

Metode ispitivanja hemijskih karakteristika premaza

Opisane su različite metode za karakterizaciju ponašanja premaza u uslovima kontakta premaza sa agresivnim agensima, predloženi kriterijumi za izbor i definisanje uslova ispitivanja i prikazani rezultati probnih laboratorijskih ispitivanja predloženim metodama. Analizirani su hemijski i fizičko-hemijski fenomeni koji se javljaju pri interakcijama osnovnih komponenata strukture premaza u kontaktu sa agresivnim agensima prisutnim u uobičajenim eksploatacionim uslovima.

UVOD

Hemijske i fizičko-hemijske karakteristike premaza su stalni predmet izučavanja u oblasti premaznih materijala. Međutim, sa aspekta primene premaznih materijala u proizvodnji različitih artikala, od izuzetnog interesa je izučavanje ponašanja konkretnih kontakata premaz – agresivni agens, pre svega na nivou definisanja metodologije ispitivanja, pa time i standardizacije kvaliteta materijala, koji obezbeđuje adekvatno ponašanje premaza, kao prvog na udaru, pri kontaktu artikala sa agresivnim hemijskim agensima iz okoline.

U ovom radu su opisane neke od konvencionalnih metoda za karakterizaciju premaza u kontaktu sa hemijski agresivnim agensima, kao i neke od metoda koje su u okviru istraživačkih zadataka VTI primenjivane za različita uporedna ispitivanja premaza u kontaktu sa okolinom.

Neke od tih metoda mogu se prilagoditi za svrhu kontrole kvaliteta, uz obezbeđenje dodatnih uslova, koji su u daljem tekstu diskutovani.

ISPITIVANJE HEMIJSKIH KARAKTERISTIKA PREMAZA

Jedna od osnovnih funkcija premaza je stvaranje barijere između površine artikla na koji se nanose i okoline.

Pri kontaktu premaza sa agensima iz okoline, interakcije se mogu odvijati na samoj površini uz manja ili veća mehanička i hemijska oštećenja premaza (otiranje, destrukcija i sl.), a mogu se preneti u unutrašnju strukturu premaza pri čemu izazivaju fizičko-hemijska i hemijska dejstva (bubrenje, de-

gradacija i sl.). Imajući u vidu da je prosečna uobičajena debljina konvencionalnih premaza 30 μm , te da se vrednosti koeficijenta difuzije u čvrstoj sredini kreću u okvirima 1 $\mu\text{m}^2/\text{s}$, najgrublja analiza bi pokazala da je agensu sa najboljim difuzionim performansama potrebno nekoliko desetina sekundi da, kroz premaz, pređe put od površine do podloge [3].

Ne može se generalno reći da su sve interakcije premaza sa spoljnim agensima štetne. Poznato je da premazi za građevinarstvo moraju da omogućе prenos vlage iz podloge u okolinu i obratno. Postoje premazi u brodogradnji koji stalnim otiranjem površinskog sloja, usled hemijske reakcije sa agensima iz morske vode, sprečavaju vegetativno obrastanje trupa, koje može značajno da smanji brzinu broda odnosno poveća potrošnju goriva.

Bilo da su interakcije štetne ili korisne, u svim slučajevima kada su očekivane potrebno je definisati metodologiju ispitivanja premaznog materijala koja bi se primenjivala u istraživačko-razvojnim fazama osvajanja, a posebno, u fazi kontrole kvaliteta standardizovanim postupkom.

U zavisnosti od sastava, uslova nanošenja i očvršćavanja, vrste i morfoloških karakteristika podloge, premazi na bazi polimernih materijala su više ili manje porozni. Stepен poroznosti određuje broj, oblik i veličina pora po jedinici površine (aproksimacija jedne dimenzije je opravdana geometrijskim karakteristikama premaza).

Ukoliko zanemarimo poroznost koja je posledica defekata nastalih usled pogrešne formulacije premaznog materijala, loše pripreme podloge i sl, odnosno ako posmatramo poroznost kao unutrašnje svojstvo premaza, treba imati u vidu da se radi o submikronskim dimenzijama, te da su za detaljna izučavanja na tom nivou neophodni istraživački

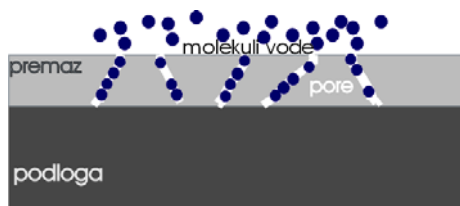
Adresa autora: Vojnotehnički institut, Beograd

potencijali nedostupni u ovom trenutku i neadekvatni za očekivane efekte. Sa druge strane, postoje brojne studije koje detaljno tretiraju ovu problematiku.

