

HODNOCENÍ MORFOLOGIE POVRCHU

Morfologie povrchu byla sledována pomocí konfokálního mikroskopu Lext. Na ocelové vzorky byla nanášena formulace INH tří různých odstínů (pigment značky APEX) – žlutá, modrá, černá. Vzorky byly rozděleny dle předúprav – jedna sada byla před aplikací otryskána, druhá byla bez jakékoliv předúpravy. Rozdíly jsou viditelné především mezi jednotlivými odstíny, zásadní vliv předúprav nebyl pozorován.

MĚŘENÍ BAREVNOSTI PŘED A PO TEPELNÉM ZATÍŽENÍ

Barevnost je lidským okem vnímána subjektivně a závisí na zdroji světelného záření. Mezi rozhodující kritéria na nichž závisí barevnost je lesk povrchu, průhlednost nebo absorpční schopnosti. Leskem rozumíme schopnost povrchu odrážet dopadající záření. Měření bylo provedeno



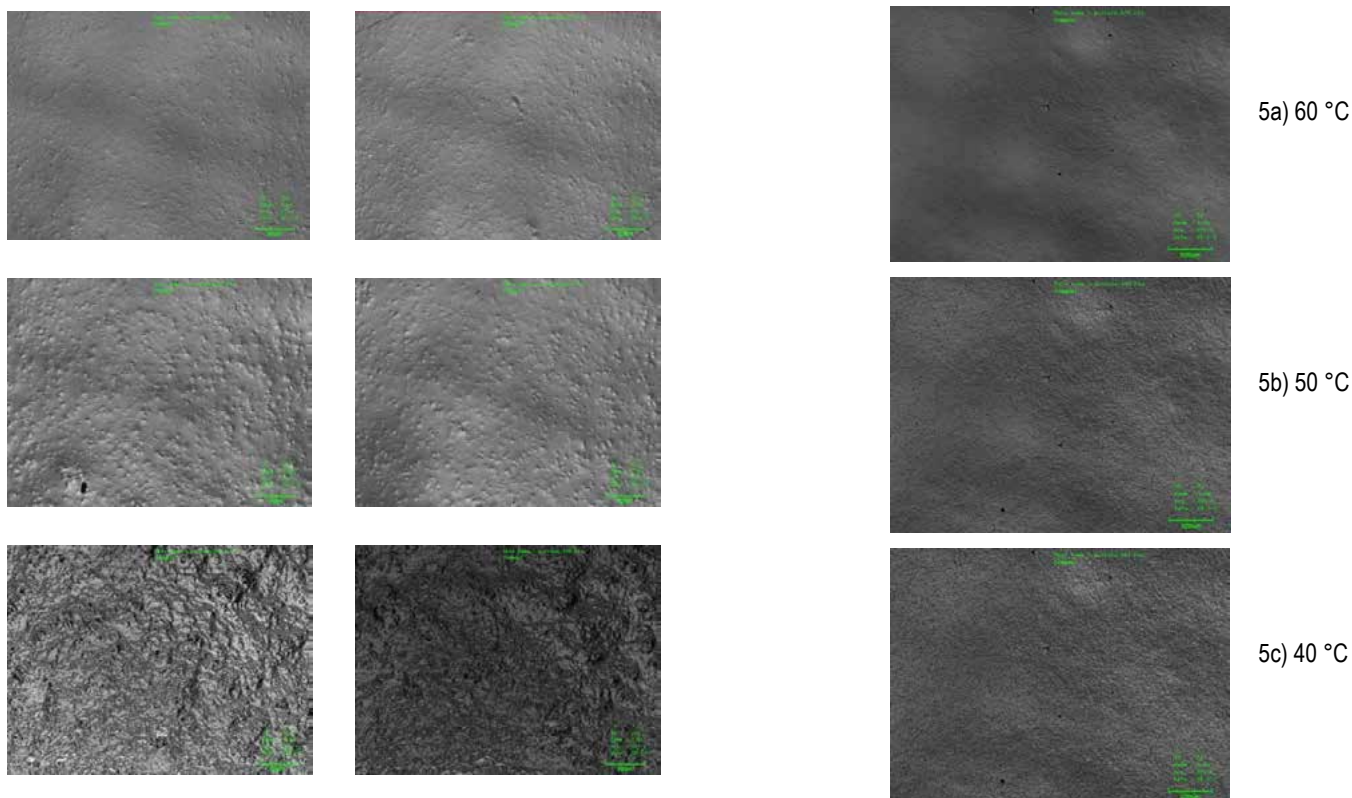
Obr. 1 - Ukázka termochromické nátěrové hmoty – před a po tepelném zatížení.

pomocí spektrofotometru, barva posouzena dle systému CIE. Při měření docházelo k teplotnímu zatížení daných vzorků – vzorky byly osvětleny pomocí infralampy nebo umístěny v peci. Zatěžovací teplota byla stanovena lehce nad teplotu přechodu. Po zatížení byla viditelná změna barvy – pouhým okem (obr. 4), tak i měřením pomocí spektrofotometru (obr. 3). Po vychladnutí se barva navrátila k původnímu odstínu.

