

VERIFICAREA COMPORTĂRII LA COROZIUNE A PRODUSELOR DIN MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE POLIMERI ORGANICI PRIN METODA CAMEREI DE CEAȚĂ SALINĂ

BERBECE Laurențiu, HETEA Alexandru

Conducător științific: prof. dr. ing. **Alexandra BANU**

REZUMAT: Lucrarea are ca scop testarea în camera de ceață salină a unor epruvete din aluminiu acoperite cu un sistem anticoroziv format din: grund cataforetic, filler, două straturi de vopsea acrilică și lac. Partea experimentală a fost realizată în cadrul facultății IMST, pe camera de ceață „Salt Spray cabinet mode SF/100”.

CUVINTE CHEIE: coroziune, camera de ceață salină, polimeri

1. INTRODUCERE

Într-o măsură mult mai mare și cu o importanță economică superioară, în zilele noastre apare ca deosebit de importantă, în special pentru materialele feroase, preocuparea pentru protejarea acestora împotriva distrugerii prin coroziune. Coroziunea metalelor este o problemă mai mare decât a altor materiale.

Pagubele provocate economiei naționale de către coroziune ating proporții uriașe. Conform datelor existente, aproape o treime din producția mondială de metal este scoasă din uz datorită coroziunii. Întrucât numai circa două treimi din metalul corodat se recuperează prin topire, înseamnă că circa 10% din producția mondială se pierde definitiv ca urmare a acțiunii de distrugere a coroziunii. [9]

Materialele polimerice organice sunt extrem de diverse atât în ceea ce privește compoziția chimică, dar și forma fizică (profile solide, spume solide, materiale poroase, pelicologene, etc.) sau proprietăți mecanice și utilizări. Aplicațiile practice ale acestor materiale includ domenii foarte variate ca: straturi protectoare (lacuri și vopsele), ambalaje, componente structurale, materiale izolante termic, fonic, implanturi medicale, purtători pentru medicamente, izolatori electrici,

semiconductori și conductori electrici, componente de telecomunicații, componente în industria aero-spațială, industria electronică și calculatoare, echipamente sportive, consolidanți în industria construcțiilor civile, etc.

Practic, polimerii organici se utilizează relativ puțin în stare pură, dar ei constituie baza unei clase foarte dezvoltate de materiale și anume materialele compozite pe bază de polimeri organici.

În momentul de față se obțin numeroase materiale compozite dintre care cele mai răspândite sunt cele ranforsate cu materiale ceramice de diferite dimensiuni (fulgi, țesături, pulberi de sticlă, carbon sau oxizi metalici). La nivel mondial domeniul care utilizează cele mai mari cantități de materiale compozite este cel de lacuri și vopsele.

În aceasta lucrare vor fi discutate în detaliu proprietățile și aplicațiile unor straturi polimerice organice destinate protecției anticorozive în industria autovehiculelor rutiere. S-a urmărit comportamentul a 4 epruvete din aluminiu, acoperite cu strat polimeric organic poli-acrilic, într-un mediu coroziv salin, prin metoda camerei de ceață salină.

2. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRIILOR ÎN DOMENIUL COMPORTĂRII LA COROZIUNE A STRATURILOR ORGANICE

Coroziunea materialelor compozite cu matrice polimerică se desfășoară după mecanisme foarte

¹ Specializarea Tehnologia Construcțiilor de Mașini, Facultatea IMST;

E-mail: laur.berbece@gmail.com;

² Specializarea Tehnologia Construcțiilor de Mașini, Facultatea IMST;

VERIFICAREA COMPORTĂRII LA COROZIUNE A PRODUSELOR DIN MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE POLIMERI ORGANICI PRIN METODA CAMEREI DE CEAȚĂ SALINĂ

complicate și se clasifică după tipul atacului care are loc, astfel:

1. Dezintegrarea sau degradarea de natură fizică ca urmare a proceselor de absorbție, gonflare, a acțiunii solvenților sau a altor factori.
2. Oxidarea prin atacul asupra anumitor legături chimice.
3. Hidroliza, în urma căreia sunt atacate legături de tip ester.
4. Deshidratarea, constă în pierderea unor molecule de apă; acest tip de degradare se întâlnește relativ rar.
5. Degradarea termică, constă în depolimerizare, sau în eliminarea unor molecule mici din structura compozitului, de exemplu HCl.
6. Coroziunea fisurantă sub tensiune ca urmare a slăbirii forțelor de adeziune dintre matrice și materialul de ranforsare.