Opšte prihvaćenu sistematizaciju mogućih mehanizama koji se odvijaju prilikom kontakta poroznog premaza sa stranim molekulima dali su J.C. Long i H.F. Payne, u razmatranju procesa prodiranja molekula vode u strukturu premaza na bazi alkidnih smola:

- prenos mase slobodnim kretanjem molekula vode kroz diskretne pore relativno velikih dimenzija u odnosu na dimenzije molekula,
- adsorpcija molekula vode u međumolekularnim prostorima polarnih makromolekula vezivne smole, praćena razmicanjem osnovnih lanaca i stvaranjem prostora za novi prodor stranih molekula,
- rastvaranje molekula vode od strane visokopolarnih grupa polimernih lanaca, uz uspostavljanje sekundarnih veza i drugih karakteristika pravih rastvora, čime se omogućuje dalji difuzioni prodor molekula vode.

Prvi predloženi mehanizam (slika 1) postoji u slučajevima neizbalansiranog odnosa vezivne smole i čvrstih čestica (pigmenti i punioci), koje svojim prisustvom fizički sprečavaju makromolekule smole da se razmeste u položaj gustog pakovanja, sa minimumom zaostalih napona, koji bi onemogućio pojavu kavitacione poroznosti. Takav slučaj javlja se kod osnovnih premaza, kod kojih poroznost, odnosno propustljivost, ima i određenu funkcionalnu ulogu obzirom na elektrohemijsko delovanje ove vrste premaza.



Slika 1



Slika 2

Drugi slučaj (slika 2) je najčešći i ne podrazumeva postojanje diskretnih pora u premazu pre kontakta sa agensom, već se one formiraju i sastoje od molekula koji su prodrli u premaz i tu se zadržali u dinamičkoj ravnoteži.



Slika 3

Treći mehanizam (slika 3) moguć je u retkim slučajevima kada se iz određenih razloga koristi visokopolarna higroskopna vezivna smola (npr. kod antistatičkih odnosno elektroprovodnih premaza), ali isto razmatranje važi i u slučaju da je agens nepolaran (npr. alifatski ugljovodonik), a premaz na bazi polimera izuzetno niske polarnosti (što je takođe redak slučaj zbog problema vezanih za nanošenje, prianjanje i td.)

Treba imati u vidu da je, bez obzira na mehanizam koji se odvija, suština u povećanju kontaktne površine premaza, što direktno utiče na kvantitativne efekte njegove interakcije sa spoljnim agensima.

Ako je prečnik pore 10\AA , a rastojanje do sledeće 5000\AA , što znači da pore zauzimaju 4 miliona dela površine, povećanje aktivne površine, u odnosu na neporoznu, izmereno preciznim adsorpcionim tehnikama, je oko 30%. Sa povećanjem udela pora aktivna površina se uvećava geometrijskom progresijom (ako pore zauzimaju 4 desetihiljadita dela, aktivna površina se poveća 30 puta), a proces se, kao što je pokazano, pospešuje razmicanjem makromolekula i stvaranjem novog prostora za prodor stranih molekula [4].

Kada molekuli agensa dođu u kontakt sa molekulima komponenata premaza, po celoj aktivnoj površini odigravaće se sve hemijske reakcije koje su u tim uslovima termodinamički moguće.

Ako razmatranje ograničimo na vezivnu smolu, obzirom da je u regularnim uslovima ta komponenta premaza odgovorna za interakcije sa stranim agensima, broj mogućih kritičnih reakcionih mesta se svodi na veze u osnovnim makromolekulskim lancima od čije stabilnosti zavise mehanička svojstva celokupne strukture premaza, zatim veze u bočnim lancima kod umreženih polimera koje dodatno ojačavaju strukturu i na kraju brojne sekundarne veze koje učvršćuju dinamičku stabilnost strukture polimerne matrice premaza.

Najčešće veze, navedene po stabilnosti – jačini veze, su zasićene C-C veze, etarske veze, uretanske veze, amidne veze, aminske veze, estarske veze, kako u osnovnim, tako i u bočnim granama makromolekula, kao i sve sekundarne veze koje se javljaju između polarizovanih atoma u različitim funkcionalnim grupama.

U zavisnosti od broja hemijskih reakcija i mesta na kojima se odigravaju, menjaće se hemijske i fizičke karakteristike premaza. Proizvodi reakcije će se po istom principu uključiti u ukupni difuzioni proces, pa će se posle određenog vremena uspostaviti dinamička ravnoteža hemijskih reakcija i prenosa mase kroz strukturu premaza, kao i gradijent promena karakteristika premaza.

Prema tome, na kinetiku ukupnog procesa interakcije agensa i premaza uticaće:

- fizičko-hemijski parametri sistema premaz-agens (adhezioni, difuzioni i td.),
- strukturne i morfološke karakteristike premaza (poroznost, mikroporoznost, debljina i td.),
- hemijske karakteristike vezivne smole (stepen umreženosti, jačina i broj primarnih i sekundarnih veza i td.),
- hemijske karakteristike agensa,
- ekstenzivne veličine termodinamičkog sistema, pre svega temperatura,

pa je gotovo nemoguće opisati proces kompletnim teorijskim modelom čiji bi elementi bili poznati ili merljivi i povezani jednoznačnim relacijama.

