

## Korozní zkoušky s akcelerovanou migrací VOC ve vrstvě organických povlaků Corrosion Tests with Accelerated VOC Migration in a Layer of Organic Coatings

Ing. Lubomír Mindoš

SVÚOM s.r.o., U Měšťanského pivovaru 934/4, 17000 Praha 7, Česká republika

*Článek prezentuje ověření vlivu migrace vysokovroucích těkavých organických látek (VOC) z epoxidových nátěrových vrstev na jejich ochranné vlastnosti. Vakuové testovací zařízení bylo navrženo a sestaveno pro urychlení migrace vysokovroucích VOC. Epoxidové povlaky byly vystaveny kombinovanému koroznímu prostředí. Vliv migrace vysokovroucích VOC byl ověřen i u starých nátěrů.*

**Klíčová slova:** epoxidové povlaky; bariérový mechanismus; migrace VOC zesílená vakuem

*The paper presents the verification of the effect of high-boiling VOC migration from epoxide coating layers onto its protective properties. The vacuum testing apparatus had been designed and assembled for acceleration of high-boiling VOC migration (HB-VOC). Epoxide coatings had been exposed at combined corrosion environments. The effect of HB-VOC migration was verified even for aged coatings.*

**Key words:** epoxide coatings; barrier mechanisms; vacuum enhanced VOC migration

### Úvod

Je všeobecně známo, že 2-složkové epoxidové pryskyřice jsou velmi využívány v oboru nátěrových hmot pro své mnohé výborné fyzikálně-chemické parametry. Je dále známo, že epoxidové nátěrové hmoty sestávají z celé řady chemických sloučenin, které se v průběhu vytvrzení, zrání a životnosti vrstvy nátěru určitým způsobem proměňují. Co je známo a předpokládá se, avšak je méně prozkoumáno, je to, že měřitelný podíl organických sloučenin ve vrstvě epoxidového povlaku může migrovat po dlouhou dobu. Z hlediska životnosti a stálosti ochranných vlastností epoxidových nátěrů nás zajímají především četnost a intenzita migrujících složek, které se v průběhu zrání nátěru nezabudovaly pevně do organické matrice, anebo se z ní v průběhu předpokládané životnosti odlišnými procesy uvolňovaly.

Vysokosušinnový epoxidový nátěr (High Solids) obsahuje brzy po zhotovení kolem 0,5 – 3 % hm. těkavých organických látek (VOC) o nižším bodu varu a také přibližně 15 - 25 % hm. vysokovroucích VOC o bodech varu v rozmezí od 200 °C do cca až 475 °C [1]. Při zhotovení nátěrů na ocelových konstrukcích dochází postupně k pozvolné migraci, vymývání i odpařování těchto VOC. Během prvních 3 let postupně odtéká z nátěrů přibližně polovina uvedeného množství těkavých látek, což vyvolává v nátěrech postupný nárůst vnitřního pnutí a vede ke smršťování nátěrů. Epoxidové nátěry se mimo jiné vyznačují vysokou přilnavostí k ocelovému podkladu, což spolu s výše uvedenými vlivy může mít za účinek praskání nátěrů.

Praskání epoxidového nátěru na ocelových konstrukcích po 3 letech od doby zhotovení může být způsobeno postupnou ztrátou nezabudovaných složek, uvážíme-li, že

v letním období se povrch nátěrů dokáže ohřát až na teploty přesahující 60 °C.

Nátěry ve sklovitém stavu, pod teplotou skelného přechodu T<sub>g</sub> mají roztavnost 4x větší než ocel a v elastickém stavu nad teplotou T<sub>g</sub> až 10x větší. Zkoušené nátěry vykazovaly po zhotovení T<sub>g</sub> kolem 35 °C a po urychlených zkouškách T<sub>g</sub> cca 55 °C [2].

Teoretický model předpokládá, že vlivem rozdílných distribucí molekulových hmotností epoxidových pryskyřic a vícesložkových tužidel na bázi různých nejčastěji aminových směsných aduktů a dalších pomocných sloučenin je vytvořena složitá kompozitní sestava, která po vytvrzení a vyžrání vrstvy nátěru obsahuje různé, nikoliv však nevýznamné množství sloučenin, které nejsou pevně zabudovány do organické matrice epoxidového nátěru.

