

č 30 / 2017



Toto číslo elektronického sborníku obsahuje příspěvky přednesené na konferenci Centra výzkumu povrchových úprav, uskutečněného 8.6. - 9.6. 2017 v ZVVZ MACHINERY, Milevsko



ISSN 1801 - 9315

VZLÚ, Beranových 130, 199 05 Praha - Letňany Tel.: +420 225 115 332, Fax: +420 286 920 930, e-mail: info@vzlu.cz, www.vzlu.cz



Sborník přednášek z konference CENTRA VÝZKUMU POVRCHOVÝCH ÚPRAV

8.6 - 9. 6. 2017

TRANSFER

Výzkum a vývoj pro letecký průmysl Elektronický sborník VZLÚ číslo 30, srpen 2017, 12. 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. © 2017 VZLÚ

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



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

Obsah sborníku

- 6 Vodou ředitelné laky s řízenými povrchovými vlastnostmi na bázi samosíťujících latexů Ing. Jana Machotová, Ph.D.; Ing. Adéla Rückerová, Ing. Miroslav Večeřa, CSc.; Ing. Luboš Prokůpek, Dr. Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice
- 8 Vliv tloušťky základního materiálu na hodnocení zkoušky přilnavosti odtrhem *ing. Tomáš Vavřík, ing., Jiří Sedlář -* Colorlak a.s.
- 12 Využití UV laků na konkrétní sortiment dílů se zaměřením na robotické aplikace WP2 - Aktivita 8 Výsledek TE 02000011V008 - Ing. Miroslava Banýrová, GALATEK a.s.
- 16 Microstructure and selected physical properties of plasma sprayed yttrium oxide Y₂O₃ Jiří Kotlan - Faculty of Electrical Engineering, Czech Technical University in Prague, Ramachandran Chidambaram Seshadri - Stony Brook University, NY 11794-2275, USA, Pavel Ctibor - Institute of Plasma Physics CAS, v.v.i., Prague, Czech Republic.
- 20 Diagnostický průzkum PKO ploch spojovacího mostu mezi objektem dílen, skladů a 1. HVB JE Temelín Ing. Jan Kudláček, Ph.D., Ing, Michal Zoubek, Ing. Jakub Svoboda - České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Technická
- 24 Nátěrový systém pro integrální palivové nádrže Ing. Martina Pazderová, Ph.D., Ing. Kateřina Titěrová - Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s., Praha
- Účinek superhydrofobních fotokatalyticky aktivních vrstev na regulaci růstu biofoulingu
 Mgr. Maja Korous; Mgr. Eva Trávníčková; Mgr. Eva Dvořáková, PhD.; Mgr. Barbora Pijáková; Mgr. Zbyněk Voráč, PhD.
 Ústav fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno

Vodou ředitelné laky s řízenými povrchovými vlastnostmi na bázi samosíťujících latexů

Ing. Jana Machotová, Ph.D.; Ing. Adéla Rückerová, Ing. Miroslav Večeřa, CSc.; Ing. Luboš Prokůpek, Dr. Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice

Hlavním předmětem práce bylo studium povrchových vlastností transparentních nátěrových povlaků založených na core-shell samosíťujících vodných disperzích připravených pomocí techniky emulzní polymerace. Jelikož hlavním nedostatkem latexových nátěrových filmů bývá zpravidla nízká citlivost vůči vodě, důraz byl kladen na popis základních faktorů vedoucích zejména ke zvýšení jejich hydrofobity. Byl studován zejména vliv přítomnosti a charakteru síťování emulzních polymerů, jejich detailní chemické struktury a vnějších faktorů (teploty, vzdušné vlhkosti) působících při tvorbě latexového filmu na hydrofobní/hydrofilní povahu výsledných nátěrových povlaků. Výsledky získané pomocí tenziometrických měření byly doplněny zkouškami chemické odolnosti a poskytují cennou informaci o možnostech řízení povrchové energie u nátěrových filmů založených na vodou ředitelných polymerních disperzích.

ÚVOD

Hydrofobicita a oleofobicita nátěrových filmů jsou velmi důležitými parametry. Odolnost nátěrů proti vodě poskytuje zároveň ochranu před korozí, jelikož voda a kyslík jsou dvěma základními složkami pro iniciaci koroze. Voda je nejúčinnějším korozním médiem díky své elektrické vodivosti a schopnosti rozpouštět jiné korozní složky v atmosféře [1]. Odolnost vůči vodě lze definovat pomocí smáčivosti.

Akademický výzkum přípravy a charakterizace hydrofobních povlaků je vzácný a většina metod je popsána v patentové literatuře a zdůrazňuje jejich význam pro průmysl. Existují tři různé přístupy pro tvorbu hydrofobních nátěrů. Jednak to jsou molekulární systémy na bázi silanů, potom anorganicko-organické kompozitní materiály a také systémy na bázi organických fluoropolymerů.

Používání polymerních materiálů jako ochranných nátěrů se stalo nedílnou součástí povrchové ochrany materiálu a při té příležitosti bylo vyvinuto mnoho různých typů syntetických polymerních látek, které tvoří filmy a lze je proto využívat pro natěračské účely. Mezi těmito materiály zaujímají fluorované polymery významné místo [2]. Fluoropolymery mají také široké uplatnění v moderních technologiích, od stavebnictví, automobilového a leteckého průmyslu až po optiku a mikroelektroniku.

Atomy fluoru mohou díky své malé velikosti chránit uhlíkový atom bez sterického stresu. Fluor vykazuje vysokou elektronegativitu a obtížně se polarizuje. Výsledkem je nízká intermolekulární síla, a tudíž nízké povrchové napětí fluoropolymerů [3].

Hydrofobicita a oleofobicita nátěrů na bázi fluorovaných polymerů se zlepšuje, když se hmotnostní poměr fluorovaných složek v polymeru zvyšuje. Nicméně poměrně vysoká tržní cena fluorovaných akrylátových monomerů omezuje jejich použití, pokud jejich hmotnostní poměry nelze minimalizovat při zachování přiměřeně dobrých vlastností povrchu. Klíčem k dosažení nízké hodnoty povrchové energie je pokrýt povrch materiálu co největším počtem perfluoralkylových skupin [4].

VÝSLEDKY A DISKUZE

Emulzní polymerací byly připraveny 3 řady latexů obsahující částice struktury core-shell. U 1. a 2. řady proběhla post-koalescenční keto-hydrazidová síťovací reakce. U 2. řady bylo navíc přítomno prekoalescenční síťování latexových částic probíhající při syntéze díky přítomnosti monomeru allylmethakrylátu (AMA). U 3. řady nebyl žádný typ sesítění přítomen. Každá řada sestávala ze 4 disperzí, které se lišily obsahem monomeru 2,2,2-trifluorethylmethakrylátu (TFEMA). Z připravených polymerních disperzí byly vytvořeny nátěrové filmy na skleněných a ocelových podložkách. Byl sledován vliv obsahu TFEMA a sesítění na fyzikálně-mechanické vlastnosti, chemickou odolnost, citlivost vůči vodě a zejména povrchové vlastnosti nátěrových filmů.

U připravených nátěrů byly studovány mechanické vlastnosti. Hodnoty relativní tvrdosti měřené na kyvadle dle Persoze rostly s rostoucím stupněm sesítění a odpovídaly zjištěným hodnotám Tg emulzních polymerů, přičemž obsah monomeru TFEMA neměl na relativní tvrdost vliv. Povrchové tvrdosti naopak s rostoucím zastoupením TFE-MA v nátěrovém filmu rostly. Z výsledků mřížkové zkoušky a zkoušek hloubením, ohybem na válcovém trnu a padajícím závažím bylo dokázáno, že nátěry měly vynikající adhezi k podkladu a byly odolné vůči všem typům deformací.

Měření chemické odolnosti pomocí methylethylketonu opět prokázalo, že se zvyšujícím se obsahem TFEMA v nátěrovém filmu roste jeho kvalita. Výsledky kloboučkové metody navíc zdůraznily, že chemická odolnost vůči smluveným chemikáliím se značně zvyšovala s jak přítomností post-koalescenčního (inter-částicového) keto-hydrazidového sesítění, tak s přítomností pre-koalescenčního (intra-částicového) sesítění pomocí AMA. Při delším vystavení účinkům 10% roztoku amoniaku, 50% roztoku ethanolu a 50% roztoku acetonu však rozdíly v chemické odolnosti v závislosti na sesítění latexových filmů zanikají, neboť u všech nátěrů v těchto korozních prostředích došlo ke zbělení i k popraskání nátěrů. Na odolnost vůči působení destilované i nedestilované vody se měl však stupeň sesítění latexového filmu značný vliv.

Dále bylo u nátěrových filmů sledováno množství absorbované vody. Bylo dokázáno, že se zvyšujícím se obsahem TFEMA v nátěrovém filmu množství absorbované vody klesalo. Vliv měly i míra a charakter sesítění filmů, které určovaly, v jakém rozsahu došlo k ukotvení fluorovaných skupin na povrchu filmů a také v jaké kvalitě proběhla jejich koalescence a tím pádem i kolik vody nátěrové filmy absorbovaly. V důsledku inter- i intra-částicového sesítění byly nejvíce ukotvené fluorové skupiny u nátěrů z latexů 2. řady a zároveň díky snížené schopnosti deformace částic byla i koalescence těchto filmů špatná, tudíž tyto filmy vykazovaly výrazně nejnižší absorpci. Naproti tomu filmy z latexů 3. řady, pro něž byla charakteristická absence síťování, vykazovaly po dlouhodobé expozici ve vodě nejvyšší absorpci vody díky dobré koalescenci částic.

Povrchové vlastnosti nátěrů v závislosti na obsahu TFEMA v obalové vrstvě latexových částic, přítomnosti a charakteru síťování a různých podmínkách zasychání byly zkoumány pomocí tenziometrických měření. Bylo zjištěno, že zasychání při vyšší relativní vlhkosti vzduchu vedlo ke snížení kontaktních úhlů, jelikož nepolární hydrofobní fluorové skupiny přítomné v povrchové vrstvě latexových částic měly tendenci se orientovat do vnitřní struktury latexových částic, zatímco polární hydrofilní skupiny byly přednostně orientovány na povrchu nátěrového filmu. Zasychání při vyšší relativní vlhkosti navíc zapříčilo pozdější průběh post-síťování a prodloužení doby hydroplastifikace latexových částic vodou, což obojí vedlo ke zvýšené a prodloužené pohyblivosti polymerních řetězců, čímž se více hydrofilních skupin dostalo na povrch filmu. Působení zvýšené teploty při zasychání naopak vedlo k rychlejšímu průběhu post-síťování a zkrácení doby hydroplastifikace. Se zvyšující se hustotou polymerní sítě byla potlačena schopnost migrace a orientace hydrofobních a hyfrofilních skupin na/z povrchu filmu. Proto s rostoucí koncentrací fluorového komonomeru TFEMA v latexových částicích byl nárůst kontaktních úhlů nejvýraznější u nátěrů 3. řady (bez síťování), zatímco nátěry 2. řady (nejvyšší stupeň síťování) vykazovaly nejmenší rozdíl v kontaktních úhlech s rostoucím obsahem TFEMA v obalové vrstvě latexových částic.

Při dalších tenziometrických měřeních byl zkoumán vliv doby, po kterou byl nátěrový film v kontaktu s destilovanou vodou. U nátěrů z latexů 1. řady byl sledován pokles kontaktních úhlů s prodlužováním kontaktu polymerního filmu s vodou. Tento trend byl více patrný se zvyšující se koncentrací TFEMA v kopolymeru a může být vysvětlen rozdílnou délkou trvání hydroplastifikace polymeru, která umožňovala orientaci hydrofilních skupin k povrchu nátěrového filmu. U nátěrů 2. řady latexů nebyly zaznamenány výrazné změny kontaktních úhlů a povrchové energie ani po delším kontaktu s vodou, a to opět díky silné fixaci polymerní struktury dané zejména sesítěním pomocí AMA, která zabraňovala orientaci většího počtu polárních skupin na povrchu filmu i přes jeho hydroplastifikaci. U nátěrů 3. řady latexů byl nejprve zaznamenán mírný vzrůst kontaktních úhlů po kratším kontaktu s vodou (pravděpodobně díky vyextrahování vodorozpustných látek z povrchové vrstvy filmu), po delším kontaktu s vodou se však objevil mírný nárůst povrchové energie, jež zřejmě souvisí se zvýšenou orientací hydrofilních skupin na povrchu nátěru.

Poslední oblast měření se zaměřovala na působení 98% relativní vzdušně vlhkosti na již zaschlé nátěry. Bylo zjištěno, že díky fixaci struktury u nátěrů z latexů 1. a 2. řady pomocí síťování neměla expozice v prostředí s vysokou vzdušnou vlhkostí v podstatě žádný vliv na jejich povrchové vlastnosti. Působení zvýšené vlhkosti vzduchu však mělo vliv na povrchové vlastnosti latexových nátěrů 3. řady, kde absence sesítění způsobující zvýšenou pohyblivost polymerních segmentů vedla k menším změnám povrchové energie v závislosti na obsahu flourových skupin v obalové vrstvě latexových částic.

