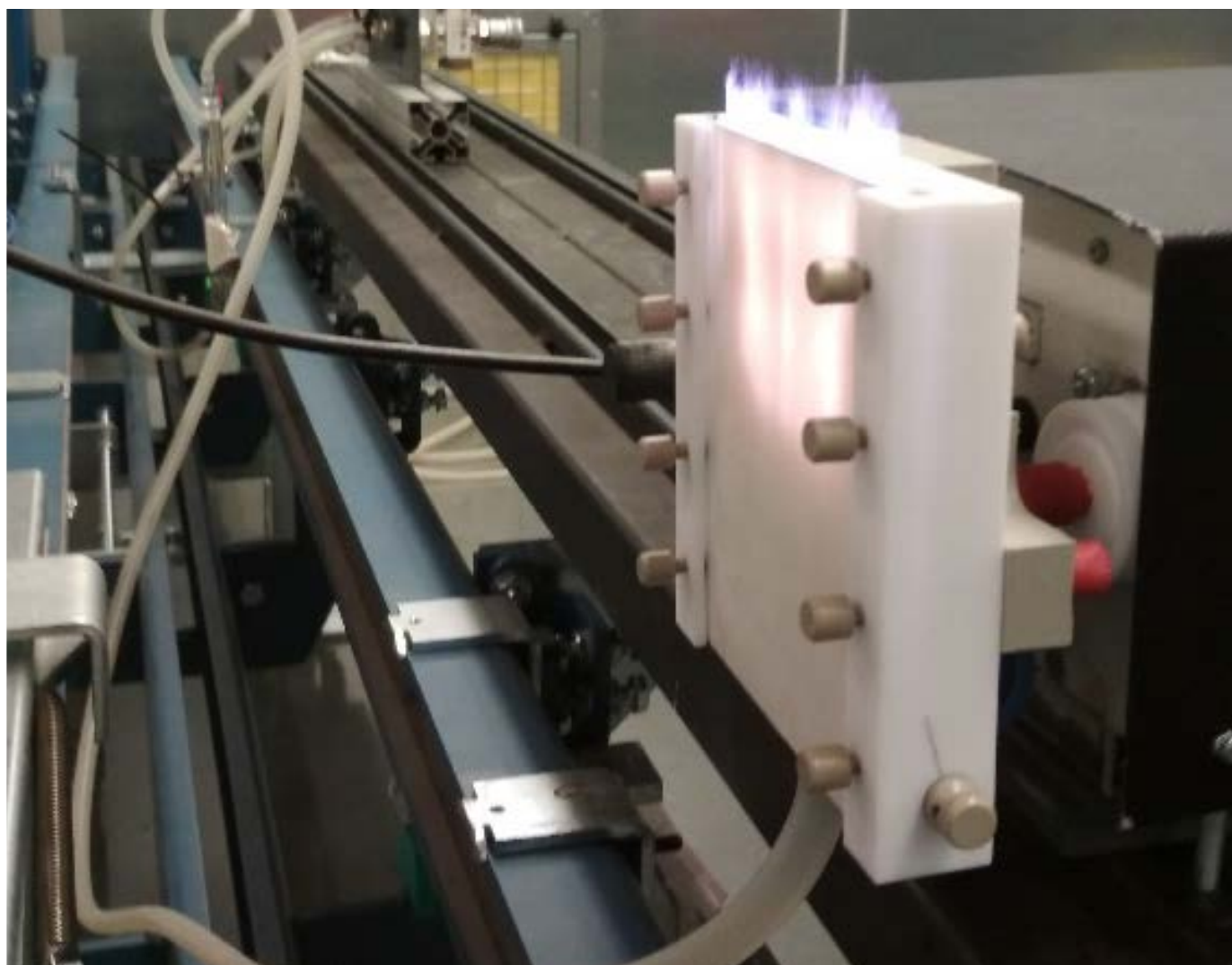


TRANSFER

Výzkum a vývoj pro letecký průmysl

č 31 / 2018



**Toto číslo elektronického sborníku obsahuje příspěvky
přednesené na konferenci Centra výzkumu povrchových úprav,
uskutečněné 31.5. 2018 v SYNPO, Pardubice.**



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

31.5. 2018

TRANSFER

Výzkum a vývoj pro letecký průmysl
Elektronický sborník VZLÚ
číslo 31, květen 2018, 13. 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.
© 2018 VZLÚ

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

T A
Č R



Příspěvky uvedené v tomto sborníku vznikly za finanční spoluúčasti TA ČR

Obsah sborníku

- 6 **Vývoj odstraňovače nátěrů pro letecký průmysl**
Ing. Jiří Sedlář, Colorlak a.s. Staré Město ve spolupráci s Ing. Ivana Kupská, PhD., Aircraft Industries a.s., Kunovice
- 8 **Resistance of APS coatings to be investigated and evaluated**
Katerina Docekalova, Karel Zabransky, Eva Jindrova - Honeywell Aerospace Olomouc (HAO)
- 11 **Ošetření aditiv pro nátěrové hmoty štěrbinovou plazmovou tryskou**
Barbora Pijáková, Zbyněk Voráč, Ústav fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno.
- 14 **Pojiva pro polyurethanové nátěrové hmoty na bázi on hvězdicových polymerů připravených iontovou polymerací**
Peter Boháčík, Michaela Kadlecová, Štěpán Podzimek - Universita Pardubice, Fakulta of Chemickotechnologická, Ústav of chemie a technologie makromolekulárních látek, Studentská 573, 532 10, Pardubice, Štěpán Podzimek, Vladimír Špaček, Jan Bandžuch - Synpo a.s., S. K. Neumanna 1316, 532 07 Pardubice.
- 16 **Ověření odolnosti nátěrového systému pomocí ponorových zkoušek**
Ing. Martina Pazderová, Ph.D., Ing. Alena Koukalová, Ing. Kateřina Titěrová - Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s., Praha
- 21 **Robotická aplikace plazmatu – ověřená technologie**
Ing. Miroslava Banýrová, GALATEK a.s.
- 21 **Interaktivní termocitlivé nátěrové systémy pro bezpečnostní účely**
Jakub Heller, Jan Kudláček, ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Ústav strojírenské technologie, Praha

Vývoj odstraňovače nátěrů pro letecký průmysl

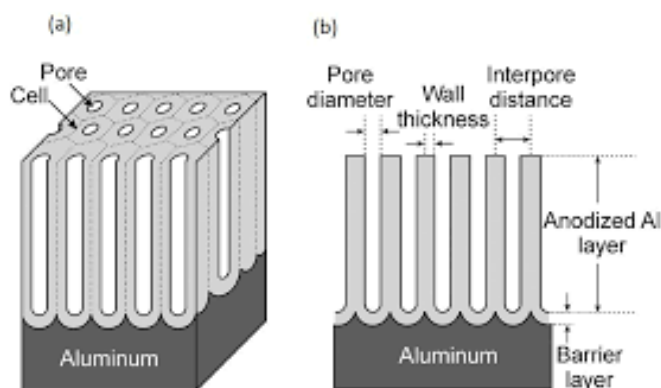
Ing. Jiří Sedlář, Colorlak a.s. Staré Město, ve spolupráci s Ing. Ivana Kupská, PhD., Aircraft Industries a.s., Kunovice

Aktivita zabývající se vývojem odstraňovače nátěrů používaných na letadlech v rámci projektu Centra vývoje povrchových úprav započala v lednu 2016, kdy byly ve spolupráci se společností Aircraft Industries definovány požadavky, které musí odstraňovač splňovat, jaké vlastnosti musí mít a jaké jsou přípustné a nepřípustné látky, které bude obsahovat.

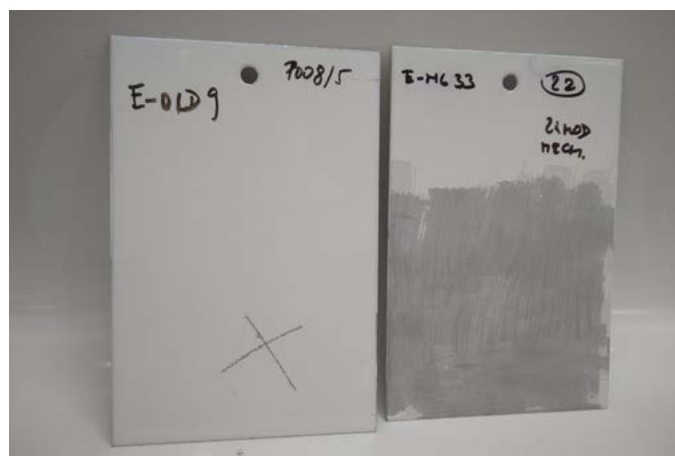
V současné době se staré letecké nátěry odstraňují pomocí roztoků nebo směsí chemikálií, gelovité konzistence z důvodu aplikace na svislé plochy trupu letadel, které svým působením rozrušují nátěrový systém, a ten je posléze odstraněn pomocí tlakové vody či plastové špachtle tak, aby nebyl narušen základní materiál nebo předúprava tohoto materiálu, kterým je hliníková slitina používaná při konstrukci letadel. Optimálním jevem působení odstraňovače je difuze aktivních složek odstraňovače skrz nátěrový film k substrátu, kde dochází k porušení vazeb mezi základní vrstvou barvy a substrátem, z venku pozorované jako nabobtnání nátěrového systému, který lze jednoduše opláchnout. V minulosti se hojně a úspěšně používaly rozpouštědla, jako jsou chlorované uhlovodíky a n-methyl pyrrolidon. Tyto látky velmi dobře rozpouští a odstraňují nátěrové filmy bez vlivu na základní materiál. V dnešní době, kdy se snažíme být „zelení“ jsou tyto chemikálie na ústupu, nebo v mnohých provozech u nás zakázané, byť v technických a bezpečnostních listech zahraničních výrobců odstraňovačů nátěrových systémů v letectví jsou stále uváděné, pravděpodobně pro svou účinnost a zatím obtížnou nahraditelnost v této problematice. Jako možné náhrady jsou vyvíjeny a nabízeny různé sloučeniny, které by tyto účinná rozpouštědla měly nahradit jako jsou rozpouštědla a chemikálie typu esterů kyselin, terpenů, DMSO aj. V současné době se v technické dokumentaci odstraňovačů nátěrů dočteme o obsahu kyselin, peroxidů či roztoků čpavku. V definovaných požadavcích na odstraňovač nátěrů však tyto chemikálie byly vyloučeny z důvodu nebezpečnosti v místě použití či možného zvýšeného rizika při zacházení s nimi.

Podkladem pro zkoušení odstraňovačů je materiál opatřený předúpravou a nátěrovým systémem, které se používají pro výrobu letadel – několik druhů hliníkových slitin, čistý hliník a vysokopevnostní ocel. Je zapotřebí, aby odstraňovač nenarušoval předúpravu těchto materiálů, kterou je chromátování, eloxování a fosfátování, ani samotný materiál. Na Obr. 1 je vidět struktura povrchu upraveného pomocí eloxování. Nátěrové systémy, které je třeba odstranit z povrchu materiálu jsou všechny barvy, které společnost Colorlak dodává na povrchovou úpravu letadel do společnosti Aircraft Industries. Takto definované a připravované vzorky jsou opatřeny nátěrovým systémem o tloušťce alespoň 150 μm , skládajícího se ze základní epoxidové a vrchní polyuretanové barvy. Vzorky se nechávají alespoň 2 měsíce vyzrát při laboratorních podmínkách, aby došlo k úplnému zesítnění barev a ty měly odolnost odpovídající nátěrovým systémům při provozu letadla a před jejich odstraněním. Před aplikací odstraňovače je zjišťována přilnavost mřížkovou metodou, aby se vyloučili vzorky, které mají zhoršenou přilnavost již od aplikace.

Na základě těchto poznatků a doporučení jsme přistoupili k testování surovin vhodných k odstraňování starých leteckých nátěrů uvedených výše. Získali jsme jak na trhu běžně dostupné odstraňovače inzerované jako účinné na dvou komponentní nátěrové hmoty, tak i odstraňovač používaný v Aircraft Industries v současnosti. Jelikož bylo několik vzorků kapalných a nevhodných pro přímé použití, byly buď zahusťovány pomocí běžné záhustky na bázi celulózy nebo jejich vlastnosti byly zkoušeny ponorem. Již u odstraňovače používaného v Aircraft Industries byly zjištěny problémy s odstraňováním dvou komponentních epoxidových nátěrů aplikovaných na eloxovaných površích.



Obrázek 1 - struktura elox



Obrázek 2 - mechanické odstranění - elox

K odstranění bylo třeba vynaložit větší sílu, natož aby se nátěrový systém sám nabobtnal či odloupl od podkladu (Obr. 2). Podobné účinky vykazoval i odstraňovač běžně dostupný v prodejnách Colorlak s označením P07. Ostatní zakoupené odstraňovače byly účinné buď jen z části, nebo vůbec (povrch nátěrového systému se nepatrně nabobtnal, ale nešel odstranit ani mechanicky). Dobrého a rychlého účinku dosáhl odstraňovač namíchaný ve směsi s dichlormethanem a nebo použití kyseliny mravenčí, které byly použity pouze jako vzorové. Souhrnně lze říci, že se lépe odstraňují nátěrové systémy na površích předupravených žlutým chromátováním, než na eloxovaných površích, pravděpodobně díky struktuře vyloučeného eloxu, který vykazuje lepší profil pro fyzikální zakotvení barvy.

Následovalo zkoušení různých chemikálií, rozpouštědel a jejich směsí. Zkoušely se zároveň i různé druhy záhustek, které by vytvářeli ideální, nestékavou konzistenci a současně umožňovali dobré a rychlé působení odstraňovače. Z různých formulací vyplynulo několik, které jsme se rozhodli vyzkoušet na testovacích panelech ve společnosti Aircraft Industries. Podkladový materiál byl předupraven žlutým chromátováním – alumigold B a opatřen dostatečně vyzrálým nátěrovým systémem skládajícím se ze základní epoxidové barvy S2318NG a vrchní PUR barvy U2081NG. Na tento panel byly dle normy pro odstraňování nátěrů společnosti Aircraft Industries aplikovány pomocí štětce dva vzorky odstraňovače s různým složením a různými záhustkami (Obr. 3). V průběhu času bylo působení odstraňovače pozorováno. Viskozitně vykazoval jeden ze vzorků lepší konzistenci – čirý, nestékal z vertikálních míst, nezasychal tak rychle jako druhý vzorek. Tento vzorek odstraňovače se ukázal posléze i jako lépe účinný.

Již po cca 8 hodinách došlo k nadzvednutí nátěrového systému od podkladu a za 24 hodin se od podkladu uvolnil nátěrový systém v celé aplikované ploše. Působení odstraňovače na nátěrový systém je vidět na Obr. 4. Druhý vzorek nevykazoval žádný efekt a za 24 hodin byl již suchý bez účinku.



Obrázek 3 - aplikace odstraňovače - viskozita



Obrázek 4 - působení odstraňovače

Resistance of APS coatings to be investigated and evaluated

Katerina Docekalova, Karel Zabransky, Eva Jindrova - Honeywell Aerospace Olomouc

Honeywell Aerospace Olomouc (HAO) is the main producer of static parts of Honeywell aerospace jet engines and Auxiliary Power Units (APU). The service temperature of the hot section of engines is about 1100°C and the environment is considered as chemically and mechanically aggressive. Cause of described environment is obvious that the static engine parts work in highly challenging conditions and a protective Thermal Barrier Coating (TBC) must be applied on the components surface. Nowadays demands is to increase engines' effectivity which mean to develop better performing TBC systems. To determine the performance of newly develop TBCs the reliable testing methodology must be set. It is very important to stated that currently there is no standardized test of TBCs performance and therefore, Honeywell international has developed its own technique for accelerated testing to be able to evaluate coatings quality.

INTRODUCTION

Metal parts e.g. combustors, diffusers etc. with applied TBC, work under demanding conditions – high temperatures (1100 °C), high temperature gradients, thermal shocks and environment compose from exhaust gasses, water steam, solid particles such as dust and/or sand causing erosion and or chemically aggressive substances (see Figure 1.). Performance of TBCs is crucial for engine parts life. TBC is system which consist of two layers, metallo-ceramic Bond Coat (BC) and ceramic Top Coat (TC). BC provides connection between metal substrate and ceramic TC – it compensates thermal expansion differences between metal and ceramic and ensure adhesion of TC. Further BC assure oxidation protection of substrate to maintain its structural function. TC protects the part against heat - serve as thermal insulator and chemical or mechanical damage.

There are several production ways of depositing TBC's on the substrate. The most commonly used techniques are Electron Beam Physical Vapor Deposition (EB PVD) and Air Plasma Spraying (APS) which is used in HAO and thus the main attention. In comparison with EB PVD, APS technology is ten times cheaper and versatile in means to achieve different porosity levels of the coating. On contrary EB PVD dispose columnar TC structures which provide very high toughness and strain compliance and is commonly used for rotating parts – turbine blades. In further text the main attention will be devoted to APS technology. APS is sensitive to surface quality of the substrate and process parameters stability. Both can lead to the delamination of the TC and premature failure of the component. The first due to the lack of the adhesion and second due to high level of BC oxidation caused by deviations of the coating thickness and temperature gradient across the coating.

Further, the porosity variation changes thermal conductivity of the coating which is the crucial property of TBC. This instability of the process causes difficulties during evaluation of new TBC's, - it complicates accelerated testing of the TBC systems (sprayed samples with whole system: substrate-BC-TC). Accelerated testing results could be therefore scattered and distorted by not controllable and not trackable influences.

TBCS' PROPERTIES AND PERFORMANCE TESTING

TBC's are characterized by physical and chemical properties e.g. thermal conductivity, density, coefficient of thermal expansion, fracture toughness, phase stability, erosion and chemical resistance. It is difficult to gain all characteristics quantitatively and therefore, comparison with baseline (baseline is commonly used and known TBC system) is usually used to determine the performance.

