

JELENA B. BAJAT
VESNA B. MIŠKOVIĆ- STANKOVIĆ

Originalni naučni rad
UDC:669.14.058:669.5870-036=861

Uticaj pripreme površine pocinkovanog čelika na adheziju epoksidne prevlake

U radu je ispitivana modifikacija površine pocinkovanog čelika na adheziju epoksidne kataforetske prevlake. Površina pocinkovanog čelika je modifikovana formiranjem pasivnog filma (fosfatnog, hromatnog i oksidnog) i praćena je promena adhezije epoksidne kataforetske prevlake na njoj, pre i tokom delovanja korozionog agensa. Sorpcione karakteristike su određivane gravimetrijskim merenjima. Ispitivana je hrapavost modifikovanih površina pocinkovanog čelika, kao i njihova kvašljivost emulzijom epoksidne smole u vodi. Adhezija epoksidnih prevlaka na modifikovnom pocinkovanom čeliku je ispitivana u rastvoru 3 mas. % NaCl.

Ključne reči: Adhezija, epoksidna prevlaka, pocinkovan čelik, fosfatna prevlaka, oksidna prevlaka, hromatna prevlaka

1. UVOD

Zaštitna svojstva organskih prevlaka i njihova koroziona stabilnost u velikoj meri zavise od vrste supstrata. Da bi neka metalna površina bila zaštićena od korozije organskom prevlakom, potrebno je na metal prethodno naneti sloj koji će sa jedne strane dobro da se vezuje za površinu metala, a sa druge strane, da se vezuje sa premaznim sredstvom na bazi organskih jedinjenja. Taj sloj se naziva konverzionna prevlaka. Konverziona prevlake mogu biti fosfatne, oksidne, hromatne i oksalatne [1]. One su porozne, pa se kao takve ne mogu samostalno koristiti u zaštiti od korozije, osim u normalnim atmosferskim uslovima i to za pojedine predmete i objekte. Međutim, poroznost je pogodna za nanošenje sledećih slojeva jer se povećava površina dodira, a time se dobija i veći broj hemijskih i slabijih, fizičkih veza. Fosfatne prevlake su jedne od najčešće korišćenih konverzionih prevlaka za zaštitu metala od korozije [2].

Određivanje adhezije organske prevlake se koristi za karakterisanje zaštitnih svojstava organskih prevlaka na metalnom supstratu [3], jer loša adhezija prevlake može kasnije u eksploataciji predmeta dovesti do ljuštenja prevlake. Cilj ovoga rada je ispitivanje adhezije epoksidne kataforetske prevlake na pocinkovanom čeliku modifikovanom konverzionim prevlakama.

Adresa autora: Tehnološko-metalurški fakultet, Karmegijeva 4, Beograd

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Pločice od pocinkovanog čelika dimenzija 40 x 40 x 0,25 mm (za metodu otkidanja), 14 x 14 x 0,25 mm (za NMP test) i 20 x 20 x 0,25 mm (za sorpciona merenja) pripremane su na sledeći način: odmašćivanjem acetonom, ispiranjem destilovanom vodom, nagrizanjem u 3% rastvoru H₂SO₄ tokom 30 s na sobnoj temperaturi i ispiranjem destilovanom vodom.

Nakon izvršene pripreme površine nanošene su konverziona prevlake na pocinkovanom čeliku sledećim postupcima: fosfatiranjem, hromatiranjem i formiranjem pasivnog oksidnog sloja u sušnici.

- 1) Fosfatna prevlaka je hemijski taložena iz 5% rastvora FOSIN-30-Al, sredstva za odmašćivanje i fosfatiranje, na temperaturi od 50 °C tokom 5 min.
- 2) Hromatna prevlaka je hemijski taložena iz rastvora sledećeg sastava: 1,3 g dm⁻³ CrO₃ i 1,3 g dm⁻³ H₃PO₄ na temperaturi od 40 °C tokom 90 s.
- 3) Pasivni oksidni sloj na pocinkovanom čeliku je formiran u sušnici na temperaturi 200°C, tokom 60 min [4].