Za potrebe zadatka koji je predmet radova prikazanih u ovom izveštaju, iz prethodnog razmatranja mogu se izvesti zaključci dovoljni za postavljanje početnih uslova potrebnih za razvoj metodologije koja omogućuje kvalitativnu i kvantitativnu ocenu difuzionih i hemijskih uticaja odabranih agenasa na relevantne karakteristike ispitivanih premaza:

- mera za obim difuzionog procesa je masa agensa koja se u određenom vremenu interakcije zatekne u jedinici zapremine premaza, ili povećanje zapremine premaza usled bubrenja,
- mera za obim hemijskih uticaja su merljive promene relevantnih fizičkih karakteristika premaza,
- kriterijumi za ocenu važe samo za određeni par hemijski agens – premazno sredstvo,
- kriterijumi za ocenu važe samo za definisane uslove temperature i vremena interakcije.

Ukratko, za definisanje metodologije ispitivanja potrebno je propisati temperaturu i trajanje ispitivanja, definisati sastav agenasa, propisati postupak merenja koji će obezbediti, posredno ili neposredno, kvantitativno merenje apsorbirane mase agensa po jedinici mase premaza, odnosno merenje promene odabranih relevantnih karakteristika premaza i definisati kriterijume za konačnu ocenu kvaliteta premaznog materijala.

Od više poznatih metoda za posredno ili neposredno kvantifikovanje procesa difuzije, ovde će biti opisane metode odabrane po kriterijumu

- izvodljivosti sa raspoloživim stručnim i laboratorijskim resursima,
- egzaktnosti rezultata,
- jednostavnosti postupka.

Kontaktna metoda ispitivanja otpornosti premaza na agresivne medijume

Najstarija i najjednostavnija metoda za ispitivanje otpornosti premaza na različite agresivne medijume zasniva se na opisivanju stanja u kojem se premaz nalazi pošto je određeno vreme bio u direktnom kontaktu sa medijumom, u kontrolisanim uslovima.

Opis stanja, odnosno poređenje sa stanjem pre dovođenja u kontakt, može biti kvantitativan, preko standardizovanog merenja neke egzaktno karakteristike koja ne sme da se promeni preko određene kritične vrednosti nakon izlaganja, i/ili kvalitativan, preko davanja arbitrarne, opisne ocene u odnosu na zadati kriterijum.

Medijum koji se koristi može biti izabran:

- selektivno, na osnovu realnih eksploatacionih uslova (npr. boja za elemente automobilskih kočionih sistema mora biti otporna na hidraulični fluid na bazi vegetativnih ulja, pa ga metoda ispitivanja definiše kao kontaktni medijum), ili
- reprezentativno, kao za primenu najpogodniji predstavnik grupe materijala koji imaju slične hemijske osobine (maslac se, na primer, u kontroli kvaliteta boja za kuhinjske elemente i opremu koristi kao reprezent svih ostalih agenasa sličnih karakteristika).

Prvi pristup daje preciznije i pouzdanije rezultate, sve dok su eksploatacioni uslovi konstantni i kontrolisani.

Kontakt se može ostvariti potapanjem uzorka premaza u medijum, ili aplikacijom medijuma u pogodnom inertnom nosaču na definisanu površinu uzorka premaza.

Uslovi ispitivanja definišu se prema realnim eksploatacionim uslovima, ali se mogu definisati i tako da se očekivani procesi ubrzaju (povećanjem temperature, koncentracije i sl.), tako da se u laboratorijskim uslovima za kraće vreme dobiju rezultati koji se empirijski utvrđenim konverzionim faktorima mogu prevesti na realne uslove.

U cilju ocene metode, prema razrađenom i definisanom postupku, izvršena su ispitivanja uzorka premaznih materijala na bazi poliuretanske smole domaćeg i stranog porekla, sa variranjem načina ostvarenja kontakta (potapanjem i aplikacijom medijuma) i sa merenjem svih egzaktno merljivih karakteristika premaza pre i posle potapanja, u medijumima različitih hemijskih karakteristika. Rezultati za jedan uzorak premaza su prikazani u tabeli 1.