To obtain results in reasonable time, an accelerated testing is utilized using such as Jet Test (JT) and/or Furnace Cycle Test (FCT). Basic condition of both types of testing is a matter of setting optimal testing conditions: environment, test temperature, cooling and heating rate,

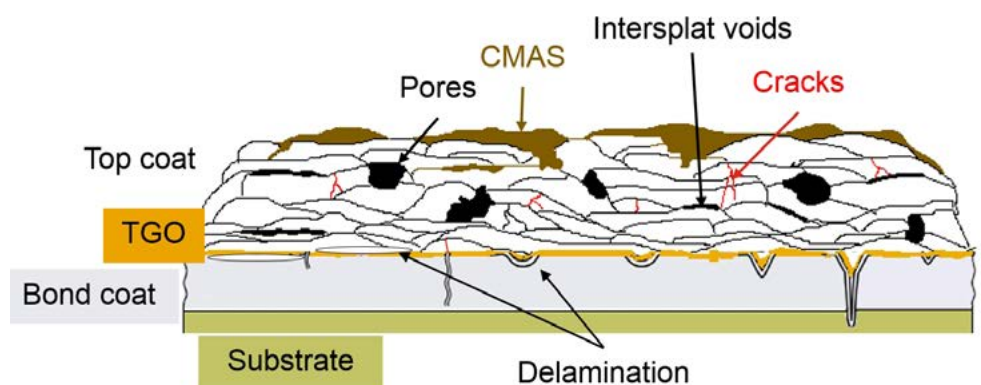


Figure 1 - Schematic representation of the TBC microstructure with different types of damage caused by harsh environment

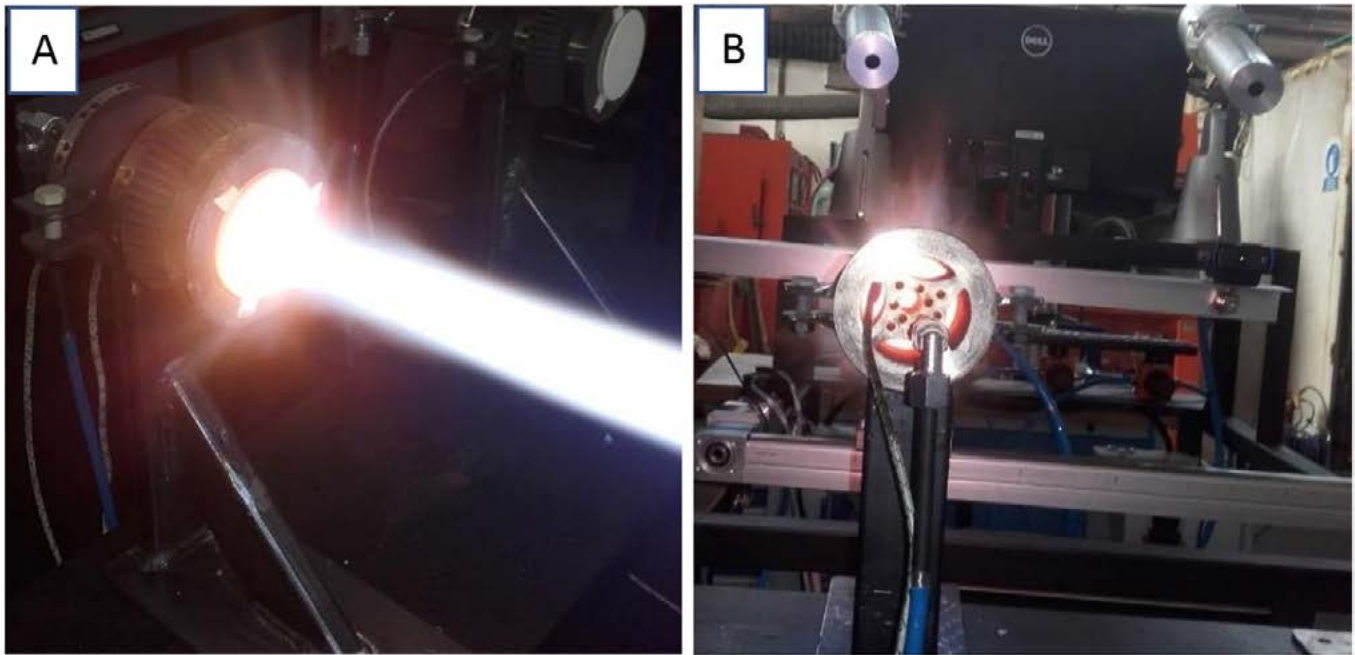


Figure 2 - Image of Jet tested sample under load,
A - front side and B - back side

length of the cycles etc. In addition, the design of tested sample and definition of the expected result – the type of damage, the number of cycles to failure in relation to the temperature gradient play significant role. It has to be considered that especially for harsh conditions used for accelerated testing even the small differences in TBC microstructure may influence test results and cause big results scattering.

Jet test is based on heating of the sample using a flow of burning gases from a torch to the top of the sample where TC is applied (see Figure 2.).

Based on setup samples can be back side cooled using a compressed air and thus maintain precise temperature gradient through the sample during dwell time. JT examines thermal shock stability of the coating and oxidation resistance of BC. The biggest advantage of this type of test in accelerated mode is “the speed” where one cycle takes only few minutes. However, JT also have several issues to face to. The most important is the stability and repeatability of cycle temperatures which means that front side and back side temperature of the sample has to be identical during each cycle. It requires very precise regulation loop. Front side temperature measurement itself is complicated due to (semi)transparency of the ceramic TC to specific pyrometer wavelength and due to influence of the gas flame on the pyrometer laser beam.

The FCT tests represent resistance of coating to cyclic oxidation. To obtain results from FCT take longer time due to longer test cycle but the advantage is that it is possible to test more samples simultaneously. Number of samples correspond to the size of the test furnace. Again, the cycles of FCT has to be identical and the conditions must be the same in whole surface area for all samples to reach method robustness. Specialized software can be used to monitor whole testing conditions (see Figure 3).

EVALUATION OF THE RESULTS

As was mentioned before, APS process instability together with accelerated testing can cause big scattering of obtained results.

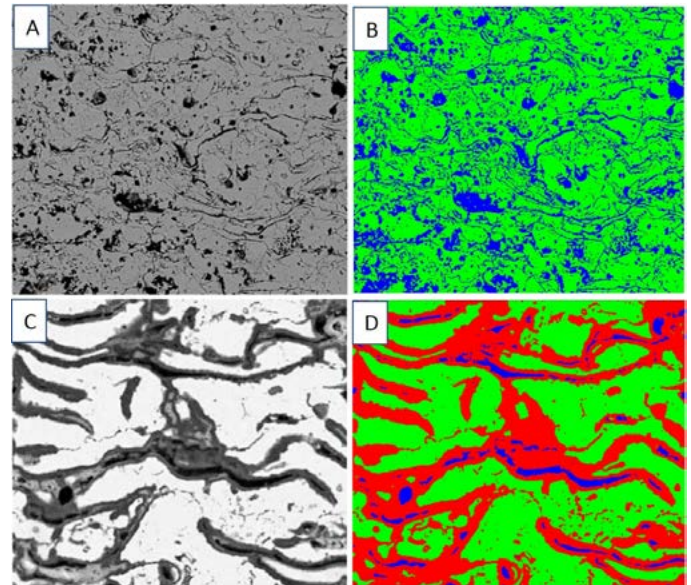


Figure 3 - Image of the initial or cooled state of the samples A, result of image analysis showing that all samples are good, C, D images represent the same in the heated state

Therefore, it is crucial to develop a robust testing and evaluation methodology with minimized human factor and certain resistance to occasional non-consistent results.

It is important to evaluate results complexly. The first desired result of the testing is number of cycles to damage and type of damage. Comparison with the baseline results then provide information about performance considering the testing conditions were the same. Additional important information is received from sample microstructure. Therefore, the samples are cut and prepared metallographically to be observed by Light Microscope (LM) and Scanning Electron Microscope (SEM).

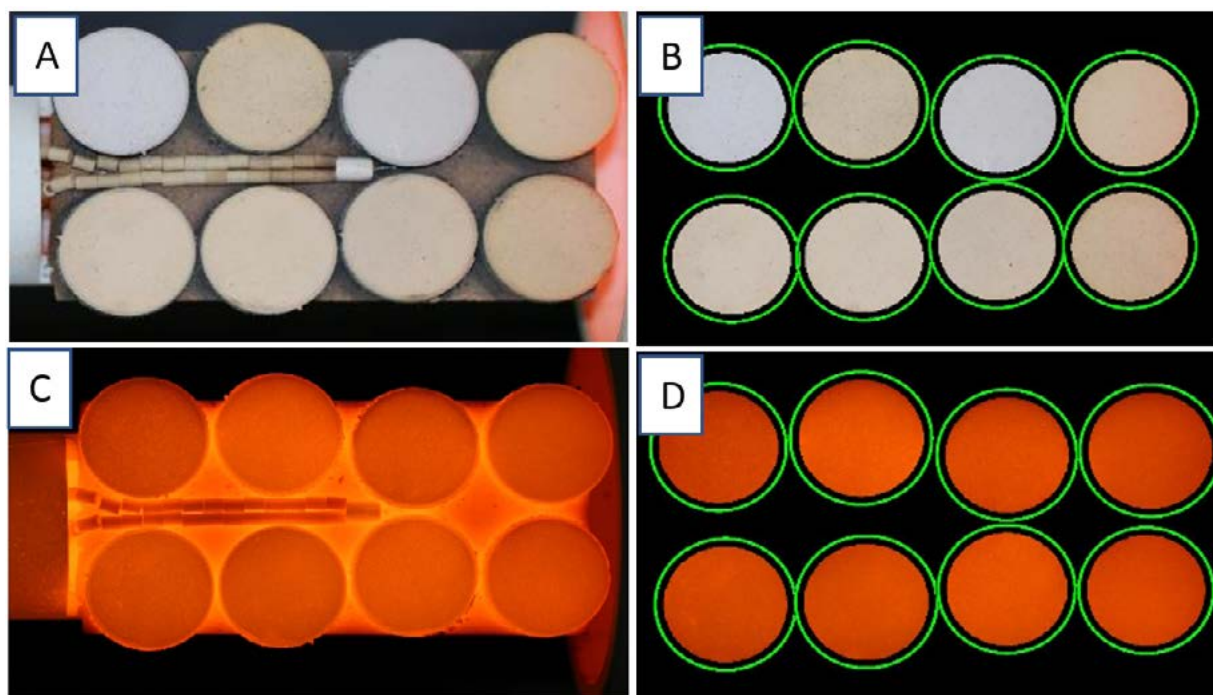


Figure 4 - A) original SEM image of TC microstructure, B) result of IA evaluation of porosity, C) original SEM image of BC after test, D) result of image analysis showing TGO (red)

Right microstructure evaluation can provide valuable information about level of damage - porosity, cracks, non-homogeneities, thermally grown oxide (TGO) etc. (see Figure 4). The microstructure features must be quantified – porosity and amount of oxides is measured. Commercially available analyzers provide results which are influenced by the condition of the image and by the operator setting. Therefore, the special Image Analyzer (IA) was developed by HON specifically for these types of microstructures to minimize subjectivity of evaluation process, to accelerate evaluation process by automatic evaluation of set of images and differentiate all structure features (porosity, cracks, splats).

Process of evaluation is following: i) series of images are taken from one sample by SEM to minimize statistical errors of the evaluation; ii) taken images are automatically evaluated in two steps – porosity and content of oxides is measured; iii) results are compared with baseline samples and conclusion are revealed. If there is a big difference between baseline sample and tested sample, correctness of result is questioned and detail search for any inconsistencies must be done. It is important to also take account to an error which can be caused by APS process instability or any steps following the manufacturing of the sample. Approach to right interpretation of the results must be done carefully and with consideration of all potential errors.

CONCLUSIONS

To develop new TBC systems is the main aim of Work Package 7 (WP7) within Centre of Competences for Advanced Surface Treatment (Czech acronym CVPÚ) sponsored by Technology Agency of the Czech Republic. Research work under WP7 is realized by Honeywell International, Honeywell Aerospace Olomouc (production site of Honeywell for static parts of engines and APU's), Ceitec and Institute of Plasma Physics of Academy of Sciences of the Czech Republic.

R&D of TBC require extensive knowledge within this field. For complex and reliable evaluation of the new TBC systems (on samples), a process of accelerated testing, sample preparation, documentation and evaluation was developed. Reliability as well as rigid time demands were considered within the process design, to be able to achieve appropriate methodology. Obtained results will be monitored for better optimization of the APS process and for prediction of influence of individual spraying parameters. That will help in future to better understanding of the production process and increase process robustness.

Ošetření aditiv pro nátěrové hmoty štěrbinovou plazmovou tryskou

Barbora Pijáková, Zbyněk Voráč - Ústav fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno

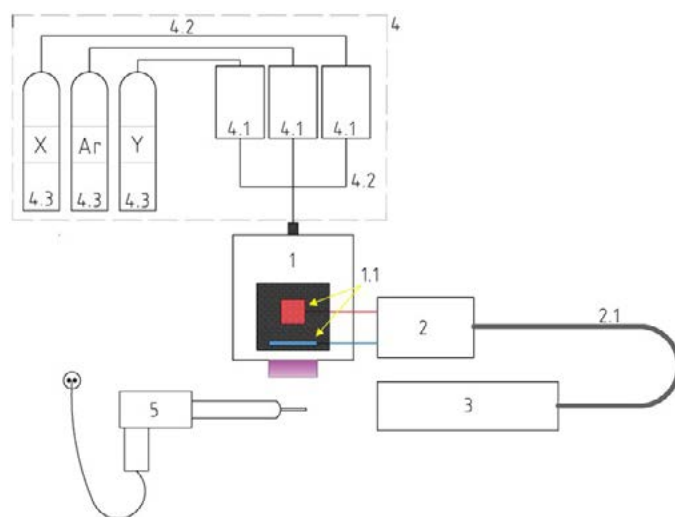
Nátěrové hmoty musí vyhovět řadě náročných estetických, mechanických a legislativních požadavků při zachování nízkých výrobních nákladů. Aby tyto vysoké nároky splnily, jsou tvořeny směsí řady komponent, přičemž početnou skupinu tvoří nerozpustné látky ve formě prášků. Prášková aditiva jsou široce využívána kvůli jednoduchému dávkování, skladování a případné homogenizaci složení směsí v sytkém stavu.

Nevýhodou jejich použití je, že jsou často obtížně zapracovatelné a dispergovatelné. V jiných případech je stabilita disperzí omezená z důvodu příliš rychlé sedimentace. Jedním z původců výše zmíněných problémů je nízká smáčivost pro použité kapaliny. Pro zlepšení těchto vlastností se používají dispergační aditiva (disperzanty) na bázi povrchově aktivních látek, které však způsobují pěnivost systému. Jednou z cest jak zlepšit smáčivost a dispergovatelnost, aniž by došlo ke zvýšení pěnivosti, je modifikace práškových komponent a jejich suspenzí pomocí plazmatu. Plazma má široké využití právě při modifikaci nesmáčivých materiálů. Vystavením materiálu aktivnímu prostředí výboje dochází simultánně k několika dějům na povrchu materiálu (změna náboje; adsorpce funkčních skupin/částic; změny chemického složení atd.) vedoucích ke změně volné povrchové energie, která přímo souvisí se smáčivostí materiálu pro kapaliny. Využitím neizotermického plazmatu dochází k žádoucí změně smáčivosti bez tepelné degradace materiálu.

Dle zvolených kritérií lze práškové komponenty rozdělit do několika skupin. Pro účely posuzování účinků plazmatu je vhodné aditiva rozdělit na organická a anorganická. Ze skupiny organických aditiv se v první řadě jedná o pigmenty, plnící estetickou funkci nátěru. Důležitost organických pigmentů dále vzrostla poté, co řada dříve používaných anorganických pigmentů musela být z důvodu škodlivosti nahrazena organickými. Organické pigmenty, dodávány ve formě velmi jemných prášků, mají často nízkou hustotu a smáčivost, což způsobuje obtížnou zapracovatelnost. Další velkou skupinou organických aditiv jsou mikročástice polymerů a vosků, sloužící zejména ke zvýšení odolnosti proti poškrábání a abrazi, nebo také ke snížení lesku. Anorganické pigmenty a plniva zlepšují zejména estetické a ekonomické parametry nátěrových hmot, případně slouží ke zlepšení elektrických či optických vlastností. Největší skupinu anorganických aditiv tvoří oxidy, např. TiO_2 , ZnO_2 , Al_2O_3 nebo ZrO_2 . Problematickým bodem při použití je jejich rychlá sedimentace, a tedy problémy se stabilizací produkovaných disperzí. Hlavním přínosem úpravy plazmatem je zvýšení smáčivosti, zlepšení zapracovatelnosti do kapalného média a stabilizace disperze.

V rámci řešení projektu CVPU jsou pro plazmové modifikace vyvíjeny radiofrekvenční štěrbinové trysky. Tato zařízení disponují dutým tělesem, ve kterém je generováno plazma, přičemž opracování materiálu je zabezpečeno ve vyfukované dohasínající oblasti plazmatu (tzv. afterglow). Plazmová modifikace v této oblasti výboje je dostatečně efektivní a zároveň šetrná pro teplotně méně odolné materiály.