Literatura:

- MALSHE, V.C., NIVEDITA, S. SANGAJ, 2005. Fluorinated acrylic copolymers: Part I: Study of clear coatings. Progress in Organic Coatings, vol. 53, p. 207–211.
- [2] LING, H., JUNYAN, L., 2008. Synthesis, modification and characterization of core-shell fluoroacrylate copolymer latexes, J. Fluorine Chem., vol. 129, p. 590-597.
- KISSA, E., 1994 Fluorinated Surfactants: Synthesis, Properties, Applications. Marcel Dekker, New York.
- [4] ZHANG, C., CHEN, Y., 2005. Investigation of fluorinated polyacrylate latex with core-shell structure. Polym. Int., 54:1027–1033.

Vliv tloušťky základního materiálu na hodnocení zkoušky přilnavosti odtrhem

ing. Tomáš Vavřík, ing., Jiří Sedlář - Colorlak a.s.

Při měření odtrhu dle normy ČSN EN ISO 4624 na tenkých hliníkových pleších dochází k deformaci materiálu, na který byla nátěrová hmota aplikována a nelze tedy určit přesnou hodnotu odtrhu. Naměřené hodnoty jsou nevypovídající. Byly tedy provedeny zkoušky na standardním plechu s nanesenou nátěrovou hmotou a na plechu, který byl po celé své ploše přilepen na silnostěnný podklad.

1. ODTRHOVÁ ZKOUŠKA

Princip: Zkouška stanoví přilnavost jednovrstvých nebo vícevrstvých nátěrů, změřením minimálního tažného napětí, potřebného k oddělení nebo odtržení nátěru kolmo k podkladu

Výsledkem je minimální tahové napětí, které se musí vynaložit k roztržení nejslabší mezifáze (adhezní lom), nebo nejslabší složky (kohezní lom) zkušebního uspořádání. Při zkoušce se mohou vyskytnout oba typy lomů, adhezní i kohezní. Výsledek je uváděn v MPa.

Postup: Hodnocený povlak a panenka byla zdrsněna brusným papírem a odmaštěná. Bylo naneseno lepidlo rovnoměrně na styčnou plochu panenky. Panenka se pod tlakem přilepila na zkoušené místo, kde byla před zkouškou změřena tloušťka. Po nalepení panenky byla dodržena potřebná doba pro vytvrzení lepidla po dobu 36 hodin. Po uplynutí této doby byl proříznut povlak včetně vytlačeného lepidla na podklad. Na panenku se nasadil přístroj, který je plně automatický. Po odtrhnutí panenky se zapsala síla odtrhu panenky a posoudí se, zda se jednalo o kohezní nebo adhezní lom.

Tentýž postup byl proveden na pleších, které byly přilepeny na ocelový plát o tloušťce 10 mm 100% epoxidem tuženým 100% tužidlem. Aby bylo dosaženo požadované pevnosti, byla doba vytvzení 36 hodin.

Vyhodnocení: Zapíše se tahové napětí a určí se, zda se jednalo o kohezní nebo adhezní lom a v jakých místech a kde se barva utrhla. Vše je vyjádřeno v % plochy.

Pro kompletaci výsledků se použije následující schéma:

A - adhezní lom v podkladu

A/B – adhezní/kohezní lom mezi podkladem a prvním nátěrem

- B kohezní lom prvního nátěru
- B/Y adhezní lom mezi vrchním nátěrem a lepidlem
- Y kohezní lom v lepidle

Y/Z – adhezní lom mezi lepidlem a zkušebním válečkem

2. TYP PODKLADŮ, PŘEDÚPRAVA

Hliníkový plech o rozměrech 100x150x0,8 mm

Hliníkový plech o rozměrech 30x150x0,8 mm, který byl přilepen na ocelový plát o rozměrech 300x300x10 mm. Předúprava hliníkových plechů byly konverzní povrchy Alumigold a ELOX.



3. DRUHY POUŽITÝCH NÁTĚROVÝCH HMOT

Nátěrový systém:

- 1. epoxidový základ 1 + polyuretan 1
- 2. epoxidový základ 2 + polyuretan 2
- 3. epoxidový základ 3 + polyuretan 3

 reaktivní základ s chromem + polyuretanový základ + polyuretan 1 Všechny systémy byly stříkány v tloušťkách 40-50 µm pro epoxidový základ, reaktivní základ s chromem do 10 µm, polyuretanový základ 30-40 µm a vrchní polyuretanový email v tloušťkách 40-50 µm.

4. VÝSLEDKY ODTRHU NA NEUPEVNĚNÉM PLECHU

Docházelo k deformaci plechu a to vedlo k velmi nízkým hodnotám a ke zcela náhodným typům lomů.. U některých systémů byla tak nízká hodnota, že nešla odtrhoměrem změřit. Viz tabulka 1

PŘEÚPRAVA	NÁTĚROVÝ SYSTÉM	NAMĚŘENÁ SÍLA ODTRHU*	TYP LOMU
FLOX	Epoxidový základ 1	2,04 MPa	50% C; 50% B/C
ELUX	Polyuretan 1	1,47 MPa	35% C;35% B/C; 30% Y/Z
FLOX	Epoxidový základ 1	1,6 MPa	47% C; 47% B/C; 6% Y/Z
ELUX	Polyuretan 1	nezaznamenano	43%C; 43% B/C; 14% Y/Z
CUDOMAT	Epoxidový základ 1	1,61 MPa	50% C; 50% B/C
CHROWAI	Polyuretan 1	1,6 MPa	47%C; 47% B/C; 6% Y/Z
СИРОМАТ	Epoxidový základ 1	1,57 MPa	45% C; 45% B/C; 10% Y/Z
CHROWAI	Polyuretan 1	1,2 MPa	42% C; 42% B/C; 16% Y/Z
FLOX	Epoxidový základ 2	1,59 MPa	45%C; 45% B/C; 5% C/D; 5% Y/Z
ELUX	Polyuretan 2	1,94 MPa	50% C; 50% B/C
FLOX	Epoxidový základ 2	1,59 MPa	45% C; 45% B/C; 10% Y/Z
ELUX	Polyuretan 2	1,64 MPa	46% C; 46% B/C; 8%Y/Z
CUDOMAT	Epoxidový základ 2	1,84 MPa	50% C; 50% B/C
	Polyuretan 2	1,6 MPa	50% C; 50% B/C
CHROMAT	Epoxidový základ 2	1,31 MPa	40% C; 40% B/C; 20% Y/Z
	Polyuretan 2	1,52 MPa	47% C; 47% B/C; 6% Y/Z
FLOX	Epoxidový základ 3	0,92 MPa	50% C; 50% B/C
ELUX	Polyuretan 3	0,64 MPa	50% C; 50% B/C
FLOX	Epoxidový základ 3	0,9 MPa	43% C; 43% B/C; 14% C/D
ELUX	Polyuretan 3	0,95 MPa	42% C; 42% B/C; 16% C/D
СИРОМАТ	Epoxidový základ 3	1,56 MPa	50% C; 50% B/C
	Polyuretan 3	1,36 MPa	50% C; 50% B/C
	Epoxidový základ 3	0,81 MPa	45% C; 45% B/C; 10 C/D
CHROWAT	Polyuretan 3	0,83 MPa	50% C; 50% B/C
FLOX	Reaktivní základ, polyuretanový základ	1,13 MPa	46%D; 46% C/D; 2% D/E; 6% Y/Z
LLOX	Polyuretan 1	1,1 MPa	50% D; 50% C/D
FLOX	Reaktivní základ, polyuretanový základ	1,19 MPa	50% D; 50% C/D
LLOX	Polyuretan 1	1,12 MPa	49% D; 49% C/D; 2% Y/Z
	Reaktivní základ, polyuretanový základ	1,27 MPa	50% D; 50% C/D
	Polyuretan 1	1,17 MPa	50% D; 50% C/D
CHROMAT	Reaktivní základ, polyuretanový základ	1,22 MPa	50% D; 50% C/D
	Polyuretan 1	1,09 MPa	50% D; 50% C/D

Tabulka 1



Obrázek 1 - Ukázka odtrhů na neupevněném standardním plechu o rozměrech 150x100x0,8 mm

PŘEÚPRAVA	NÁTĚROVÝ SYSTÉM	NAMĚŘENÁ SÍLA ODTRHU*	TYP LOMU
FLOX	Epoxidový základ 1	3,04 MPa	50% C; 50% B/C
ELUX	Polyuretan 1	13,60 MPa	50% C; 50% B/C
FLOX	Epoxidový základ 1	15,95 MPa	50% C; 50% B/C
ELUX	Polyuretan 1	14,45 MPa	50% C; 50% B/C
	Epoxidový základ 1	13,25 MPa	50% C; 50% B/C
CHROMAI	Polyuretan 1	16,40 MPa	50% C; 50% B/C
	Epoxidový základ 1	13,93 MPa	48% C; 47% B/C; 5% Y/Z
CHROMAI	Polyuretan 1	15,07 MPa	50% C; 50% B/C
FLOX	Epoxidový základ 2	15,01 MPa	50% C; 50% B/C
ELUX	Polyuretan 2	11,70 MPa	46% C; 46% B/C; 8%Y/Z
FLOX	Epoxidový základ 2	16,83 MPa	50% C; 50% B/C
ELUX	Polyuretan 2	17,81 MPa	50% C; 50% B/C
CUDOMAT	Epoxidový základ 2	15,70 MPa	50% C; 50% B/C
CHRUMAI	Polyuretan 2	13,10 MPa	20% C; 20% B/C; 60%Y/Z
	Epoxidový základ 2	14,75 MPa	50% C; 50% B/C
CHROMAI	Polyuretan 2	5,10 MPa	50% C; 50% B/C
FLOX	Epoxidový základ 3	12,00 MPa	55% C; 45% B/C
ELUX	Polyuretan 3	10,24 MPa	50% C; 50% B/C
FLOX	Epoxidový základ 3	10,20 MPa	50% C; 50% B/C
ELUX	Polyuretan 3	1,31 MPa	43% C; 43% B/C; 15% C/D
	Epoxidový základ 3	13,65 MPa	50% C; 50% B/C
CHROMAI	Polyuretan 3	11,35 MPa	50% C; 50% B/C
	Epoxidový základ 3	10,50 MPa	50% C; 50% B/C
CHROMAI	Polyuretan 3	11,77 MPa	50% C; 50% B/C
FLOX	Reaktivní základ, polyuretanový základ	12,86 MPa	50% D; 50% C/D
ELUX	Polyuretan 1	12,46 MPa	50% D; 50% C/D
ELOX	Reaktivní základ, polyuretanový základ	11,59 MPa	50% D; 50% C/D
	Polyuretan 1	11,37 MPa	50% D; 50% C/D
	Reaktivní základ, polyuretanový základ	11,99 MPa	50% D; 50% C/D
	Polyuretan 1	11,85 MPa	48% D; 48% C/D; 4% Y/Z
	Reaktivní základ, polyuretanový základ	9,34 MPa	50% D; 50% C/D
CHROMAI	Polyuretan 1	9,33 MPa	50% D; 50% C/D



Tabulka 2

Obrázek 2 Ukázka odtrhů standardnímho plechu o rozměrech 150x100x0,8 mm přilepeného na ocelový plát o rozměrech 300x300x5 mm