Tabela 1 - Ispitivanje hemijske otpornosti uzorka poliuretanske dvokomponentne boje kontaktnom metodom

Medium	Uslovi ispitivanja		Karakteristika			
	Temperatura, °C	Vreme izlaganja, h	Izgled premaza (bubrenje, mehuri, prsline)	Sjaj,% (ugao 45°)	Nijansa, %	Tvrdoća, s
Voda	23±2	0	-	14,5	17,0	122
		24	✓	18,0	17,0	121
1N HCl	23±2	0		13,5	17,0	-
		24	✓ (1)	-	-	-
0,1N HNO ₃	23±2	120	○	13,5	17,5	-
		0		14,0	17,0	-
5% Na ₂ CO ₃	23±2	120	✓ (1)	13,5	17,5	-
		0		14,5	17,5	-
25% HCl	23±2	120	✓ (1)	14,0	18,0	-
		0		15,0	16,5	-
25% HNO ₃	23±2	24	✓ (1)	14,0	21,0	-
		0		13,5	16,5	-
25% H ₂ SO ₄	23±2	1	●	-	-	--
		0		14,0	17,0	-
25% C ₆ H ₈ O ₇ xH ₂ O	23±2	24	○	-	-	-
		0		13,5	16,5	-
25% CH ₃ COOH	23±2	24	✓	13,5	17,0	-
		0		12,5	18,0	-
25% NaOH	23±2	24	✓ (1)	14,0	17,0	-
		0		13,5	23,0	-
Mineral oil:						
-insulating lubricant, JUS B.H3.561	23±2	0		13,5	17,0	100
		24	✓	13,5	16,5	106
-engine lubricant typ D, JUS B.H3.169	100±2	0		14,5	17,5	102
		96	✓	15,0	17,0	115
Tečna goriva:						
-diesel fuel, JUS B.H2.410	50±2	0		15,0	13,5	110
		120	✓	14,5	13,5	105
-jet fuel GM-1	50±2	0		14,5	13,0	100
		120	✓	13,5	13,0	102
-gasoline 67 octan	50±2	0		13,0	14,5	102
		120	✓	11,0	13,0	104
-mixture izooctan/gasoline (20:80, vol.)	23±2	0		13,0	14,0	102
		16	✓	13,0	13,5	106

- ✓ bez promene u odnosu na početni kvalitet
- (1) vizuelno se uočava promena nijanse (plava nijansa)
- premaz se mestimično odvaja od podloge (mehuri)
- premaz se potpuno odvaja od podloge (ljušti se)

Iz prikazanih rezultata se vidi da se kontaktom metodom dobijaju dovoljno indikativni i konkluzivni rezultati za utvrđene parove premaz – agens, i za unapred definisane kriterijume ocene, bilo da se radi o deskriptivnim ili egzaktnim, brojnim kriterijuma za dozvoljene promene premaza tokom kontakta. Koji će medijumi biti odabrani za kontrolu kvaliteta konkretnog premaza, zavisi od eksploatacionih uslova za koje se premaz namenjuje, projektovanog stepena pouzdanosti i trajnosti i drugih inženjerskih kriterijuma. Treba naglasiti da, obzirom na unapred utvrđene kriterijume za ocenu, metoda nije samo uporedna, već se rezultati mogu analizirati za svaki premaz samostalno, nezavisno od bilo kojeg referentnog uzorka.

Metoda određivanja difuzionih parametara

Proces difuzije po definiciji predstavlja prenos mase u definisanom smeru, a opisuje se jednačinom, poznatom kao Fikov zakon difuzije:

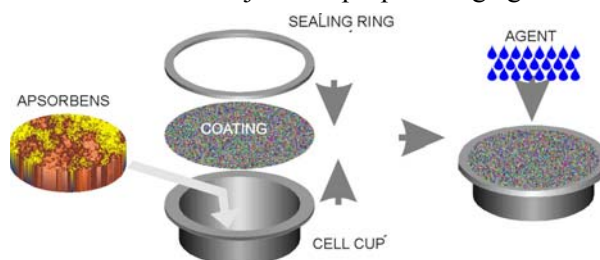
$$dm/dt = -DSdc/dx,$$

odnosno, u konačnim dimenzijama, dm/dt predstavlja promenu mase u jedinici vremena, S površinu kroz koju se prenos mase vrši, dc/dx gradijent koncentracije u pravcu prenosa, a D konstantu proporcionalnosti, koeficijent difuzije, koji karakteriše dati sistem agensa koji difunduje i sredine kroz koju se difuzija odvija. Kao što se vidi, za ostale konstantne uslove, jedan sistem ćemo okarakterisati pomoću koeficijenta difuzije, izračunatog merenjem mase koja prodifunduje u jedinici vremena.

Naravno, držanjem konstantne vrednosti drugih parametara mogu se određivati i ostale veličine iz zadate jednačine, čak i ako nije poznat koeficijent difuzije, pod uslovom da se rezultati tretiraju kao uporedni, odnosno za jedan određeni par učesnika u procesu difuzije. Tako se merenjem mase prodifundovanog agensa može određivati poroznost premaza, apsolutna ukoliko je poznat koeficijent difuzije, ili relativna u odnosu na referentni uzorak premaza istog sastava, a da pri tome nije poznat koeficijent difuzije.