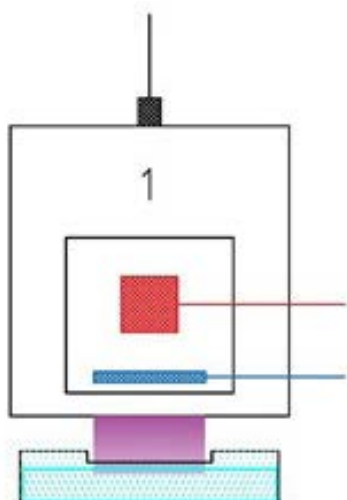
Generování plazmatu je zajištěno pomocí RF zdroje pracujícího při frekvenci 13,56 MHz a elektrod s koplanárním uspořádáním. Schéma aparatury je znázorněno na Obr. 1. Trysky pracují za atmosférického tlaku a hlavním nosným médiem je argon. Výhodou plazmových trysek je možnost variabilního nastavení pracovních parametrů, přizpůsobení pro opracování práškových aditiv v plynném médiu nebo ve formě disperze a jednoduchá manipulace. Dalším pozitivem je dosah aktivní části plazmového výboje.



Obrázek 1: Schéma aparatury - štěrbinová plazmová tryska:
1) těleso trysky; 1.1) elektrody; 2) přizpůsobovací člen; 2.1) koaxiální kabel; 3) RF generátor (13,56 MHz); 4) rozvod plynů; 4.1) průtokoměr; 4.2) hadice; 4.3) zásobní lahve; 5) Teslův transformátor

EXPERIMENT

Testy modifikace disperzí práškových aditiv byly provedeny pomocí štěrbinové trysky s aktivní oblastí o šířce 4 cm. Zkumavka s otvorem o šířce 4,5 cm byla použita pro uskladnění disperze. Schematické zobrazení umístění vzorku je na Obr. 2. Pro pozorování efektu složení plynného média byly testovány kombinace $\text{Ar} + \text{N}_2$, $\text{Ar} + \text{O}_2$ a čistý Ar . Pracovní parametry jednotlivých modifikací jsou v Tab. 1.



Obrázek 2: Schéma umístění vzorku a šterbinové plazmové trysky

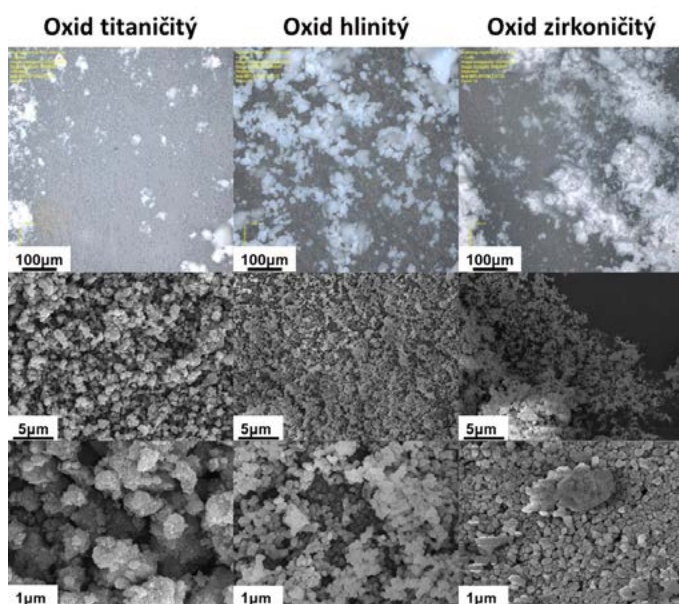
Číslo předúpravy	Plyn	Průtok [l/min]	Příkon [W]	Délka modifikace [min]	Poznámka
1	Ar	30	150	1	* V přímém kontaktu s plazmatem
2	Ar + N ₂	30 + 0,3	150	1	* V přímém kontaktu s plazmatem
3	Ar + O ₂	30 + 0,3	150	1	* V přímém kontaktu s plazmatem

Tabulka 1: Pracovní parametry pro jednotlivé předúpravy

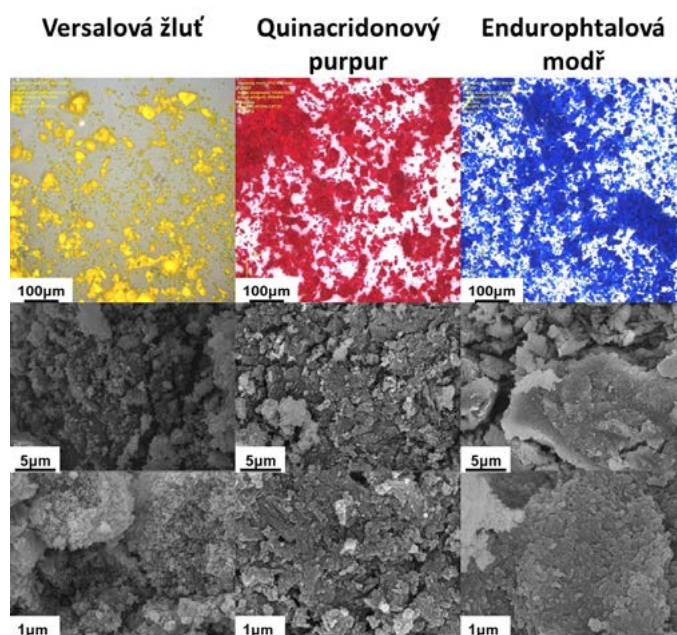
Materiály zvolené pro experimenty byly jak organického, tak i anorganického původu. Konkrétně se jednalo o oxid titaničitý (TiO₂), oxid hlinitý (Al₂O₃), oxid zirkoničitý (ZrO₂), versalovou žlut, quinacridonový purpur a endurophtalovou modř. Velikost makroskopických agregátů a mikrostruktura je zobrazena na Obr. 3 a 4. Hmotnost navážky prášku byla 0,2g na 10 ml kapaliny. Pro testy byla použita demineralizovaná voda a isopropanol. Po 1 min modifikace byl vzorek ze záchytné zkumavky přelity do zkumavky na testování rychlosti sedimentace. Souběžně s modifikovaným vzorkem byl připraven i vzorek referenční, který byl protřepán a umístěn do zkumavky pro sedimentaci v časovém intervalu do 10 s po plazmatem opračovaném vzorku. Sedimentace byla následně fotograficky snímána po dobu 10 minut. Následně byly oba vzorky přefiltrovány přes filtrační papír a ponechány vyschnout v digestoři. Povrch opračovaných i neopracovaných částic byl snímán pomocí skenovacího elektrono-

vého mikroskopu a rovněž bylo provedeno orientační měření velikostí kontaktních uhlů pro deionizovanou vodu.

Plazmová modifikace prokazatelně nemění tvar ani distribuci velikostí částic, nezpůsobuje spékání a neindukuje tvorbu agregátů. Z fotodokumentace lze také pozorovat, že nedochází ke změně barvnosti aditiv. Měření velikostí kontaktních uhlů pro deionizovanou vodou bylo problematické z hlediska nutnosti přípravy filtrátů. Ve výsledku tak bylo pozorováno zvýšení smáčivosti pro vodu jenom pro oxid titaničitý a oxid zirkoničitý. Ostatní aditiva vykazovala v rámci odchylky stejnou smáčivost. Tento jev může být způsoben například desorpcí funkčních skupin z povrchu materiálu při schnutí v laboratorních podmínkách. Jelikož nebyl pozorován významný rozdíl mezi modifikacemi plazmatem s čistým Ar a Ar s příměsí, dokumentace a diskuse výsledků sedimentace je zaměřena na konvenční modifikaci s použitím čistého Ar.



Obrázek 3: Makroskopické a mikroskopické zobrazení anorganických práškových aditiv: snímek z konfokálního mikroskopu (nahore), zvětšení 20x, režim laser fine; snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu (uprostřed a dole), zvětšení 10 kx a 50 kx



Obrázek 4: Makroskopické a mikroskopické zobrazení organických práškových aditiv: snímek z konfokálního mikroskopu (nahore), zvětšení 20x, režim laser fine; snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu (uprostřed a dole), zvětšení 10 kx a 50 kx

Výsledky zkoušek sedimentace v deionizované vodě jsou zobrazeny na Obr. 5. Nejednoznačné byly po 10 min výsledky ze sedimentace oxidu hlinitého a zirkoničitýho, jelikož i bez plazmové modifikace jsou částice dispergovány v kapalině. Pro tyto oxidy je tak nutné otestovat dlouhodobou stabilitu disperze v řádě hodin až dnů. Na druhé straně byly u ostatních vzorků pozorovány významné změny v rychlosti sedimentace. V případě oxidu titaničitýho dochází k hromadění sedimentu na dně zkumavky. Rychlost sedimentace je rychlejší u referenčního vzorku, než v případě vzorku TiO_2 opracovaného plazmatem.

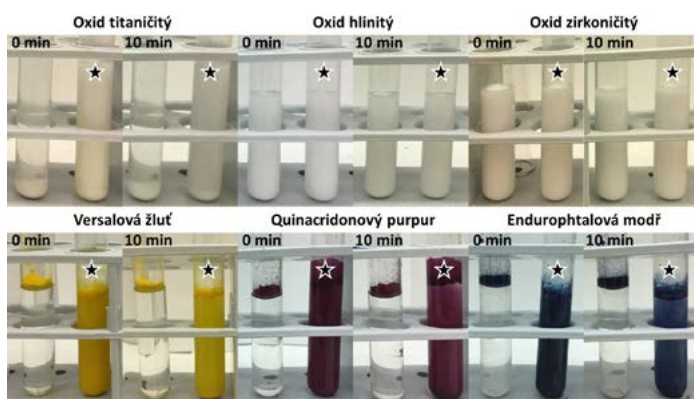
Ještě významnější efekt plazmové modifikace byl pozorován pro organické pigmenty. Všechny referenční vzorky nebyly téměř vůbec smáčeny vodou a celý objem prášku plaval na hladině. Po plazmové modifikaci došlo k žádoucí změně smáčivosti, což umožnilo vznik disperze daných pigmentů, kdy částice pomalu sedimentovaly. Nicméně po 1 minutě modifikace nebylo opracováno 100 % částic, což se projevilo malým množstvím zbylého hydrofobního aditiva plovoucího na hladině.

ZÁVĚR

Provedené experimenty prokázaly, že působením plazmatu generovaného v RF šterbinové plazmové trysce s použitím čistého argonu lze dosáhnout žádoucí změny povrchového náboje, případně adsorpci nebo navázání funkčních skupin na povrch pevných částic. Plazmovou modifikací se zlepšila smáčivost a ve většině případů došlo ke zpomalení sedimentace. Bylo tak možné jednoduše připravit disperze i těžko zapracovatelných materiálů jako jsou organické pigmenty. Pro oxidické formy aditiv docházelo zejména k výraznému prodloužení stability disperze. U testovaných materiálů nebyla pozorována změna tvaru, velikosti, nebo spékání částic. Všechny prášky si zachovaly svou původní barevnost. Rovněž nebyly potvrzeny změny chemického složení.

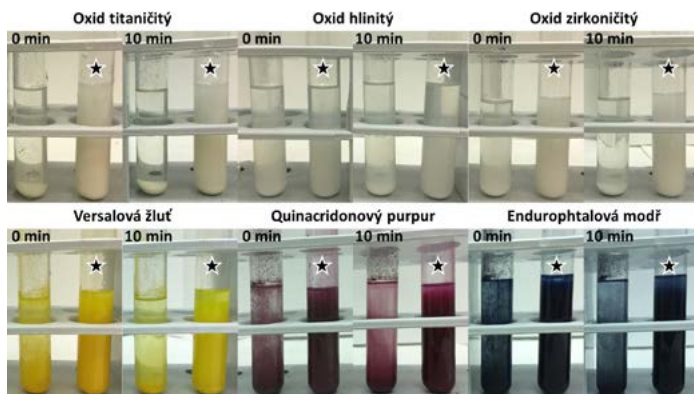
Poděkování

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



Obrázek 5: Sedimentace v deionizované vodě: vzorek po modifikaci plazmatem označený ★

Dokumentace rychlosti sedimentace práškových aditiv v prostředí isopropanolu je na Obr. 6. V případě isopropanolu byl v porovnání s deionizovanou vodou pozorován rozdíl také ve smáčivosti neopracovaných prášků. Na rozdíl od vody nedochází v isopropanolu k vytvoření plovoucí vrstvy aditiva nesmáčeného isopropanolem. Rozdíl mezi referenčními a opracovanými vzorky je v rychlosti sedimentace prášků, přičemž u všech vzorků byl pozorován stejný trend zpomalení sedimentace opracovaných aditiv, což vede k lepší stabilitě disperze po modifikaci plazmatem.



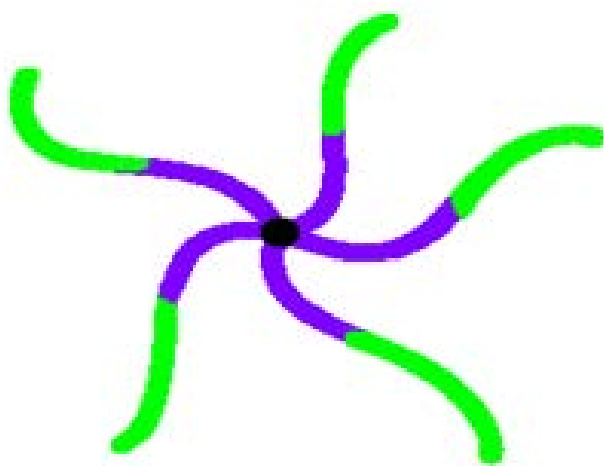
Obrázek 6: Sedimentace v isopropanolu: vzorek po modifikaci plazmatem označený ★

Pojiva pro polyurethanové nátěrové hmoty na bázi hvězdíkových polymerů připravených iontovou polymerací

Peter Boháčik, Michaela Kadlecová, Štěpán Podzimek - *Univerzita Pardubice, Fakulta chemickotechnologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Studentská 573, 532 10, Pardubice, Štěpán Podzimek, Vladimír Špaček, Jan Bandžuch* - *Synpo a.s., S. K. Neumanna 1316, 532 07 Pardubice*

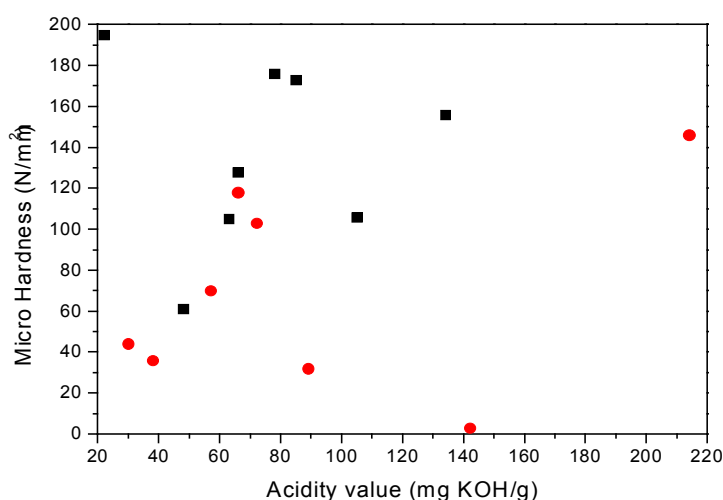
Iontovou polymerací byly připraveny polymery s hvězdíkovým tvarem molekul, přičemž jednotlivé polymery se lišily počtem ramen, různý počet ramen byl dosažen využitím odlišných molekul tvořících jádro hvězdy: trimethylolpropan, pentaerythritol a dipentaerythritol. Jednotlivá ramena pak byla složena z ϵ -kaprolaktamu a kyseliny mléčné nebo z ϵ -kaprolaktamu a 2H-oxetu. Výtěžek syntézy hvězdíkových molekul byl kolem 99 %. Připravené polymery byly dále charakterizovány gelovou permeační chromatografií s detektorem na bázi statického multiúhlového rozptylu světla (SEC-MALS).

Výše zmiňované polymery byly syntetizovány s úmyslem modifikace polymerních pojiiv pro nátěrové hmoty s cílem zlepšit některé požadované vlastnosti. „Hvězdy“ obsahují hydroxylové skupiny. Proto je možné využít v kombinaci s polyolovou složkou v polyurethanech. Vliv různých typů „hvězd“ byl tedy sledován v kombinaci s modelovým přesně definovaným lineárním polyolem připraveným pomocí group transfer polymerce¹.

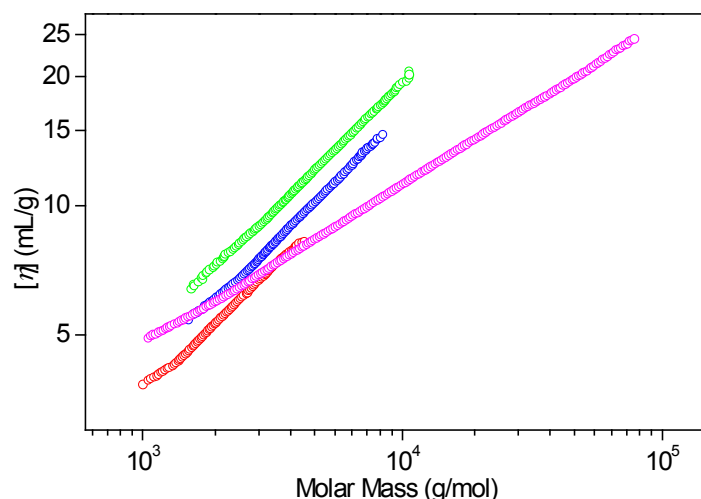


Obrázek 1: Struktura hvězdíkového polymeru

Na Obr. 2 je ukázán vliv přídavku dvou typů hvězd. První je syntetizována na bázi trimethylolpropanu a druhá vychází z pentaerythritolu. Oba polymery byly přidány k modelovému polyolu v množství 50 % váhových a vytvrzeny pomocí izofofondiizokynatátu v poměru funkčních skupin 1:1. Výsledná mikrotvrdost Martens závisí na čísle kyselosti (charakterizuje složení ramene hvězdy) liší se i podle typu polymeru. Trimethylolpropanová hvězda dosahuje ve většině případů vyšší tvrdosti při stejném čísle kyselosti než hvězdy v případě pentaerythritolové hvězdy.