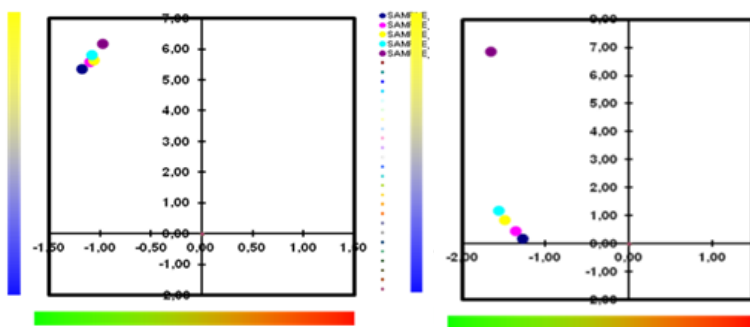
Jeden ze vzorků byl pozorován pomocí konfokálního mikroskopu v různých teplotních režimech. První snímek (obr.5a) byl pořízen za teploty 60 °C a povrch se jeví jako homogenní s malým počtem nerovností. Postupným chladnutím dochází k „hrubnutí“ povrchu a zvětšování a otevírání pórů. Po úplném ochlazení na teplotu 20 °C je povrch viditelně hrubší.

ZÁVĚR

Výzkum v oblasti termochromických nátěrových hmot se v současné době ubírá několika směry. V první řadě je testována stávající formulace nátěrové hmoty (test teplotní stability, přilnavosti a životnosti nátěru), v druhé řadě probíhá testování dalších formulací nátěrových hmot pro porovnání vlastností. V budoucnu bude vyhodnocena optimální nátěrová hmota s termochromickými vlastnostmi.

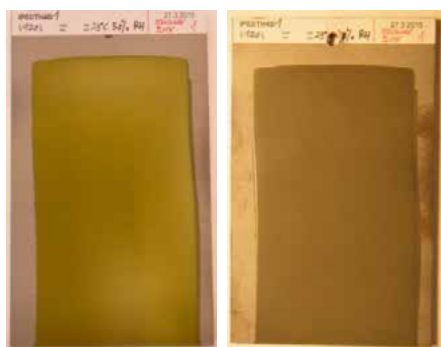


Obr. 2 – Morfologie povrchu
Vlevo: bez tryskání, vpravo : s tryskáním.
Vzorky v pořadí shora: černá - modrá - žlutá



Obr.3 Ukázka měření termochromické NH spektrofotometrem před (nahore) a po (dole) teplotním zatížení

Obr. 5 - Ukázka termochromického nátěru - konfokální mikroskop



Obr. 4 - Ukázka termochromického nátěru před a po teplotním zatížení

Literatura:

[1] BENEŠOVÁ, Jaroslava. Rešerše - termochromické nátěrové systémy. Praha, 2014.
 [2] VIKOVÁ, M. Chromismus a jeho aplikace II. In: Textilní fyzika [online]. [cit. 2014-06-06]. Dostupné z: http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/sylaby/Textilni_Fyzika/10.Chromismus%20II.pdf
 [3] ABRAMOVIČ, B.G a V.F. KARTAVCEV. Cvětovýje indikátory teploty. Moskva: Vydavatelství Energie.

Princip funkce tepelných bariér připravovaných žárovými nástříky

Ing. Ladislav Čelko, Ph.D. & kol., Středoevropský technologický institut, Vysoké učení technické v Brně

Tepelné bariéry patří mezi nejpokročilejší a nejkompexnější systémy povrchových úprav, které nacházejí uplatnění v odvětvích letectví a energetiky. Sestávají vždy alespoň ze dvou povlaků rozdílného chemického i fázového složení naneseného na povrch základního materiálu. Jejich úkolem je zajistit nejen požadovanou redukci teploty z okolního prostředí, ale i poskytnout dostatečnou oxidační / korozní odolnost součástem, na kterých jsou nanесeny, a které jsou obvykle provozovány za vysokých či velmi vysokých teplot. Příspěvek se zabývá představením principu funkce tepelných bariér, dostupnými technologiemi jejich výroby a prvními dosaženými výsledky experimentálních prací v rámci projektu Centra výzkumu povrchových úprav.