Sve hemikalije su bile p.a. čistoće. Rastvori su pravljeni sa destilovanom vodom. Debljina fosfatnih i hromatnih prevlaka je bila oko 1,5 μm.

Srednja hrapavost, R_a, površine pocinkovanog čelika i modifikovanog pocinkovanog čelika,

određivana je instrumentom TR-200 HANDHELD ROUGHNESS TESTER.

Kvašljivost supstrata emulzijom epoksidne smole u vodi, koja je korišćena za taloženje epoksidne prevlake, određena je grafički iz podataka dobijenih primenom metode kapljice [1].

Za formiranje epoksidne prevlake na površini pocinkovanog čelika i modifikovanog pocinkovanog čelika, korišćena je emulzija epoksidne smole modifikovane aminom i izocijanatom u vodi. Koncentracija polimera je bila 10 mas. %, radna temperatura 26 °C i napon taloženja 250 V. Epoksidna prevlaka je formirana taloženjem emulzije epoksidne smole tokom 3 minuta, ispiranjem vodom i sušenjem na 180 °C tokom 30 minuta [5]. Debljina dobijenih prevlaka je bila $17 \pm 1 \mu\text{m}$, a merenje debljine je vršeno korišćenjem instrumenta FISCHER DUALSCOPE-MPOR.

Adhezija epoksidne prevlake na pocinkovanom čeliku i modifikovanom pocinkovanom čeliku određivana je otkidanjem ("pull-off" metodom), merenjem sile kidanja pomoću uređaja ADHESIONMASTER 513 MC/ 525 MC.

Određivanje adhezije epoksidne prevlake na različitim supstratima vršeno je pre delovanja 3% rastvora NaCl (tzv. "suva" adhezija). Da bi se odredio uticaj vremena delovanja korozionog agensa na adheziju epoksidne prevlake oni su izlagani 3 % rastvoru NaCl na sobnoj temperaturi u periodu od oko 13 dana i u određenim vremenskim intervalima uzorci su vađeni i određivana je tzv. "mokra" adhezija.

Adhezija epoksidne prevlake na pocinkovanom čeliku i modifikovanom pocinkovanom čeliku je određivana i NMP testom [6]. Uzorci površine od 2 cm^2 su uronjeni u rastvarač N-metil piperidon (NMP) na temperaturi od 60 °C. Mereno je vreme za koje se epoksidna prevlaka potpuno odvoji od metalnog substrata, NMPRT (NMP retention time). Analizirano je uvek 5 uzoraka u svežem rastvoru NMP.

Sorpcione karakteristike epoksidnih prevlaka određene su gravimetrijskom metodom. Uzorci približno iste debljine izlagani su kontinuirano delovanju korozionog agensa (3% NaCl). Sorpcione karakteristike su određivane na temperaturi od 25 °C gravimetrijskim putem, tj. praćenjem promene mase uzorka tokom vremena. Merenja mase su vršena na analitičkoj vagi. Na osnovu dobijenih redukovanih sorpcionih krivih određivan je koeficijent difuzije vode kroz epoksidnu prevlaku.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Određivanje adhezije

3.1.1. NMP test

Jedan od testova za određivanje adhezije je i NMP-test [6]. N-metil piperidon je rastvarač sa izraženom polarnošću, što mu omogućava da gradi jake vodonične veze sa epoksidnom prevlakom. Ovaj rastvarač vrlo brzo difunduje u organsku prevlaku, izazivajući time njeno bubrenje i posle izvesnog vremena dolazi do odvajanja prevlake od substrata, pri čemu duže vreme potrebno da se prevlaka odvoji od podloge ukazuje na njenu bolju adheziju [6].

NMP test je primenjen inicijalno, na "suvoj" prevlaci, i dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 1.