Obrázek 2: Srovnání tvrdosti vytvrzeného nátěrového filmu obsahujícího 50 % hvězdíkového polymeru. Trimethylolpropanová hvězda – černá, pentaerythritolová – červená.



Obrázek 3: Houwinkovy závislosti pro poměr kys. mléčná: ϵ -kaprolaktam 1: 6 (zelená), 1: 3 (modrá) a 1: 1 (červená). Fialová závislost odpovídá hvězdě na bázi 2H-oxetu.

Tvrdost rovněž vzrůstá s číslem kyselosti hvězd. Následující obrázek znázorňuje Mark – Houwinkovy závislosti získané pomocí SEC-MALS s online viskozimetrem pro čtyřramenné hvězdy s rameny s různým poměrem kyseliny mléčné a ϵ -kaprolaktamu a hvězd s rameny na bázi 2H-oxetu.

Znatelně menší směrnice (Mark – Houwinkův exponent) pro hvězdu připravenou z 2H-oxetu naznačuje možnou větvenou strukturu. Směrnice pro zbývající hvězdy jsou podobné. Vzájemný posun závislostí je pravděpodobně různou termodynamickou kvalitou rozpouštědla (terahydrofuran) použitého při analýze. Tato kvalita se mění vlivem složení ramen.

Takto připravené hvězdicovité polymery kromě výše uvedených vlastností přinášejí podstatně zlepšenou odolnost proti odletujícím kaménkům a abrazi.

Literatura:

1. Webster, O.W. Adv. Polym. Sci. 2004, 167, 1-34.

Poděkování:

Centru pro povrchové úpravy, program Centra kompetence, Technologická agentura ČR, TE 02000011,

Wyatt Technology za zapůjčení MALS HELEOS a online viskozimetru ViscoStar III.

Ověření odolnosti nátěrového systému pomocí ponorových zkoušek

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

V rámci vývoje nátěrových systémů pro integrální palivové nádrže byla provedena poslední etapa zkoušek ověřujících vhodnost navrhovaných nátěrů a odolnost systému proti působení kapalin. S ohledem na prostředí, kterému mohou být povrchy vystaveny byla vytipována činidla, kterým, byly vzorky vystaveny formou ponorových zkoušek. Po jednotlivých expozicích byly vzorky hodnoceny vizuálně, zkouškami přilnavosti a měřením lesku a barevnosti.

ÚVOD

Cílem výzkumu a vývoje bylo nalezení vhodného nátěrového systému pro integrální palivové nádrže. V prvotní fázi 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. Výsledky předchozích etap ověřování ukázaly, že je nezbytné snížit tloušťku vrstvy a modifikovat složení nátěrového systému, aby se zlepšila jeho přilnavost k substrátu. V poslední etapě ověřování byly vzorky podrobeny ponorovým zkouškám, protože tyto výsledky se ukázaly jako nejméně uspokojivé.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Jako substrát byly použity materiály běžně používané v letectví, tzn. Al D16ATV, Al 2124, Al 7050 a Al 7475. 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 rozříděny do skupin, které jsou uvedeny v Tab. 1. Na vzorky s předúpravou povrchu byly aplikovány čtyři typy nátěrových hmot. Jedním typem byl Epoxy Primer od AkzoNobel, který byl použit jako standardní nátěr pro porovnání s ostatními typy nátěrových systémů.

Další dvě sady byly připraveny s nátěrovými systémy od COLOR-LAKU a na poslední skupinu vzorků byla aplikována epoxidová pryskyřice od SYNPA. Specifikace, poměr složek a ředění jednotlivých systémů 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 kondicionovány 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.

Vzorky byly rozděleny do čtyř sad, které byly podrobeny zkouškám odolnosti proti kapalinám (směs organických rozpouštědel, voda, hydraulický olej a letecké palivo). Ponorovým zkouškám v jednotlivých systémech byly podrobeni všichni zástupci jednotlivých kombinací materiál/předúprava povrchu/nátěrový systém.

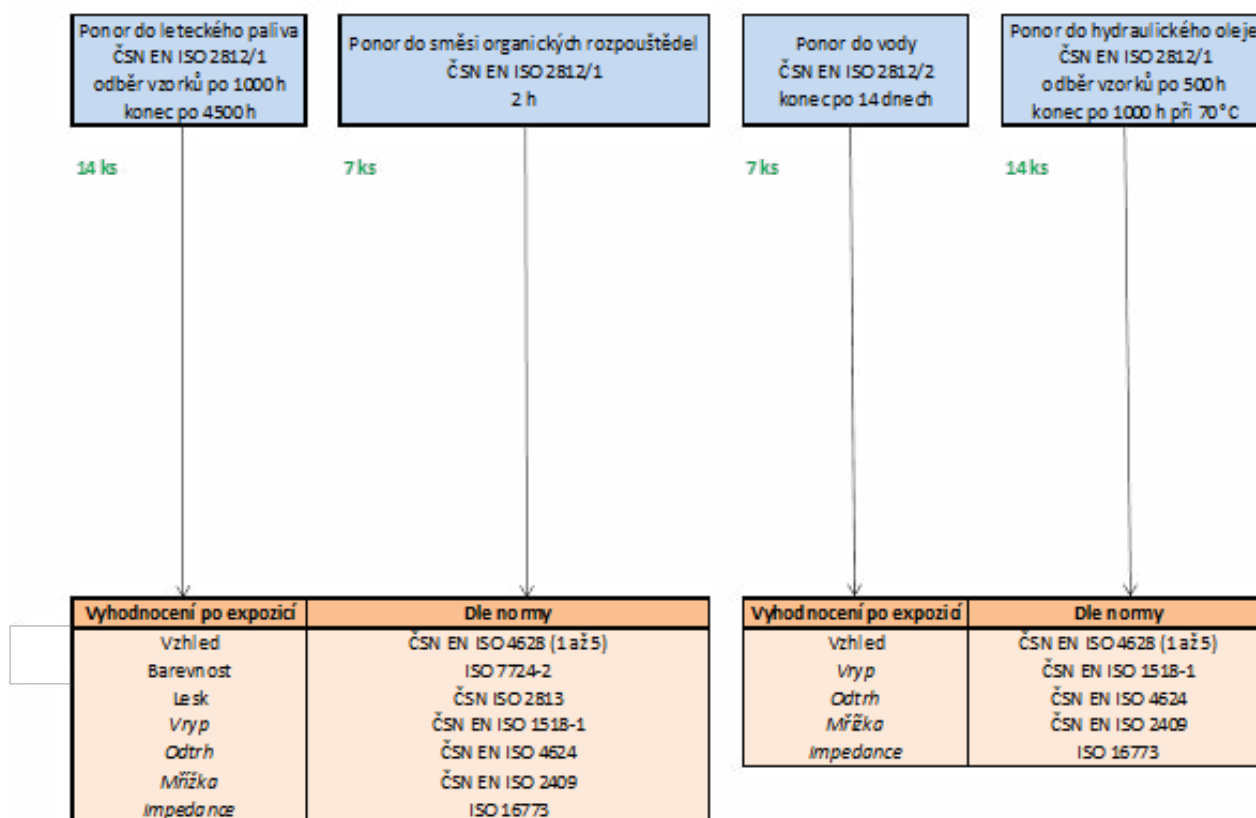
Pro lepší přehlednost je na Obr. 1 uvedeno schéma prováděných zkoušek a definované způsoby hodnocení vzorků. Po ukončení expozic vzorků bylo provedeno vyhodnocení stavu povrchu, ověřena přilnavost mřížkovou (ČSN ISO 2409) a odtrhovou zkouškou (ČSN EN ISO 4624), popřípadě hodnocení delaminace a koroze podél řezu (ČSN EN ISO 4628-8) a měření lesku (ČSN ISO 2813) a barevnosti. Na Obr. 2 je vidět umístění vzorků ve zkušebním zařízení při jednotlivých zkouškách.

Označení vzorků	Podkladový materiál	Povrchová úprava
A 01 – A 160	7050 T7451	Alumigold B
B 01 – B 160	2124 T851	Alumigold B
C 01 – C 160	7475 T7351	Alumigold B
D 01 – D 160	D16ATV	Elox v kys. chromové

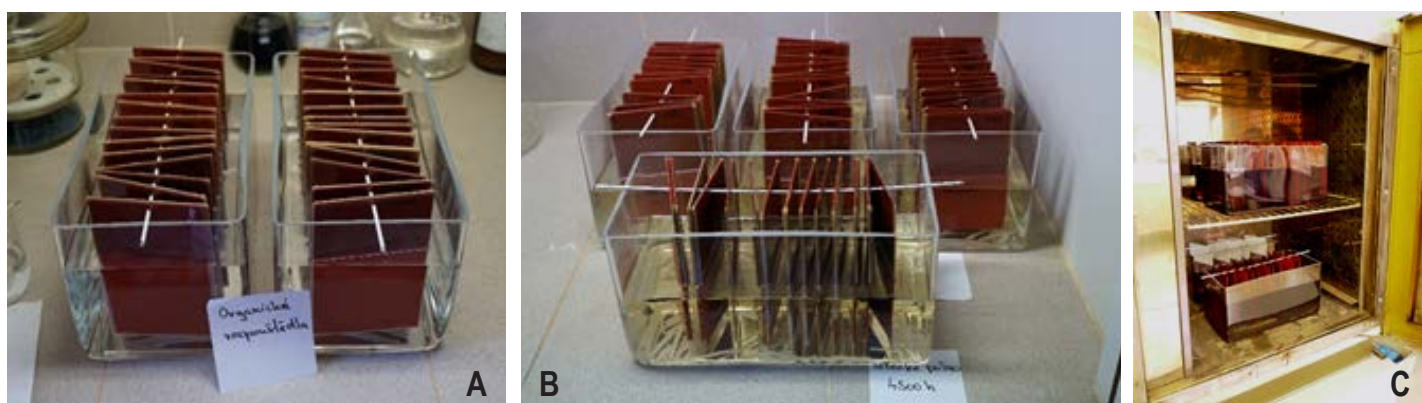
Tabulka 1: označení vzorků podle použitých materiálů, předúpravy povrchu

Označení vzorků	Označení sady	Aplikace				Podklad	Datum aplikace
		Kmenový lak	Tužidlo	Ředidlo	Poměr míchání		
A 01 – A 40	NS1-A	Epoxy Primer 37035 A	Hardener 92140	Thinner C25/90S	100:50:50	7050 T7451	19.10.2017
B 01 – B 40	NS1-B					2124 T851	19.10.2017
C 01 – C 40	NS1-C					7475 T7351	19.10.2017
D 01 – D 40	NS1-D					D16ATV	23.11.2017
A41 – A80	NS2-A	S23X2	M1178	S 6300	6,2:1, Ř 25%	7050 T7451	24.10.2017
B41 – B80	NS21-B					2124 T851	24.10.2017
C41 – C80	NS2-C					7475 T7351	24.10.2017
D41 – D80	NS2-D					D16ATV	24.10.2017
A081 – A120	NS3-A	S2318 VPR 7001	S73 NG	S 6300	15:1, Ř 20%	7050 T7451	24.10.2017
B081 – B120	NS3-B					2124 T851	24.10.2017
C081 – C120	NS3-C					7475 T7351	24.10.2017
D081 – D120	NS3-D					D16ATV	24.10.2017
A121 – A160	NS4-A	Epoxidová pryskyřice CHSE 531	Aminické tvrdidlo TELALIT 0903	Rozlévané aditivum BYK 300	100:48,8, R 0,4%	7050 T7451	27.10.2017
B121 – B160	NS4-B					2124 T851	27.10.2017
C121 – C160	NS4-C					7475 T7351	27.10.2017
D121 – D160	NS4-D					D16ATV	27.10.2017

Tabulka 2: rozdělení vzorků podle materiálu a použitého nátěrového systému



Obrázek 1: chéma metodiky ponorových zkoušek a postupy vyhodnocení



Obrázek 2: odolnost proti působení kapalin (a) organická rozpouštědla, (b) letecké palivo, (c) hydraulický olej při zvýšené teplotě

VÝSLEDKY A DISKUZE

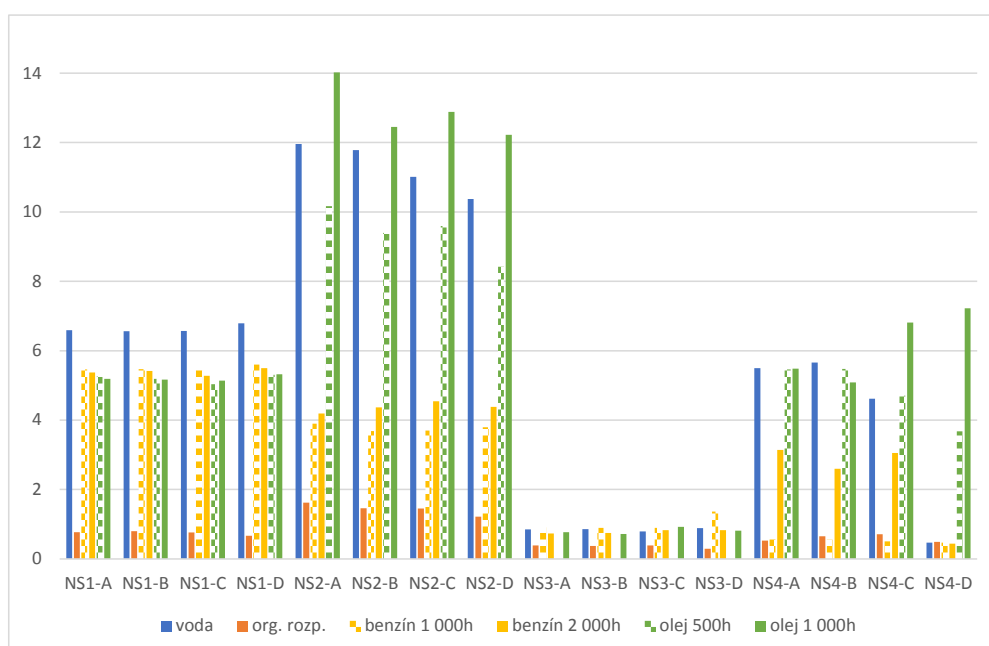
Vzorky byly vizuálně přezkoumány v dodaném stavu po 24 h kondicionování při laboratorní teplotě (25 ± 3) °C, při (50 ± 5) % RH vzduchu. Nejčastější vady a defekty zaznamenané na povlacích v dodaném stavu byly záclony, slzy, špatně natřené hrany a strany vzorku, mechanické vady jako jsou škrábance, rýhy, důlky, zatřené vměstky, odřený nátěr, nerovnosti způsobené buď špatnou aplikací nátěrové hmoty či splením ještě nezaschnutých vzorků k sobě a otisk povrchu materiálu, s nímž se vzorek střetl ještě před zaschnutím barvy. Před zahájením zkoušky byla u všech vzorků proměřena tloušťka povlaku. Tloušťka povlaku se pohybovala v rozmezí 40 – 100 μm , přičemž rostoucí tloušťka nátěrového systému je nežádoucí z hlediska rostoucí váhy celého systému. 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).

PO EXPOZICI

Na vzorcích po expozici v organickém rozpouštědle a ve vodě nebyly registrovány žádné zjevné změny, bobtnání, měknutí či křídování nátěru. V případě expozice ve vodě došlo u systému NS1 k vyluhování složek pigmentu do zkušebního média. Míra tohoto vlivu na funkčnost nátěru byla následně testována zkouškami.

V případě systémů NS2 a NS3 došlo expozicí k velmi významné změně barvy z šedivých odstínů do bílých. To nasvědčuje obdobně jako u systému NS1 o vyluhování minimálně složek pigmentu do vody a následným nevratným změnám vlastností celého systému. Vliv jednotlivých zkušebních médií na změnu barevného odstínu je vidět v grafech na Obr.3 – Obr. 7. Obr. 3 sumarizuje hodnoty naměřené u všech kombinací substrát/NS/médium. Na Obr. 4 – Obr. 7 jsou hodnoty rozděleny po jednotlivých materiálech.

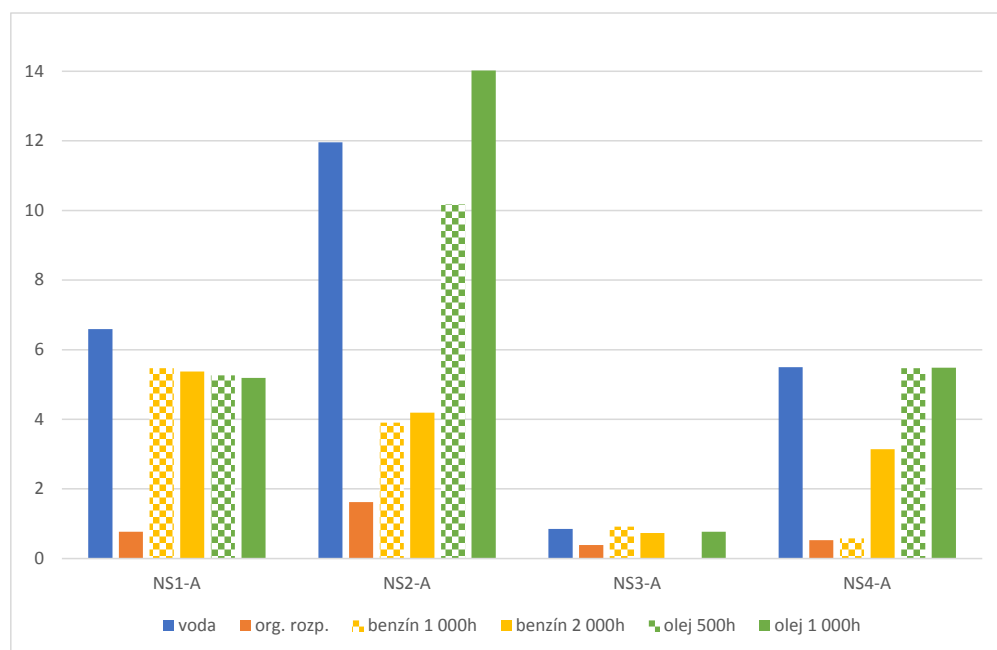
Vizuální změny byly tedy zaznamenány pouze s ohledem na změnu barevnosti a lesku. Při hodnocení mechanické odolnosti nátěrových systémů nedošlo k žádným výrazným poklesům hodnot. Při hodnocení přilnavosti nátěrových systémů k substrátu pomocí mřížkové zkoušky bylo u NS1, NS2 i NS3 zjištěno, že soudržnost substrátu a povrchové úpravy zůstala beze změn na stupni 0. Bohužel u systému NS4 byly naměřeny hodnoty v rozmezí 3 – 5, což svědčí o velmi špatné přilnavosti nátěru k substrátu. Ovšem u tohoto systému nedošlo ke zhoršení vlivem působení médií, protože vysoké hodnoty mřížkové zkoušky vykazovaly vzorky i před expozicí. Mechanická odolnost byla dále prověřována měřením odolnosti proti vrypu.