ÚVOD

Superslitiny na bázi niklu patří v současné technické praxi mezi nejrozšířenější konstrukční materiály určené pro součásti vysokoteplotně a napětově exponovaných sekcí leteckých turbín. S požadavkem na růst účinnosti a/nebo životnosti těchto celků však narůstají i nároky na vývoj pokročilých materiálů povrchových úprav. Z historického hlediska výzkumu a vývoje v tomto odvětví lze povrchové úpravy pro vysokoteplotní aplikace rozdělit do tří základních skupin [1, 2]:

- 1) difuzní vrstvy
- 2) samostatně využívané vazebné povlaky
- 3) tepelné bariéry

TEPELNÉ BARIÉRY

Oproti prvním dvěma uvedeným skupinám povrchových úprav, jejichž primárním cílem je zajistit požadovanou oxidační / korozní odolnost součástem na kterých jsou nanесeny, tvoří tepelné bariéry (TBC - Thermal Barrier Coatings) nejpokročilejší a nejkompexnější skupinu povrchových úprav tohoto typu. Tepelné bariéry samostatně pak využívají kombinaci vždy alespoň dvou na sebe nanесených povlaků. Svrchní povlak je pak tvořen keramikou, nejčastěji na bázi $ZrO_2 + 6-8\text{hm.}\%Y_2O_3$ o velmi nízké tepelné vodivosti a roztažnosti, kterou lze v konečném důsledku ovlivňovat nejen chemickým složením v podobě dopantů, ale i technologiemi přípravy výchozího prekurzoru / prášku či technologiemi přípravy výsledného povlaku. Úkolem svrchního keramického povlaku je absorbovat značné množství tepla pocházejícího z okolního prostředí a redukovat teplotu na povrchu vazebného povlaku. Běžně tak při tloušťce svrchního povlaku $\sim 150 - 200 \mu\text{m}$ dochází ve směru z okolního prostředí k vazebnému povlaku k poklesu teploty až o $150 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$.

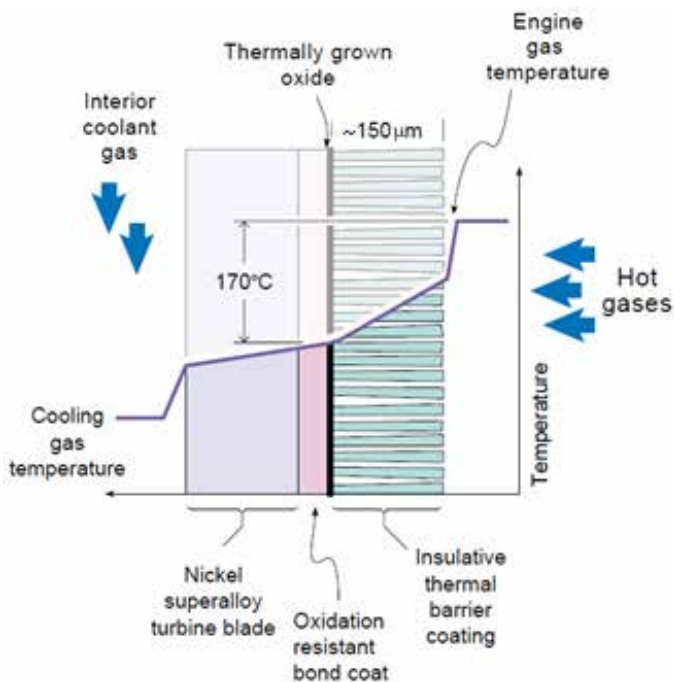
Vazebný povlak tvoří přechodovou oblast mezi svrchním keramickým povlakem a základním materiálem součásti. Vazebný povlak bývá intermetalický nebo metalický a běžně sestává ze dvou až tří fází, tzn. základního tuhého roztoku a intermetalické fáze či fází. Z hlediska chemického složení se jedná o povlaky na bázi PtAl, NiCrAlY, NiCoCrAlY, CoNiCrAlY či CoCrAlY. S rozdílným poměrem Ni : Co a Al : Cr je možné v relativně široké škále ovlivňovat oxidační / korozní odolnost vazeb-

ného povlaku, kde zejména Al zajišťuje odolnost vůči oxidaci za velmi vysokých teplot, zatímco Cr zajišťuje korozní odolnost za teplot nižších při spolupůsobení korozního prostředí obsahující produkty nedokonalého spalování.