Tabela 1 - Vrednosti adhezije epoksidnih prevlaka na pocinkovanom čeliku i modifikovanom pocinkovanom čeliku, dobijene NMP testom

Supstrat	NMPRT / min
Pocinkovan čelik	2,0
Oksidni film	3,0
Fosfatna prevlaka	3,0
Hromatna prevlaka	1,7

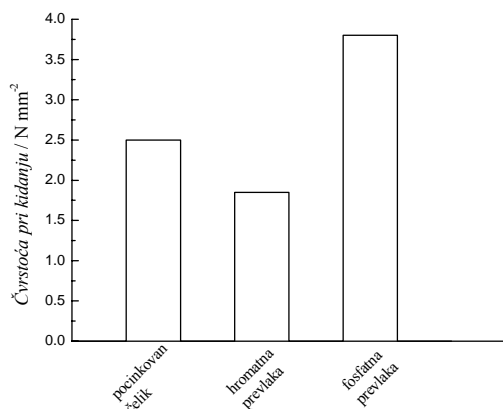
Najduže vreme potrebno za odvajanje epoksidne prevlake je u slučaju modifikacije pocinkovanog čelika fosfatiranjem i formiranjem pasivnog oksidnog filma u sušnici na temperaturi od 200 °C, što ukazuje na najbolju početnu, "suvu" adheziju, ovih uzoraka.

3.1.2. Metoda otkidanja

Na slici 1. prikazane su vrednosti čvrstoće pri kidanju pre dejstva korozionog agensa na svim ispitivanim supstratima, tj. tzv. "suva" adhezija. Čvrstoću pri kidanju na pocinkovanom čeliku na kome je pasivni oksidni film formiran na temperaturi od 200 °C nije bilo moguće odrediti pošto je prilikom ispitivanja dolazilo do loma u lepku, a ne do odvajanja epoksidne prevlake od metalne osnove, pa zato ovaj podatak nije prikazan na slici 1. Ovo ukazuje na vrlo dobru adheziju epoksidne prevlake na pocinkovanom čeliku sa oksidnim filmom, što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim NMP testom.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da prisustvo oksidnog sloja određene debljine, kao i porozna fosfatna prevlaka na pocinkovanom čeliku dovode do poboljšanja adhezije prevlake.

Poznato je, međutim, da je početna, "suva" adhezija, nedovoljan pokazatelj ukupne korozione stabilnosti zaštitnog sistema u prisustvu vode ili elektrolita [7,8]. Zato je jedan od najvažnijih faktora u zaštiti metala organskim prevlakama poznavanje gubitka adhezije u realnim uslovima, tj. pod uticajem vlage, elektrolita ili drugih agenasa korozije.



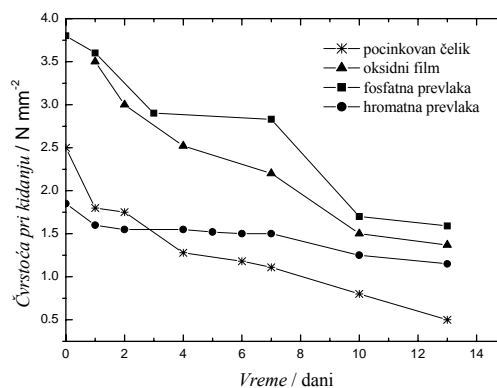
Slika 1 - Vrednosti čvrstoće pri kidanju epoksidne prevlake na pocinkovanom čeliku i modifikovanom pocinkovanom čeliku, pre delovanja 3 mas. % NaCl.

Na slici 2 prikazana je promena adhezije sa vremenom delovanja agenasa korozije za epoksidne prevlake na pocinkovanom čeliku i modifikovanom pocinkovanom čeliku.