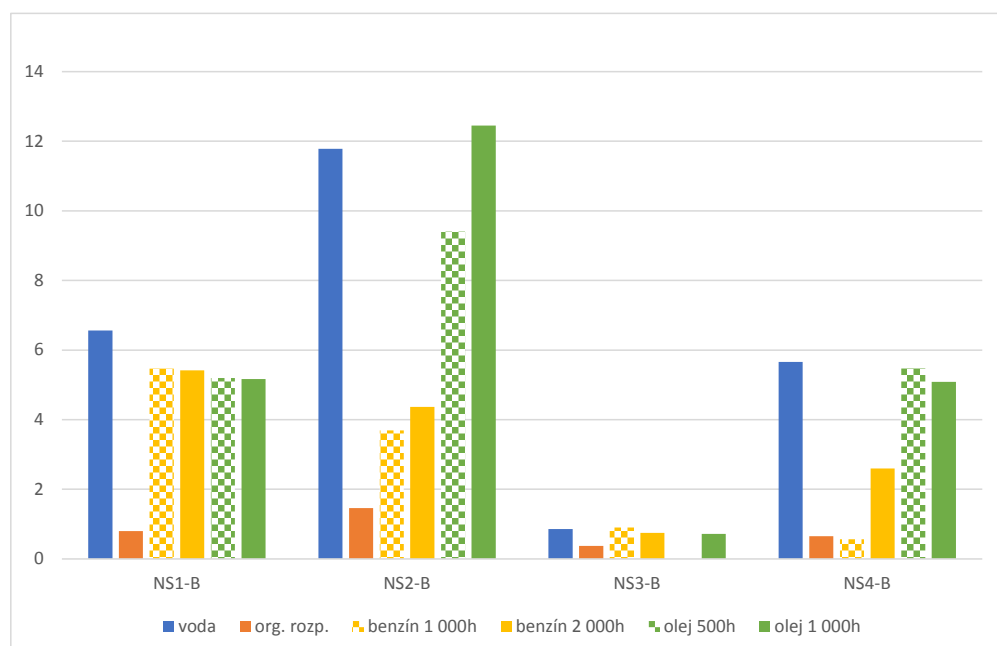
Obrázek 3: barevná stálost nátěrových systémů, sledování vlivu zkušebního média, typu NS a předúpravy povrchu

Výsledky ukázaly, že nově navržené nátěrové systémy mají odolnost proti vrypu srovnatelnou se standardním nátěrem, který se aktuálně používá (NS1). Posledním ze sledovaných parametrů byla odolnost proti korozi. Na vzorcích byl vytvořen řez pro hodnocení delaminace a koroze podél řezu.

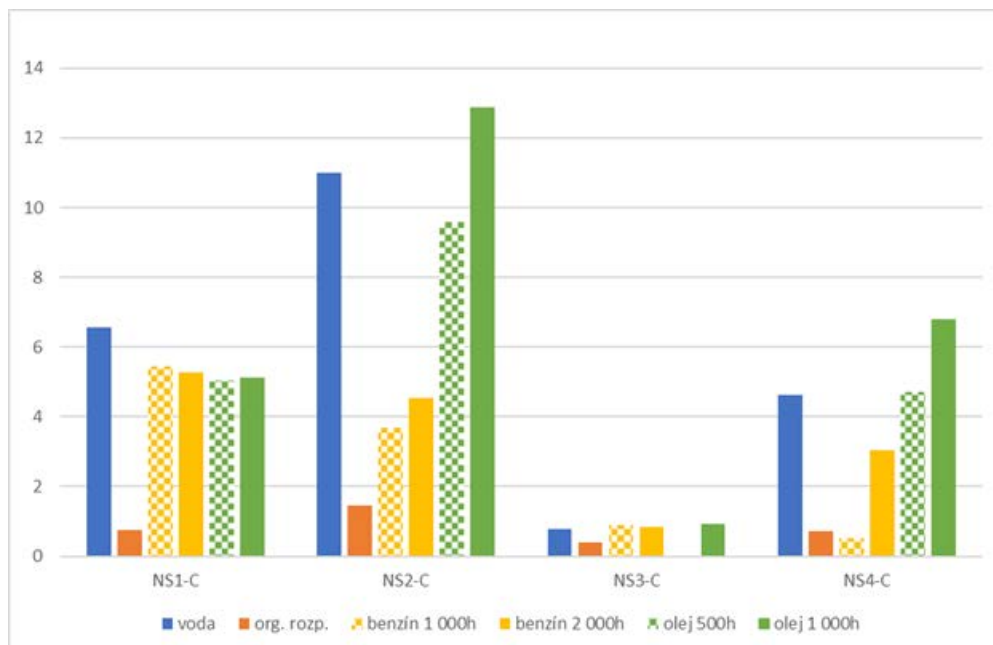
Obdobně jako v případě mřížkové zkoušky vykazovaly systémy NS1 – NS3 výbornou odolnost a na těchto vzorcích nedošlo k žádné delaminaci, podkorodování ani korozi podél řezu. U NS4 bohužel došlo k delaminaci nátěrového systému při působení všech médií.



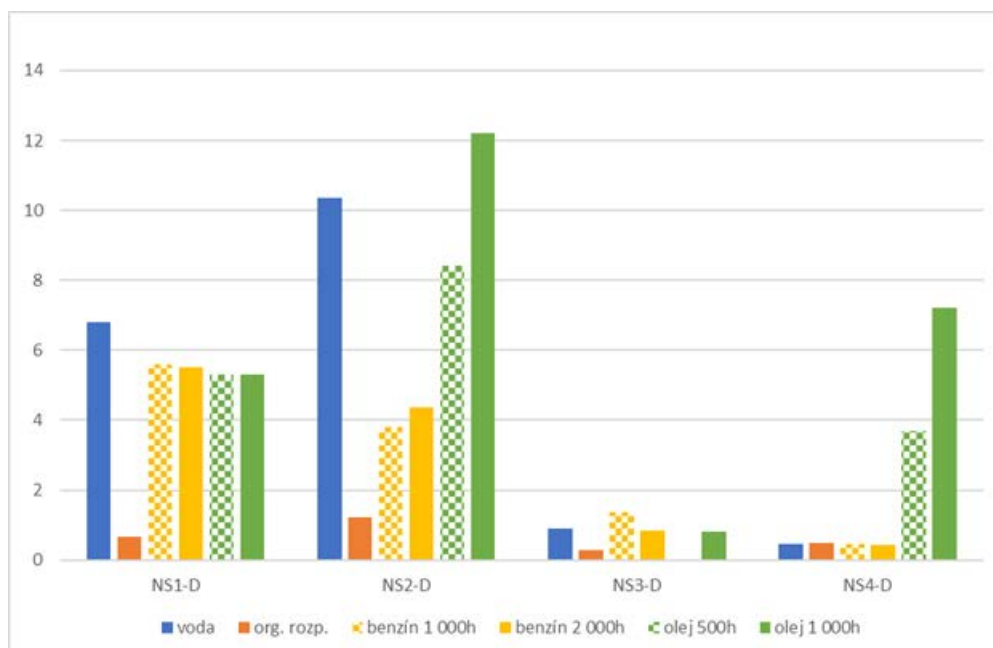
Obrázek 4: změna barevnosti NS na substrátu 7050 T7451



Obrázek 5: změna barevnosti NS na substrátu 2124 T851



Obrázek 6: změna barevnosti NS na substrátu 7475 T7351



Obrázek 7: změna barevnosti NS na substrátu D16ATV

ZÁVĚR

Výsledky zkoušek potvrdily, že dodržení vhodného časového harmonogramu mezi předúpravou povrchu a aplikací nátěrového systému je nezbytné pro zajištění optimálních vlastností systému. Nátěrové systémy NS2 a NS3 vykazovaly obdobné vlastnosti jako systém NS1, který byl definovaný jako standard a v současnosti je používán pro aplikaci na integrální palivové nádrže. I při nízké tloušťce nátěru, která je nezbytná pro minimalizaci váhy celého systému, bylo dosaženo výborné mechanické odolnosti systému. U nově navrhovaných systémů NS2 a NS3 sice docházelo k vymývání pigmentu barvy do zkušebního média, ale stejný problém se objevil i v případě standardního nátěru. Výsledky hodnocení mechanické a korozní odolnosti prokázaly, že nedochází ke změnám vlastností nátěru a tyto dva systémy by bylo možné zvažovat jako náhradu stávajícího systému. U systému NS4 byla bohužel tloušťka vrstvy vyšší, než bylo požadováno a přilnavost vrstvy k substrátu byla velmi špatná již před zahájením ponorových zkoušek.

Literatura:

- [1] ČSN EN ISO 4628-2, Nátěrové hmoty – Hodnocení degradace nátěru – Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotlivých změn vzhledu – Část 2: Hodnocení stupně puchýřování, Český normalizační institut, Praha, 2004
- [2] ČSN EN ISO 4628-8, Nátěrové hmoty – Hodnocení degradace nátěru – Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotlivých změn vzhledu – Část 8: Hodnocení stupně delaminace a koroze v okolí řezu nebo jiného umělého defektu, Český normalizační institut, Praha, 2004
- [3] ČSN EN ISO 2409, Mřížková zkouška, Český normalizační institut, Praha, 2007
- [4] ČSN EN ISO 4624, Nátěrové hmoty – Odtrhová zkouška přilnavosti, Český normalizační institut, Praha, 2003.
- [5] ČSN ISO 2813, Nátěrové hmoty – Stanovení zrcadlového lesku nátěrů bez obsahu kovových pigmentů při úhlu 20°, 60° a 85°, Český normalizační institut, Praha, 1998
- [6] ČSN EN ISO 2808, Nátěrové hmoty – Stanovení tloušťky nátěru, Český normalizační institut, Praha, 2007

Robotická aplikace plazmatu - ověřená technologie

Ing. Miroslava Banýrová, GALATEK a.s.

ÚVOD

Finální zkoušky robotické aplikace plazmatu byly provedeny v únoru 2018. Jednalo se o ověření technologie na předúpravu konkrétních průmyslových dílů z plastového materiálu s následnou aplikací nátěrové hmoty.

Těmto finálním zkouškám předcházely zkoušky plazmatických předúprav provedené v letech 2015 a 2016 a především pak zkoušky robotické aplikace plazmatu v říjnu 2017. Finální zkoušky, která jsou hlavním předmětem tohoto příspěvku, navázaly na již zmíněné zkoušky provedené v letech 2015 až 2017 především tím, že na základě výsledků a zkušeností z těchto předchozích zkoušek byl vybrán substrát, typ plazmatu a pracovní podmínky pro finální zkoušky. Kombinace druhu plastu - typ příměsí plazmatu - typ NH byly zvoleny dle výsledků předchozích zkoušek – byly vybrány vzorky s nejvyšší hodnotou odtrhové síly při odtrhové zkoušce povlaku nátěrové hmoty.

NÁVAZNOST NA PŘEDCHÁZEJÍCÍ ZKOUŠKY V RÁMCI ÚKOLU “ROBOTICKÁ APLIKACE PLAZMOVÝCH TECHNOLOGIÍ” PROVEDENÝCH V LETECH 2015 A 2016

Pro úplnost uvádíme stručný přehled předchozích zkoušek.

Zkoušky provedené v průběhu let 2015 a 2016 byly zaměřeny především na:

- porovnání plazmatu s různými druhy příměsí (Ar, Ar-N₂, Ar-O₂, Ar- vodní pára) s klasickou předúpravou (odmaštění, ionizace, ožeh) - aplikováno na zařízení s lineárním posunem vzorků instalovaném ve firmě GALATEK a.s.
- porovnání účinku plazmatu na různé druhy podkladových substrátů – byly použity následující různé druhy plastových materiálů: ABS (černý), PC (transparentní), PP1 (bílý), PA (šedý), PC/ABS (béžový), PBT/ASA (šedočerný)
- byly aplikovány různé nátěrové systémy od různých výrobců (jednovrstvé i vícevrstvé, vývojové i komerčně používané)
- měřené parametry: povrchové energie (bezprostředně po ošetření plazmatem) mřížková zkouška a odtrhová zkouška (u nalakovaných vzorků)

Stručné shrnutí zkoušek provedených v roce 2015

- Zhotovení vzorků v srpnu 2015 v GALATEKU, laboratorní hodnocení do konce roku - MU, SYNPO
- Podkladové substráty - ABS (černý), PC (transparentní, PP1 (bílý), PA (šedý), PC/ABS (béžový), PBT/ASA (šedočerný)
- Plazma Ar, Ar-N₂, Ar-O₂, referenční vzorek s předúpravou ionizace + ožeh
- 2 druhy NH - original base coat na nárazníky aut a nátěrová hmota V2046 COLORLAK

- Pro robotickou aplikaci byly vybrány tyto kombinace (největší rozdíl v odtrhové síle mezi referenčním vzorkem se klasickou předúpravou a předúpravou pomocí plazmatu):
 - plazma Ar pro PC/ABS, PBT/ASA + VNH Colorlak
 - plazma ArN₂ pro PP + VNH Colorlak

Stručné shrnutí zkoušek provedených v roce 2016

- Zhotovení vzorků v červnu 2016 v GALATEKU, laboratorní hodnocení do konce roku – MU, SYNPO
- Podkladové substráty - ABS (černý), PC (transparentní), PP1 (bílý), PA (šedý), PC/ABS (béžový), PBT/ASA (šedočerný)
- Plazma Ar, Ar-N₂, Ar-O₂, Ar-H₂O, referenční předúprava ionizace + ožeh
- 2 druhy NS - NH SYNPO speciální pro jednovrstvé nátěry plastů (2K PUR akrylát plnicí a krycí- LV AKZ 421) a třívrstvý NS Akzo-Nobel (2K Primer + 1K BC + 2K CC)
- Pro robotickou aplikaci zvoleny kombinace (největší rozdíl v odtrhové síle mezi referenčním vzorkem se klasickou předúpravou a předúpravou pomocí plazmatu):
 - plazma Ar, plasty PC/ABS, PBT/ASA + NH SYNPO LV AKZ 421

ROBOTICKÁ APLIKACE PLAZMATU - ŘÍJEN 2017

- Pro robotickou aplikaci plazmatu zvoleny kombinace druhu plastových materiálů, typu plazmatu a typu nátěrových hmot, které v předcházejících zkouškách byly vyhodnoceny jako nejlepší z hlediska vlivu předúpravy plazmatem (tj. byla naměřena nejvyšší hodnota odtrhové síly při odtrhové zkoušce.
- Dle výsledků z r. 2015:
 - plazma Ar pro PC/ABS, PBT/ASA + Colorlak V2046 RAL 9010
 - plazma ArN₂ pro PP + VNH Colorlak V 2046 RAL 9010
- Dle výsledků z r.2016:
 - plazma Ar, plasty PC/ABS, PBT/ASA + NH SYNPO LV AKZ 421 RAL 2008, navíc odzkoušen epoxid Freopox ER1936H RU 735 (12:1, světle šedý)

Podrobné informace o zkouškách provedených v říjnu 2017 jsou uvedeny ve zprávě CVPÚ-WP6-Gal-02 (Zpráva o zkouškách robotické aplikace plazmatu ve VaV GALATEK a.s. - provedeno ve spolupráci GALATEK a.s. a MU Brno).

Postup provádění zkoušek robotické aplikace

- Bylo zvažováno upevnění trysky a přizpůsobovacího členu na robota, generátor co nejbližší, a pevné uložení dílů - ze zkoušek provedených na MU s malým robotem ABB vyplynulo, že toto uspořádání není vhodné - nestabilita parametrů při pohybu robota, velká vzdálenost generátoru od trysky.

- Provedení při zkouškách v GALATEKU: plazmatická tryska, způsobovací člen a generátor byly uloženy na pevné podložce a upravovaný díl byl pomocí speciálního přípravku umístěn na robotu. Upravovaným dílem bylo pohybováno po zvolené trajektorii zvolenou rychlostí, vzdálenost díl - tryska 5 až 10 mm. Plazma bylo použito jako předúprava bezprostředně před aplikací NH.
- Referenční předúprava - ionizace. Čištění vzorků před ionizací i plazmatem: mytí v saponátu, oplach, IPA (odstranění separátorů, mastnot a otisků prstů).
- Stříkání NH bylo provedeno bezprostředně po předúpravě.
- Zkoušky prokázaly, že tento způsob robotické aplikace plazmatu je vhodný, parametry plazmatu byly stabilní a předúprava proběhla bez problémů.
- Po vyzrání vrstvy nátěrových hmot byly vzorky předány na laboratorní hodnocení přilnavosti použitých NH (odtrhová zkouška, případně mřížková zkouška) a hodnocení vlivu plazmatické předúpravy v porovnání s klasickou předúpravou ionizací.