PŘEÚPRAVA	NÁTĚROVÝ SYSTÉM	ODTRH NA NEUPEVNĚNÉM PLECHU	TYP LOMU	ODTRH NA UPEVNĚNÉM PLECHU	TYP LOMU
FLOX	Epoxidový základ 1	2,04 MPa	50% C; 50% B/C	3,04 MPa	50% C; 50% B/C
ELUX	Polyuretan 1	1,47 MPa	35% C;35% B/C; 30% Y/Z	13,60 MPa	50% C; 50% B/C
FLOX	Epoxidový základ 1	1,6 MPa	47% C; 47% B/C; 6% Y/Z	15,95 MPa	50% C; 50% B/C
ELUX	Polyuretan 1	nezaznamenano	43%C; 43% B/C; 14% Y/Z	14,45 MPa	50% C; 50% B/C
	Epoxidový základ 1	1,61 MPa	50% C; 50% B/C	13,25 MPa	50% C; 50% B/C
UNKUWAI	Polyuretan 1	1,6 MPa	47%C; 47% B/C; 6% Y/Z	16,40 MPa	50% C; 50% B/C
	Epoxidový základ 1	1,57 MPa	45% C; 45% B/C; 10% Y/Z	13,93 MPa	48% C; 47% B/C; 5% Y/Z
UNKUWAI	Polyuretan 1	1,2 MPa	42% C; 42% B/C; 16% Y/Z	15,07 MPa	50% C; 50% B/C
FLOY	Epoxidový základ 2	1,59 MPa	45%C; 45% B/C; 5% C/D; 5% Y/Z	15,01 MPa	50% C; 50% B/C
ELUX	Polyuretan 2	1,94 MPa	50% C; 50% B/C	11,70 MPa	46% C; 46% B/C; 8%Y/Z
FLOX	Epoxidový základ 2	1,59 MPa	45% C; 45% B/C ; 10% Y/Z	16,83 MPa	50% C; 50% B/C
ELUX	Polyuretan 2	1,64 MPa	46% C; 46% B/C; 8%Y/Z	17,81 MPa	50% C; 50% B/C
	Epoxidový základ 2	1,84 MPa	50% C; 50% B/C	15,70 MPa	50% C; 50% B/C
UNKUWAI	Polyuretan 2	1,6 MPa	50% C; 50% B/C	13,10 MPa	20% C; 20% B/C; 60%Y/Z
	Epoxidový základ 2	1,31 MPa	40% C; 40% B/C ; 20% Y/Z	14,75 MPa	50% C; 50% B/C
CHROWAI	Polyuretan 2	1,52 MPa	47% C; 47% B/C ; 6% Y/Z	5,10 MPa	50% C; 50% B/C
FLOY	Epoxidový základ 3	0,92 MPa	50% C; 50% B/C	12,00 MPa	55% C; 45% B/C
ELUX	Polyuretan 3	0,64 MPa	50% C; 50% B/C	10,24 MPa	50% C; 50% B/C
FLOY	Epoxidový základ 3	0,9 MPa	43% C; 43% B/C ; 14% C/D	10,20 MPa	50% C; 50% B/C
ELUX	Polyuretan 3	0,95 MPa	42% C; 42% B/C ; 16% C/D	1,31 MPa	43% C; 43% B/C; 15% C/D
	Epoxidový základ 3	1,56 MPa	50% C; 50% B/C	13,65 MPa	50% C; 50% B/C
CHROWAI	Polyuretan 3	1,36 MPa	50% C; 50% B/C	11,35 MPa	50% C; 50% B/C
	Epoxidový základ 3	0,81 MPa	45% C; 45% B/C ; 10 C/D	10,50 MPa	50% C; 50% B/C
CHROWAI	Polyuretan 3	0,83 MPa	50% C; 50% B/C	11,77 MPa	50% C; 50% B/C
FLOY	Reaktivní základ, polyuretanový základ	1,13 MPa	46%D; 46% C/D; 2% D/E; 6% Y/Z	12,86 MPa	50% D; 50% C/D
ELUX	Polyuretan 1	1,1 MPa	50% D; 50% C/D	12,46 MPa	50% D; 50% C/D
FLOY	Reaktivní základ, polyuretanový základ	1,19 MPa	50% D; 50% C/D	11,59 MPa	50% D; 50% C/D
ELUX	Polyuretan 1	1,12 MPa	49% D; 49% C/D ; 2% Y/Z	11,37 MPa	50% D; 50% C/D
	Reaktivní základ, polyuretanový základ	1,27 MPa	50% D; 50% C/D	11,99 MPa	50% D; 50% C/D
	Polyuretan 1	1,17 MPa	50% D; 50% C/D	11,85 MPa	48% D; 48% C/D; 4% Y/Z
	Reaktivní základ, polyuretanový základ	1,22 MPa	50% D; 50% C/D	9,34 MPa	50% D; 50% C/D
GITKOWAT	Polyuretan 1	1,09 MPa	50% D; 50% C/D	9,33 MPa	50% D; 50% C/D

Tabulka 3

5. VÝSLEDKY ODTRHU NA UPEVNĚNÉM PLECHU

Téměř ve všech případech byly naměřené hodnoty 10x větší než v případě neupevněného plechu. Jen ve třech případech byla hodnota nízká a to z důvodu špatného přilepení k podkladu. Viz tabulka 2.

V tabulce 3 jsou vedle sebe porovnány hodnoty naměřené na standardním plechu a na upevněném plechu.

6. ZÁVĚR

Závěrem lze říci, že naměřené hodnoty na upevněném plechu jsou 10x vyšší než na neupevněném. Při odtrhu na tenkém podkladu dochází k deformaci podkladového materiálu a tím se přilepená panenka netrhá v celé ploše, ale v místě ohybu podkladu. Hodnoty naměřené v provozních či laboratorních podmínkách na tenkém nepodlepeném plechu nelze brát jako přesné a úplné.

Využití UV laků na konkrétní sortiment dílů se zaměřením na robotické aplikace

WP2 - Aktivita 8 Výsledek TE 02000011V008

Ing. Miroslava Banýrová, GALATEK a.s.

ÚVOD

- Nárůst použití UV laků v průmyslu ekologické a ekonomické výhody (snížení výrobních nákladů a energetické náročnosti, nižší prostorové nároky na instalaci technologie, nízký nebo nulový obsah VOC – vazba na výrazně nižší emise do ovzduší a úsporu nákladů na jejich likvidaci).
- GALATEK dosavadní realizace linek pro aplikaci UV laků s pevným rozmístěním stříkacích pistolí, vliv umístění dílů, případná rotace dílů, vytvrzení pevně umístěnými lampami
- Poslední cca 2 roky zkoušky technologií s robotickou aplikaci a vytvrzením UV laků

TECHNOLOGIE ŘEŠENÉ V RÁMCI CVPÚ-WP2 AKT.8

- A. UV laky pro díly interiérových dveří 2 témata řešení
 - náhrada stávajícího NS kyselinou vytvrditelných NH novým NS s cílem navýšení kapacity lakování a minimalizací emisí VOC
 - 2) robotická aplikace a vytvrzení UV laků
- Náhrada ruční aplikace UV laku na těla kytar robotickou aplikací, následně návrh lakovny na odzkoušenou technologii

A. 1) NÁHRADA STÁVAJÍCÍHO NS NA DÍLY DVEŘÍ A ZÁRUBNÍ

- Podkladový materiál desky dveří s naválcovaným transparentním UV lakem a díly zárubní s fólií (papír hladký, papír s pórem) nebo s jasan dýhou s trasp. UV
- První testy provedeny na menších kusech (rozřezaných dílech desek, obložek a ostění)
- Jako předúprava podkladového materiálu i úprava před každou další vrstvou bylo provedeno broušení a ofuk stlačeným vzduchem
- Zkoušené NH: 2K-PUR, VNH-klas., 100%-ní UV, VNH UV základ, VNH UV vrch (bílé i vybrané RAL), kombinace

Nejlépe hodnocené nové NS vybrané pro robotické aplikace na celé díly

- VŘ UV barva vrchní bílá 1 vrstva
- VŘ UV barva vrchní bílá 2 vrstvy
- VŘ UV barva základní bílá + VŘ UV barva vrchní bílá
- VŘ UV barva základní bílá + VŘ UV barva vrchní hnědá
- VŘ UV barva vrchní hnědá 2 vrstvy

A. 2) ROBOTICKÉ APLIKACE UV LAKŮ NA DÍLY ZÁRUBNÍ

 Pro desky dveří byla ze strany výrobce zvolena technologie navalování (levnější varianta), další testy v rámci robotických aplikací nebyly prováděny

- Robot.aplikace zkoušeny pouze na celé díly zárubní ostění a obložky
- Všechny zkoušené NS splňují požadavek na nízký obsah VOC (VŘ UV cca 3% hm. VOC, VŘ NH klasická 0,3% hm.)

Vytvrzování VŘ UV barvy Ga-dotovanou lampou







TESTOVÁNÍ NALAKOVANÝCH DÍLŮ VÝROB-**CEM DVEŘÍ**

- Průchod výrobní linkou
- Vrtání otvorů pro panty
- Frézování a řezání
- Mřížková zkouška
- Stupeň lesku
- Kvalita nalakování podkladu papír na pór z hlediska stupně zalití póru (viditelnosti póru) a kryvosti

VÝROBCEM DVEŘÍ NEJLÉPE HODNOCENÉ NS APLIKOVANÉ ROBOTICKY

- Na podklad bílá s pórem a bez póru -VŘ UV barva vrchní bílá - 1 vrstva
- Na podklad dýha jasan s trasp. UV lakem -VŘ UV barva vrchní bílá - 2 vrstvy

VÝSLEDKY HODNOCENÍ NS VÝROBCEM ZÁ-RUBNÍ

- Průchod výrobní linkou -
- bez poškození
- Vrtání otvorů pro panty
- Frézování pro protiplech
- Řezy na obložkách a ostění
- Mřížková zkouška
- Stupeň lesku
- Pór na obložkách
- Povrch ostění

- čisté, dobrá přilnavost barvy
- čisté bez otřepů či poškození
- čisté, dobrá přilnavost barvy
- obložky i ostění v pořádku
- obložky 9, ostění 13
- viditelný, nezalitý, kryvost dobrá
- O.K., pór nezalitý a viditelný, kryvost dobrá

ZÁVĚR K BODU A – APLIKACE UV LAKŮ NA DÍLY DVEŘÍ

- Nově navržený nátěrový systém s použitím vodouředitelných UV pigmentovaných barev včetně robotické aplikace byl zákazníkem vyhodnocen jako odzkoušená technologie s dobrými výsledky.
- Případné zavedení technologie do výroby je nyní zvažováno z ekonomického hlediska.

NÁHRADA RUČNÍ APLIKACE UV LAKU R. NA TĚLA KYTAR ROBOTICKOU APLIKACÍ

Požadavky zákazníka:

- náhrada ruční aplikace UV laku robotickou aplikací -
- odběr UV laku do stříkací pistole z vyhřívaného cirkulačního okruhu
- návrh a optimalizace techniky pro upnutí a dopravu kytar
- optimalizace dráhy robota pro stříkání i vytvrzení
- optimalizace podmínek vytvrzení
- návrh lakovny na odzkoušenou technologii
- Cíl: zvýšení kvality PÚ, rovnoměrná vrstva, vysoký lesk

KOMPLETNÍ TECHNOLOGIE **POVRCHO-**VÝCH ÚPRAV KYTAR

Kompletní technologie a podrobnosti TP - výrobní tajemství, nelze poskytnout třetí osobě, obecně zahrnuje tyto kroky:

- broušení podkladu

- stříkání více vrstev základu (základ i vrch stejný UV lak, jiné ředění (viskozita upravena dodavatelem laku)
- vytěkání/rozliv UV základu mezi jednotlivými vrstvami
- UV vytvrzení vrstev základního laku
- broušení základních vrstev
- stříkání více vrstev vrchního laku
- vytěkání/rozliv UV vrchního laku mezi jednotlivými vrstvami
- UV vytvrzení vrstev vrchního laku
- leštění

PŘÍPRAVY A ÚVODNÍ ZKOUŠKY

- výroba přípravku pro uchycení a otáčení kytar
- první zkoušky robotického stříkání provedeny klasickou VNH zjištění trajektorie lakovacího robota, tvorba programu, nastavení rychlosti otáčení
- následovaly zkoušky robotického stříkání UV laku (ohřev), použitý UV lak: transparentní vícevrstvý, VOC 0,3% hm.
- doladění trajektorie lakovacího robota, programu, rychlosti otáčení
- tvorba programu robota pro UV vytvrzení
- optimalizace podmínek vytvrzení výkonu lampy, vzdálenosti lampy od nalakovaného dílu, doby osvitu, rychlosti otáčení dílu, optimalizace dráhy/polohy robota

ZKOUŠKY KOMPLETNÍ TECHNOLOGIE PÚ

- zkoušky kompletní PÚ těl kytar včetně broušení základního materiálu i vrstev základního laku, s robotickým nástřikem UV laku a jeho UV vytvrzení
- doladění technologie
- PÚ referenčních vzorků kytar
- předání výrobci k vyhodnocení

Robotické stříkání UV laku (s otáčením kytar)







Robotické UV vytvrzení (s otáčením kytar)





Výsledek – zrcadlový lesk, přední a zadní strana kytary



ZÁVĚR K BODU B – APLIKACE UV LAKŮ NA TĚLY KYTAR

- z hlediska výrobce kytar je postup stříkání a UV vytvrzení vyhovující
- kvalita povrchové úpravy vyhovuje
- následně je požadován návrh kompletní linky zahrnující robotizované stříkání požadovaného počtu vrstev UV laku a UV vytvrzení

Microstructure and selected physical properties of plasma sprayed yttrium oxide Y₂O₃

Jiří Kotlan - Faculty of Electrical Engineering, Czech Technical University in Prague, Ramachandran Chidambaram Seshadri - Stony Brook University, NY 11794-2275, USA, Pavel Ctibor - Institute of Plasma Physics CAS, v.v.i., Prague, Czech Republic

We studied electrical properties of yttrium oxide Y_2O_3 (Yttria) which is known for outstanding thermal and chemical stability. Y2O3 coatings deposited on carbon steel substrates were prepared by an atmospheric plasma spray (APS) system using a gas-stabilized torch. Three sets of samples were prepared and characterized in order to determine their microstructure, optical and electrical properties and sensitivity to change with changes in spray distance (SD). All coatings contained only cubic Y_2O_3 phase and exhibited weak influence of spray distance variations on electrical properties. Relative permittivity value varied between 9.3 and 11.2 in whole frequency range (50 Hz - 1 MHz). Temperature dependence of electrical properties in the range of 20 to 120 °C showed temperature stability of measured values. Electrical resistivity was in order to $10e^{12} \Omega \cdot m$. Microscopic observations, porosity and reflectivity measurements as well as hardness evaluations bring an expanded view on microstructure changes at different SD.