De regulă, procesele degradative care au loc constau, în funcție de condițiile de mediu concrete, din combinarea mecanismelor prezentate.

Ca urmare a acestor degradări produsul din materialul compozit își pierde proprietățile specifice. Astfel, poate suferi procese de durificare, se poate înmuia, poate deveni sfărâmicios, se poate delamina, se decolora, se dizolvă sau poate să formează blistere pe suprafață.

De aceea este extrem de dificil să se prevadă cu exactitate comportamentul unui anumit material pe bază de polimeri organici pentru orice tip de mediu și mai ales, este destul de dificilă predicția asupra comportamentului său în timp. Cantitatea și natura legăturilor care se formează între rășină și fibrele de sticlă au un rol foarte important în această problemă. Toate tipurile de atacuri descrise afectează reziliența laminatului compozit, prin diferite mecanisme în funcție de caracteristicile mediului coroziv precum și de diferitele caracteristici specifice de funcționare. De exemplu, absorbția de apă poate distruge rețeaua polimerului prin inducerea unor deformări sau tensiuni interne. Alte medii pot provoca microfisuri sau pot hidroliza grupele sau punțile ester. Pot avea loc procese de extracție, de rupere a lanțurilor polimerice cu scăderea greutateii

moleculare sau pot avea loc repolimerizări ca urmare a modificărilor apărute în structură. Atacul compozitelor polimerice prin aceste mecanisme se poate produce într-un timp relativ scurt. De exemplu, funcționarea la limita superioară a domeniului de temperatură poate provoca apariția fenomenului de "blistering" în mai puțin de un an. De aceea este extrem de importantă alegerea corespunzătoare și judicioasă a materialelor în funcție de condițiile concrete de funcționare. Lichidele și gazele pătrund în masa compozitului și provoacă fie gonflarea structurii, fie dizolvarea anumitor componenți, de exemplu plastifiantii utilizați la îmbunătățirea proprietăților de prelucrabilitate a polimerului, adjuvanți pentru scăderea tensiunii superficiale matrice/fibră de sticlă și realizarea unei aderențe cât mai bune între cele două faze etc. Efectele complexe, fizice și chimice ale acțiunii mediului asupra produselor din materiale compozite polimerice armate cu fibre de sticlă sunt influențate de compoziția mediului, de durata și temperatura la care are loc interacția.

Comportarea produselor din materiale compozite polimerice depinde de comportarea fiecărui component al materialului, matrice și fibra precum și de sinergia acestor comportamente individuale.

2.1 Comportarea în solvenți

Solubilitatea. Polimerii organici termoplastici sunt solubili în solvenți organici și insolubili în apă. Procesul de dizolvare al acestor compuși decurge relativ lent în mai multe etape. În primă etapă are loc procesul de gonflare, adică de pătrundere a moleculelor solventului printre catenele polimerului; ca urmare are loc o creștere a masei și a volumului acestuia.

Gonflarea poate fi :

-limitată- adică pătrunderea moleculelor are loc într-o anumită proporție provocând modificarea proprietăților acestuia;

-sau nelimitată mergând până la dizolvarea completă;

Polimerii termorigizi nu se dizolvă în solvenți.

Atacul soluțiilor apoase asupra produselor din compozite polimerice ranforsate cu fibre de sticlă are loc fie prin hidroliza legăturilor ce

formează rețeaua macromoleculilor de rășină, fie prin atacul asupra fibrelor de sticlă .

Compozitele polimerice cu matrice epoxidică flexibilizată au fost imersate în apă de mare la 10°C respectiv la 20°C timp de 3 luni. În paralel s-au efectuat încercări cu camera de ceață. Au rezultat modificări de masă, ale modului de flexibilitate și ale factorului de pierdere. Toate rășinile au prezentat creștere de masa, scădere a modulului de flexibilitate efectiv și o creștere corespunzătoare a factorului de pierdere a flexibilității.