Vyhodnocení robotických zkoušek z října 2017

- Výsledky z laboratorního hodnocení vzorků zhotovených v říjnu 2017 nebyly uspokojivé (odtrhové testy byly provedeny v laboratorních SYNPO Pardubice)
- Z tohoto důvodu byly provedeny další testy na vzorcích malých rozměrů (v SYNPO) - výsledek: je nutné prodloužit čas působení plazmatu během předúpravy a nastavit vyšší výkon generátoru
- Pro další sadu vzorků byl zvýšen počet přejezdů vzorku nad tryskou, výkon generátoru zvýšen ze 150 W na 180 W
- Z testů provedených na vzorcích malých rozměrů byly vybrány vzorky s nejlepšími výsledky a shodné pracovní podmínky byly nastaveny při finálních zkouškách robotické aplikace

FINÁLNÍ ZKOUŠKY ROBOTICKÉ APLIKACE PLAZMATU - ÚNOR 2018

Pro finální zkoušky byly použity vzorky těchto konkrétních plastových výrobků:

- ABS - polovina automobilového spojleru, rozměr cca 55 x 17 cm, zaoblený tvar (výška výlisku v prostoru cca 7 cm), hladký povrch plastu
- ABS - automobilové zpětné zrcátko, rozměr cca 25 x 13 cm, zaoblený tvar s plochou částí ze strany (výška výlisku v prostoru cca 10 cm), hladký povrch plastu

Předúprava - plazma, příměsi, působení plazmatu, předúprava referenčních vzorků:

- Ar + H₂O
- Ar + amin
- 6 přejezdů vzorku na tryskou – viz tabulka pracovní podmínky
- předúprava referenčních vzorků - ionizace

Použitá nátěrová hmota:

- LV AKZ 421 RAL 2009 (oranžová) - 2K PUR akrylátová plnicí a krycí na plasty (SYNPO) vyvinutá speciálně pro jednovrstvé nátěry plastů.

STRUČNÝ POPIS PRŮMYSLOVÉHO ROBOTA

Všeobecné údaje	
Výrobce	ABB
Verze robota	IRB 2600-12/1.85
Opláštění	IP67
Umístění	Na zem, zeď, nakloněnou rovinu, podstavec, konzolu
Řídicí systém	IRC5
Parametry	
Dosah	1,85 m
Nosnost	12 kg
Počet stupňů volnosti	6 (šestiosý robot)
Maximální rychlost	až 1000 mm.s ⁻¹
Rozměry základny	676 x 511 mm
Výška	1582 mm
Hmotnost	284 kg
Přesnost	
Pozice	0,04 mm
Opakování cesty	0,16 mm

PRACOVNÍ PODMÍNKY PŘEDÚPRAVY A APLIKACE NH

Typ laku	SYNPO jednovrstvá 2K PUR LV AKZ 421, RAL 2009 (oranžová)
Datum aplikace	21.2.2018
Teplota a rel. vlhkost v robotické kabině	22 - 23°C 18 %
Teplota a rel. vlhkost ve stříkací kabině	22 - 23°C 18 %
Předúprava referenční (vzorky R)	Mytí saponátem, oplach teplou vodou, odmaštění izopropanolem, ionizace
Předúprava plazmatem (Ar+H ₂ O nebo Ar+amin)	Mytí saponátem, oplach teplou vodou, odmaštění izopropanolem, ofuk vzduchem, plasma Ar+H ₂ O nebo Ar+amin
Průtoky plynů pro plazma na materiál ABS, Ar s vodou	Ar 50 l/min přímo + 2 l/min přes promývačku s vodou
Průtoky plynů pro plazma na materiál ABS, argon s aminem	Ar 50 l/min přímo + 2 l/min přes promývačku s aminem
Vzdálenost vzorku od horní hrany plazmové trysky	5-10 mm
Nastavený výkon generátoru	180 W
Rychlost pohybu vzorku vůči trysce	60 mm/min
Počet přejezdů dílu nad tryskou	6
Použitá aplikační technika pro stříkání NH	DeVilbiss HVLP s horní nádobkou, tryska 1,6 mm
Tloušťka vrstvy	Cca 150 µm mokré, tj. cca 60 µm suché
Schnutí, zrání	2 týdny při t.m.

PŘEDÁNÍ VZORKŮ NA LABORATORNÍ TESTY

Upravené vzorky byly ponechány vyžrát po dobu 2 týdnů a osobně odvezeny do SYNPO, kde proběhlo testování v laboratořích.

U vzorků zhotovených v rámci této zprávy se předpokládá vizuální hodnocení, odtrhová zkouška, případně další testy dle rozhodnutí laboratoře.

Zprávu o laboratorních zkouškách a výsledky hodnocení vzorků vydá SYNPO Pardubice.

ZÁVĚR

Jak už bylo uvedeno výše (a podrobněji ve zprávě CVPÚ-WP6-Gal-02 Zpráva o zkouškách robotické aplikace plazmatu ve VaV GALATEK a.s. - provedeno ve spolupráci GALATEK a.s. a MU Brno), bylo během plánování zkoušek robotické aplikace plazmatu zvažováno upevnění trysky a přizpůsobovacího členu na robota, umístění generátoru co nejbližší k trysce a přizpůsobovacímu členu, a pevné uložení upravovaných dílů na dopravním systému. Na základě zkoušek provedených na MU s malým robotem ABB však bylo zjištěno, že umístění přizpůsobovacího členu na robota není vhodné z důvodu nestability nastavených parametrů při pohybu ramene robota. Rovněž vzdálenost generátoru od trysky a přizpůsobovacího členu je v tomto případě poměrně značná, což není optimální.

Z výše uvedených důvodů byl zvolen způsob, kdy plazmatická tryska, přizpůsobovací člen a generátor byly umístěny na pevné podložce na dopravním systému výzkumného pracoviště a upravovaný díl byl pomocí speciálního přípravku umístěn na robota.

Na základě programového ovládání robota bylo dílem pohybováno po zvolené trajektorii zvolenou rychlostí ve vzdálenosti 5 až 10 mm nad plazmovou tryskou. Plazma bylo použito jako předúprava bezprostředně před aplikací nátěrových hmot. Jako referenční předúprava z důvodu vyhodnocení přilnavosti byla zvolena ionizace. Všechny vzorky (před ionizací i plazmatem) byly předem umyty v saponátu, opláchnuty a odmaštěny izopropanolem z důvodu odstranění zbytků případných separátorů, mastnot a otisků prstů.

Zkoušky prokázaly, že tento způsob robotické aplikace plazmatu je vhodný, parametry plazmatu byly stabilní a předúprava vzorků proběhla bez problémů. Na zkoušky robotické aplikace navázalo po vyžrání vrstvy nátěrových hmot laboratorní hodnocení přilnavosti použitých nátěrových hmot (odtrhová zkouška) a hodnocení vliv plazmatické předúpravy v porovnání s klasickou předúpravou ionizací.

Důležitý poznatek - nastavení podmínek plazmatické předúpravy je velmi individuální pro jednotlivé druhy materiálů - i když se jedná o stejný druh plastu, závisí na jeho zpracování, typu povrchu, použitých barviv, plnivech apod. Je nutné počítat s tím, že podmínky, za kterých bylo provedeno odzkoušení technologie v rámci této zprávy, nejsou univerzální pro různé druhy základních materiálů, ani pro stejný, ale jinak zpracovaný základní materiál, ani pro různé následně použité nátěrové hmoty.

FOTODOKUMENTACE

V této kapitole uvádíme fotografie z jednotlivých kroků technologického postupu úpravy vzorků.

Podrobná fotodokumentace a videozáznamy ze zkoušek jsou k dispozici ve firmě GALATEK a.s.



Mytí vzorků v saponátu



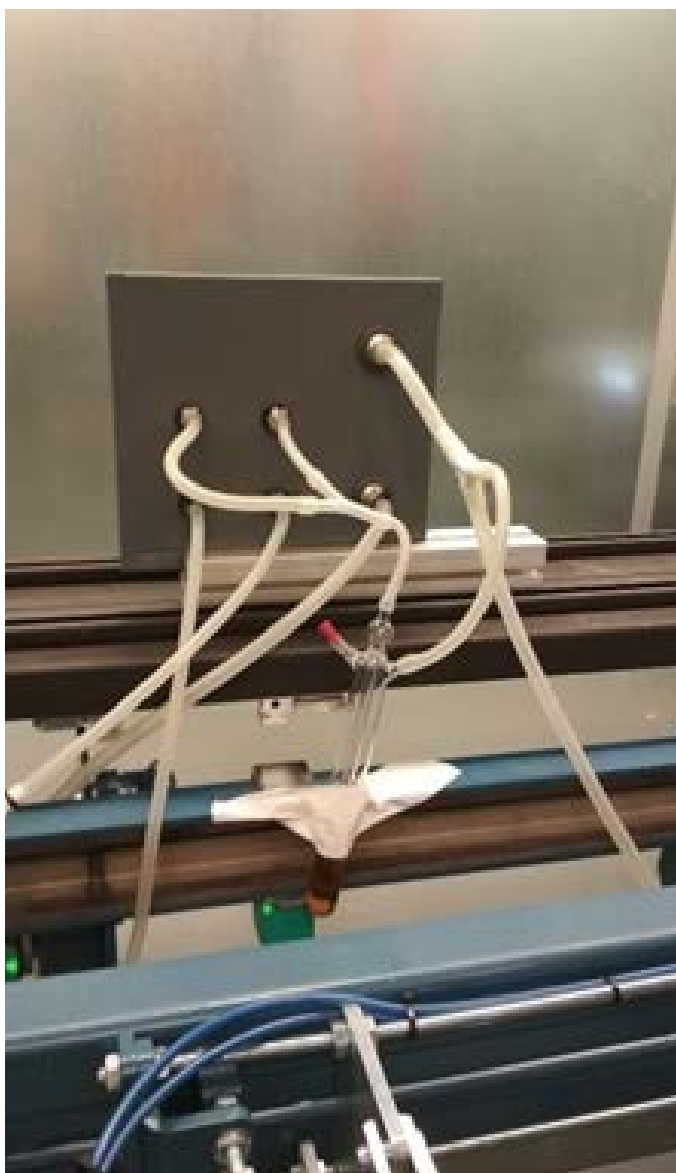
Materiál ABS – polovina spojleru



Materiál ABS – zpětné zrcátko



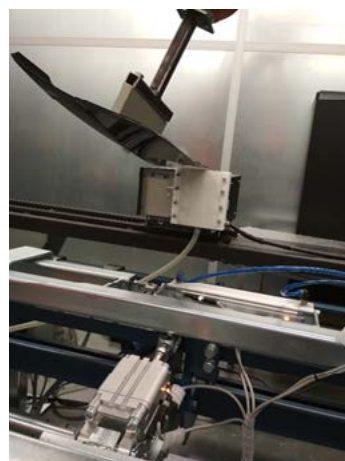
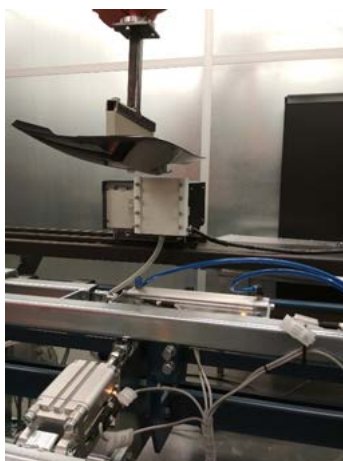
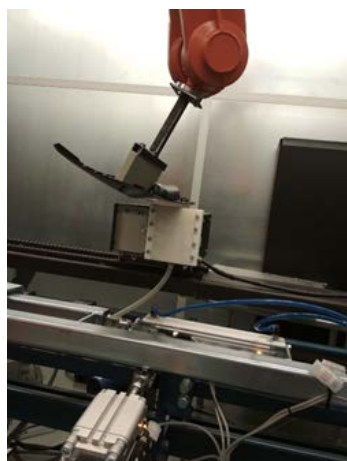
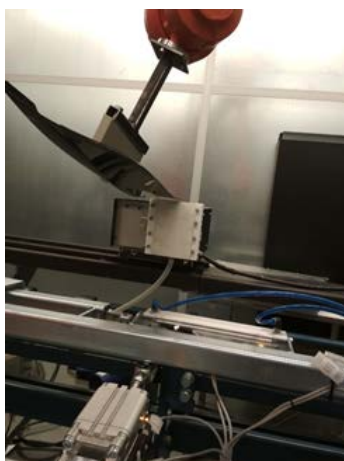
Vzorky – celkový přehled



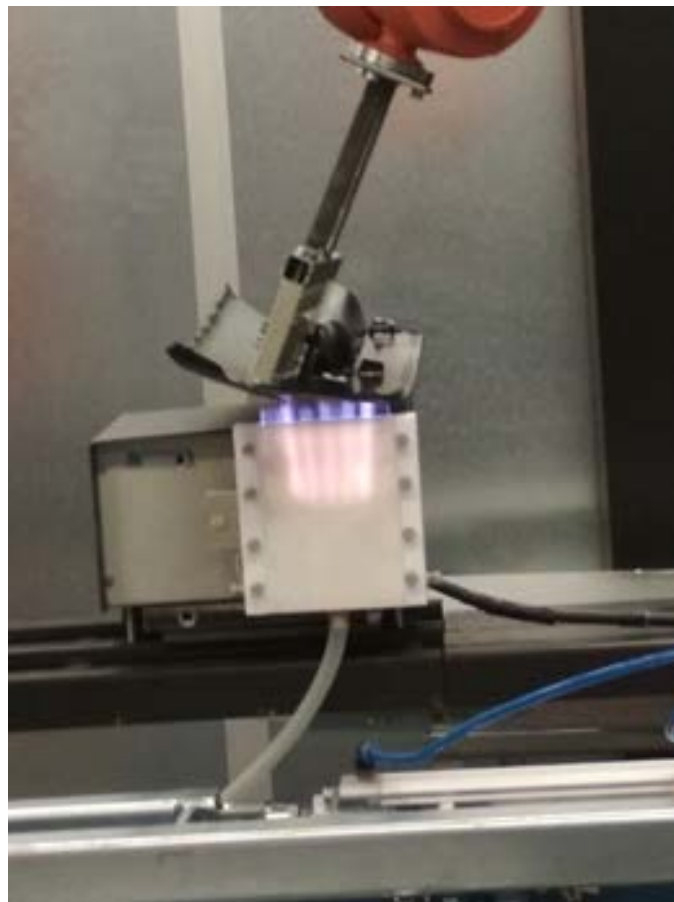
Detail promývačky s vodou/s aminem, přívodu plynů, plazmové trysky s přizpůsobovacím členem a generátorem



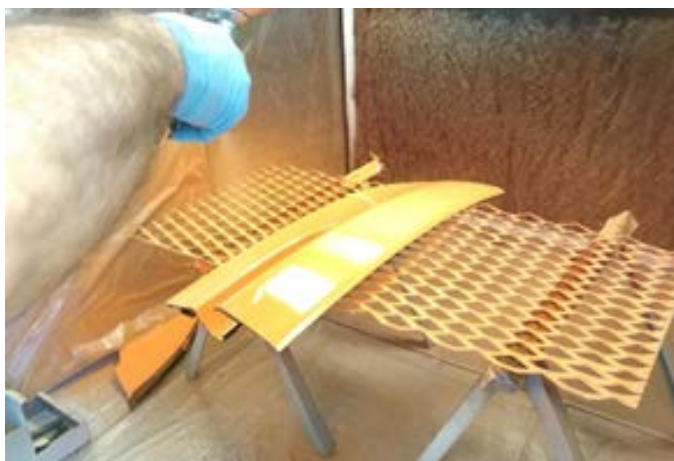
Celkový pohled na zařízení pro zkoušky robotické aplikace plasmatu



