Adheze akrylátových laků k historickým kovovým materiálům

Adhesion of acrylate varnishes to historical metallic materials

Stoulil J.¹, Kopecká A.¹, Fišerová P.²

¹VŠCHT Praha, Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství

²ZČÚ Plzeň, Katedra materiálů a strojírenské metalurgie

E-mail: jan.stoulil@vscht.cz

Práce byla zaměřena na hodnocení dvou typů akrylátových laků (Paraloid B72 a B48N) z hlediska adheze k historickým kovovým materiálům. Třívrstvé povlaky byly hodnoceny pomocí odtrhového testu, scratch testu a T-bend testu. Část vzorků byla exponována 500 hodin v kondenzační komoře a následně znovu hodnocena pomocí odtrhového testu. Náchyllost rozhraní povlak/kov k hydrataci bylo ověřeno pomocí impedančních měření. Za suchých podmínek nebyl potvrzen předpoklad vyšší adheze laku B48N k podkladu než u laku B72. Lak B48N ale vykázal podstatně vyšší odolnost k hydrataci. Laky mají nejvyšší adhezi k oceli a olovu, naopak nejnižší k zinku, cínu a měděné patině.

The work focused on the assessment of two types of acrylate varnishes (Paraloid B72 and B48N) in terms of adhesion to historical metallic materials. Three-layer coatings were studied by a pull-off test, a scratch test and T-bend test. Some specimens were exposed in a condensation chamber for 500 hours and subsequently reassessed by the pull-off test. Susceptibility of the coating/metal interface to hydration was estimated by impedance measurements. Under dry conditions, the hypothesis of higher adhesion of B48N varnish to the substrate than that of B72 varnish was not confirmed. However, B48N varnish showed much higher resistance to hydration. Varnishes have the highest adhesion to steel and lead, and the least to zinc, tin and copper patina.

ÚVOD

V konzervátorsko-restaurátorské praxi jsou často využívány akrylátové laky. Paraloid B72 patří k nejvíce používaným. Jedná se o kopolymer ethylmetakrylátu a methylakrylátu v poměru 70/30. Jeho výhodou je univerzální použití. Používá se jako konsolidant, lepidlo i povlak. Paraloid B48N byl vyvinut speciálně pro použití na kovy. Jedná se o kopolymer methylmetakrylátu a butylmetakrylátu v poměru 75/25. Paraloid B48N má vyšší teplotu skelného přechodu, což má v praxi příznivý vliv na nižší lepivost předmětu pro prachové částice. Další dobrou vlastností je vyšší tvrdost a oteruvzdornost. Paraloid B48N by měl mít také oproti jiným akrylátovým lakům vyšší adhezi ke kovovým substrátům. V dostupné literatuře však taková data není možné nalézt. Cílem této práce bylo toto tvrzení ověřit.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro experimenty bylo použito několik druhů kovových materiálů ve formě plechů. Souhrn je uveden v Tab. 1. Na jejich povrchu byl vytvořen třívrstvý povlak

jednotlivých laků z 10 hm.% roztoků v xylenu. Mezi nanášením jednotlivých vrstev byl časový odstup 24 hodin. Mezi aplikací poslední vrstvy a měřením byla vždy perioda minimálně 1 týden. Tloušťka povlaku se v obou případech pohybovala kolem 10 μm. Pro odtrhové zkoušky byla použita ocelová tělíska kruhového průřezu s průměrem 20 mm. Tělíska byla na vzorky lepena lepidlem Hysol-Loctite 3425 A&B. Vytvrzení lepidla bylo 24 hodin. Část vzorků byla odtrhána ihned a druhá polovina byla nejprve exponována v kondenzační komoře při 40 °C po dobu 500 hodin (= 3 týdny). Scratch test probíhal na vzorcích o rozměrech 50 × 50 mm. Zkušební tělískem byl kužel, rozpětí zatížení bylo 2-10 N na dráze 5 mm po dobu 100 s. T-bend test probíhal na páscích plechu oceli a pocínovaného plechu o šířce 20 mm, dle normy ČSN EN ISO 17132. Impedanční měření probíhala na vzorcích o rozměrech 50 x 50 mm v přitlačné cele. O-kroužek vymezoval zkušební plochu 10 cm². Protielektrodou byl platinový drát. Podmínky impedančního měření byly: frekvence 1 kHz a amplituda 20 mV. Měření bylo nejprve ustáleno na 25 °C, pak byla cela vyhřáta skleněným tělesem se silikonovým olejem na teplotu 60 °C a po ustálení hodnoty impedance opět ponechána volně chladnout.