Atacul solvenților este complet diferit din punct de vedere al mecanismului, acesta penetrează matricea rășinii către lanțurile polimerice.

Un exemplu de degradare în prezența substanțelor organice este cel provocat de apele reziduale. Contaminanții organici din apele reziduale, sunt mai puțin solubili și formează o fază separată. Chiar și în soluții cu pH mare aceștia se aglomerează și se separă la suprafața apei în reactoarele sau conductele din sistemele de prelucrare a acestor ape. Acest proces face ca reactorul respectiv să fie expus, local, unei concentrații ridicate de substanțe chimice organice chiar dacă concentrația lor medie este scăzută.

Determinarea rezistenței la atacul diferiților agenți chimici se realizează prin câteva tipuri de teste, în funcție de aspectul de coroziune urmărit. Astfel, produsele din materiale compozite polimerice suferă două tipuri principale de atac: coroziune chimică, ca efect al distrugerii legăturilor fizice sau chimice în diferite medii și coroziune fisurantă sub tensiune ca urmare al atacului combinat mecano- chimic. Literatura de specialitate promovează două tipuri principale de teste în vederea determinării rezistenței la coroziune a produselor din materiale compozite polimerice: imersie staționară sau ciclică în diferite medii chimice și teste de coroziune fisurantă sub tensiune. De menționat că aceste teste sunt principial asemănătoare cu cele utilizate la verificarea comportării la coroziune a produselor metalice.

Indiferent de tipul de mediu urmărit, în principiu metodele de testare cuprind două etape: expunerea propriu-zisă și verificarea degradării anumitor proprietăți ca urmare a expunerii la acțiunea mediului.

2.2 Metode de expunere la mediu. Determinarea rezistenței la degradare chimică

Din punct de vedere al mediului care provoacă degradarea chimică acest fenomen poate fi împărțit în două categorii:

- Degradare chimică în medii chimice propriu zise, care se referă la produse ce lucrează nemijlocit în contact cu substanțe chimice agresive, reactoare, ambalaje pentru produse chimice, conducte de transport produse chimice etc.

- Degradare chimică în atmosferă cu grade diferite de contaminare chimică (poluare).

Rezistența produselor compozite la prima categorie de degradări se determină prin metode relative simple, standardizate, care în principiu constau în imersia unor epruvete prelevate din produsele de testat în soluții chimice identice cu cele în care va funcționa produsul.

Determinarea în laborator a rezistenței la coroziune atmosferică a ridicat întotdeauna problema simulării acesteia, cunoscut fiind faptul că din punct de vedere al compoziției chimice, al umidității, temperaturii, condițiile concrete de lucru în interior sau exterior, sunt infinite.

Dintre testele utilizate curent pentru determinarea rezistenței la atmosfere cu grade diferite de agresivitate, literatura de specialitate acordă o atenție deosebită în ultimii doi ani celor accelerate. Deși acestea sunt încă contestate întrucât rezultatele sunt diferite față de cele obținute prin expunere în atmosferă naturală, ele au avantajul unor teste rapide ale căror rezultate pot fi extrapolate.

După dezvoltarea industriei produselor compozite, testele utilizate inițial numai pentru produse din materiale polimerice au fost adaptate și pentru acest domeniu.

2.3 Testul de ceață salină (“salt spray fog test”)

constă într-o îmbroscare continuă a probei cu soluție 5% NaCl în apă distilată la 35°C, în echipamente speciale prevăzute cu duze sau dușuri, sistem de încălzire și posibilitatea programării ciclurilor alternante de umezire și uscare, în conformitate cu standardele ASTM B 117 [1], ISO 7253, ISO 92227, DIN 53167, BS 3900. Metoda a fost standardizată sub forma ASTM B117 în anul 1939 pentru caracterizarea

VERIFICAREA COMPORTĂRII LA COROZIUNE A PRODUSELOR DIN MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE POLIMERI ORGANICI PRIN METODA CAMEREI DE CEAȚĂ SALINĂ

rezistenței la coroziune a straturilor de vopsele organice. Literatura a semnalat încă din cea de a doua jumătate a secolului al XX-lea faptul că soluția 5%NaCl este prea agresivă. Astfel, în 1962 Harrison propune utilizarea unei atmosfere saline formate dintr-un amestec de sulfat de amoniu și clorura de sodiu. Acest tip de test a fost standardizat de ISO 9227 și DIN 50021.