INTRODUCTION

Yttria is a rare-earth oxide material and is widely used in industrial applications as a pure ceramic as well as in doped form. The bulk Yttria has received a lot of attention in past years due to the possibility of sintering into a transparent monolith [1-2]. Yttria is important additive in thermal barriers coating materials where it stabilizes the tougher tetragonal-prime (t') Zirconia phase [3]. It is resistant to many reactive molten metals such as titanium and uranium. Due to its high thermal stability, Yttria is one among the promising candidate coating materials for a molten metal crucibles [4]. Also rapid development in electronics brings in engineering challenges and opportunities for this material. Increase in the size of silicon wafers brings enhanced requirements to all silicon manufacturing processes including plasma etching. Yttria exhibits strong resistance against plasma erosion [5-6] and this is the reason behind the application of Yttria coatings in plasma etching chambers. Articles on Yttria coatings deals with the exposure to harsh environments, corrosion resistance and tailoring the mechanical properties but electrical properties were out of the scope [7]. It must be mentioned that Yttria might open-up new field of applications. The primary objective of this investigation is to quantify the electrical properties of this plasma sprayed Yttrium oxide. The electrical breakdown strength of plasma sprayed ceramics including Yttria was evaluated in our previous study and it was observed that the breakdown strength value ranged between 11.6 and 17.3 kV/mm [8], similarly to another authors [9].

COATING PREPARATION

An extra pure grade, high density Yttrium oxide powder was plasma sprayed on grit blasted low-carbon steel substrates having dimensions of $25 \times 230 \times 2.3 \text{ mm}^3$. Three sets of coatings were sprayed at different SD (distance between plasma nozzle and substrate) 100 mm, 150 mm and 200 mm using F4 MB-XL atmospheric plasma spray system.

The coating thicknesses were 0.50 ± 0.03 mm for all SD. The ensemble particle plume diagnostics sensor Accuraspray-g³ sensor (TECNAR, St-Bruno, Canada) was used to measure the in-flight surface temperatures and velocities of the sprayed particles.

CHARACTERIZATION TECHNIQUES

All coatings and the feedstock powder were analyzed by X-ray diffraction using the D8 Discover Bruker diffractometer with filtered Cu-Ka radiation and 1D Lynx-Eye detector. Crystallographic phases were identified within the frame of the Rietveld method. A three electrode measuring system was employed for all electrical properties measurements. Low carbon steel substrate (thickness 2.3 mm) was used as one of the electrodes. Two other electrodes were sputtered on the coating surface under reduced pressure. Pure aluminum was used for sputtering. Capacity measurements were performed in a frequency range from 50 Hz to 1 MHz. Low frequency part of the range (50 Hz to 100 kHz) was measured by Hioki 3522-50 LCR Hi-Tester. The Agilent 4285 instrument equipped with Agilent 16451-B sample fixture was employed to measure frequency range between 75 kHz and 1 MHz. Always, AC voltage 1 V was kept constant. The frequency step was progressively increased. The electric field was applied along the spray direction (i.e., perpendicular to the substrate surface). The relative permittivity ɛr was calculated from measured capacities and specimen dimensions using equation $\varepsilon r = (C \cdot d)/dt$ $(A \cdot \epsilon 0)$, where C (F) is electrical capacity of the sample, d (m) is samples thickness, A (m²) is area of type measuring electrode and ɛ0 is permittivity of vacuum (8.854e-12 F/m). The same LCR-meters were, at the same moment, used for the loss factor (tg δ) measurement. High temperature measurements were done using furnace Venus-2140 (Isotech, GB) and RLC meter PM-6306 (Fluke, Germany) at constant frequency 1 kHz.

The volume resistivity was measured on the same samples for capacity measurements using Keithley 6517-B high resistance meter. Applied DC voltage was set to 100 ± 0.16 V. A shielded test enclosure Keithley 6104 was used to avoid ambient noise. Resistivity was calculated from measured resistance and specimen dimensions using equation $\rho = (R \cdot A)/d$, where R (Ω) is electrical resistance of the sample, A (m²) is area of measuring electrode and d (m) is samples thickness. All electrical properties measurements show electrical response of the whole coating-substrate system because the substrate served as one of the electrodes. Metallographic samples were prepared using Tegramin-25 automatic polishing system (Struers, Denmark). Cross sections were observed using EVO MA-15 scanning electron microscope (SEM, Carl Zeiss, Germany). Polished cross-sections of the deposits were observed also using light optical microscopy. The volume percentage of porosity was estimated using image analysis software Lucia G. Microhardness measurements were carried out using Nexus-450 tester (Innovatest, the Netherlands) equipped with a Vickers indenter. Loads between of 300 g and 1 kgf were used. The measured hardness value is an average value from 20 indentations.

RESULTS AND DISCUSSION IN-FLIGHT DIAGNOSTICS OF SPRAYED PARTICLES

The average velocities and surface temperatures [10] of the particles are summarized in the Table. The particle temperature and velocity decreases with the increase in SD. Particles temperature decreases of about 300 °C with each 50 mm increment in SD. When SD 200 mm was employed, the temperature of the particles was more or less near the melting point of Yttria, i.e. 2425 °C. Further increase in SD resulted in severe reduction in spray efficiency due to the concomitant decrease in the temperature of the particles. These changes were found to drastically affect the build-up as well as the structure of resultant coatings.

SD (mm)	Surface Temper. (°C)	Velocity (m/s)
100	3050	217
150	2740	199
200	2440	171

MICROSTRUCTURE OF THE COATINGS

The images of the top surfaces of all coatings are shown in Fig. 1. It is noticeable that the sample sprayed at SD 100 mm is significantly darker than samples sprayed at longer SD. Reason for this change in color is that with the decrease in spray distance, the Yttria phase of the inflight particles is slightly reduced, resulting in an oxygen deficient structure.



Figure 1. Free surfaces of coatings sprayed under spray distance a) 100 mm, b) 150 mm, c) 200 mm.

10 mm

This phenomenon is observed in various oxide ceramics when they are deposited in a reductive plasma atmosphere [5]. Further, the molten particles surrounded by ambient atmosphere during in-flight stage have more time to re-oxidize when longer spray distances are employed. The increase in SD has however a negative effect on coatings microstructure as shown in Fig. 2. The sample deposited at SD 100 mm has the lowest porosity, Fig. 3, among all the coatings and contains a low number of unmolten spherical particles embedded in the microstructure. The porosity also increases with SD resulting in coatings having lower intersplat cohesion and therefore lower hardness values, which are evidenced in Fig. 2. In the hardness test different loads were used in order to show the loading effect on hardness results, Fig. 4. With respect to plasma deposited coatings, a load between 300 gf and 1 kgf is often recommended [11]. Hardness of a thermal spray deposited material is governed not only by the intrinsic elastic

properties of the tested material, but also by the interlamellar bonding

between the splats and pore quantity [12].



Figure 2. SEM observations on polished cross sections of deposits a) 100, b) 150, c) 200 mm



Figure 3. Porosity results.



Figure 4. Microhardness results.

PHASE COMPOSITION

The XRD results are presented in the Table. Only the cubic phase of Y_2O_3 was detected in the feedstock powder as well as in all the three coatings. The crystallite sizes, or sizes of coherently scattering domains, are the smallest in feedstock powder, i.e. around 40 nm and the size of the crystallite quadrupled in the coatings, exhibiting here an increase with SD. The crystallite sizes were found to be 280 nm and 360 nm for SD 100 nm and SD 200 mm, respectively. There is a preferred orientation, or texture, in which the grains of Yttria coatings grow preferentially (004) orientation.

Sample	Crystallite size (nm)
Powder	37 ± 1
Y2O3 100	281 ± 13
Y2O3 150	325 ± 12
Y2O3 200	364 ± 15

ELECTRICAL PROPERTIES

The DC resistance was measured when the value got fully stabilized and all transient processes are completed. The obtained results show linear increase in resistivity with increase in SD, Fig. 5. The change in resistivity value is only within one order of magnitude. This difference is rather low, taking into account that porosity as well as oxygen deficiency, indicated by change in color. Thus the results indicate low sensitivity of resistivity with respect to change in SD.



Figure 5. Electrical resistivity results.



Figure 6. Frequency dependence of relative permittivity.



Figure 7. Frequency dependence of loss factor.

Yttria belongs to low permittivity materials. The frequency dependence of the relative permittivity of is given in Fig. 6. All coatings exhibit relative permittivity values between 9.3 and 11.2 in the whole frequency range. The highest permittivity value was observed for the sample sprayed at SD 100 mm and the permittivity decreases with increasing SD, most likely due to increase in porosity value. Discontinuity in frequency dependence at 105 Hz was caused due to the switching of measuring devices. The loss factor, Fig. 7, decreases with increasing frequency, which is a typical due to reduction in the impedance. These measurements also confirm low sensitivity of electrical response of plasma sprayed Y_2O_3 on applied SD. The temperature dependence on relative permittivity and loss factor was used to facilitate direct comparison of the coatings. The results (not shown) indicated negligible temperature dependence for samples deposited at SD 100 mm and SD 150 mm, respectively, but in the case of sample

sprayed at SD 200 mm, both parameters were significantly higher and with high standard deviation when compared to the other two samples. The reason for these changes are most likely linked to the microstructure, where the coating sprayed at SD 200 mm has higher number of pores and unmolten particles as mentioned above. All coatings have very similar and good enough electrical properties in both frequency as well as temperature variations considered in this investigation. Stoichiometry of plasma sprayed Yttria is slightly affected in a reducing plasma atmosphere of APS process. The re-oxidation of particles can take place with increase of spray distance [13], [5].

CONCLUSIONS

A complex characterization of physical properties of plasma sprayed Y₂O₃ was carried out. In particular the attention was focused on testing of electrical properties. Microstructure and phase analysis helped to understand better the influence of stand-off (spray distance, SD) on optical, electrical and selected mechanical properties of the deposits. Plasma sprayed Yttria exhibited low sensitivity to spray distance variations. Only cubic phase of $Y_2 O_3$ was detected in the feedstock powder as well as in all the three coatings. All the electrical properties are rather good, even for the deposits made at the longest spray distance of 200 mm. The differences in permittivity are most likely induced by increase in porosity with the increase in spray distance. Frequency dependence of relative permittivity is negligible and the value varies between 9.3 and 11.2 in the whole frequency range for all the samples. Color changes are attributed to the in-flight oxygen reduction caused by the reducing properties of hydrogen ions present in the plasma. For longer spray distances partial re-oxidation takes place during in-flight stage. This is indicated by the change in the color, i.e. pure white Yttria for longer spray distances where as light grey for shorter spray distances. From the electrical property measurements based on resistivity, it can be concluded, that the oxygen reduction is not significant as compared to Titania, where the decrease in resistivity due to the presence of non-stoichiometric Titania phases reduces the resistivity in several orders of magnitude. For Yttria the value for the shortest spray distances was still in order to $10e^{12} \Omega \cdot m$.

References

- [1] J. Wang, J. Zhang, K. Ning, D. Luo, H. Yang, D. Yin, D. Tang, L.B. Kong, Densification of Yttria Transparent Ceramics: The Utilization of Activated Sintering, J. Am. Ceram. Soc., 99 (5) (2016) 1671– 1675.
- [2] R.S. Razavi, M. Ahsanzadeh-Vadeqani, M. Barekat, M. Naderi, S.H. Hashemi, A.K. Mishra, Effect of sintering temperature on microstructural and optical properties of transparent yttria ceramics fabricated by spark plasma sintering, Ceram. Int. 142 (2016) 7819– 7823.
- [3] R. Ghasemin, R. Shoja-Razavi, R. Mozafarinia, H. Jamali, The influence of laser treatment on thermal shock resistance of plasma sprayed nanostructured yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings, Ceram. Int. 40 (2014) 347–355.
- [4] J.H. Kim, H. Song, K.H. Kim, C.B. Lee, Protective yttria coatings of melting crucible for metallic fuel slugs, Surf. Interface Anal. 47 (2015) 301–307.
- [5] H.K. Seok, E.Y. Choi, P.R. Cha, M.C. Son, B.L. Choi, et al. Characterization of plasma-sprayed Y2O3 coating and investigation of its visual aspect change, Surf. Coat. Tech. 205 (2011) 3341–3346.