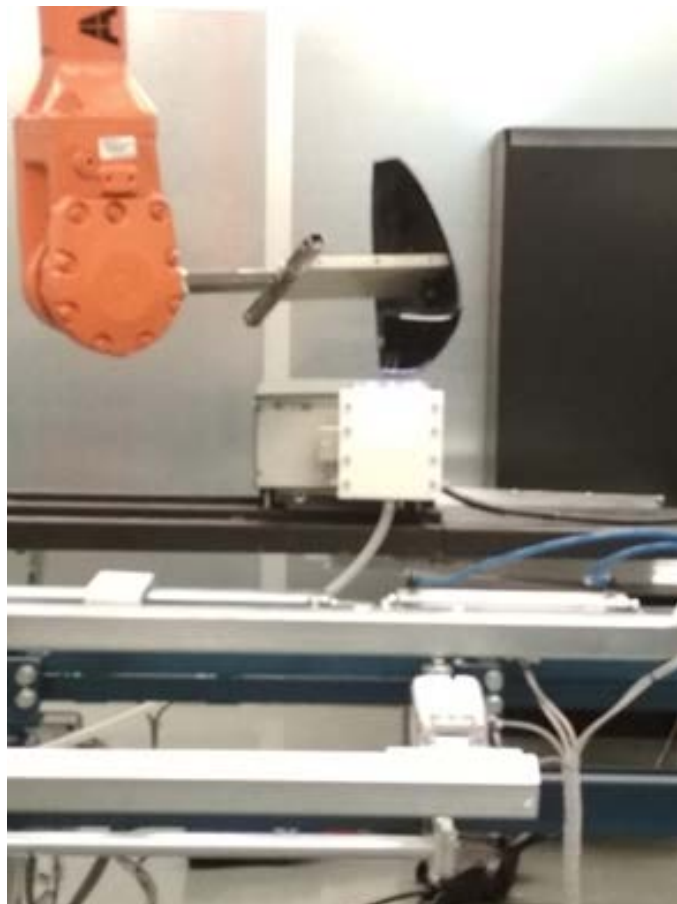
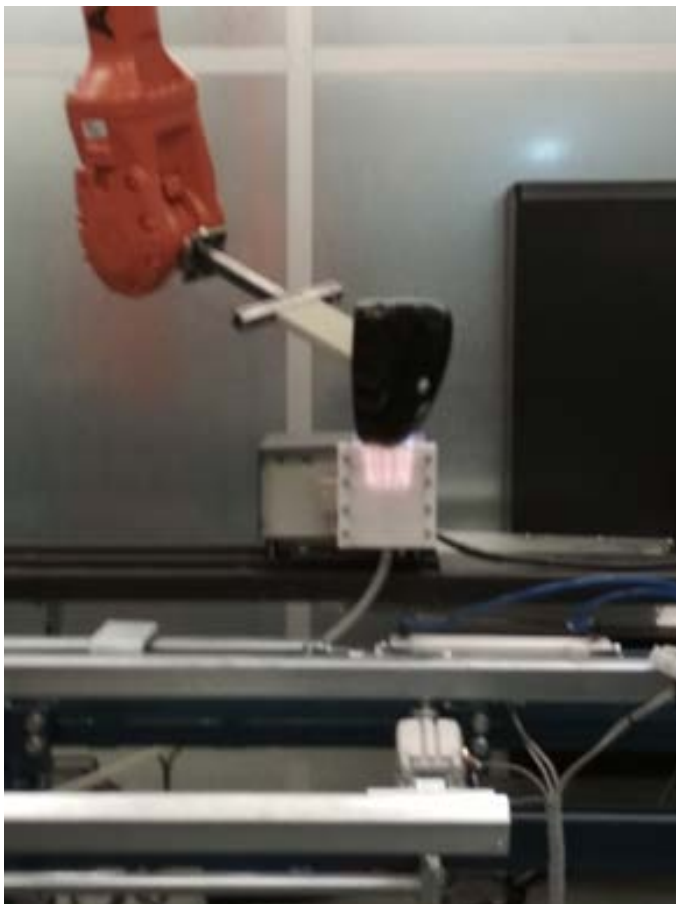
Odladění programu



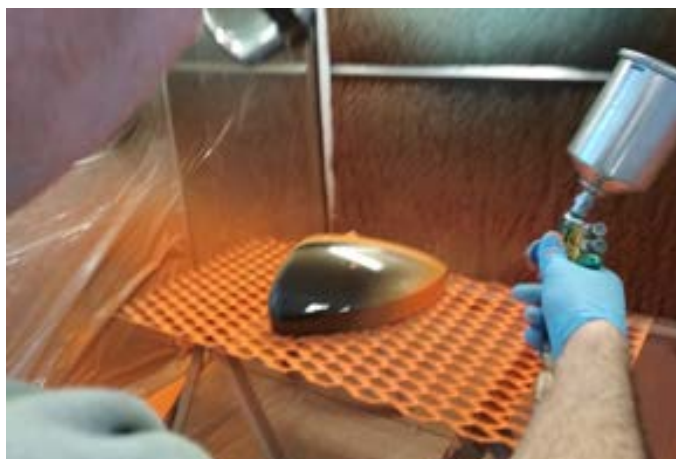
Robotická aplikace plazmatu na díl ABS - spojler



Sřikání ABS – spojleru



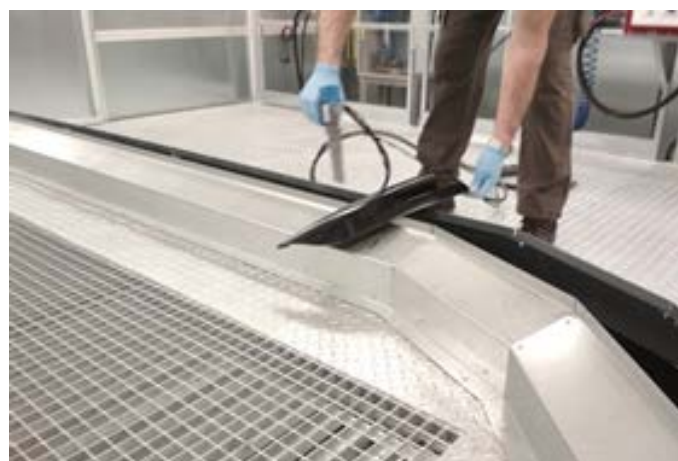
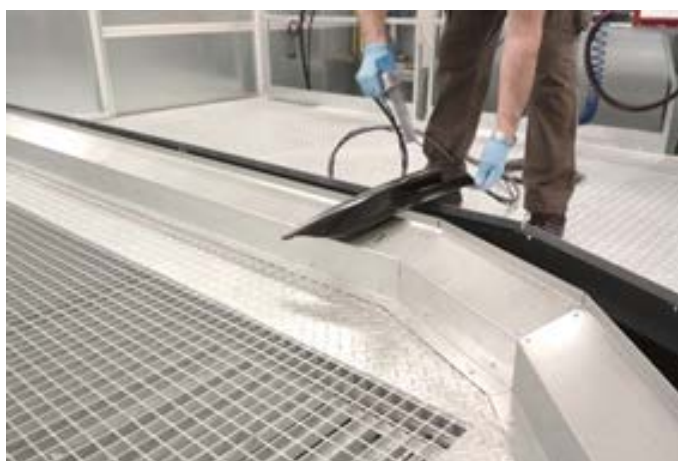
Robotická aplikace plazmatu na díl ABS – zpětné zrcátko



Stříkání ABS – zpětného zrcátka



Nalakované vzorky – celkový přehled



Předúprava ionizací – referenční předúprava

Interaktivní termocitlivé nátěrové systémy pro bezpečnostní účely

Jakub Heller, Jan Kudláček - ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Ústav strojírenské technologie, Praha

Tento článek je zaměřen na testování nátěrových systémů pro použití v teplotně exponovaných prostředích a na teplotně namáhaných součástech. Cílem práce bylo ověření fyzikálně-mechanických a ochranných vlastností těchto systémů, jejich funkčnost na základě technologic-kých specifikací a odolnost vůči teplotnímu zatěžování. Výsledky byly interpretovány a konzultovány s výrobcem, který navrhl pokračování v testování nových a stávajících nátěrových systémů s upraveným způsobem přípravy.

Klíčová slova: Termochromické, Termocitlivé, Nátěr, Pigment, Interaktivní nátěrové systémy, Vývoj, Tepelně citlivý, Barva, Molekulární transformace, Interakce s prostředím, Povrchová úprava, Chemická reakce

ÚVOD

V programu dílčího řešení vývoje nových typů interaktivních nátěrových hmot termocitlivého typu pro bezpečnostní účely v rámci aktivity Centra výzkumu povrchových úprav, byla v roce 2017 na FS ČVUT v Praze ve spolupráci s firmou VITON s.r.o. realizována řada experimentů s cílem formulace nátěrové hmoty s měnícím se odstínem umožňující vytvoření souvislého povlaku požadovaných specifických vlastností (mechanicky odolný povlak využitelný v prostorech nebo na součástech exponovaných teplotnímu zatěžování).

Cílem experimentů bylo nalezení vhodného podílu jednotlivých složek nátěrové hmoty a dále stanovení vhodné technologie dispergace termocitlivého pigmentu pro dosažení optimálních funkčních a specifických vlastností nátěrové hmoty a povlaku (rozliv, aplikační vlastnosti, přilnavost atd.). [1] [2]

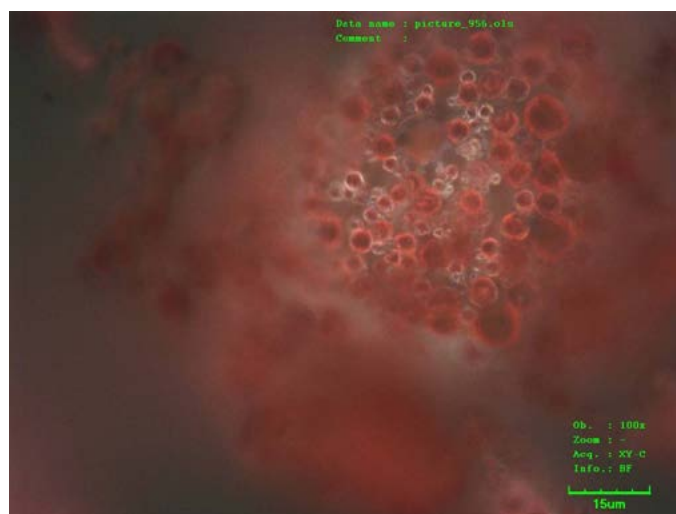
Jako základ byl použit termocitlivý pigment červené barvy ze série pigmentů Apex TH, což je řada barevných termocitlivých pigmentů britského výrobce Capricorn Speciality Chemicals. Apex TH 50 jsou pigmenty práškového charakteru, které reagují v určitém rozmezí teplot, a v rámci teplotního působení se stávají téměř bezbarvé. Jakmile se teplota vrátí na teplotu okolí, pak se odstín znovu vrátí do původního stavu. Přechodová teplota změny barevného odstínu je u této série v rozmezí 47-52 °C. Velikost jednotlivých částic pigmentu e pohybuje okolo 7µm.

1.1. TERMOCITLIVÉ NÁTĚROVÉ SYSTÉMY

Termocitlivé nebo také termochromické nátěrové systémy jsou speciální povlaky, které jsou schopné změnit odstín barvy díky změně teploty okolního prostředí.

Termocitlivé nátěrové systémy mohou být použity pro měření teploty nebo jako indikátory zvýšené teploty. Jako indikátory je lze aplikovat na vybrané plochy, kde slouží jako prostředek varování před potenciálním nebezpečím.

Termochromické systémy se dělí do několika skupin na základě jejich typu, počtu možných přechodů barev a reverzibility změny odstínu. Existují reverzibilní (vratné), částečně reverzibilní (částečně vratné) a nevratné barvy. V našem případě byl použit termocitlivý reversibilní pigment červené barvy. [3] [4]



Obrázek 1 - Velikost částic termocitlivého pigmentu TH50

1.2. ZÁKLADNÍ PODSTATA ZMĚNY ODSTÍNU

Změna odstínu barvy termocitlivých pigmentů je spojena s transformací chemických sloučenin. Změny jsou způsobeny přechodem krystalové fáze nebo transformací molekulární struktury. Existuje široká škála látek, které vykazují toto chování při různých teplotách přechodu. [5]

Hlavní nevýhodou termocitlivých nátěrových systémů je závislost teploty barevného přechodu na okolním tlaku. Chemická podstata těchto látek určuje jejich vlastnosti. Soli v termokolorech, které obsahují v molekule těkavé látky (vodu, čpavek, oxid uhličitý, aminy a jiné) vytvářejí při určité teplotě rovnoměrný tlak odpovídající disociaci, což vede k odchodu některých složek. Tento tlak se zvyšuje se zvýšením teploty a při dosažení hodnoty tlaku okolního prostředí dochází k rychlé disociaci, což je doprovázeno značnou změnou zbarvení.

Existují některé další mechanismy teplotní změny indukované barvy, například změna parciálního tlaku vzdušného kyslíku. Změny okolního tlaku mají vliv na nevratné a částečně reverzibilní barvy. Reverzibilní systémy jsou nepropustné pro tlakové změny okolí. Zvýšení tlaku však ovlivňuje teplotu přechodu barev. [5][6]

2. NÁVRH SYSTÉMŮ

Ve spolupráci s firmou VITON, s.r.o. byly pro testování vyvinuty celkově tři nátěrové systémy s označením IP02, IP03 a IP04, s přidáním rozdílných základních složek a stejným množstvím ter-mocitlivého pigmentu. Vzhledem k požadavkům pro bezpečnostnímu použití tohoto nátěrového systému a vlastnostem termocitlivého pigmentu bylo dodatečně navrženo vmíchání běžného žlutého pigmentu do základní složky systému. Výsledné chování systému při teplotním zatěžování je tedy následující:

TESTOVANÁ BAREVNÁ KOMBINACE			
Termo pigment	„Klasický pigment“	Chování při nízké teplotě	Chování při vysoké teplotě
Červená	Žlutá	Oranžová	Žlutá

Tabulka 1 - Testovaná barevná kombinace

První testovaný systém byl referenční, v poměru míchání, jaké doporučuje technologický list výrobce termocitlivého pigmentu s úpravou technologických možností firmy Viton. Následující dva systémy byly vytvořeny s výrobcem na základě předchozích zkušeností s referenčním systémem. Jejich přesné složení je uvedeno v následující tabulce. Procentuální složení je uvedeno na celkovou hmotnost systému.

Pigment byl do základních systémů dispergován jednoduchým zubovým míchadlem kdy v systému IP02 pro velmi malé rozměry pigmentu nedošlo k úplnému rozptýlení, což se projevuje barevnou nestálostí a odchylkami odstínu v celé ploše. U zbylých dvou systémů se tento problém vyskytl jen v malé míře. Pro další testování bylo navrženo dispergování pigmentu do systému míchadlem typu rotor-stator.

NÁZEV SÉRIE	TCH PIGMENT	ZÁKLADNÍ NH
IP 02	APEX TH 50 RED 5%	Akrylátová Setalux 1182 (10 % žlutý pigment)
IP 03	APEX TH 50 RED 5%	Akrylátová samozákladující Viton HAE 30 (10 % žlutý pigment)
IP 04	APEX TH 50 RED 5%	Polyuretanová Viton PD 53 (10 % žlutý pigment)

Tabulka 2 - Složení testovaných nátěrových systémů

2.1. VÝSLEDNÉ SYSTÉMY

Namíchané systémy byly na testovací vzorky aplikovány nanášecím pravítkem v tloušťce 1,5 mm a následně ponechány k zaschnutí a vytvrzení na vzduchu. Testovací vzorky byly plechy o rozměrech 100 x 150 x 4 mm pro testování adhezních vlastností a korozní odolnosti, a tenké plechy typu Q-panel pro zkoušku odolnosti proti UV záření.



Obrázek 2 - Výsledné formulace. Zleva nahoře: IP02, IP 03 a dole IP 04, vlevo po ohřátí na teplotu přechodu.

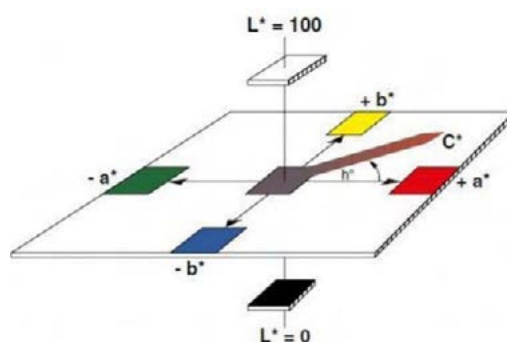
3. EXPERIMENTÁLNÍ TESTOVÁNÍ

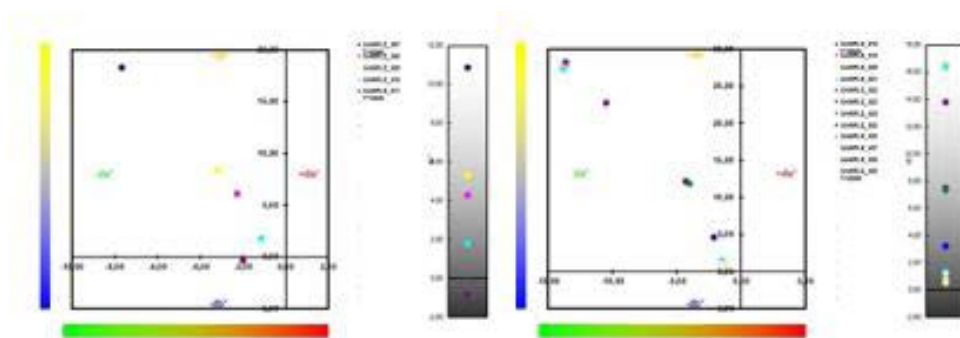
3.1. TEPLOTNÍ ZATĚŽOVÁNÍ, CYKLICKÉ ZATĚŽOVÁNÍ NH

Pro zjištění stálosti odstínu po opakovaném teplotním zatěžování byly vzorky zkoumaných nátěrových hmot podrobeny cyklickému zatěžování v sušící peci Thermo Scientific Haratherm OMH 400. Parametry cyklů byly pro všechny typy nátěrového systému totožné. Vzorky byly zatíženy teplotou 65 °C po dobu 5 minut a následně 10 minut ochlazovány proudem studeného vzduchu z trysky. Do dnešního dne bylo provedeno celkem 80 cyklů. Vzorky nátěrového systému IP02 vykazují po uvedeném počtu cyklů velmi výraznou degradaci odstínu. Po zahřátí a následném prudkém ochlazení prakticky nedochází k reversibilní změně odstínu. U nátěrového systému IP03 se degradace objevila také ale v mnohem menší míře. Odstín tohoto nátěrového systému vykazuje velmi malou odchylku od odstínu počátečního (etalonového). U posledního ze zkoumaných nátěrových systémů (IP04) s polyuretanovým základem se degradace neprojevila vůbec.

3.2. ZKOUŠKA ZMĚNY ODSTÍNU METODOU CIE L*A*B

Zkoušky změny odstínu byly provedeny spektrofotometrem BYK, a následně vyhodnoceny v systémovém software. Změna barevného odstínu byla vypočítána dle normy ČSN EN ISO 11664-4 ze soustavy CIELAB z roku 1976 neboli CIE 1976 L*a*b* (1). Tento barevný model byl definován, jelikož klasické barevné modely (CMYK nebo RGB) jsou omezené použitím pouze primárních barev, a tak nemohou dosáhnout celého rozsahu barev (gamutu), které vidí lidské oko. Složka L je tzv. Luminance s hodnotami od 0 do 100% (0% = černá, 100% = bílá). Složky a a b popisují barvu bodu, přičemž a ve směru červeno-zeleném a b ve směru modro-žlutém. Tento trojrozměrný barevný prostor je udáván vzájemně kolmými osami.