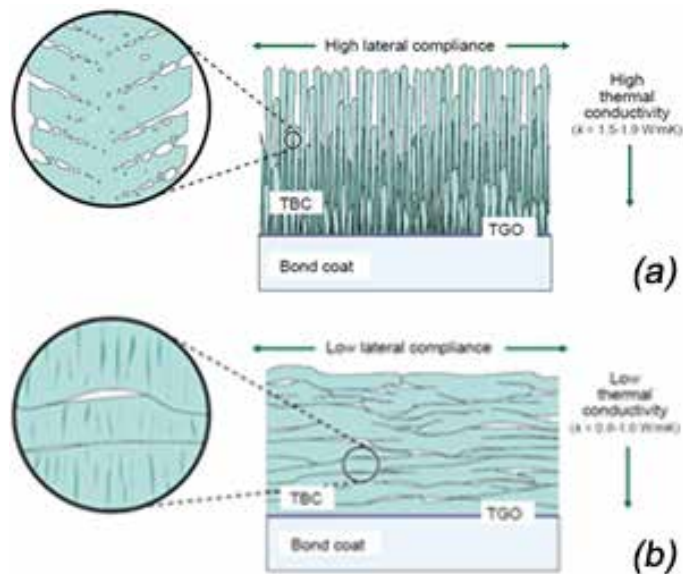
PRINCIP FUNKCE

Princip funkce tepelných bariér, viz Obr. 1 [3], je založen na komplexním přístupu využívající vzniku a udržitelnosti gradientu teplot mezi volným povrchem a základním materiálem součásti v průběhu tepelné expozice. Na povrchu svrchního keramického povlaku tak běžně působí teplota spalin $\sim 800 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$, jejíž výšku na úkor účinnosti celku lze ovlivnit zejména konstrukčně, tzn. vzdáleností mezi hořáky a stacionárními či rotorovými lopatkami. Díky nízké tepelné roztažnosti, s ohledem na minimální rozměrové změny za vysokých teplot, ale zejména velmi nízké tepelné vodivosti dochází k redukci teploty působící na povrchu (inter)metalického vazebného povlaku. Oproti vazebnému povlaku svrchní keramický povlak nezajišťuje za působení vysokých teplot oxidační / korozní odolnost tepelné bariéry. Na rozhraní mezi vazebným a svrchním povlakem tak v průběhu tepelné expozice dochází ke vzniku souvislé vrstvy tepelně indukovaného oxidu (TGO – Thermally Grown Oxide), nejčastěji na bázi Al_2O_3 a/nebo spinelů, která s roustoucí délkou tepelné expozice narůstá v tloušťce. K jejímu vzniku však dochází na úkor snížení koncentrace Al a Cr v povrchové oblasti vazebného povlaku podporovaná nežádoucí transformací intermetalické fáze či fází na základní tuhý roztok, který již dále není schopen udržet tuto vrstvu souvislou. Přes vazebný povlak a základní materiál součásti k výraznému poklesu teploty již nedochází. Nicméně pro udržení gradientu teplot a zajištění požadované funkce tepelné bariéry je zcela nezbytná soustava vnitřních chladících kanálků v základním materiálu.

V případě absence vnitřního ochlazovacího systému, jenž by bylo možné přirovnat izotermické či cyklické tepelné expozici, pak tepelná bariéra plní svoji funkci pouze po velmi omezenou dobu, kterou lze ovlivnit tepelnou kapacitou či tepelnou setrvačností použitých materiálů, a to až do doby než dojde k vyrovnání tepelného gradientu přes celý komplexní systém tepelné bariéry.



Obr. 1: Schéma komplexního povlakového systému tepelných bariér; Interior coolant gas – vnitřní ochlazovací plyn, Cooling gas temperature – teplota chladičového plynu, Nickel superalloy turbine blade – turbínová lopatka z niklové superslitiny, Thermally grown oxide – tepelně indukovaný oxid, Oxidation resistant bond coat – oxidací odolný vazebný povlak, Insulative thermal barrier coating – izolující povlak tepelné bariéry, Engine gas temperature – teplota plynu v motoru, Temperature – teplota, Hot gases – horké plyny.



Obr. 2 Schéma mikrostruktury svrchního keramického povlaku připravovaného technologiemi (a) EB-PVD a (b) APS; Low lateral compliance – nízká shoda v příčném směru, TBC (thermal barrier coating) – tepelná bariéra, TGO (thermally grown oxide) – tepelně indukovaný oxid, Bond coat – Vazebný povlak, High / Low thermal conductivity – Vysoká / Nízká tepelná vodivost.

TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY

K přípravě komplexního povlakového systému tepelných bariér je nejčastěji využíváno technologií: Napařovací depozice elektronovým svazkem z pevné fáze (EB-PVD) nebo Atmosferického plasmatického nástřiku (APS). Obě tyto technologie mají své výhody i nevýhody vyplývající z ekonomické efektivity přípravy povlaku, stavu prekursoru / práškového přídavného materiálu, omezené tvarové složitosti součásti a výsledné mikrostruktury povlaků s rozdílnými vlastnostmi, viz Obr. 2 [4]. Zatímco pro EB-PVD je charakteristická kolumnární struktura povlaku s porozitou 1 – 5% o vyšší tepelné vodivosti, pak u APS je tomu naopak a výsledná struktura je pak tvořena „splaty“ (zploštělé kapky roztaveného materiálu po dopadu a ochlazení na substrátu) s porozitou 5 – 15% a tepelnou vodivostí podstatně nižší.