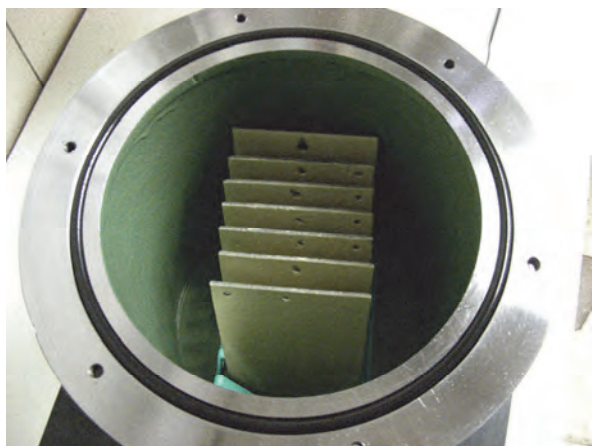
Změny vyvolané migrací těchto sloučenin v průběhu životnosti nátěru mohou významně ovlivňovat námi sledované fyzikálně-chemické parametry organické matrice, jako je např. adhezní a kohezní pevnost povlaku, difúzní odpor vůči pronikání plynů a vodě, T<sub>g</sub> povlaku, změny vnitřního pnutí a s ním související praskání nátěru, sníženou odolnost povlaku vůči agresivním činidlům apod.

Uvažovaná skupina migrace schopných sloučenin patří mezi látky s podstatně vyšší molekulovou hmotností než většina organických rozpouštědel a často s velmi nízkou tenzí par. Tenze par je tlak nasycené páry v uzavřeném prostoru nad kapalinou, která je s ní v rovnováze. Závisí na teplotě a na druhu kapaliny. Z uvedeného vyplývá, že odpařivost uvažovaných sloučenin do okolní atmosféry za běžných atmosférických podmínek je velmi malá a pro účely testování je nutné tento fyzikální proces výrazně urychlit. Toho lze dosáhnout efektivně pouze výrazným snížením tlaku par ve zkušebním prostoru za současného

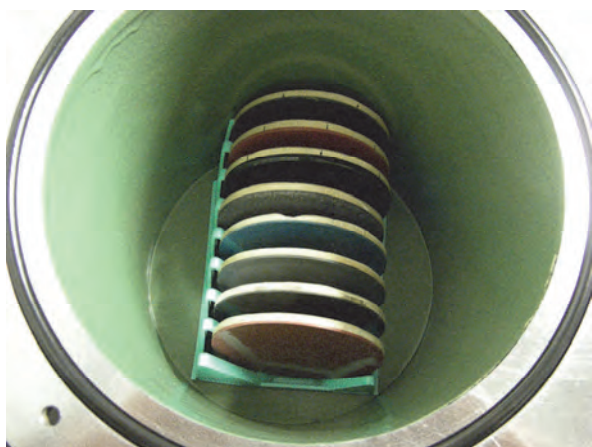
mírného zvýšení teploty až do meze, která nebude poškozovat organický povlak, optimálně pod hodnotu skelného přechodu organického nátěru.

## Experiment

Pro ověření vlivu migrace VOC, zejména vysokovroucích, na ochranné vlastnosti epoxidových povlaků nanášených na ocelové konstrukce byla sestavena zkušební aparatura, ve které bylo možné zajistit výrazné snížení tlaku par a plynů a libovolně měnit teplotu.



Obr. 1 Epoxidové povlaky na tryskané oceli  
Fig. 1 Epoxy coatings on blasted steel



Obr. 2 Epoxidové povlaky na porézní keramice  
Fig. 2 Epoxy coatings on porous ceramics

Pro experimenty byly vybrány 2-složkové epoxidové nátěrové hmoty určené pro profesionální aplikace na ocelové konstrukce. Epoxidové povlaky byly nanášeny na ocelový podklad a také na porézní keramický podklad. Zkušební vzorky byly nejprve ponechány volně na vzduchu k postupnému prosychání a poté střídavě evakuovány, přičemž byl průběžně zjišťován hmotnostní úbytek.

Zkoušeny byly i velmi dobře vyzrálé epoxidové povlaky o stáří minimálně 6 měsíců. I u těchto vyzrálých povlaků byl zaznamenán měřitelný úbytek hmotnosti vlivem odtěkání vysokovroucích VOC za podmínek vakuového experimentu.