Na osnovu rezultata dobijenih merenjem "suve" adhezija NMP testom i metodom otkidanja pokazano je da je najveća početna adhezija u slučaju modifikacije pocinkovanog čelika formiranjem pasivnog oksidnog sloja na temperaturi od 200 °C. Međutim, kao što se vidi sa slike 2, vrednost čvrstoće pri kidanju za ove uzorke naglo opada sa vremenom delovanja 3% rastvora NaCl. Pasivni filmovi formirani na temperaturi od 200 °C sastoje se uglavnom od cink oksida i cink hidrokksida [4]. Oksidne prevlake dobijene ovim postupkom su tanke, porozne i, usled poroznosti, omogućavaju veliku površinu dodira sa organskom prevlakom. S druge strane, epoksidne prevlake lako prodiru u ovakve porozne strukture, što može objasniti veliku početnu, "suvu" adheziju epoksidne prevlake na pocinkovanom čeliku modifikovanom formiranjem pasivnog oksidnog sloja na visokoj temperaturi. Međutim, adhezija tokom delovanja rastvora NaCl naglo pada, što je verovatno posledica činjenice da vodonične veze koje se uspos-

tavljaju između oksidnog sloja na površini metala i epoksidne prevlake nisu stabilne u prisustvu vode.

Veliku vrednost početne čvrstoće pri kidanju imale su i epoksidne prevlake na fosfatiranom pocinkovanom čeliku. Ovako dobijen zaštitni sistem, međutim, takođe nije pokazao dobru postojanost prema dejstvu 3 mas. % rastvora NaCl i kod njega je uočena (slika 2) znatna promena sile kidanja tokom vremena delovanja korozionog agenasa.



Slika 2 - Vremenske zavisnosti čvrstoće pri kidanju epoksidne prevlake na pocinkovanom i modifikovanom pocinkovanom čeliku, u 3 % NaCl

Najmanja izmerena vrednost čvrstoće pri kidanju pre delovanja 3% rastvora NaCl (tabela 1, sl. 1 i 2) je dobijena za epoksidne prevlake na pocinkovanom čeliku sa hromatnom prevlakom. Međutim, ovako dobijen zaštitni sistem je pokazao veoma dobru postojanost prema dejstvu 3% rastvora NaCl i kod njega je uočena (slika 2) najmanja promena čvrstoće pri kidanju tokom vremena delovanja korozionog agenasa. Iz literature je poznato da su hromatne prevlake otporne na različite hemijske uticaje. Čak i u kiseljoj sredini, u prisustvu oksidacionih sredstava, hromatne prevlake su vrlo postojane [1]. Poznato je, takođe, da se hromatne prevlake najčešće koriste zbog svoje velike korozione stabilnosti, što se i u ovom radu pokazalo kao uspešan metod zaštite.

3.2. Hrapavost i kvašljivost supstrata epoksidnom prevlakom

Da bi se postigla dobra adhezija, teorijski, potrebno je da epoksidna emulzija što više proдре u pore površinskog sloja supstrata na koji se organska prevlaka nanosi. Ovo zavisi od kvašljivosti supstrata i od oblika i veličine pora [9].

U tabeli 2 prikazane su eksperimentalno određene vrednosti hrapavosti, R_a , i ugla kvašenja, ϕ , određenog metodom kapi, za pocinkovan čelik i

modifikovan pocinkovan čelik. Vrednosti R_a prikazane u tabeli 2, predstavljaju srednju aritmetičku vrednost apsolutnih vrednosti odstupanja površine u odnosu na definisani srednji nivo površine.

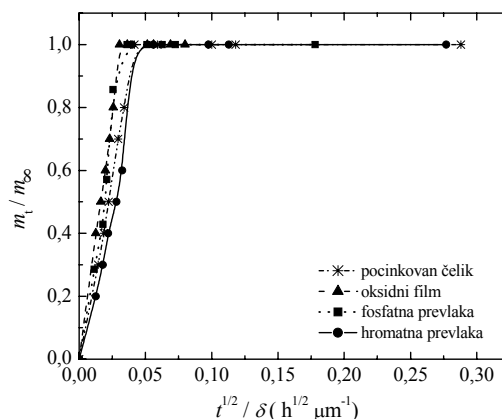
Tabela 2 - Vrednosti srednje hrapavosti, R_a , i ugla kvašenja, ϕ , pocinkovanog čelika i modifikovanog pocinkovanog čelika