Zatímco pro přípravu svrchního keramického povlaku jsou nejčastěji využívány výše uvedené technologie, tak pro přípravu vazebného povlaku může být využito i ostatních dostupných metod či jejich modifikací s cílem snížení podílu oxidu vznikajícího v (inter)metalickém vazebném povlaku při nanášení, tj. v průběhu tavení práškového přídavného materiálu na teplotě ~16000 °C a jeho průletu okolní atmosférou jako je to v případě APS. Ze skupiny technologií žárového nástřiku tak lze například využít modifikace atmosferického plasmatického nástřiku se štítováním či rubášováním svazku plasmatu a/nebo štítování součásti ochranným argonovým plynem, dále pak technologie vysokorychlostního kyslíkového spalování (HVOF), která dosahuje vyšších rychlostí depozice v porovnání s APS za teplot podstatně nižších ~6000 °C. Alternativní využití nabízí také modifikace APS, kdy k depozici povlaku dochází v prostředí za sníženého tlaku (LPPS - Low Pressure Plasma Spraying) nebo v prostředí nízkého vakua (VPS - Vacuum Plasma Spraying) [5]. V současnosti se rovněž pro depozici či přetavování vazebných povlaků rovněž testuje i využití laserů. Pro pokročilé materiály

svrchních keramických povlaků je rovněž možné využít technologií vodou stabilizovaného plasmatického nástřiku (WSP - Water Stabilized Plasma) či v kombinaci s WSP nebo APS využití depozice povlaku z nanočásticových koloidních suspenzí.

Výhoda, ale zároveň i nevýhoda uvedených technologií spočívá v přípravě povlaků za velmi vysokých teplot a dopadových rychlostí částic roztaveného materiálu na povrch substrátu (základního materiálu či vazebného povlaku), jehož teplota pokud to není striktně vyžadováno nepřesáhne 120°C. Za těchto teplot nedochází ke vzniku chemické vazby mezi povlakem a substrátem. Výhoda tak spočívá především v možnosti snazšího provádění oprav, kdy je zapotřebí před nanesením nového povlaku na základní materiál odstranit povlak poškozený. Nicméně v důsledku absence chemické vazby tak vznikají vyšší nároky na znalost v oblastech přípravy povrchu substrátu, materiálů a technologických parametrů depozice povlaků ovlivňujících požadované parametry nanášených povlaků jako jsou adheze, koheze, porozita, apod. Nezbytná znalost materiálů pak vychází především ze znalosti provozního prostředí a takto připravené povlaky pak musí reagovat nejen na vliv vysokých teplot a korozního prostředí vznikajícího v důsledku nedokonalého spalování, ale i na rozdílné environmentální efekty způsobené částicemi pouštního či sopečného prachu, velmi nízkými teplotami či velmi vysokou vlhkostí.

VÝCHOZÍ STRUKTURA

Výchozí mikrostruktura tepelné bariéry $ZrO_2 + 8\%Y_2O_3$ (svrchní povlak) a $CoNiCrAlY$ (vazebný povlak) připravené na povrchu niklové superslitiny technologií atmosferického plasmatického nástřiku je na Obr. 3. Na rozhraní mezi základním materiálem a vazebným povlakem lze pozorovat lokální nespojitosti.

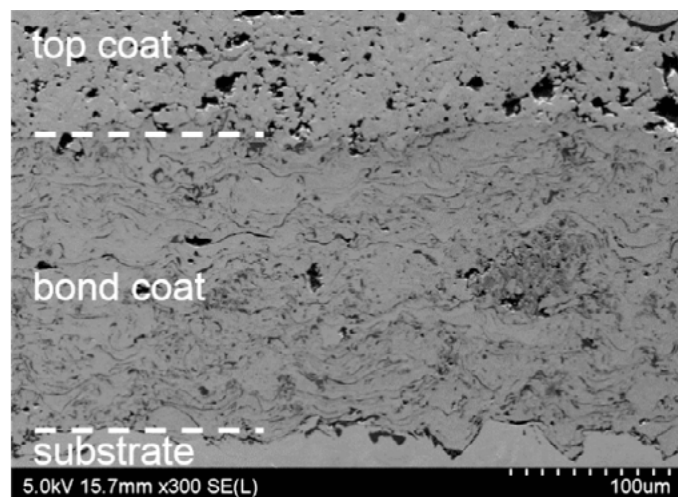
Vazební povlak je tvořen charakteristickou splatovou morfológií s relativně nízkým podílem porozity. Zatímco ve svrchním keramickém povlaku je plošný podíl porozity podstatně vyšší.