- [6] J. Iwasawa, R. Nishimizu, M. Tokita, M. Kiyohara, and K.Uematsu, Plasma-resistant dense yttrium oxide film prepared by aerosol deposition process, J. Am. Cer. Soc. 90 (2007) 2327–2332.
- [7] J. Kitamura, Z. Tang, H. Mizuno, K. Sato, A. Burgess, Structural, Mechanical and Erosion Properties of Yttrium Oxide Coatings by Axial Suspension Plasma Spraying for Electronics Applications, J. Therm. Spray. Tech. 20 (2011) 170-175.
- [8] J. Kotlan, R.C. Seshadri, S. Sampath, P. Ctibor, Z. Pala, R. Musalek, On the dielectric strengths of atmospheric plasma sprayed Al2O3, Y2O3, ZrO2-7% Y2O3 and (Ba,Sr)TiO3 coatings, Ceram. Int. 41 (9) (2015) 11169-11176.
- [9] T.K. Lin, D.S. Wuu, S.Y. Huang W.K. Wang, Characteristics of yttrium fluoride and yttrium oxide coatings for plasma process equipment prepared by atmospheric plasma spraying. Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2016) 126201.
- [10] G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Comparison and Applications of DPV-2000 and Accuraspray-g3 Diagnostic Systems, J. Therm. Spr. Tech. 16 (2007) 414-424.
- [11] J. Nohava, R. Mušálek, J. Matějíček, M. Vilémová, A contribution to understanding the results of instrumented indentation on thermal spray coatings — Case study on Al2O3 and stainless steel, Surf. & Coat. Tech. 240 (2014) 243–249.
- [12] S. Sampath, H. Herman, Rapid solidification and microstructure development during plasma spray deposition, Journal of Thermal Spray Technology 5 (4) (1996) 445-456.
- [13] H.B. Xiong, L.L. Zheng, L. Li, A. Vaidya, Melting and oxidation behavior of in-flight particles in plasma spray process, Int. J. of Heat and Mass Trans. 48 (2005) 5121–5133.

Diagnostický průzkum PKO ploch spojovacího mostu mezi objektem dílen, skladů a 1. HVB - JE Temelín

Ing. Jan Kudláček, Ph.D., Ing, Michal Zoubek, Ing. Jakub Svoboda - České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Technická

Příspěvek pojednává o diagnostickém průzkumu, který byl proveden za účelem vyhodnocení rozsahu a míry degradace stávající PKO konstrukce spojovacího mostu mezi objektem dílen, skladů a 1. HVB – JE Temelín, stanovení korozního napadení a doporučení dalšího postupu provedený na základě požadavku objednavatele "ČEZ, a.s., Duhová 2/1444, 140 53 Praha 4".

1. VYPRACOVÁNÍ

Kontrolní měření vypracoval Ústav strojírenské technologie, Fakulta strojní ČVUT v Praze. Veškerá měření byla provedena pomocí zařízení:

- 1x tloušťkoměr Elcometer 456T a pravoúhlá sonda pro feromagnetické
- i neferomagnetické materiály Elcometer FNF (0 1 500 μm) splňující požadavky normy ČSN EN ISO 2178 a ČSN EN ISO 2808.
- Elcometer 319, ruční kombinovaný přístroj pro stanovení klimatických podmínek v souladu s požadavky normy ČSN ISO 8502-4.
- Hydraulický odtrhový přístroj Elcometer 510 odpovídající požadavkům normy ČSN EN ISO 4624.
- 2x universální šablona pro mřížkovou zkoušku a křížový řez TQC, 2x ruční řezný nástroj s odlamovatelným ostřím TQC v souladu s normami ČSN EN ISO 2409 a ČSN EN ISO 16276-2.

Pro účely fotodokumentace bylo použito zařízení:

- Canon PowerShot SX160 IS (24-720 mm; f/3.5 - 5.6).

2. PŘEDMĚT PŘÍSPĚVKU

Předmětem příspěvku je interpretace výsledků diagnostického průzkumu dle zadání za účelem stanovení rozsahu a míry degradace stávající PKO konstrukce spojovacího mostu (včetně příhradových podpor, únikového schodiště a vnitřních ploch spojovacího mostu) mezi 1. HVB a objekty dílen a skladů.

3. DOPLŇUJÍCÍ INFORMACE

Značení kontrolních ploch v rámci diagnostického průzkumu FS ČVUT v Praze ve vztahu k technické zprávě 658/02/STA/ BP6466238/IV.B/1.

V rámci provedeného diagnostického průzkumu PKO konstrukce spojovacího mostu bylo vytvořeno a dodržováno ÚST, FS ČVUT v Praze následující dvoumístné označení kontrolních ploch konstrukce: X X. Význam použitého zápisu předkládá tabulka 1.

Označení	Legenda				
XY	X – měřený úsek, Y – kontrolní plocha (konstrukční část)				
_A	A – příhradová podpora mostu				
_B	B – konstrukce únikového schodiště				
_C	C – vnitřní plochy konstrukce opláštění chodby spojovacího mostu				
_ D	D – vnější plochy konstrukce opláštění chodby spojovacího mostu				

Tabulka 1: Značení úseků oblouků a kontrolních ploch – legenda

Příklad: 1A = měřený úsek č. 1 příhradové konstrukce mostu 3C = měřený úsek č. 3 vnitřní plochy konstrukce opláštění chodby spojovacího mostu



Obr. 1: Konstrukce spojovacího mostu mezi objektem dílen, skladů a 1. HVB – JE Temelín



Obr. 2: Zákres kontrolních ploch

Technické řešení a povaha stávajícího ochranného nátěrového systému:

Na konstrukci byly použity materiály jakostní třídy 37, plechy a široká ocel mat. 11 375, tyče mat. 11 373. Podlahové rošty a trapézové plechy jsou pozinkované. Barevné provedení PKO odpovídá projektovému řešení JETE. Předpis PKO předaný pracovníky JETE v rámci místního šetření uvádí: "Nátěry OK jsou v souladu s ÚP řešeny takto: 1x základní nátěr S 2000 (v dílně), 1x podkladní nátěr S 2012 (na stavbě) a 2x vrchní nátěr S 2013 (na stavbě).

Datum	Čas	Kontrolní plocha	Orientace	Orientace Klimatické podmínky		
				Rv [%]	49,3	
				Tp [oC]	0,5	
	10:33	А	jihovýchod	Tv [oC]	3,2	
				RB [oC]	- 6,5	
				ΔT [oC]	7,0	
	11:23	A	jihovýchod	Rv [%]	64,3	
				Tp [oC]	- 0,3	
28. 11. 2016				Tv [oC]	0,1	
				RB [oC]	- 5,9	
				ΔT [oC]	5,6	
	12:30 A			Rv [%]	77,9	
				Tp [oC]	- 0,3	
		А	jihovýchod	Tv [oC]	- 1,1	
				RB [oC]	- 4,4	
				ΔT [oC]	4,1	

Tabulka 2: Klimatické podmínky v průběhu diagnostického průzkumu

Legenda: Rv = relativní vlhkost, Tp = teplota podkladu, Tv = teplota vzduchu, $RB = teplota rosného bodu a <math>\Delta T = rozdíl mezi Tp a RB$.

Klimatické podmínky v průběhu diagnostického průzkumu:

Měření bylo provedeno pomocí digitálního teploměru-vlhkoměru Elcometer 319 (ruční kombinovaný přístroj pro stanovení klimatických podmínek v souladu s požadavky normy ČSN ISO 8502-4). Zaznamenané klimatické podmínky v průběhu diagnostického průzkumu jsou uvedeny v tabulce 2.

Stanovení tloušťky povlaků (ČSN EN ISO 2808, ČSN ISO 2178)

Stanovení střední hodnoty tloušťky povlaků bylo prováděno na předem stanovených kontrolních plochách reprezentujících dílčí prvky ocelové konstrukce. Tyto kontrolní plochy jsou schematicky zakresleny na obrázku 2. Značení jednotlivých měření tloušťky stávající PKO odpovídá údajům v tabulce 1. Statistické vyhodnocení bylo provedeno z padesáti naměřených hodnot tloušťky povlaku v daném úseku kontrolní plochy. Dále bylo provedeno měření jednotlivých konstrukčních celků – kontrolních ploch, statistické vyhodnocení v tomto případě bylo provedeno z min. 250 měřených hodnot. Pro měření tloušťky stávající PKO byl použit tloušťkoměr Elcometer 456T a pravoúhlá sonda Elcometer FNF.



Obr. 3: Skladba NS (podpěra): A: základní mat., B: S 2000 (červená), C: S 2012 (zeleno-šedá) a D: S 2013 (světle šedá)

Mřížková zkouška přilnavosti (ČSN EN ISO 2409) a křížový řez (ČSN EN ISO 16276-2)

Níže uvedené destruktivní zkoušky přilnavosti nátěru byly provedeny na všech kontrolních plochách. Kritériem volby zkoušky přilnavosti byla střední hodnota tloušťky povlaku dané kontrolní plochy.

Mřížková zkouška přilnavosti byla provedena v souladu s normou ČSN EN ISO 2409 v případě střední hodnoty tloušťky nátěru do 250 μm. V případě tloušťky nátěru větší než 250 μm byla provedena zkouška přilnavosti křížovým řezem podle ČSN EN ISO 16276-2.

4. VÝSLEDKY DIAGNOSTICKÉHO PRŮZKUMU JED-NOTLIVÝCH ÚSEKŮ OCELOVÉ KONSTRUKCE

Následující kapitola překládá výsledky diagnostického průzkumu jednotlivých úseků konstrukce spojovacího mostu. Označení daného úseku odpovídá značení uvedeném v tabulce 1. Umístění kontrolních ploch je schematicky na obrázku 2.

Spojovací most mezi objektem dílen, skladů a 1. HVB – JE Temelín						
Kontrolní plocha	Střední tloušťka povlaku [µm]	Mřížková zkouška klasifikace	Křížový řez klasifikace	Odtrhová zkouška odtrhové napětí, popis lomu		
1A	265,58		3 (C/D)	0,00 MPa; 100 % C/D		
2A	271,34		3 (C/D)	1,31 MPa; 50 % A/B, 5 % B/C, 25 % C/D, 20% Y		
3A	380,68		3 (C/D)	2,64 MPa; 90 % D/E, 10 % E		
4A	222,75	5 (B/C)		4,04 MPa; 45% C, 55 % D		
5A	339,18		3 (C/D)	4,14 MPa; 60 % C/D, 35 % D/Y, 5 % Y		
6A	233,70	5 (C/D)				
7A	220,94	3 (C/D)		9,06 MPa; 90 % C/D, 10 % Y		
8A	509,29		3 (C/D)	4,70 MPa; 35 % D, 60 %C/D, 5 % Y		
1B	206,40		1 (B/C)	0,00 MPa; 40 % C/D, 60 % D/Y		
2B	225,96			6,94 MPa; 5 % B/C, 90 % C/D, 5 % Y		
3B	149,04		1 (A/B)			
4B	170,60		1 (B/C)			
5B	99,36		1 (B/C)	6,45 MPa; 95 % C/D, 5 % Y		
1C	131,57					
2C	107,77					
3C	196,30			5,31 MPa; 15 % B, 5% B/C, 80 % Y/C		
4C	205,24			0,00 MPa; 5 % A/B, 40 % B, 55 % Y/C		

Tabulka 3: Souhrnné výsledky diagnostického průzkumu

Tloušťka PKO konstrukčních celků – souhrnné měření						
Kontrolní plocha	Střední tloušťka povlaku [µm]	Minimum [µm]	Maximum [µm]	Směrodatná odchylka [µm]	Koeficient variace [%]	Počet hodnot [-]
А	244,92	48,20	706,00	115,22	47,00	250
В	150,76	57,50	561,00	67,58	44,80	256
С	194,12	63,35	443,0	63,35	32,60	252
D	16,52	1,10	109,0	12,90	78,10	251

Tabulka 4: Tloušťka PKO konstrukčních celků

5. ZHODNOCENÍ STAVU PKO

Zhodnocení současného stavu PKO konstrukce spojovacího mostu vychází především z výsledků destruktivních zkoušek přilnavosti povlaků, měření tloušťky povlaků, vizuálního hodnocení stavu protikorozní ochrany a množství odhalených vad.

Z hlediska provedených destruktivních zkoušek přilnavosti (mřížková zkouška dle ČSN EN ISO 2409, křížový řez ČSN EN ISO 16276-2) vyplývají následující závěry:

- Z 8 provedených destruktivních zkoušek povlaku (mřížková zkouška a křížový řez) na kontrolní ploše A je 8 klasifikováno stupněm 3 až 5 (C/D). Tedy 100 % zkoušených oblastí vykazuje sníženou přilnavost svrchního povlaku.
- Svrchní povlak systému PKO na příhradové konstrukci podpory spojovacího mostu nemá dostatečnou přilnavost k předchozímu povlaku – mezivrstvě.
- Přilnavost systému PKO k základnímu materiálu se vzhledem k povaze zkoušky a selhávaní krycího povlaku nepodařilo stanovit.
- Na kontrolní ploše B se uvedenými zkouškami neprokázala snížená přilnavost povlaku.