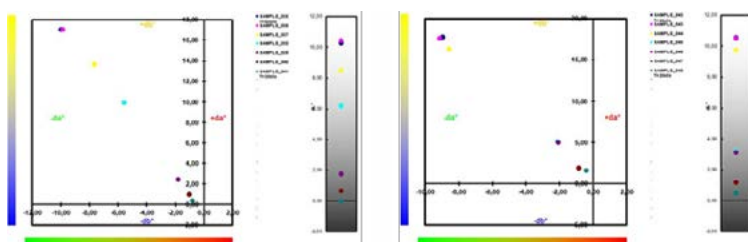
Obrázek 3 - Systém zobrazení gamutu CIE L*a*b

ΔE^*ab CIELAB barevný rozdíl $\Delta E^*ab = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2] \cdot 1/2 \Delta L^*$

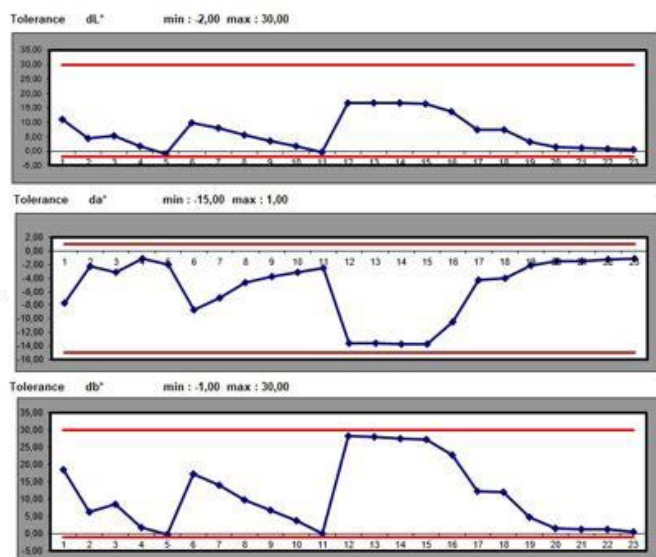
CIELAB rozdíl světlosti $(1)\Delta L^* = L^*1 - L^*0$

$\Delta a^*, \Delta b^*$ CIELAB rozdíl a^*, b^* $\Delta a^* = a^*1 - a^*0, \Delta b^* = b^*1 - b^*0$

Každý vzorek byl měřen na pěti různých místech, aby bylo dosaženo jednoznačného výsledku. Dále byl pozorován rozptyl změny odstínu od etalonového odstínu. Vzorky byly vždy ohřáty na teplotu 65 °C a následně přirozeně ochlazovány na vzduchu. V intervalu poklesu teploty o 4 °C byl změřen lesk a změny jednotlivých složek gamutu L*a*b. Dále byl pozorován rozptyl změny odstínu od etalonového odstínu. Tyto změny byly měřeny do 20. cyklu, proto změny odstínu při samotné degradaci nejsou v grafech zaneseny.



Obrázek 4 - Změny složek gamutu při ochlazování nátěrového systému IP02. Vlevo po prvním cyklu, vpravo po cyklu číslo 18



Obrázek 5 - Změny jednotlivých složek gamutu L*a*b se stanovenými tolerancemi u nátěrového systému IP04.

První třetina grafu na předchozí straně ukazuje ochlazování při prvním cyklu, druhý pokles je cyklus číslo 15, poslední pokles je cyklus číslo 35, kde byla teplota navýšena na 70 °C. Z grafů uvedených na předchozí straně je patrné, že u nátěrového systému IP04 nedochází k degradaci barevného odstínu. Systém IP02 degradoval již po cyklu číslo 15. Tolerance jednotlivých složek gamutu byly stanoveny pozorováním etalonového vzorku a následných změn odstínu u prvních 5 cyklů.

3.3. ZKOUŠKY PŘILNAVOSTI

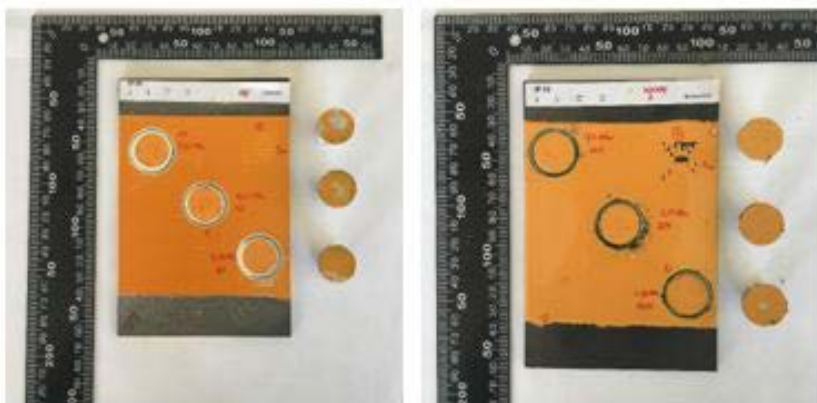
3.3.1. ZKOUŠKA ODRHEM

Zkouška přilnavosti nátěrové hmoty k substrátu byla provedena odtrhovou zkouškou dle ČSN EN ISO 4624:2004. Veškeré odtrhy byly realizovány na nátěrových hmotách nanesených na tryskané i netryskané ocelové vzorky.

Úprava povrchu tryskáním nejenže odstraňuje z povrchu veškeré nečistoty (korozní produkty, mastnotu apod.), ale přispívá i ke zvýšení přilnavosti rganických nátěrových hmot k substrátu.

Odrhová zkouška spočívá v nalepení zkušebního tělíska o průměru 20 mm zvoleným lepidlem na nátěr a po jeho zaschnutí v odtržení tělíska odtrhovatelem. Během odtrhu je zaznamenáván nárůst tahového napětí, jenž dosáhne maximální hodnoty s odtržením tělíska. Hodnota tohoto napětí je následně spolu s typem lomu určující k vyhodnocení zkoušky. Při odtržení může dojít k lomu adhezivnímu nebo kohezivnímu.

Při testování přilnavosti termocitlivých nátěrových systémů bylo použito dvousložkové lepidlo 3M ScotchWeld SF100 a odtrhového zařízení Elcometer 510, s automatickým hydraulickým pohonem. Hodnoty odtrhových napětí pro jednotlivé systémy jsou uvedeny v tabulce 3 (aritmetický průměr ze tří měření pro každý typ povlaku a předúpravu). Z odtrhových zkoušek můžeme konstatovat, že nátěrový systém IP04 jak na otryskaném, tak neo-tryskaném povrchu zkoušce vyhověl, zatímco zbylé dva materiály můžeme označit jako nevyhovující.



Obrázek 6 - Ukázka porovnání nátěrového systému IP04 na otryskaném povrchu (vlevo) a IP02 na neo-tryskaném povrchu po odtržení zkušební tělíska.

3.3.2. ZKOUŠKA MŘÍŽKOVÝM ŘEZEM

Zkouška přilnavosti mřížkovým řezem byla provedena dle normy ČSN ISO 2409 na všech zkoumaných termocitlivých nátěrových systémech. Zkouška spočívá ve vyříznutí mřížkového obrazce do vytvrzeného nátěru, kde rozestupy jednotlivých řezů odpovídají tloušťce nátěrové hmoty a následném odtržení samolepící pásky z tohoto řezu. Rozestupy řezů pro všechny systémy byly 3 mm. Po odtržení se hodnotí poškození plochy v místě, kde se jednotlivé řezy kříží.



Obrázek 7 - Mřížková zkouška pro jednotlivé NS (zleva IP04, IP03, IP02)

Z obrázku 8 je patrné, že systémy IP04 a IP03 vykazují po zkoušce jen malé poškození, odpovídající klasifikaci 1 tedy nepatrné poškození po celé délce řezu.

Systém IP02 naopak vykazuje v ně-kterých částech řezu poškození odpovídající klasifikaci 4 tedy poškození několika čtverečků v řadě. Systémy IP04 a 03 jsou tedy vyhovující.

3.3.3. ZKOUŠKA OHYBEM NA KÓNICKÉM TRNU

Ohybová zkouška byla realizována na vzorcích typu Q-Panel pomocí kónického trnu dle normy ČSN EN ISO 6860:2006. Podstata zkoušky odolnosti nátěrového filmu při ohybu je schopnost nátěrového systému odolávat deformaci, netvořit trhlinky a neodlupovat se. Při ohybu podkladu s nátěrem se zjišťuje přímo vláčnost filmu a jeho přilnavost. Zkouška byla provedena bez opatření po-vlaku podélným řezem.



Obrázek 8 - Zkouška ohybem na kónickém trnu pro systémy IP04 a IP02, kde je vidět výrazné poškození.

3.4. ZKOUŠKY ODOLNOSTI PROTI POVĚTRNOSTNÍM VLIVŮM PROSTŘEDÍ

3.4.1. SVĚTLO (UV ZÁŘENÍ)

Expozice slunečnímu záření je základní příčina poškození organických povlaků, resp. nátěrových filmů fotodegradací, způsobující rozbití chemických vazeb polymeru, což vede k degradaci povrchových vrstev nátěru. Po degradaci vazeb polymeru jsou exponovány přímo pigmenty, které se mohou vymývat, sprášovat, reagovat s ostatními složkami povětrnosti a podobně. Organické po-lymery poškozuje zejména oblast UV záření, zvláště pak kratší vlnové délky.

Slunečnímu svitu odpovídá nejlépe filtrované zařízení xenonové lampy, zatímco spektrální distribuce uhlíkové obloukové lampy vykazuje vzhledem ke slunečnímu světlu velké odchylky. Spektrum zářiče se rtuťovými parami nevykazuje žádný souhlas se slunečním světlem. Hodnocení na povětrnosti je charakterizováno indexem DE, který označuje změnu barevnosti vystavených nátěrových hmot na povětrnosti od standardu. Zatěžování zkoumaných vzorků probíhalo jeden měsíc.

Hodnoty změny barevnosti DE byly odečítány první týden a poté poslední den měsíce. Na následujících obrázcích jsou diskutovány závěry QUV testu.

a) IP 02 Po týdnu byla průměrná barevná odchylka $DE=11,31$ a po měsíci $DE=23,0$.

b) IP 03 Po týdnu byla průměrná barevná odchylka $DE=16,4$ a po měsíci $DE=13,7$. To znamená, že odstín se změnil výrazně v prvním týdnu a nadále již zůstává stejný. Ale i zde to svědčí buď o nevhodnosti systému nebo velké citlivosti termochromického pigmentu na UV záření.

c) IP 04 Po týdnu byla průměrná barevná odchylka $DE=16,48$ a po měsíci $DE=18,995$. To znamená, že odstín se změnil výrazně v prvním týdnu a nadále se mění již málo. Ale i zde to svědčí buď o nevhodnosti systému nebo velké citlivosti termochromického pigmentu na UV záření.

UV komora prokázala, že systém IP 02 není odolný ani vůči namáhání UV zářením, zde je to pravděpodobně způsobené nevhodností systému, jelikož docházelo i k následnému výraznému zhoršení barevného odstínu. U systému IP 03 a IP 04 došlo po týdnu k výraznému zhoršení odstínu, ale po měsíci již změna nebyla velká, dá se tedy předpokládat, že zde je to způsobeno citlivostí termochromického pigmentu na UV záření.

3.4.2. ZRYCHLENÉ KOROZNÍ ZKOUŠKY V NEUTRÁLNÍ SOLNÉ MLZE

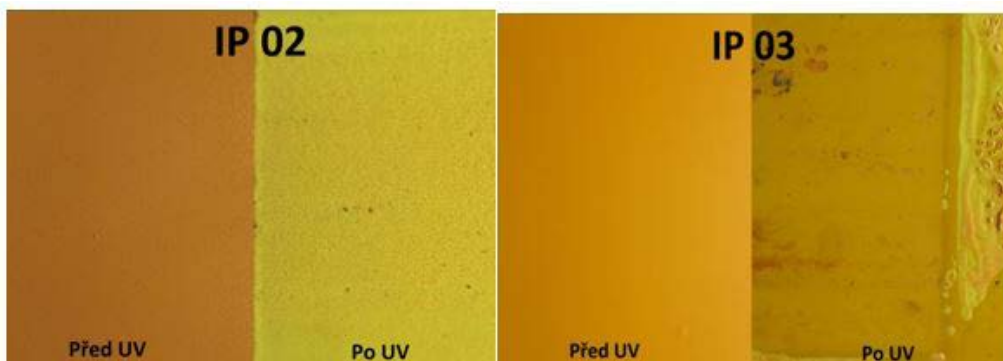
Zkouška v umělé atmosféře mlhy NaCl v solné omoře dle normy ČSN EN ISO 9227; ČSN EN 671-1 (NSS – neutral salt spray), simuluje prostředí se zvýšeným obsahem chloridů – přímořské oblasti či zimní prostředí zasolených silnic. Zkouška využívá urychlujícího korozního vlivu NaCl, zvýšené vlhkosti vzduchu zvýšené teploty. Provádí se v komoře z nekorodujícího materiálu, přičemž rozprašovaná mlha se musí udržet do následujícího rozstřikovávání, nesmí docházet ke stékání roztoku přímo na vzorky.

Zkouška se užívá k exponování vzorků v atmosféře obsahující korozivně působící NaCl se 100 % relativní vlhkostí vzduchu pro zjištění odolnosti vůči korozivním vlivům NaCl a působení vody.

Exponování vzorků a nastavení parametrů solné komory proběhlo v souladu s normou. V komoře byl použit 5 % NaCl roztok v demineralizované vodě. Elektrická vodivost demineralizované vody dosahovala v průběhu testu průměrné hodnoty 23 μS , hodnota pH připraveného roztoku byla zařízením Thermo Scientific Orion Star A211 stanovena na hodnotu 6,65. Průměrná rychlost shromažďování mlhy z vodorovné sběrné plochy byla v průběhu testu 1,63 ml·h⁻¹. Při zkoušce solnou mlhou byly exponovány vždy dva vzorky stejného systému a různé předúpravy. Sledovanými parametry byly stupně puchýřkování, praskání a odlupování. Zkouška proběhla v zařízení Liebisch S 400 M-TR. Všechny vzorky byly zatěžovány po dobu 168 h.

Z výše uvedených obrázků vyplývá následující: Systém IP04 po 168 h zatěžování v neutrální solné mlze nejeví žádné známky poškození, a to jak po stránce mechanického poškození, tak po stránce vzhledové. U nátěrového systému s označením IP03 se po 168 h expozice objevily pouze malé puchýřky hodnotitelné kategorií 4-4 (S3). Podkorodování, praskání, nebo odlupování se u tohoto typu nátěru neprojevovalo ani u jedné z testovaných předúprav.

Nejhorší výsledek pak měl systém IP02. U tohoto nátěru došlo k silné degradaci již po prvních 2 hodinách zatěžování. Puchýřky přes silné popraskání a degradaci povrchové vrstvy nejsou viditelné. Praskání a celková degradace nátěru se dá dle normy ČSN EN ISO 4628-4, diskutující praskání, ohodnotit číslem 5. Nátěr tohoto typu je krajně nevhodný pro jakékoliv korozní prostředí. Zbylé dva nátěry se dají ohodnotit jako vyhovující.



Obrázek 9 - Systém IP 02 po UV zatížení. Na vzorku je patrná velká degradace termocitlivého pigmentu

4. ZÁVĚREČNÉ INFORMACE

V rámci vývoje nových typů interaktivních nátěrových hmot s využitím obecně velmi málo diskutovaného termocitlivého pigmentu, byla na Fakultě strojní ČVUT započata aktivita s cílem formulovat nátěrovou hmotu reagující na výrazné teplotní změny okolí, ověřit její celkové vlastnosti a vhodnost použití pro daný záměr, kterým je využití takto formulovaných nátěrových systémů pro bezpečnostní účely. Aktivita probíhala v rámci projektu Centra výzkumu povrchových úprav a za podpory společnosti VITON s.r.o.

Vyvinuty a testovány byly celkově tři typy takovýchto systémů. Z dílčích výsledků celkového testování vyplívá následující: Z hlediska mechanických vlastností, korozní odolnosti, vzhledu a požadované funkčnosti systému (reaktivita systému na teplotní změny), vyhovuje nejlépe dvousložkový nátěrový systém s označením IP04. Proto se další výzkum bude zaměřovat především na testování formulací termochromického pigmentu s rozpouštědlovými NH dvousložkového charakteru a interakcím se základovými barvami. Dále pak bude upraven systém dispergace termocitlivého pigmentu do základové hmoty s využitím výkonnějšího dispergačního přístroje typu rotor – stator.

Literatura

- [1] HELLER, Jakub. Interaktivní nátěrové systémy. Praha, 2014. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní. Vedoucí práce Jan Kudláček.
- [2] Introduction to liquid crystals. Centre of molecular materials for photonics and electronics [online]. 2013 [cit. 2018-03-27]. Dostupné z: <http://www.g.eng.cam.ac.uk/CMMPE/lcintro.html>
- [3] ABRAMOVIČ, B.G a V.F. KARTAVCEV. Cvětovyje indikatory temperatury. Moskva: Vydavatelství Energie.
- [4] Reversible thermochromic [online]. [cit. 2018-03-28]. from: <http://sky-rad.com/reversible-thermochromic>
- [5] Sijia Zheng, Yi Xu, Qianhong Shen, Preparation of reversible thermochromic building coatings and their properties, Solar Energy, Volume 112, 2015, Pages 263-271, [cit. 2018-03-29] ISSN 0048-092X, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038082X14005834>)
- [6] MONTEMOR, M.F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. Surface and Coatings Technology [online]. 2014, vol. 258, s. 17-37 [cit. 2018-03-30]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.031. from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897214005428>