Přiblížením rozhraní svrchního a vazebného, viz Obr. 4, lze ve svrchním keramickém povlaku zaznamenat kromě pórů i značné množství vertikálních a horizontálních trhlin k jejichž vzniku dochází v důsledku absence potřebné houževnatosti smrštěním při ochlazení. Na rozhraní svrchního a keramického povlaku je možné rovněž zaznamenat podstatné množství lokálních nespojitostí. Ve vazebném povlaku je pak zejména patrná přítomnost nežádoucích pórů a oxidů na hranicích mezi jednotlivými splaty.

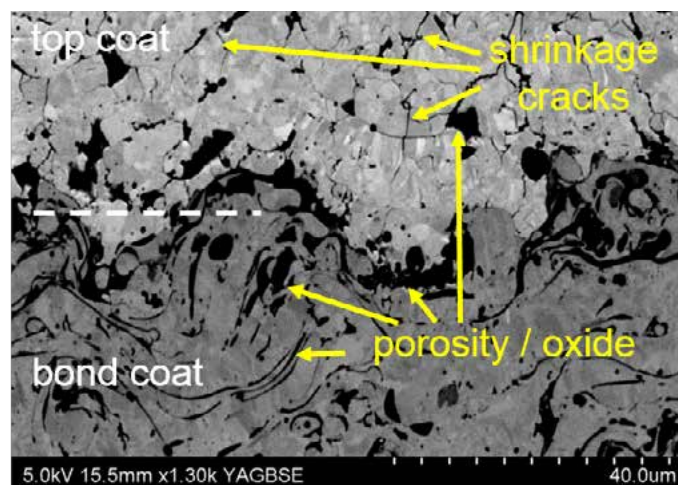
Na tomto rozhraní je možné zaznamenat vysoký podíl oxidu, trhlin i pórů. Zatímco oxidy tvoří spojitě rozhraní mezi svrchním a vazebným povlakem, trhliny a póry pak tvoří nežádoucí lokální nepojistosti. V oblasti svrchního povlaku blízkému tomuto rozhraní lze v jednotlivých splatech pozorovat nanokrystalickou strukturu, která s rostoucí vzdáleností podstatně hrubne. Pravděpodobně je tomu v důsledku nízké tepelné vodivosti keramiky a změny rychlosti odvodu tepla při zahřívání vazebného povlaku v průběhu nástřiku.

TEPELNÁ EXPOZICE

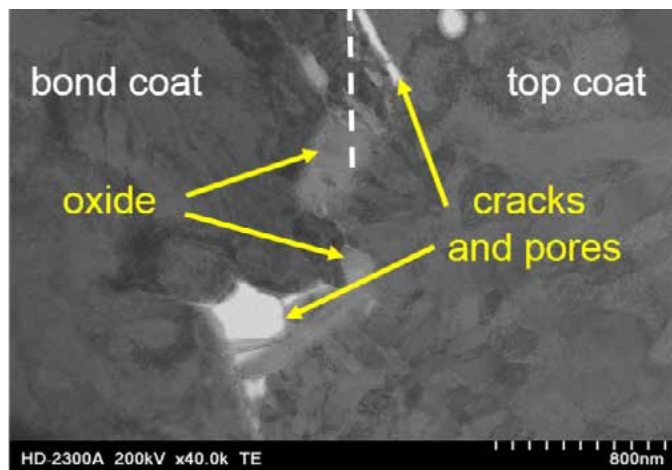
Z důvodu vývoje a probíhající konstrukce dvou zařízení umožňující reálnější simulaci zátěžných podmínek: cyklický oxidační test a spalovací



Obr. 3 Výchozí mikrostruktura tepelné bariéry připravované APS; Top coat – svrchní povlak, Bond coat – vazební povlak, Substrate – základní materiál.



Obr. 4 Výchozí mikrostruktura tepelné bariéry – rozhraní svrchního a vazebného povlaku; Top coat – svrchní povlak, Bond coat – vazební povlak, Shrinkage cracks – trhliny od smrštění, Porosity / oxide – porozita / oxidy.



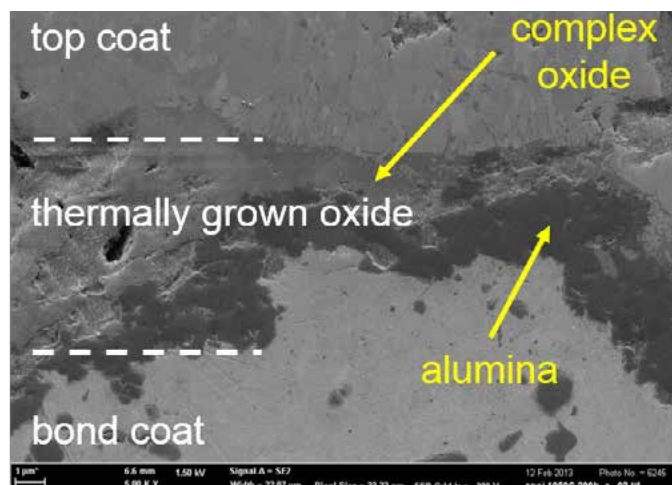
Obr. 5 Výchozí mikrostruktura tepelné bariéry – detail rozhraní svrchního a vazebného povlaku; Top coat – svrchní povlak, Bond coat – vazební povlak, Oxide – oxid, cracks and pores – trhliny a póry.