Obr. 1. Odtrhová plocha - vzorek ocel/Paraloid B72
Fig. 1. Pull off area - sample steel/Paraloid B72

Obr. 2. Odtrhové napětí
Fig. 2. Pull off strength

VÝSLEDKY A DISKUZE

Lepidlo poskytovalo dostatečnou adhezi k povlaku a k odtržení došlo ve všech případech na minimálně 90 % plochy mezi povlakem a kovovým podkladem. Příklad je uveden na Obr. 1 pro ocelový plech a povlak B72. Souhrn všech výsledků odtrhových zkoušek je uveden na Obr. 2. V „suchých“ podmínkách není patrné, že by byl lak B72 horší než B48N. Výjimku tvoří pouze měď a její patina. Jinak je adheze laku B48N spíše nižší. Nejlepší adheze je dosaženo na povrchu olova, oceli a překvapivě i předkorodované oceli. V případě

předkorodované oceli už odtrh odpovídá spíše porušení ve vrstvě korozních produktů nebo mezi vrstvou korozních produktů a kovem. Adheze na povrch olova je tak dobrá, že docházelo přednostně k prohýbání vzorku a dokonce k vytrhávání celých částic olova (dekohezi). Naopak nejhorší soudržnost mají laky s podkladem pocínovaného plechu a patinované mědi. Pro scratch test byl vybrán vzorek s dobrou adhezí (ocel), střední (měď) a nízkou (pocínovaný plech). Na Obr. 3 je uveden příklad záznamu měření scratch testu na mědi s povlakem B72. Výsledky scratch testu (Obr. 4) mají trochu vyšší vypovídající hodnotu, protože nejsou ovlivněny lepidlem. Pro všechny tři materiály měl trochu lepší adhezi lak B48N, který i sleduje očekávaný trend $Fe > Cu > Sn$. U materiálu B72 je u oceli velká směrodatná

Obr. 3. Scratch test - vzorek měď/Paraloid B72
Fig. 3. Scratch test - sample copper/Paraloid B72

Obr. 4. Scratch test - kritické zatížení
Fig. 4. Scratch test - critical load

Tab. 1. Použité materiály / Used materials

Materiál	Tloušťka (mm)	Označení
uhlíková ocel	2,0	Fe, ocel
předkorodovaná ocel (Atmofix po 25 leté venkovní expozici)	2,0	Atmofix
měď	2,0	Cu
měď s patinou (expozice 70 let)	0,8	Cu-patina
bronz (CuSn6)	1,5	bronz
mosaz (CuZn33)	1,0	mosaz
olovo	5,0	Pb
pozinkovaný ocelový plech	1,0	Zn
pocínovaný ocelový plech	0,8	Sn

a)

b)

c)

d)

Obr. 5. T bend test
Fig. 5. T bend test

odchylka. Adheze při plastické deformaci byla sledována pomocí T-bend testu pro materiál s vysokou adhezí (ocel) a nízkou (pocínovaný plech). Oba laky vydržely i nejmenší ohnutí T0 i na pocínovaném plechu, jak je patrné na Obr. 5.

Náchylnost laků k hydrataci rozhraní a následnému snížení adheze byly sledovány pomocí odtrhové zkoušky a impedančních měření. Snížení adheze při odtrhovém testu (Obr. 2) vykázaly oba laky na bronz, předkorodované oceli a patinované mědi. Na mědi zůstávají odtrhová napětí stejná pro oba laky i po expozici. U pocínovaného plechu a mosazi došlo pro lak B48N dokonce k nárůstu odtrhového napětí. Zde se možná projevil kladně vliv zvýšené teploty při expozici na vznik dalších vazeb mezi lakem a substrátem. Kromě Cu a Sn měl lak B72 pokles na všech ostatních podkladech po expozici.

$$K = \frac{C_i^{60} - C_i^{25}}{C_r^{60} - C_r^{25}} \quad (\text{Rov. 1})$$

Obr. 6. Náchylnost rozhraní kov/lak k hydrataci - srovnání mechanických odtrhů a impedančních měření

Fig. 6. Susceptibility of interface metal/varnish to hydration - comparison of mechanical pull off and impedance measurements

Při impedančním měření je rozhodující veličinou poměr (K) rozdílu imaginární a reálné kapacity při dvou teplotách (viz Rov. 1). Imaginární kapacita představuje vodu, která je na rozhraní lak/kov, zatímco reálná představuje vodu, která je v povlaku. Čím vyšší poměr, tím vyšší náchylnost k hydrataci. Vývoj metodiky je popsán zde [1]. Pro experimenty byly vybrány materiály: Cu s nízkou náchylností k hydrataci pro oba laky, Fe s velkým poklesem adheze pro lak B72 a Zn s menším poklesem adheze pro lak B72. Graf na Obr. 6 ukazuje závislost poměru kapacit na poměru odtrhového napětí za sucha a po expozici. Impedanční měření ale jen potvrdila výsledky odtrhových zkoušek. Nízkou náchylnost k hydrataci pro oba laky na mědi, střední pro lak B72 na Zn a vysokou pro lak B72 na oceli.

ZÁVĚR

Nejlepší adhezi vykázaly oba laky k oceli a olovu, naopak nejhorší k pocínovanému plechu a patinované mědi. Odtrhové testy za sucha ukázaly spíše nižší adhezi pro lak B48N než pro B72. Scratch testy měly spíše opačný trend, lepší adheze pro B48N. Oba laky vykázaly výbornou adhezi za plastické deformace při T-bend testu. Náchylnost k hydrataci rozhraní lak/kov má podstatně vyšší lak B72.

Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č.20/2014). Děkujeme Dr. Kreislové ze SVÚOM, s.r.o. za poskytnutí dlouhodobě exponovaného materiálu Atmofix.

LITERATURA

1. Prosek T., Nazarov A., Stoulil J., Thierry D. Evaluation of the tendency of coil-coated materials to blistering: Field exposure, accelerated tests and electrochemical measurements. *Corrosion Science* **2012**, 61, 92-100.