Supstrat	$R_a, \mu\text{m}$	$\phi, ^\circ$
Pocinkovan čelik	0,20	46
Oksidni film	0,40	39
Fosfatna prevlaka	0,35	46
Hromatna prevlaka	0,32	52

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 2 može se zaključiti da dobra kvašljivost supstrata emulzijom epoksidne smole i velika hrapavost supstrata pogoduju formiranju jakih početnih veza između supstrata i epoksidne prevlake. Naime, najveću vrednost srednje hrapavosti imali su uzorci na kojima je oksidni pasivni sloj formiran na temperaturi od 200 °C. Za ove uzorke je dobijena i najmanja vrednost ugla kvašenja, što ukazuje na dobru kvašljivost pasivnog oksidnog filma emulzijom epoksidne smole. Dobra kvašljivost ovog uzorka omogućava dobar kontakt površine metalnog supstrata sa rastvorom epoksidne emulzije, čime bi mogla da se objasni i dobra adhezija, kao i dobra zaštitna svojstva prevlaka dobijenih na ovaj način. Prethodno je već pokazano (tabela 1) da su one imale najbolju adheziju pre dejstva 3% rastvora NaCl. Najmanju vrednost srednje hrapavosti, kao i veliku srednju vrednost ugla kvašenja, imali su uzorci bez konverzije prevlake, što objašnjava i male vrednosti čvrstoće pri kidanju izmerene za epoksidnu prevlaku na nemodifikovanom pocinkovanom čeliku.

3.3. Sorpcione karakteristike epoksidnih prevlaka

Uticaj modifikacije površine supstrata na sorpcione karakteristike epoksidne prevlake određen je primenom gravimetrijske metode. Redukovane sorpcione krive (slika 3) za epoksidne prevlake na pocinkovanom čeliku i modifikovanom pocinkovanom čeliku prikazane su kao zavisnost $m_t/m_\infty - t^{1/2} / \delta$, na osnovu jednačine drugog Fikovog zakona difuzije za ravnu ploču i mala vremena [10]. Početna linearna zavisnost ukazuje da se sorpcija može opisati drugim Fikovim zakonom difuzije. Iz vrednosti nagiba početnog pravolinijskog dela redukovane sorpcione krive izračunate su vrednosti koeficijenta difuzije, D , za vodu kroz epoksidnu prevlaku na ispitivanim supstratima (tabela 3).



Slika 3 - Redukovane sorpcione krive na temperaturi od 25 °C za epoksidne prevlake na pocinkovanom čeliku i modifikovanom pocinkovanom čeliku, u 3 % NaCl

Tabela 3 - Vrednosti koeficijenta difuzije za vodu kroz epoksidnu prevlaku, $D(H_2O)$, na temperaturi od 25 °C, za epoksidne prevlake na pocinkovanom čeliku i modifikovanom pocinkovanom čeliku

Supstrat	$D(H_2O) \cdot 10^{10} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
Pocinkovan čelik	2,6
Oksidni film	4,9
Fosfatna prevlaka	4,0
Hromatna prevlaka	1,8

Najveća vrednost koeficijenta difuzije za vodu kroz epoksidnu prevlaku je na pocinkovanom čeliku na kome je pasivni film formiran na temperaturi od 200 °C, što ukazuje na porozniju strukturu epoksidne prevlake na ovako modifikovanom supstratu i samim tim i manje koroziono stabilnu prevlaku. Poroznija struktura epoksidne prevlake, odnosno veća difuzija vode, je razlog bržeg prodiranja agensa korozije kroz nju. Usled kontakta između elektrolita i metalne osnove dolazi do početka elektrohemijskih procesa na površini metala, što dovodi do gubitka adhezije. Najmanja vrednost koeficijenta difuzije za vodu kroz epoksidnu prevlaku je na pocinkovanom čeliku sa hromatnom prevlakom. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima prikazanim na slici 2, gde je pokazano da je najveća promena adhezije epoksidne prevlake tokom delovanja korozionog agensa u slučaju modifikacije površine formiranjem oksidnog filma, kao i na fosfatiranom pocinkovanom čeliku, za koje su i dobijene velike vrednosti $D(H_2O)$. S druge strane, mada je početna vrednost adhezije epoksidne prevlake na pocinkovanom čeliku sa hromatnom prevlakom bila najmanja (slike 1 i 2), zbog