test, bylo pro úvodní studii studium využito statických podmínek izotermické tepelné expozice za teplot 900, 1050 a 1200 °C po dobu 10, 50, 100 a 200 hod. Obr. 6 je reprezentativní snímek mikrostruktury z rozhraní svrchního a vazebného povlaku po tepelné expozici 1050 °C / 200 hod.

Na tomto rozhraní lze pozorovat strukturu tepelně indukovaného oxidu k jehož vzniku a následnému nárůstu v tloušťce dochází v průběhu tepelné expozice. Vrstva tepelně indukovaného oxidu je tvořena dvěma samostatnými subvrstvami: Al_2O_3 přiléhající k vazebnému povlaku a komplexními oxidy na bázi spinelů přiléhajícím k povlaku svrchnímu.

Na Obr. 7 je znázorněn nárůst tloušťky tepelně indukovaného oxidu v závislosti na délce izotermické prodlevy. Záznamy byly provedeny na základě metalografického hodnocení a tloušťky jednotlivých subvrstev byly měřeny pomocí analýzy obrazu vždy na stejné sadě vzorků, z hlediska přípravy povlaku, a podrobeny rozdílné výšce a době izotermické výdrže na teplotě. K nárůstu tloušťky tepelně indukovaného oxidu dochází jak s rostoucí dobou izotermické výdrže tak i s rostoucí teplotou. Tloušťka subvrstvy komplexního oxidu je srovnatelná s tloušťkou subvrstvy Al_2O_3 . Na teplotě 1200 °C po 200 hod izotermické expozice došlo ke kompletní delaminaci svrchního povlaku v průběhu ochlazení vzorku na pokojovou teplotu.

Často diskutovanou příčinou poškození, ať již lokální či celkové delaminace svrchního povlaku v průběhu ochlazení po izotermické expozici je vznik mikrotrhlin a následné šíření magistralní trhliny v tepelně indukovaném oxidu.

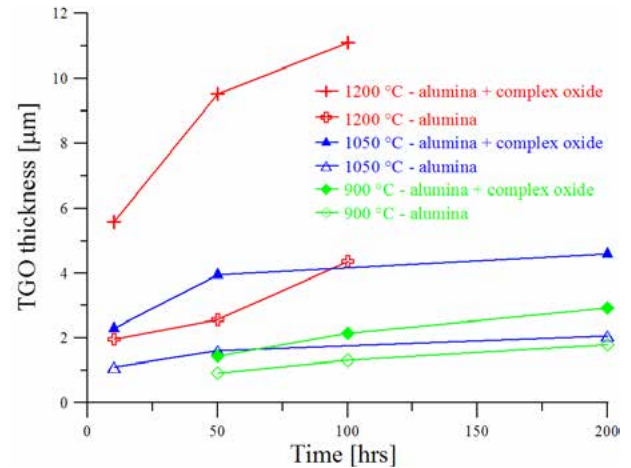


Obr. 6 Mikrostruktura tepelné bariéry po tepelné expozici 1050 °C / 200 hod – rozhraní svrchního a vazebného povlaku; Top coat – svrchní povlak, Thermally grown oxide – tepelně indukovaný oxid, Bond coat – vazební povlak, Complex oxide – komplexní oxid, Alumina – Al_2O_3 .