Za merenje propusnosti, odnosno prodifundovane mase agensa kroz definisanu površinu premaza, najdirektnija, ali istovremeno i najzahtevnija metoda je merenje mase propuštene kroz film premaza odvojen od podloge. Osnovna teškoća ove metode je dobijanje slobodnog filma premaza, dovoljne površine da se može izvršiti precizno, kvantitativno merenje mase, koji sa visokim stepenom podudarnosti reprezentuje difuzione karakteristike premaza u realnim uslovima vezanosti za podlogu. Koriste se različiti, manje ili više komplikovani postupci, kao što je odslojavanje premaza nanetog

na pogodnu antiadhezivnu podlogu (npr. teflon), ili nanošenje premaza na rastvorljivu podlogu (želatin, rastvoran u vodi odnosno kalaj ili olovo rastvorni u živi), no u svim postupcima, bez obzira na stepen usavršenosti, ne može se odvojiti poroznost koja je karakteristika premaza od one koja je eventualno nastala pri odvajanju od podloge. Kada se dobije film premaza, postavlja se u ćeliju za ispitivanje (slika 4) koja svojom konstrukcijom istovremeno definiše radnu površinu i obezbeđuje kvantitativno merenje mase propuštenog agensa.



Slika 4 - Ćelija za ispitivanje propustljivosti

Treba svakako pomenuti i elektrohemijske metode koje pri formiranju elektrohemijske ćelije premaz na metalnoj podlozi postavljaju kao jednu elektrodu, hemijski agens kao elektrolit, pa merenjem potenciostatskih i potenciodinamičkih veličina, posredno opisuju poroznost i druge difuzione parametre. Ove metode traže veoma preciznu opremu i visoko razvijenu metodologiju ocene rezultata, i koriste se uglavnom u istraživačkim projektima. Krajnje pojednostavljena varijanta na ovom principu je metoda sa indikatorima, gde se uz primenu napona ubrzava difuzija elektrolita kroz premaz, a pogodni indikatori ukazuju na pojavu elektrohemijskih reakcija sa podlogom. Ova metoda podrazumeva postojanje makroporoznosti i primenjuje se za kvalitativnu detekciju defekata premaza.

U poslednje vreme, koriste se apsorpcione metode kojima se, uz definisane početne uslove, u rešenju diferencijalne jednačine Fikovog zakona povezuje masa absorbiranog agensa sa koeficijentom difuzije. U cilju analize mogućnosti primene ovakve metode izvršena su ispitivanja difuzionih karakteristika sistema premaza koji se koriste za antikorozijsku zaštitu NVO u kontaktu sa sredstvima za kontaminaciju i dekontaminaciju.

Koeficijent difuzije se najčešće i najjednostavnije određuje primenom sorpcione metode, zasnovane na određivanju prirasta mase uzorka premaza, potopljenog u tečnost, za određene vremenske intervale, do uspostavljanja ravnotežnog stanja sa okolnom sredinom. Koeficijent difuzije se za određene uslove ispitivanja izračunava prema jednačini:

$$D = (\pi/4t) (\delta Q_1/Q_0)^2$$

Za merenje mase medijuma koji je difundovao u premaz koriste se različite instrumentalne metode koje uključuju adsorpciono – sorpcione postupke kvantitativnog izdvajanja uzorka medijuma iz pre-maza.

Ove metode se standardno (ISO, MIL, STANAG) koriste za kontrolu kvaliteta premaza pri čemu se ne ocenjuje uticaj medijuma na premaz već samo količina agensa koja u njemu ostaje nakon kontakta. Takva ocena može biti interesantna u specifičnim primenama (vojna tehnika, medicinska oprema, nuklearna postrojenja), kada agensi predstavljaju potencijalnu kontaminaciju okoline nakon izlaganja.

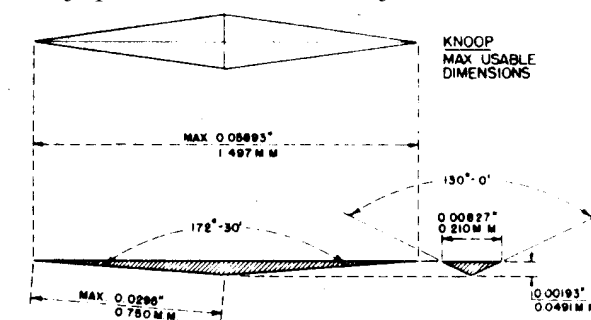
Metoda određivanja IHV vrednosti

Iz prethodnog teorijskog razmatranja sledi da su fizičke karakteristike premaza direktno povezane sa količinom difundovanog agensa i karakterom procesa difuzije. Isto važi i za moguće hemijske reakcije koje eventualno slede proces difuzije agensa.