- Provedená měření při odtrhové zkoušce přilnavosti na kontrolní ploše A potvrzují sníženou přilnavost svrchního krycího povlaku systému PKO.
- Vyhodnocení přilnavosti k základnímu materiálu bylo tímto výrazně znemožněno.
- Limitní hodnota odtrhového napětí pro posouzení přilnavosti povlaku k základnímu materiálu byla stanovena > 5,0 MPa.
- Vizuální zhodnocení stavu PKO:
- Z vizuální prohlídky v rámci diagnostického průzkumu a fotodokumentace jednotlivých vad lze konstatovat, že především příhradová konstrukce podpěr mostu a únikové schodiště jsou výrazným způsobem korozně napadeny, z důvodu selhání ochranné funkce PKO.
- Významný je především výskyt vad typu delaminace a praskání, které se vyskytují přibližně na 15 – 25 % plochy konstrukce. Problematická je také koroze na hranách a v okolí svarových spojů příhradové konstrukce.
- Korozní napadení základního materiálu bylo odhaleno i pod souvislou neporušenou skladbou PKO v místě odtrhové zkoušky (2A).

Tento výsledek naznačuje selhání ochranné funkce PKO a podkorodovaní, které je pro zabezpečení životnosti ocelové konstrukce nepřijatelné.

- Celá řada ploch je korozně napadena především z důvodu nedostatečné tloušťky PKO, či chybějícího povlaku ve skladbě PKO. Nejčastějším projevem korozního napadení je v tomto případě výkvět rzi na povrchu povlaku.
- Svrchní krycí povlak vykazuje křídování, tedy degradaci vlivem povětrnostních vlivů a UV záření.
- Systém PKO schodišťového zábradlí neplní dle vizuálního hodnocení ochrannou funkci. Projevy korozního napadení jsou patrné na více jak 50 % ploch.
- Nášlapné rošty schodiště jsou opatřeny povlakem žárového zinku, který plní svoji ochrannou funkci. Nedostatečná předúprava povlaku žárového zinku či nevhodně zvolená nátěrová hmota použitá pro krycí povlak (duplexní systém) však vykazuje ztrátu adheze k povlaku zinku.
- Vnější plochy opláštění spojovacího mostu vykazují degradaci vlivem atmosférických podmínek a UV zářením. Základní materiál (slitina Al) však nevykazuje výrazné korozní napadení. Vzniklá vada je tak především estetická.
- PKO vnitřních ploch spojovacího mostu nevykazuje nedostatečnou přilnavost či korozní napadení.

6. ZÁVĚR

Na základě diagnostického průzkumu bylo zjištěno, že:

- Rozsah vážných defektů PKO (praskání, delaminace) představuje 15 – 25 % ošetřené plochy příhradové konstrukce podpěr mostu.
- Nejvíce zasaženou plochu z hlediska podkorodování představují plochy zábradlí únikového schodiště.
- V případě porušení povlaku mezi základním materiálem a nátěrem při destruktivní zkoušce přilnavosti (odtrhová zkouška přilnavosti ČSN EN ISO 4624) byly na kontrolní ploše A (měření č. 2A) odhaleny korozní produkty. Tento jev nasvědčuje předpokladu, že systém PKO ztratil ochrannou funkci i v místech, která na první pohled nevykazují poškození povlaku na základní materiál.
- Výsledky destruktivních zkoušek poukazují na nízkou přilnavost krycí vrstvy k předchozí skladbě PKO.
- Z provedených mřížkových zkoušek a křížových řezů v případě kontrolní plochy A odpovídají všechny klasifikačnímu stupni 3 až 5 a potvrzují sníženou adhezi svrchního nátěru.

- Hodnota odtrhové pevnosti přesáhla hodnotu 5 MPa v případě 1/3 provedených měření. Pouze v případě těchto měření lze provést vyhodnocení ve vztahu k základnímu materiálu.
- Tloušťka PKO na ocelové konstrukci se pohybuje v průměru okolo 250 µm, což při absenci základního nátěru s vysokým podílem Zn nezabezpečuje dlouhodobou životnost a protikorozní ochranu.
- Duplexní systém zvolený jako PKO pro podesty a stupně schodiště a lávky vykazuje nedostatečnou adhezi povlaku zhotoveného pomocí organické nátěrové hmoty.
- Vnější plochy opláštění spojovacího mostu jsou více jak ze 70 % bez svrchního povlaku, k jehož degradaci došlo působením klimatických podmínek a UV záření.
- Jako jediný možný způsob pro zabezpečení ochranných a estetických vlastností PKO ochrany navrhujeme odstranění stávajícího systému a jeho nahrazení systémem novým.
- Návrh systému, skladba a zhotovení PKO musí odpovídat současným standardům a zajistit plánovanou životnost a spolehlivost.

Financování

Řešeno v rámci CVPÚ, WP2_TE02000011



Nátěrový systém pro integrální palivové nádrže

Ing. Martina Pazderová, Ph.D., Ing. Kateřina Titěrová - Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s., Praha

V rámci vývoje nátěrových systémů pro integrální palivové nádrže byla provedena 3. etapa zkoušek ověřujících vhodnost navrhovaných nátěrů a odolnost systému proti působení vnějších vlivů a odolnost vůči působení kapalin. Na základě již dříve dohodnuté metodiky byly provedeny jednak zkoušky sledující vliv teplotních cyklů a druhá část vzorků byla podrobena ponorovým zkouškám. Po jednotlivých expozicích byly vzorky hodnoceny vizuálně, zkouškami přilnavosti a měřením lesku a barevnosti.

ÚVOD

V roce 2014 bylo zahájeno pilotní ověření stávajících systémů. Cílem výzkumu a vývoje bylo nalezení vhodného nátěrového systému pro integrální palivové nádrže. Byla zpracována metodika pro postupy ověřování odolnosti systémů, která by nejlépe vystihla podmínky expozice v daném prostředí. Následně byly provedeny prvotní zkoušky předúpravy povrchu a ponorové zkoušky nátěrových systémů.

Na základě získaných výsledků byla připravena další etapa ověřovacích zkoušek. Vyvíjené nátěry VEROPAL NB jsou primárně určeny pro ochranu laminátu v agresivním prostředí. Při aplikaci na hliníkový podklad vykazují velmi dobrou adhezi k povrchu a byly proto použity pro aplikaci na integrální nádrže. Část vzorků byla podrobena zkouškám odolnosti vůči kapalinám prostřednictvím ponorových zkoušek ve čtyřech různých médiích a další část vzorků byla podrobena cyklu klimatických a korozních zkoušek. Díky průběžnému zpracování a vyhodnocení chování systémů bylo možné ověřit změny vlastností při různých expozicích.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Jako substrát byly použity Al plát D16ATV, Al 2124, Al 7075 a Al 7475. Jedná se o materiály běžně používané v letectví, které se vyskytují na integrálních palivových nádržích. Předúprava povrchu probíhala buď eloxováním nebo chromátováním, což jsou opět běžné postupy předúpravy povrchu. Vzorky z hliníkových plechů o rozměrech 100 x 150 mm byly včetně předúpravy povrchu připraveny v Aircraft Industries a.s. Byly roztříděny do skupin, které jsou uvedeny v Tab. 1. Na vzorky s předúpravou povrchu byly aplikovány dva typy jednovrstvé nátěrové hmoty připravené v Synpo a.s. Jednalo se o dvoukomponentní epoxidy, jejichž specifikace, poměr složek a ředění jsou uvedeny v Tab. 2. Aplikace nátěrových hmot byla provedena vzduchovou pistolí bez přetlakové nádoby s tryskou o průměru 2,2 mm, tlak 4 bary.

Všechny vzorky byly před zahájením testů kondiciovány 24 h při laboratorních podmínkách. Vlastnosti jednotlivých systémů byly před i po provedení jednotlivých testů hodnoceny vizuálně, zkouškou přilnavosti (mřížkovou a odtrhovou metodou), vrypovou zkouškou, měřením barevnosti a lesku. U všech vzorků byla přeměřena tloušťka povlaku.

První část vzorků byla umístěna do stojanů a podrobena sérii klimatických a korozních zkoušek. Prvním krokem zkoušení byla cyklická zkouška vlhkým teplem (ČSN EN 60068-2-30) se změnou teplot 25 a 55 °C a s krokem 1 °C.min-1 o délce 56 dní. Následně byly vzorky postupně exponovány 16 hodin v prostředí suchého tepla (ČSN EN 60068-2-2) při teplotě 85 °C, 16 hodin v chladu (ČSN EN 60068-2-1) při teplotě 65 °C a 3 cykly byly vzorky podrobeny zkoušce náhlé změně teplot (ČSN EN 60068-2-14), při níž byly vzorky v rámci jednoho cyklu exponovány po 2 hodinách při teplotě 85 °C a 2 hodiny při teplotě -65 °C. Po ukončení této zkoušky byl proveden odběr části vzorků, které byly vyhodnoceny stejným způsobem jako před expozicí a ostatní byly rozděleny do dvou skupin.

Každá skupina byla následně samostatně podrobena jinému typu prostředí. Jedna skupina byla vystavena korozní zkoušce neutrální solnou mlhou (ČSN EN ISO 9227) po dobu 3 000 hodin a druhá skupina byla podrobena zkoušce v prostředí kondenzace (ČSN EN ISO 6270-0032) po dobru 500 h. Po ukončení expozic vzorků bylo provedeno vyhodnocení stavu povrchu, ověřena přilnavost mřížkovou (ČSN ISO 2409) a odtrhovou zkouškou (ČSN EN ISO 4624), popřípadě hodnocení delaminace a koroze podél řezu (ČSN EN ISO 4628-8) a měření lesku (ČSN ISO 2813) a barevnosti.

Druhá část vzorků byla rozdělena do čtyř sad, které byly podrobeny zkouškám odolnosti proti kapalinám (směs organických rozpouštědel, hydraulický olej, letecké palivo, voda). Pro lepší přehlednost je na Obr. 1 a Obr. 2 uvedeno schéma prováděných zkoušek a definovány způsoby vyhodnocení vzorků. Na Obr. 3 je vidět umístění vzorků ve zkušebním zařízení při jednotlivých zkouškách.

Označení vzorků	Podkladový materiál	Předúprava	Lázeň
A 1 – A 219	AI 7075	Chromát	ALUMIGOLD B
B 1 – B 219	AI 7475	Chromát	ALUMIGOLD B
C 1 – C 219	AI 2124	Chromát	ALUMIGOLD B
D 1 – D 219	AI D14ATV	Elox	Chromelox

Tab. 1 – označení vzorků podle použitých materiálů, předúpravy povrchu

Οτησόσηί	Označaní	Aplikace 2	Aplikace 2 typů jednovrstvé 2K epoxidové NH SYNPO					
vzorků	série	Kmenový lak	Tužidlo	Ředidlo	Poměr tuž. hm.	Podklad	Sada nástřiku	Datum aplikace
A02 – A80	A-S1					7035	1	6.4.2016
B02 – B80	B-S1	Veropal NB	Veropal NB 531-160B	-160B C6000 cca 5%	100.00	7475	2	6.4.2016
C01 – C80	C-S1	531-160A			5% 100.00	2124	7	11.4.2016
D01 – D80	D-S1					14ATV	8	15.4.2016
A81 – A160	A-S2					7035	3	6.4.2016
B81 – B210	B-S2	Veropal NB	Veropal NB 531-0903B	opal NB -0903B C6000 cca 5%	00000 50/ 400 -45 4	7475	4	7.4.2016
C81 – C160	C-S2	531-0903A			100.15,4	2124	5	7.4.2016
D81 - D160	D-S2]				14ATV	6	11.4.2016

Tab. 2 – rozdělení vzorků podle materiálu a použitého nátěrového systému



Obr. 1 – schéma metodiky klimatických a korozních zkoušek a postupy vyhodnocení



Obr. 2 – schéma metodiky ponorových zkoušek a postupy vyhodnocení



Obr. 3 – odolnost proti působení kapalin (a) organická rozpouštědla, (b) letecké palivo, (c) hydraulický olej při zvýšené teplotě

VÝSLEDKY A DISKUZE

Před expozicí

Před zahájením zkoušky byla u všech vzorků proměřena tloušťka povlaku. Při vizuálním hodnocení povrchu se ukázalo, že nejčastější defekty jsou špatně zatřené hrany, slzy, mechanické vady jako jsou škrábance, rýhy, zatřené vměstky a odřený nátěr. Nejčastěji zaznamenanou vadou byla tzv. pomerančová kůže. Dále byla proměřena barevnost a lesk (ČSN ISO 2813). Aby bylo možné ověřit změny způsobené vlivem prostředí, byla změřena přilnavost mřížkou (ČSN ISO 2409) a odtrhovou zkouškou (ČSN EN ISO 4624). Tloušťka povlaků se pohybovala v rozmezí od 170 do 230 µm. Přilnavost nátěrů k podkladu byla bohužel nízká již na neexponovaných vzorcích. Tato skutečnost byla pravděpodobně způsobena dlouhým intervalem mezi předúpravou povrchu a aplikací nátěrových hmot. Díky špatné přilnavosti nátěru k podkladu docházelo k odlupování ve velkých plochách.