TEPELNĚ INDUKOVANÝ OXID

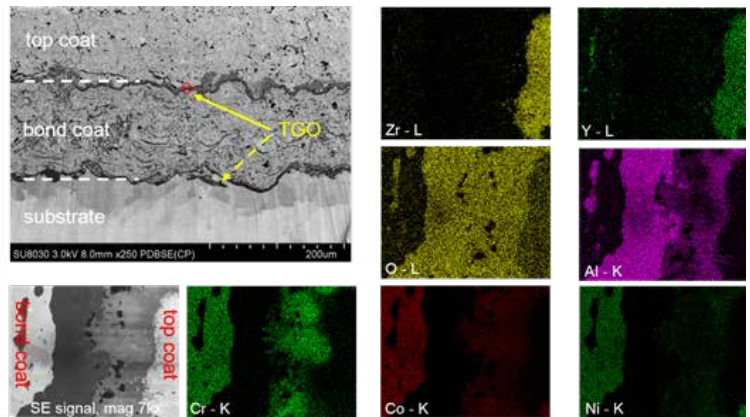
Vrstva tepelně indukovaného oxidu, viz Obr. 8, je tvořena dvěma samostatnými subvrstvami. Zatímco subvrstva přiléhající k vazebnému povlaku sestává pouze z Al a O, subvrstva přiléhající k povlaku svrchnímu obsahuje prakticky všechny analyzované prvky. Detail tepelně indukovaného oxidu na Obr. 9a poukazuje na oblasti jednotlivých subvrstev: (i) Al_2O_3 tvořenou kolumnárními zrny a (ii) komplexního oxidu sestávající ze submikronových polyedrických zrn. Detaily jednotlivých rozhraní na Obr. 9b-d potvrzují nekoherenci a rozdíly v meziatomových vzdálenostech jednotlivých fází. Tyto pak mohou tvořit energeticky nejvýhodnější podmínky pro vznik a šíření mikrotrhlin. RTG fázovou analýzou byl identifikován komplexní oxid jako směs fází $(\text{Ni,Cr})_2\text{O}_4$, $(\text{Ni,Al})_2\text{O}_4$ a NiO .

Za stejných podmínek zatěžování tepelných bariér tak právě modifikace chemického složení svrchního povlaku či cílená předoxidace vazebného povlaku zamezující vznik subvrstvy komplexního oxidu mohou mít vliv na redukci nárůstu tloušťky tepelně indukovaného oxidu a snížení pravděpodobnosti selhání komplexního systému tepelných bariér.

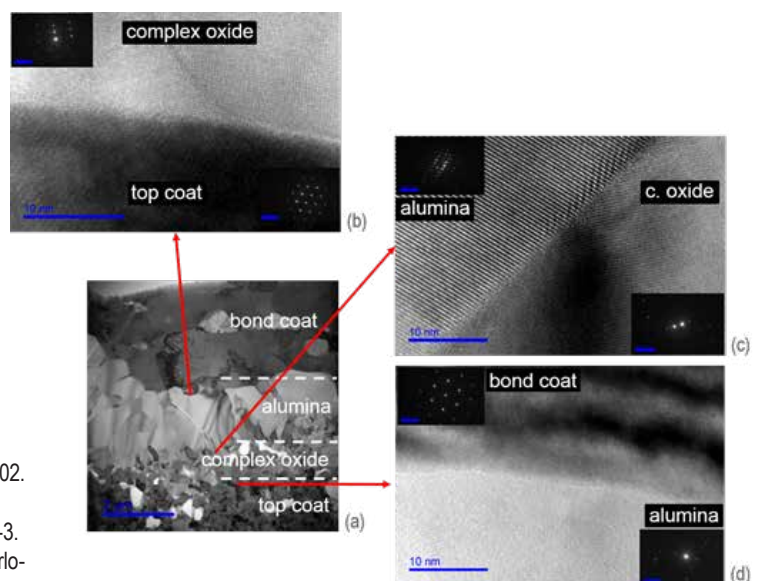


Obr. 7 Růst tloušťky tepelně indukovaného oxidu v závislosti na délce tepelné expozice za teplot 900, 1050 a 1200 °C; TGO thickness – tloušťka tepelně indukovaného oxidu, Time – čas, Alumina + complex oxide – Al_2O_3 + komplexní oxid, Alumina – Al_2O_3 .

Obr. 8 Komplexní systém tepelné bariéry po tepelné expozici 1050 °C / 200 hod a distribuce jednotlivých prvků na rozhraní svrchního a vazebného povlaku; Top coat – svrchní povlak, Bond coat – vazebný povlak, Substrate – základní materiál.



Obr. 9 Rozhraní svrchního a vazebného povlaku po tepelné expozici 1050 °C / 200 hod (a) detail tepelně indukovaného oxidu, (b) rozhraní svrchního povlaku a komplexního oxidu, (c) rozhraní komplexního oxidu a Al_2O_3 , (d) rozhraní Al_2O_3 a vazebného povlaku; Top coat – svrchní povlak, Bond coat – vazebný povlak, Alumina – Al_2O_3 , Complex oxide – komplexní oxid.



Literatura:

- [1] Tamarin, Y.: Protective coatings for turbine blades, ASM International, 2002. ISBN 0-87170-759-4.
- [2] Bose, T.: High temperature coatings, Elsevier, 2007. ISBN 0-7506-8252-3.
- [3] Hass, D.D.: Directed vapour deposition of thermal barrier coatings. Charlottesville: University of Virginia, Department of Materials Science and Engineering, 2001.
- [4] Tsiapas, A.S.: Thermophysical properties of plasma sprayed thermal barrier coatings. Cambridge: University of Cambridge, Department of Materials Science and Metallurgy, 2005.
- [5] Pawlowski, L.: The science and engineering of thermal spray coatings. Wiley, 2008. ISBN 978-0-471-49049-4.