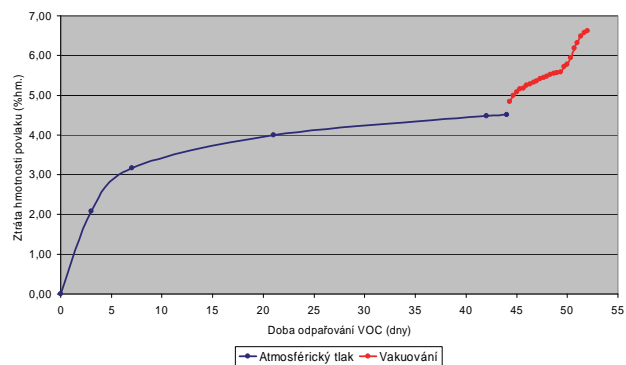
Epoxidové povlaky s různým obsahem VOC byly vystaveny koroznímu prostředí čisté kondenzační komory dle ČSN EN ISO 6270-2 a neutrální solné mlhy dle ČSN EN ISO 9227 a v časových intervalech byla ověřena kohezní a adhezní pevnost povlaků odtrhovou zkouškou. Byly tak porovnány povlaky evakuované i neevakuované, vždy o srovnatelné tloušťce, stejné báze a aplikované na stejném typu podkladu.

## Výsledky a diskuze

Provedenými experimenty bylo ověřeno, že i z poměrně dobře vyzrálých organických povlaků na bázi 2-složkové epoxidové nátěrové hmoty lze při snížení tlaku a zvýšení teploty odstranit poměrně značný hmotnostní podíl VOC. Z provedených experimentů lze předpokládat, že v průběhu 45 denního zrání dvouvrstvého epoxidového nátěrového systému v běžné laboratorní atmosféře odtékaly zejména níževroucí podíly VOC, přičemž tendence k odtěkávání níževroucích podílů pozvolna šla k limitní hodnotě cca 4,5 % hm. z původní celkové hmotnosti obou vrstev nátěrů. Pro uvolnění dalších podílů, tentokrát výševroucích složek VOC z obou vrstev epoxidových povlaků, musely být pozměněny fyzikální podmínky experimentu takovým způsobem, aby zkoušený nátěrový systém (NS) nebyl poškozen. Toho bylo dosaženo výrazným snížením tlaku a optimálním zvýšením teploty ve zkušební aparatuře.

Naměřený průběh odpařování níževroucích a vysokovroucích složek VOC, které se pevně nezabudovaly do dvou vrstev zesíťovaných povlaků na bázi epoxidové pryskyřice, je znázorněn na obr. 3.

Porovnání vývoje adhezní a kohezní pevnosti 2-vrstvého epoxidového NS, stejné báze s různými odstíny pro lepší vizuální identifikaci změn vlivem ochuzení vrstev povlaků o vysokovroucí podíly VOC po expozici v korozních komorách, je uvedeno v tab. 1 - 4. Podklad nízkouhlíková ocel tloušťky 4 mm, tryskaná na čistotu Sa 2<sup>1/2</sup> dle ČSN ISO 8501-1, drsnost oceli po tryskání Rz cca 40 μm dle ČSN EN ISO 8503-2.







Obr. 3 Naměřená data migrace všech složek VOC za různých podmínek experimentu.

Fig. 3 Measured migration data of all VOC components under different experiment conditions.

Tab. 1 NS bez evakuace, obsah HB-VOC nezměněn. DFT  $208 \pm 18 \mu\text{m}$ . Expozice ČSN EN ISO 6270-2.





Tab. 1 CS without evacuation, HB-VOC content unchanged. DFT  $208 \pm 18 \mu\text{m}$ . Exposure EN ISO 6270-2.

0 hod	240 hod	480 hod	720 hod
			
7,8 MPa	8,2 MPa	8,0 MPa	7,9 MPa

NS = nátěrový systém, CS = coating system, DFT = dry film thickness. MPa = tensile strength of the coating.

Tab. 2 NS evakuován, obsah HB-VOC snížen. DFT  $200 \pm 14 \mu\text{m}$ . Expozice ČSN EN ISO 6270-2.

Tab. 2 CS evacuated, HB-VOC content reduced. DFT  $200 \pm 14 \mu\text{m}$ . Exposure EN ISO 6270-2.





0 hod	240 hod	480 hod	720 hod
			
7,2 MPa	7,4 MPa	5,0 MPa	4,4 MPa

Po 240 hod u evakuovaného NS byl pozorován téměř 100 % adhezní lom mezi vrstvami, hodnota přilnavosti ještě srovnatelná. Avšak po 480 hod u evakuovaného NS



výrazná ztráta adheze nátěrového systému až od podkladu a snížení hodnoty přilnavosti. Po 720 hod další výrazné snížení hodnoty přilnavosti odtrhem u evakuovaného NS.

Tab. 3 NS bez evakuace, obsah HB-VOC nezměněn. DFT  $195 \pm 9 \mu\text{m}$ , expoziční ČSN EN ISO 9227.

Tab. 3 CS without evacuation, HB-VOC content unchanged. DFT  $195 \pm 9 \mu\text{m}$ , Exposure EN ISO 9227.