Po expozici

Při vizuálním hodnocení nebyly na vzorcích po expozici v leteckém palivu a po expozici v hydraulickém oleji registrovány žádné zjevné změny. Na některých vzorcích se po zkoušce ponorem do organických rozpouštědel a po zkoušce ponorem do vody začaly objevovat první známky bodové koroze, vzorky ošetřené nátěrovým systémem NS1 vykazovaly vyšší odolnost vůči bodové korozi než vzorky ošetřené druhým nátěrovým systémem NS2. U vzorků vystavených teplotním změnám docházelo u některých vzorků sérií A-S1, B-S1, B-S2 a C-S2 k praskání povlaku, odlupování velkých kusů nátěru a v některých případech dokonce k odloupnutí celého nátěru ze zadní strany vzorku. Po zkoušce solnou mlhou docházelo zhruba u poloviny vzorků sérií A-S1 a C-S2 k odlupování nátěru, ve dvou případech se pod odloupnutým nátěrem objevila bodová koroze. U vzorků vystavených kondenzaci se bodová koroze neobjevila, k odlupování nátěru byly nejnáchylnější opět systémy A-S1 (85 % vzorků) a C-S2 (30 % vzorků).

Výsledky odtrhové zkoušky ukázaly, že vzorky ze série A-S1 měly nejhorší přilnavost, přičemž u těchto vzorků docházelo zejména k adheznímu typu lomu mezi podkladem a povlakem a průměrné napětí odtrhu bylo velice nízké, naopak nejlepší vlastnosti vykazoval systém C-S1. Ponor vzorků do leteckého paliva neměl vliv na hodnotu odtrhového napětí. Ponorem do jiných kapalin došlo ke snížení odtrhového napětí. Působení solné mlhy stejně jako působení kondenzace vody neprokázalo výrazný negativní vliv na soudržnost nátěru s podkladem.

Odolnost vůči vrypu byla u všech testovaných vzorků poměrně vysoká, snížení odolnosti vůči vrypu se projevilo u systému A-S1 a to především po expozici v solné mlze, systém B-S1 byl nejvíce ovlivněn ponorem do rozpouštědel a do vody, systém C-S1 byl ovlivněn ponorem do vody.

Ověření korozní odolnosti probíhalo zkouškou delaminace a koroze podél řezu. Nejhorší výsledky po vyhodnocení stupně delaminace byly naměřeny u série vzorků A-S1, kde se odlupovaly celé kusy nátěru. Naopak nulový stupeň delaminace byl zjištěn u série vzorků D-S2. Stupeň koroze podle řezu byl nulový nebo jen velmi malý u všech testovaných systémů.

Ze získaných výsledků vyplynulo, že nejlépe v cyklu testování obstály systémy D-S1 a D-S2. Pro přípravu těchto vzorků byl použit eloxovaný hliníkový podklad D14ATV. Naopak nejhorších výsledků bylo dosaženo u systému A-S1, pro přípravu těchto vzorků byl použit chromátovaný hliníkový plech 7075. Výsledky zkoušek jsou shrnuty v grafech na Obr. 4 – Obr. 6.



Obr. 4 – změna odtrhového napětí



Obr. 5 – změna barevnosti působením klimatu a korozního prostředí



Obr. 6 – úbytek lesku po ponorových zkouškách

ZÁVĚR

Zkoušení nátěrových systémů určených pro integrální palivové nádrže na různých substrátech s odpovídající předúpravou povrchu ukázalo, že je nezbytné dodržovat správný časový harmonogram. Tzn. doba mezi přeúpravou povrchu a aplikací nátěrového systému nesmí překročit 72 h. Při velké prodlevě mezi těmito kroky není zajištěna dobrá přilnavost k podkladu a celková odolnost systému je snížena. Dále se ukázalo, že tloušťka aplikovaných nátěrů je příliš velká a maximální tloušťka, použitelná v letectví je 80 – 90 µm. Z těchto důvodů a na základě získaných výsledků, byly navrženy modifikace složení nátěrových systémů a opakování ponorových zkoušek, pro ověření vlastností.

Účinek superhydrofobních fotokatalyticky aktivních vrstev na regulaci růstu biofoulingu

Mgr. Maja Korous; Mgr. Eva Trávníčková; Mgr. Eva Dvořáková, PhD.; Mgr. Barbora Pijáková; Mgr. Zbyněk Voráč, PhD. - Ústav fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno

Předmětem výzkumu byla příprava, charakterizace a testování multifunkčních vrstev omezujících růst vláknité sinice Phormidium tergestinum a mikroskopické řasy Chlorella kessleri. Funkcí vrstev bylo zamezit uchycení a růstu biofoulingu na fasádní barvě FASAX firmy Colorlak. Superhydrofobizací povrchu byla snížena možnost ukládání vody, prachu a jiného materiálu, který vytváří živnou půdu pro růst mikroorganismů. Biologické zanášení bylo dále potlačeno využitím fotokatalytické aktivity Ti0₂, který rozkládá nežádoucí mikroorganismy v prvotním stadiu uchycení a brání jim v masivním růstu a vytváření kolonií.

ÚVOD

Znečištění fasád lišejníky, řasami, bakteriemi a dalšími organismy vede k jejich mechanické i estetické degradaci, což následně zvyšuje náklady na jejich opravy a čištění. Vytváření superhydrofobních fotoaktivních povrchů je, na rozdíl od konvenčních hydrofilních ochranných povlaků, výhodné pro zabránění silné kontaminace povrchů a zvýšení účinku fotokatalytické aktivity. Pro regulaci mikrofoulingu (tj. biofouling, kde dominují mikroskopické druhy - bakterie, řasy, rozsivky) v současnosti neexistuje univerzální řešení. Biofouling, který se běžně vyskytuje na fasádních nátěrech je zastoupen zejména sinicemi r. Phormidium a mikroskopickými řasami r. Chlorella. Konvenční způsob regulace spočívá v použití biocidů. Biocidní látky je možné fixovat na povrch materiálů různými způsoby, např. roubováním. Rovněž lze povrch modifikovat tak, aby byl pro organismy co nejméně atraktivní k adhezi, zejména změnou hydrofobity/hydrofility, celkového náboje, drsnosti povrchu atd. Nařízení Evropského parlamentu a Rady EU (528/2012) požaduje v maximální možné míře nahradit biocidní látky vhodnými alternativami, jako jsou hydrofilní polymery, fotokatalytické látky, a další. Jedním z nejvyužívanějších fotokatalyticky aktivních látek pro tento účel je oxid titaničitý (TiO2). Fotokatalytická aktivita je v současné době nejčastěji hodnocena na základě odbourávání methylenové modři nebo sledováním poklesu koncentrace NO [1, 2].

Cílem předkládané práce bylo připravit superhydrofobní fotokatalyticky aktivní vrstvy za účelem zamezení uchycení a růstu zkoumaných organismů na fasádní barvě. Povrch připravených vzorků byl charakterizován pomocí měření kontaktních úhlů, konfokálního mikroskopu a skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Fotokatalytická aktivita vrstev byla určena fotometricky metodou odbourávání methylenové modři. Odolnost vrstev vůči biologickému zanášení byla otestována sledováním uchycení, růstu a degradací sinice r. Phormidium a řasy r. Chlorella.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

TVORBA FUNKČNÍCH VRSTEV A ZNAČENÍ VZORKŮ

V první fází výzkumu byla vytvořena sada vzorků s povrchovou úpravou na základě hydrofobizačního komerčního přípravku Ultra Ever Dry™ (UED) a TiO₂ (Precheza, velikost částic 20 nm) a jejich kombinací. Z důvodu jednodušší manipulace se vzorky a odolnosti vůči kultivačním roztokům byly vrstvy naneseny na nerezový plech o velikosti 7x2 cm. U povrchů s výraznými superhydrofobními vlastnostmi (tj. vyšším kontaktním úhlem pro vodu než 150°), se předpokládá pozitivní účinek na jejich funkčnost. Za tímto účelem byly vytvořeny suspenze voda/TiO₂, aceton/TiO₂ a UED/TiO₂ (koncentrace TiO₂ 5 %). Tyto suspenze byly naneseny nástřikovou pistolí (Graco Media) na vrstvu fasádní barvy FASAX (Colorlak). Pro zamezení sedimentace byla suspenze po celou dobu nástřiku míchána magnetickým míchadlem. Pro ověření účinku povrchové úpravy pomocí plazmatu byla jedna sada vzorků po nanesení vrstvy UED/TiO₂ modifikována RF plazmatem generovaným štěrbinovou plazmovou tryskou za atmosférického tlaku. Jako pracovní plyn byl použit argon o průtoku 50 l min⁻¹. Referenční vzorky byly vytvořeny pro jednotlivé složky suspenzí, aby bylo možné hodnotit změny účinnosti složek vrstev pro jejich kombinace. Značení jednotlivých vzorků a způsob vytváření vrstev je popsán v Tab. 1.

POVRCHOVÁ CHARAKTERISTIKA Fotokatalytická aktivita

Ověření fotokatalytické aktivity TiO₂ proběhlo pomocí testu s barvivem methylenová modř, vycházející z normy ISO 10678:2010. Tato norma specifikuje metodu stanovení aktivity fotokatalytických povrchů odbouráváním molekul methylenové modři ve vodném roztoku při osvětlení umělým UV zářením. Fotokatalytická aktivita byla určena fotometricky spektrofotometrem Varian Cary 50bio (Agilent). Vzorek REF TiO₂ s fotokatalyticky aktivním povrchem byl ponořen do roztoku methylenové modři a byla změřena absorbance roztoku před a po vystavení UV záření. Pro ozáření byla použita kompaktní UV výbojka emitující záření o vlnové délce 365 nm a příkonu 20 W. Změřená intenzita záření nad vzorkem byla 200 lx.

Měření kontaktních úhlů

Měření kontaktních úhlů pro vodu bylo provedeno pomocí zařízení SeeSystem 7.0 (Advex Instruments). Na povrch vzorku byla nanesena kapka destilované vody o objemu 3 µl.

Uvedené hodnoty kontaktních úhlů jsou průměrem ze tří měření. Pro každou povrchovou úpravu byly kontaktní úhly pro vodu měřeny vždy na třech vzorcích.

Ozn. vzorku	Typ povrch. úpravy	Postup vytváření
FH 1	Fasádní barva	Nástřik UED; nástřik suspenze TiO ₂ (voda)
FS	UED + TiO ₂	
FH 2	Fasádní barva	Nástřik UED; nástřik suspenze TiO ₂ (aceton)
FS	UED + TiO ₂	
FH 3	Fasádní barva	Nástřik suspenze TiO ₂ v UED (aceton)
FS	UED + TiO ₂	
FH 4	Fasádní barva	Nástřik suspenze TiO ₂ v UED (aceton); modifikace plazmatem
FS	UED + TiO ₂	
	Plazma	
REF	Fasádní barva	Bez úpravy
REF TiO ₂	Fasádní barva	Nástřik suspenze TiO ₂ (voda)
voda	TiO ₂	
FS		
REF TiO ₂	Fasádní barva	Nástřik suspenze TiO ₂ (aceton)
ac	TiO ₂	
FS		
REF UED	Fasádní barva	Nástřik UED (aceton)
FS	UED	

Tab. 1: Vytváření a značení vzorků

Mikroskopie

Topografie povrchu byla snímána pomocí konfokálního laserového mikroskopu Olympus OLS4000 3D za využití softwaru LEXT. Pro pozorování mikrostruktury povrchu byl použit skenovací elektronový mikroskop TESCAN MIRA3 s použitím BSE detektoru při zvětšení 10000x.

BIOLOGICKÉ TESTY

Biologické testy regulace růstu sinic

Testovacím organismem byla vláknitá sinice Phormidium tergestinum (CCALA 155, SAG 75.79). Kultivace probíhala v médiu Z [3] při fotoperiodě 16 + 8 hod (světlo/tma). Za stejných světelných podmínek probíhal také samotný test. Zdrojem světla byly zářivkové trubice vč. UV výbojky. Intenzita světla je popsána v Tab. 2.