Konvencionalne metode merenja fizičko-mehaničkih karakteristika premaza nisu dovoljno osetljive niti precizne za opisivanje nastalih promena. Tvrdća, kao i druge mehaničke karakteristike, uobičajeno se meri posrednim, uporednim metodama, koje se zasnivaju na poređenju sekundarnih efekata koji zavise od tvrdoće, pri precizno definisanim i kontrolisanim mehaničkim dejstvima na premaz. Najčešće se primenjuju metode ocene tvrdoće na osnovu amortizacije amplituda definisanog klatna oslonjenog na površinu premaza, u odnosu na amortizaciju amplituda istog klatna oslonjenog na površinu etalona. Rezultat se izražava procentualno ili, češće, vremenom ili brojem oscilacija koje klatno na površini premaza učini za unapred definisano smanjenje amplitude. Jasno je da će mekša podloga brže amortizovati klaćenje, pa se na tome zasniva i ocena tvrdoće.

Za dublje analize potrebna je primena metodologije koja daje podatke o suštini tvrdoće kao strukturne karakteristike materijala, odnosno, po definiciji tvrdoće, o otporu koji materijal pruža prodoru stranog tela. Imajući u vidu da je dimenzija premaza po pravcu u kojem se vrši prodor reda veličine nekoliko desetina mikrometara, te da sam prodor pri izvođenju ispitivanja u realnim uslovima ne sme biti veći od 50% dimenzije uzorka (da bi se izbegao uticaj podloge na kojoj se premaz nalazi), jasno je da svi elementi merne i eksperimentalne tehnike moraju biti na gornjoj granici preciznosti i osetljivosti. To se postiže primenom aparata za me-

renje mikrotvrdoće po KNOOP-u, sa geometrijom utiskivača koja omogućuje merenje dubine prodora ispod 10 μm , primenu malih opterećenja i sa potpuno izbalansiranim dinamikom utiskivanja, kojom se eliminišu sve inercijalne komponente pri delovanju opterećenja kojim se utiskivanje vrši. Na slici 5 je prikazan oblik i dimenzije utiskivača.



Slika 5 - Izgled i šema Nupovog utiskivača

Za potrebe zadatka definisanog ovim radom, promene tvrdoće kao mehaničke osobine koja trpi promene usled delovanja hemijskog agensa treba maksimalno lokalizovati, obzirom da se i promene, kao što je ranije teorijsko razmatranje pokazalo, odigravaju na intermolekularnom nivou, pa je razvijen matematički teorijski model zavisnosti unutrašnjih karakteristika materijala (u ovom slučaju Jungovog modula elastičnosti E) od merljivih veličina (sila F i dubina utiskivanja d), u oblasti gde se zavisnost merenih veličina smatra pravolinijskom pa se aproksimacijom, grafičkim analitičkim postupkom, mogu dobiti vrednosti modelovanih karakteristika za nulta opterećenja.

$$IHV = cE^{1/2} = dF/dy$$

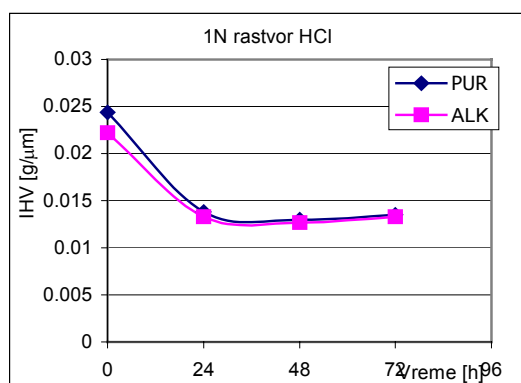
gde je c koeficijent proporcionalnosti, y dužina otiska, i IHV vrednost brojno definiše ponašanje tvrdoće pri infinitezimalnim opterećenjima.

Na osnovu brojnih naučno zasnovanih podataka, određivanje IHV vrednosti iskorišćeno je za pokušaj definisanja metodologije za ispitivanje uticaja sredstava za dekontaminaciju na premaze poliuretanskog i alkidnog tipa koji se masovno primenjuju za AKZ sredstava NVO.

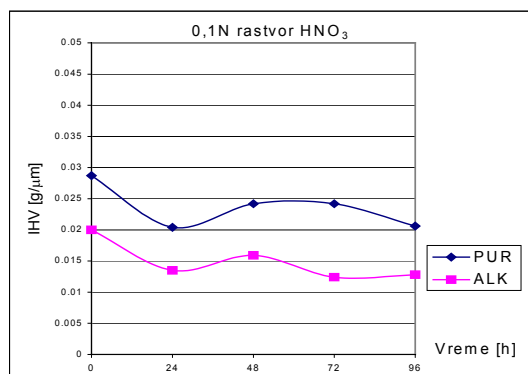
Na slikama 6 i 7 prikazani su rezultati ispitivanja premaza poliuretanskog (PUR) i alkidnog (ALK) tipa na dejstvo agresivnih medijuma koji se primenjuju kao dekontaminanti.