najmanje vrednosti D (H_2O) kod ovog zaštitnog sistema, najmanja je promena adhezije sa vremenom delovanja korozionog agensa, što ukazuje na najveću stabilnost ovog sistema.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu prikazanih rezultata pokazano je da:

- Najveće vrednosti "suve" adhezije, određene NMP testom i metodom otkidanja, su dobijene za epoksidnu prevlaku na pocinkovanom čeliku modifikovanom formiranjem pasivnog filma na temperaturi od 200 °C.
- Dobra kvašljivost supstrata emulzijom epoksidne smole i velika hrapavost supstrata u slučaju modifikacije pocinkovanog čelika oksidnim filmom i fosfatnom prevlakom pogoduju formiranju jakih početnih veza između supstrata i epoksidne prevlake.
- Početna, "suva" adhezija za epoksidnu prevlaku na pocinkovanom čeliku sa hromatnom prevlakom nije bila velika, međutim tokom vremena delovanja 3% rastvora NaCl ove vrednosti su se malo menjale, što je posledica male sorpcije vode kroz epoksidnu prevlaku i što ukazuje na dobra zaštitna svojstva ovako dobijenog zaštitnog sistema.

Zahvalnica

Ovaj rad je finansiralo Ministarstvo nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije (Projekat br. 142061).

LITERATURA

- [1] V. B. Mišković-Stanković, *Organske zaštitne prevlake*, Savez inženjera i tehničara za zaštitu materijala Srbije (SITZAMS), Beograd (2001).
- [2] S. Jegannathan, T.S.N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, S. Rajeswari, *Surf.Coat.Techn.*, 200 (2006) 6014.
- [3] [3]H.Leidheiser, W.Funke, *J.Oil Col.Chem.Assoc.*, 70 (1987) 121.
- [4] M. J. Carmesim, M. G. Ferreira, M. Da Cuhna Belo, A. M. Simoes, XX European Corrosion Congress (EUROCORR), Lisbon, Portugal, 2005, Book of Abstracts, O-469-9.
- [5] J.B.Bajat, Z.Kačarević-Popović, V.B.Mišković-Stanković, M.D.Maksimović, *Prog.Org.Coat.*, 39 (2000) 127.
- [6] W.J.Van Ooij, R.A.Edwards, A.Sabata, J.Zappia, *J.Adhesion Sci.Technol.*, 7 (1993) 897.
- [7] R.A.Dickie, in: K.L.Mittal (Ed), *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*, Plenum Press, New York, 1983, p.319.
- [8] W. Funke, *J. Oil. Col. Chem. Assoc.*, 68 (1985) 229.
- [9] D.E.Packham, in: K.L.Mittal (Ed), *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*, Plenum Press, New York, 1983, p. 19
- [10] J.Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1970.

ABSTRACT

THE INFLUENCE OF HOT-DIP GALVANIZED STEEL SURFACE PRETREATMENT ON THE ADHESION OF EPOXY COATING

The influence of hot-dip galvanized steel surface pretreatment on the adhesion of epoxy cataphoretic coating was investigated. Several passive films were formed on hot-dip galvanized steel (phosphate, chromate and oxide). The dry and wet adhesion of epoxy coating were measured by a standard pull-off method. Sorption characteristics were determined by gravimetric measurements. The surface roughness of galvanized steel surfaces pretreated by different methods was determined, as well as the wettability of the metal surface by polymer solution. The adhesion of epoxy coated hot-dip galvanized steel, pretreated by different methods, was investigated in 3 % NaCl.

Key words: Adhesion, epoxy coating, hot-dip galvanized steel, phosphate coating, oxide film, chromate coating