Místo měření	Intenzita (lux)
Rošt testovací nádoby, střed + okraj	2450-3850
Pod dnem nádoby, zvířené sinice ve sloupci	1200-1350
Pod dnem nádoby, usazené sinice	1560

Tab. 2: Světelné podmínky experimentu

Aparatura pro experiment byla sestavena podle Obr. 1. Médium se suspenzí sinic o hustotě 20 mg l⁻¹ bylo nasáváno ponorným akvarijním čerpadlem a pomocí silikonových hadiček a plastových rozvodek bylo rozváděno k jednotlivým vzorkům. Celkem bylo použito 10 l kultury. Aby se sinice udržovaly co nejdéle ve vodním sloupci, byla do nádoby přidána dvě magnetická míchadla.

Vzorky v triplikátech jsou umístěny vedle sebe do krabičky, postaveny šikmo (sklon $\approx 45^{\circ}$) a nad horním vyvýšeným koncem je vyvedena hadička, ze které proudí médium s kulturou a stéká po vzorcích dolů. Před vývodem jsou na hadičky upnuty škrtítka pro regulaci průtoku. Průtok u vzorků byl nastaven na 15 ml min⁻¹. Zařízení bylo v chodu každý den 6 hodin, z toho 3 hodiny za světla a 3 hodiny za tmy.

Vzorky umístěné na roštu byly po ukončení 72hodinového testu vyfotografovány fotoaparátem Canon EOS 1200 D, s objektivem Canon EOS 18-55 mm. Na vzorcích bylo spočítáno procento pokrytí povrchu sinicemi pomocí programu ImageJ.

Mikroskopem Zeiss AxioImager A1 s barevnou kamerou Axio Cam ICc1 a filtrovou sadou č. 05 (λ ex 430 nm, λ em 470-850 nm) byly zkoumány pouze ty vzorky, na kterých nebyly makroskopicky viditelné nárosty.



Obr. 1: Uspořádání experimentu: A - celkové schéma aparatury [4], B - schéma rozvodné soustavy.

Biologické testy regulace růstu řas

Testovacím organismem byla jednobuněčná zelená řasa Chlorella kessleri. V experimentu byl sledován vliv kontaktního úhlu a přítomnosti TiO₂ na rychlost uchytávání řas na povrch vzorků a fyziologický stav řas po ozáření těchto povrchů umělým UV zářením. Pro ozáření vzorků byl použit stejný světelný zdroj jako pro sledování fotoaktivity a to kompaktní UV zářivka o vlnové délce 365 nm a intenzitě 200 lx. Pro test byly vybrány tři vzorky povrchové úpravy FH3, REF, REF TiO₂, REF UED. Vzorky byly vertikálně ponořeny do inokula Chlorella kessleri o hustotě 575 000 buněk ml-1 (počítáno Bürkerovou komůrkou). Statická kultivace probíhala po dobu 7 dní při osvětlení širokospektrální akvaristickou zářivkou s podílem UV, bez fotoperiody. Poté byly vzorky hodnoceny pomocí fluorescenčního mikroskopu (Zeiss Axiolmager A1, barevná kamera IcC CAM, filtrová sada 05).

VÝSLEDKY

Vyhodnocení kontaktních úhlů pro vodu

Nejvyšších hodnot kontaktních úhlů dosahovaly vrstvy obsahující UED (FH 1–4 a REF UED). Vzhledem k nižší povrchové energii acetonu v porovnání s vodou, docházelo při jeho použití k lepší dispergaci TiO₂ prášku. Při nástřiku na povrch vzorku se netvořily kapky ani shluky. Nízká hodnota směrodatné odchylky velikosti kontaktních úhlů poukazuje na rovnoměrné pokrytí povrchu vzorku. Modifikace povrchu vzorků pomocí plazmatu, stejně jako přítomnost TiO₂ vedly ke snížení kontaktního úhlu.

V Tab. 3 je uveden přehled průměrných hodnot a jejich směrodatných odchylek pro jednotlivé vzorky a povrchové úpravy.

Označení vzorku	WCA Průměr (°)	SD (°)	WCA Průměr (°)	SD (°)
FH 1d	159.7	1.3	158.7	1.6
FH 1e	157.9	2		
FH 1f	158.5	0.7		
FH 2d	160.4	1.1	161.5	2.5
FH 2e	163.3	1.9		
FH 2f	160.8	3		
FH 3d	161.8	1.2	162.0	1.1
FH 3e	161.9	0.9		
FH 3f	162.3	1		
FH 4d	152.9	1.1	150.8	9.5
FH 4e	146	15.3		
FH 4f	153.4	1.4		
REF d	78.3	2.8		
REF e	86.6	4.4		
REF f	80,8	2.9	82.0	4.8
REF d TiO ₂ VOD	13.2	1.8	12.7	1.7
REF e TiO ₂ VOD	13.8	0.8		
REF f TiO ₂ VOD	11.2	0.6		
REF d TiO ₂ AC	‹10	-	<10	-
REF e TiO ₂ AC	‹10	-		
REF f TiO ₂ AC	(10	-		
REF d UED	163	0.8	160.8	2.6
REF e UED	161.4	2.6		
REF f UED	158.1	0.9		

Ověření fotoaktivity TiO₂

Pro ověření fotoaktivity povrchu obsahujícího TiO₂ byla měřena změna absorbance roztoku methylenové modři. Absorbance roztoku před ozářením UV světlem byla 0,057 po 18 hodinovém ozáření klesla hodnota absorbance na 0,049. Fotokatalytická aktivita povrchu vzorku REF TiO₂ byla tedy tímto experimentem dostatečně prokázána.

Topografie povrchů

Na obr. 2 jsou zobrazeny snímky povrchu vybraných vzorků a zobrazení topografie vrstvy pomocí konfokálního laserového mikroskopu.



Obr. 2: Snímky z konfokálního laserového mikroskopu. Zobrazení topografie povrchu pro jednotlivé úpravy při zvětšení 100x. Snímek shora a 3D struktura povrchu.

Odhadovaná drsnost povrchu vrstvy fasádní barvy je 16 µm. Povrchová nerovnoměrnost vrstev (rozdíl mezi lokálním výškovým minimem a maximem) po aplikaci všech úprav vzrostla o 8 – 12 µm. Tento nárůst tloušťky však není rovnoměrný v celém povrchu vzorku, protože částice TiO₂ a UED mohou lokálně vytvářet shluky. Tyto údaje jsou pouze orientační, nelze z nich určovat přesnou drsnost vrstvy.

Nejjemnější strukturu povrchu měla vrstva REF UED a FH3 (Obr. 3), kde z větší části došlo k pokrytí částic TiO₂ přípravkem UED. Tato skutečnost se může projevit na snížení fotokatalytické aktivity vrstvy TiO₂.

VYHODNOCENÍ BIOLOGICKÝCH TESTŮ Phormidium tergestinum

U vzorků FH 2, FH 4 a TiO₂ AC proudící voda vrstvu lokálně poškodila, případně její část odplavila. V těchto místech se posléze sinice začaly přednostně usazovat. Je zřejmé, že čím vyšší kontaktní úhel, tím menší je tendence k tomuto typu poškození, čemuž následně odpovídá i procento zaplnění povrchu. Vzorky byly zkoumány pomocí fluorescenčního mikroskopu. Ukázka vzhledu sinice na povrchu vzorku získaná pomocí tohoto mikroskopu je na Obr. 4. U vzorků FH 1, FH 2, FH 3 a REF UED není makroskopicky hodnotitelný nárůst a procento zaplnění povrchu. U ostatních vzorků je patrný určitý nárůst, přičemž nejvyšší nárůst má REF VOD TiO₂. Oba jevy jsou viditelné na Obr. 5.



Obr. 3: Snímky mikrostruktury povrchu (SEM) při zvětšení 10000x

Ozn.	Vzhled vrstvy a chování kapaliny po 72 hod	Zaplnění povrchu (%)
FH 1	Povrch nesmáčivý; žádná vlákna sinice; lokální ulpívání kapek	0*
FH 2	Povrch nesmáčivý; žádná vlákna sinice; náznak stop po vodě	0*
FH 3	Povrch nesmáčivý; žádná vlákna sinice; náznak stop po vodě	0
FH 4	Nesmáčivost se snižuje v čase; značný růst vláken sinice; vznik stop po vodě	10
REF	Povrchu pod kapkou smočený; vysoké množství vláken sinice	5
TiO ₂ AC	Povrch nasákavý; značný růst vláken sinice; vznik stop po vodě; odplavování TiO ₂	10
REF VOD TiO ₂	Povrch smáčivý; značný růst vláken sinice; částečné odplavování TiO ₂	21
REF UED	Povrch nesmáčivý; žádná vlákna sinice; žádné poškození	0

Tab. 4: Stav vrstvy po skončení experimentu, procento zaplnění povrchu sinicemi



Obr.4: Vlákno sinice pozorované pod fluorescenčním mikroskopem (vzorek FH 2)

Chlorella kessleri

Nárůst řas pozorovaný na jednotlivých vzorcích byl srovnatelný, což může být způsobené příliš dlouhou dobou kultivace. Na počátku kultivace byly vzorky FH 3 a REF UED nesmáčivé, již po 48 hod. byly částečně smočené. Docházelo ke vzniku lokálních nerovností povrchu, které byly způsobené podmáčením mezi podkladovou vrstvou a kovovým substrátem.

Hustota inokula dosáhla po týdnu 4.10⁶ buněk ml⁻¹, kdy většina buněk byla uchycena v biofilmu (Obr. 6).

Při pozorování pomocí fluorescenčního mikroskopu se živé řasy zobrazují jako žluté jasně zářící buňky, zatímco mrtvé buňky, kde už dochází k rozkladu chlorofylu, svítí méně a mají tmavší barvu. U žádného ze vzorků nebyly před ozářením povrchu pomocí UV viditelné mrtvé buňky. Po ozáření byly znatelně poškozené buňky na vzorcích úprav REF TiO₂ a částečně REF FH 3 (Obr. 7). U tohoto vzorku zároveň došlo k nejmenšímu nárůstu buněk, což může být způsobeno jeho značnou hydrofobitou (kontaktní úhel 162°). Nejvyšší nárůst buněk byl pozorován na hydrofilních vzorcích REF a REF TiO₂.





Obr. 6: Biofilm tvořený řasami v inkubační nádobce

ZÁVĚR

V průběhu tohoto výzkumu byly připraveny kombinované superhydrofobní a fotokatalyticky aktivní vrstvy na povrchu fasádního nátěru, za účelem ověření vlivu jednotlivých složek na výslednou odolnost povrchu proti biofoulingu. Biologické testy prokázaly, že tyto vrstvy s multifunkčními vlastnostmi výrazně omezují zanášení povrchu biologickým materiálem a zároveň jsou schopné případný biofouling fotokatalyticky částečně odbourat. Ze získaných výsledků z monitorování struktury povrchu lze vyvodit, že hydrofobní složka obalí částice TiO₂ a tím sníží jeho fotokatalytický účinek. Kvůli snížení hodnot kontaktních úhlů u vzorků modifikovaných plazmatem nevykazují tyto úpravy dostatečnou odolnost vůči biofoulingu, přesto se očekává pozitivní účinek plazmatu na adhezi funkčních vrstev k podkladu, a proto bude výzkum v této oblasti dále pokračovat.

Další experimenty budou proto sloužit k prověření způsobu odbourávání řasy r. Chlorella na vysoce hydrofobních vzorcích, jejichž vrchní vrstva bude tvořena TiO₂.

PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vznikl za finanční podpory Technologické agentury České republiky při řešení projektu TE02000011.

Literatura:

- [1] Eun Ji Park, Hye Soo Yoon, Dae Han Kim, Yong Ho Kim, Young Dok Kim, Preparation of self-cleaning surfaces with a dual functionality of superhydrophobicity and photocatalytic activity, Applied Surface Science, Volume 319, 2014, Pages 367-371, ISSN 0169-4332
- [2] Marina Ratova, Peter J. Kelly, Glen T. West, Superhydrophobic photocatalytic PTFE – Titania coatings deposited by reactive pDC magnetron sputtering from a blended powder target, Materials Chemistry and Physics, Volume 190, 2017, Pages 108-113, ISSN 0254-0584
- [3] Fykologická laboratoř PřF JU | www.sinicearasy.cz [online]. Copyright © 20017 [cit. 03.08.2017]. Dostupné z: http://www.sinicearasy. cz/pro_prof/media/Z
- [4] GRAZIANI, Lorenzo a Marco D'ORAZIO. Biofouling Prevention of Ancient Brick Surfaces by TiO2-Based Nano-Coatings. Coatings. 2015, 5(3). DOI: 10.3390/coatings5030357. ISSN 2079-6412.



Obr. 7: Zobrazení řas na povrchu vybraných vzorků pomocí fluorescenční mikroskopie



VZLÚ, Beranových 130, 199 05 Praha - Letňany Tel.: +420 225 115 332, Fax: +420 286 920 930, e-mail: info@vzlu.cz, www.vzlu.cz