0 hod	240 hod	480 hod	720 hod
			
7,0 MPa	8,2 MPa	8,6 MPa	8,3 MPa

Tab. 4 NS evakuován, obsah HB-VOC snížen. DFT  $196 \pm 14 \mu\text{m}$ , expozice ČSN EN ISO 9227.  
Tab. 4 CS evacuated, HB-VOC content reduced. DFT  $196 \pm 14 \mu\text{m}$ . Exposure EN ISO 9227.

0 hod	240 hod	480 hod	720 hod
			
7,0 MPa	7,8 MPa	8,0 MPa	4,6 MPa

Na počátku bez expozice v solné mlze, byla srovnatelná hodnota přilnavosti u obou NS. U evakuovaného NS lze stejně jako v předchozím porovnání vysledovat podstatně větší plochu, na které došlo ke koheznímu porušení v horní vrstvě nátěru. Příčinu lze odvodit např. právě z ochuzení nátěru o vysokovroucí podíly VOC, které mohou mít plastifikující účinek a ovlivňovat tak kohezní pevnost vrstvy nátěru. Opět po 240 hod u evakuovaného NS došlo téměř 100 % adhezní porušení mezi vrstvami nátěrů. Celková hodnota odtrhových pevností do 480 hod expozice byla srovnatelná, po 720 hod však u evakuovaného NS pozorována výrazná ztráta adheze nátěrového systému k tryskanému podkladu a výrazně nižší hodnota přilnavosti odtrhem.

## Závěr

Zkušebními experimenty byl potvrzen významný vliv migrace organických podílů, které nejsou pevně

zabudovány do pojivové matrice epoxidových povlaků na adhezní a kohezní parametry vrstev nátěrů. Ochuzení epoxidového povlaku o vysokovroucí organické podíly mělo v provedených korozních experimentech zásadní dopad vedoucí ke snížení ochranných vlastností zkoušených epoxidových povlaků. Podařilo se tak experimentálně ověřit a potvrdit teoretické předpoklady o významném vlivu migrace nezabudovaných vysokovroucích podílů VOC a podpořit tím vznik nových modifikací urychlených korozních zkušebních metod.

## Literatura

- [1] BIJEN, J. and VAN MONFORT, J. *Materials Performance* 38(5), 46 (1999).
- [2] NEGELE, O. and FUNKE W. *Progress in Organic Coatings* 28, (1996). 285-289.

## Evropská unie dovezla v prvním čtvrtletí 1,1 milionu tun ruských výrobků ze železa a oceli

V lednu až březnu 2024 snížila Evropská unie dovoz těžebních a kovových výrobků z Ruska o 18,4 % ve srovnání se stejným obdobím roku 2023 na 1,1 milionu tun. Náklady na dovoz ruských těžebních a kovových výrobků během tohoto období klesly o 11,9 % ve srovnání s lednem až březnem 2023 – na 583,3 milionů EUR.

Největší podíl na dovozu měly polotovary – 78,7 % z celkového dovozu. Za 3 měsíce EU dovezla z Ruska 874,1 tis. tun příslušných výrobků, meziročně o 4,2 % více. Největší podíl na dovozu polotovarů měla Belgie – 351,38 tis. tun (+2,2 % r/r).

Dodávky železné rudy z Ruska do EU dosáhly 9,36 kt, meziročně o 95,3 % méně. Celý objem surovin byl expedován na Slovensko. Dovoz feroslitin činil 22,42 tis. tun (+63,8 % r/r), surového železa – 198,75 tis. tun (-34,3 % r/r) a kovového šrotu – 6,38 tis. tun (-21,3 % r/r).

V lednu až březnu 2024 byli hlavními spotřebiteli těchto ruských výrobků ze železa a oceli: surové železo – Itálie – 137,8 tis. tun (-44,4 % r/r); feroslitiny – Nizozemsko – 16,34 tis. tun (+73,1 % r/r); šrot – Litva – 5,8 tis. tun (-17,8 % r/r).

V březnu 2023 EU zvýšila dovoz železných a ocelových výrobků z Ruska o 58,4 % m/ma 11,4 % r/r – na 534 tisíc tun. Dovozy náklady vzrostly o 63,9 % m/ma 28,6 % r/r – na 291,5 milionu EUR.

Navzdory sankcím uvaleným na Rusko ruský těžební a hutnický komplex nadále významně profituje z vývozu produktů do Evropské unie. Přestože se čísla ve srovnání s rokem 2023 výrazně snížila, dodávky jsou stále vysoké.

Zdroj: Eurostat