IHV -vrednost se smanjuje ukoliko strani agens izaziva kapilarno bubrenje ili raskidanje hemijskih veza u polimernoj matrici, odnosno povećava ako se pod uticajem stranog agensa formiraju nove hemijske veze koje dovode do naknadnog umrežavanja, a ostaje konstantna u slučajevima kada je premaz minimalne difuzione propustljivosti i hemijski inertan. Praćenjem brzine i veličine

promene IHV-vrednosti posredno se dobija slika o uticaju difundujućih agenasa na kvalitet premaza. Zbog činjenice da se merenja izvode u graničnim oblastima osetljivosti aparata, metoda se pokazala kao nedovoljno reproduktivna i previše osetljiva na najmanja odstupanja uslova pri ponavljanju eksperimenta. Takođe se postavlja i pitanje definisanja kriterijuma za ocenu. Ipak, rezultati dobijeni pri ovim ispitivanjima poslužili su za uporednu analizu kvaliteta ispitivanih premaza⁽²⁾.



Slika 6



Slika 7

Metoda absorpcije hromofora

Teorijska analiza pokazala je zavisnost poroznosti premaza, difuzije i absorpcije agenasa, na njihovu hemijsku interakciju, koja je predmet istraživanja izloženih u ovom izveštaju.

Ukoliko se medijum koji difunduje u premaz oboji neutralnim hromoforom, merenjem promene hromatskih karakteristika površine tokom interakcije medijuma i premaza, moguće je kvantitativno odrediti dinamiku procesa difuzije.

U cilju osvajanja originalne metode za egzaktnu kvantitativnu ocenu procesa difuzije, u okviru ciljeva postavljenih u ovom radu, vršena su preliminarna istraživanja mogućnosti primene kolorimetrijskih merenja. Kako je karakter primenjene metodologije dozvoljavao direktno prevođenje vrednosti apsorbance u vrednost reflaktanse, kao $R=100-A$ (pod eksperimentalno potvrđenom pretpostavkom da je trans-

misija zanemarljiva), a ispitivani model po fizičko-hemijskom karakteru odgovarao za definisanu svrhu, sprovedena su samo istraživanja mogućnosti korišćenja obrade rezultata kolorimetrijskim postupkom, koji će ovde biti ukratko prikazan.

Postavljeni model predstavljen je sistemom apsorbens (premaz na bazi nitroceluloze punjene titandioksidom) – hromofor (nitrobenzen u parnom stanju), koji izraženim difuzionim i absorpcionim karakteristikama omogućuje preliminarnu ocenu primenjivosti metodologije.

Spektrofotometrijska merenja izvođena su na spektrofotometru BECKMAN UV 5240, u području 400 - 720 nm, sa volframovom lampom kao izvorom svetlosti.

Spektrofotometar je opremljen integracionom sferom tipa BECKMAN -133215, čiji je zadatak da omogući merenje difuzne refleksije uzorka.

Metoda obrade bila je tzv. "metoda jednakih intervala", gde su sa odgovarajućim faktorima za izvor svetlosti D65 i normalnog posmatrača množene vrednosti refleksije merene na svakih 10 nm.

Ovako određene vrednosti uvrštavaju se u jednačine za izračunavanje tristimulusnih vrednosti boje:

$$X = k \int_{390}^{730} R(\lambda)S(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda \quad Y = k \int_{390}^{730} R(\lambda)S(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda$$

$$Z = k \int_{390}^{730} R(\lambda)S(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda \quad k = 100 \left(\int_{390}^{730} S(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda \right)^{-1}$$

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16; \quad a^* = 500 \left[f \left(\frac{X}{X_n} \right) - f \left(\frac{Y}{Y_n} \right) \right];$$

$$b^* = 200 \left[f \left(\frac{Y}{Y_n} \right) - f \left(\frac{Z}{Z_n} \right) \right];$$

U gornjim jednačinama, X_n , Y_n , Z_n , S su tabelarne karakteristike.

U ovakvom prostoru, razlika između dve boje, kolordiferenca, može se kvantifikovati kao:

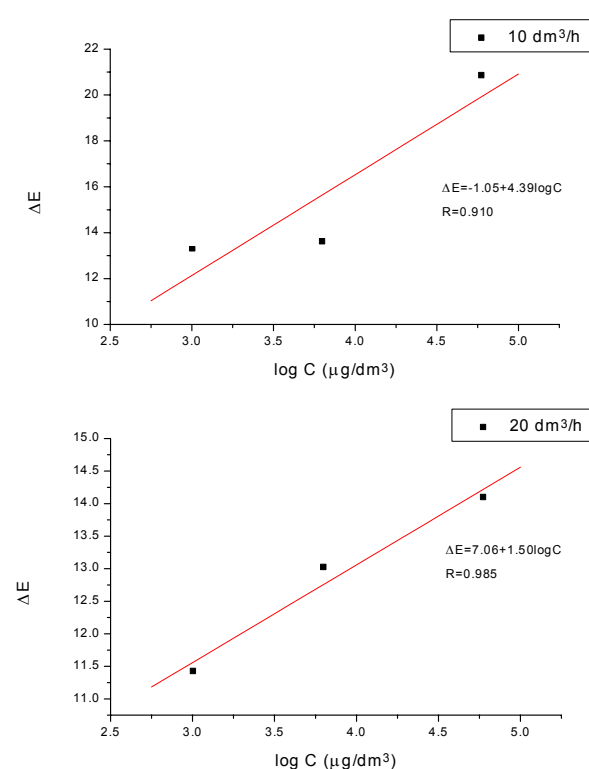
$$\Delta E = \left[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Izračunate vrednosti trihromatskih karakteristika (X , Y , Z , L^* , a^* , b^*) i vrednosti kolordiference (ΔE) referentnog i ispitivanih uzoraka, date su u tabeli T-2. Na slici 8 dat je grafički prikaz zavisnosti ΔE od koncentracije hromofora u struji. Ako kroz dobijene tačke povučemo pravu $\Delta E = k \log c + a$; gde su k i a koeficijent pravca i odsečak na ordinati izračunati metodom najmanjeg kvadrata, i na kraju jednačinu

rešimo po c , dobićemo zavisnost $c = 10^{\frac{\Delta E - a}{k}}$, odnosno mogućnost da merenjem ΔE nepoznatog uzorka u odnosu na referentni, dobijemo koncentraciju agenasa u ispitivanom premazu.

Tabela T-2 - Spektrokolorimetrijske vrednosti izlaganog uzoraka

NB (temperatura/protok)	ΔE	X	Y	Z	a*	b*	L*
NB-20/10	13,28	79,10	82,68	74,74	-2,79	10,49	92,88
NB-40/10	13,60	77,54	81,22	73,15	-3,10	10,63	92,23
NB-60/10	20,84	73,92	76,95	61,09	-2,10	17,56	90,30
NB-20/20	11,42	80,20	83,88	77,83	-2,84	8,62	93,40
NB-40/20	13,02	79,78	83,41	75,99	-2,91	10,40	93,19
NB-60/20	14,10	74,34	77,08	69,90	-1,51	10,05	90,36

Slika 8 - Zavisnost kolordiference od koncentracije uzoraka NB, protok 10 dm³/h

Kao što se vidi, ispitivani model je postavljen tako da je varirana koncentracija hromofora (koji u modelu predstavlja hemijski agens), a karakteristike absorbensa (koji u modelu predstavlja premaz) bile konstantne. Jasno je da sve navedene karakteristike i mogućnosti izložene metodologije važe i za slučaj da su uslovi ispitivanja stalni i definisani, a da se menjaju relevantne karakteristike (poroznost, koeficijent difuzije i td.) absorbensa, odnosno, u realnom sistemu, premaza. Takođe, pogodnim izborom hromofora

ABSTRACT

Several experimental techniques for coatings characterization in chemically aggressive environment are described, with suggestions and criterions for choice, defining conditions and design of testing methods for coatings evaluation in chemically aggressive environment. The Physical chemical and chemical phenomena occurring between coatings and chemical agents in contact, are studied.

Key words: Chemical resistant coatings, testing of coatings, spectrokolorimetry, micro hardness of coatings

koji daje jače obojenje od nitrobenzena, dobila bi se veća uporedivost rezultata.

ZAKLJUČAK

Na osnovu analize više različitih metoda, ispitana je i eksperimentalno pokazana izvodljivost kontaktne i absorpcione metode, i opisani ograničenja i nedostaci spektrokolorimetrijske metode i metode određivanja IHV vrednosti.

Za potpunu karakterizaciju ponašanja premaza u hemijski agresivnim uslovima, neophodno je korišćenje kombinacije opisanih metoda.

LITERATURE

- [1] B. Milošević, TI-566, Ispitivanje zaštitne moći polimernih prevlaka pri dejstvu ABHO sredstva, Dokumentacija VTI, 1990,
- [2] Martens, Technology of Paints, Varnishes and Lacquers, Malabar, Florida, 1974,
- [3] A.I. Rejbman, Zaštitne lakokrasočne pokritija, Himija, Moskva, 1982,
- [4] C. Bragdon, Film Formation, Properties and Deterioration, Interscience Publishers, New York, 1972
- [5] MIL-DTL-64159, Coating, Water-Dispersible Aliphatic Polyurethane, Chemical Agent Resistant, 2002,
- [6] SNO 1634/02, Metode ispitivanja boja, lakova, razređivača i srodnih materijala,
- [7] B.Judd, S.Wiszetszky, Colour in Buissines, Art and Industry, London, 1984,
- [8] Z. Luković, B. Milošević, G. Filipović, Izučavanje difuzionih parametara u sistemima premaz-hemijski agresivni medijum, Zbornik radova, Korozija i zaštita materijala, Beograd 1995.