2.4 Teste ciclice derivate din cel de ceață salină

Astăzi există o varietate de teste standardizate, astfel:

- Ceață salină acidă AASS și ASTM G85 care simulează condițiile ploilor acide
- Testul de ceață salină acidă și clorură de cupru ASTM B 368.
- Testul de condensare constă în expunere în atmosferă cu umiditate relativă ridicată la temperaturi de 40-50°C. Au fost elaborate diferite teste care stabilesc condițiile concrete de lucru ISO 6270, ISO 11503, BS 3900, ASTM D 2247, ASTM D 4585, DIN 50017.
- Testul ciclic de expunere în ceață salină și uscare forțată în aer uscat.
- Combinarea ceței saline cu expunere la radiații ultraviolete.
- Imersie ciclică, Testul Prohesion constă în expunere timp de o oră în atmosferă de sulfat de amoniu 0,4% și clorură de sodiu 0,05% la 23°C și uscare o oră la 35°C.
- Combinarea imersiei ciclice cu expunere la radiații ultra violete.

Metodele ciclice sunt relativ noi, astfel în anul 1996 Brennan P și Grossman S [2] au elaborat o analiză critică asupra standardelor pentru testele ciclice. Au apărut apoi un număr foarte mare de articole care propun atmosfere și condiții de testare care să permită formularea unor concluzii corecte cu privire la comportarea produselor în anumite medii chimice pentru perioade de timp rezonabile din punct de vedere practic. Astfel, Aragon E. și Frizzi M.A.[3] de la Universitatea din Toulon, trec în revistă principalele teste standardizate la nivelul anului 2000 în domeniu.

Testul Norsok [4] constă în 4200 ore de expunere în 25 de cicluri de câte o săptămână. Un ciclu constă în succesiunea a trei încercări: ceață

salină, conform ISO 7253 timp de 72 de ore, uscare 16 ore, expunere la radiații ultraviolete patru ore, condensare continuă patru ore, expunere la ceață salină conform ASTM G53 timp de 80 de ore. Criticile aduse acestui test sunt legate de faptul ca nu ține cont de efectul abraziunii, și al șocurilor termice.

Pentru fiecare produs în parte, în funcție de tipul polimerului de baza și de condițiile de exploatare, producătorul este obligat să facă dovada rezistenței acestuia în mediile în care va lucra.

Un alt aspect relativ controversat este cel al duratei testului, una dintre concluziile prezentate în 1996 de către S.K. Boockock [5] constă în necesitatea prelungirii perioadei de expunere în cazul testelor tip Prohesion până la 2 000 ore.

Testul global cuprinde între 6 și 12 cicluri. În 1996 Van Leeuwen [6] a publicat o analiză critică asupra corelației dintre rezultatele obținute în urma testelor accelerate și expunerea în atmosfera naturală timp de doi ani în Florida, Fig 1.



Fig.1 Expunere în atmosfera naturală pe cadre speciale standardizate

Studiul evidențiază o excelentă corelație între testele experimentale de laborator și cele de expunere în atmosfera naturală pentru sisteme acrilice.

În prezent testul cel mai utilizat este Prohesion care prezintă o bună corelație cu expunerea naturală pentru sisteme alchidice și epoxidice.

Concluziile studiilor:

- Testele accelerate sunt utile numai dacă încorporează factorii importanți care controlează degradarea naturală a produselor;
- Aceste teste nu permit o predicție absolută asupra timpului de serviciu al produsului. Ele oferă numai informații calitative.

- Deși este recunoscut faptul ca ceața salină este un test mult prea agresiv comparativ cu condițiile naturale de funcționare, este încă testul cel mai utilizat pe plan mondial ca standard industrial.

- Expunerea în atmosferă naturală reprezintă testul cel mai sigur pentru precizarea lungimii timpului de serviciu al unui produs, dar necesită perioade foarte lungi de lucru. De asemenea dinamica compoziției atmosferelor naturale, datorată poluării industriale, denaturează și rezultatele expunerii naturale astfel încât compoziția atmosferei locale este un factor extrem de important.

- Umiditatea relativă și temperatura sunt factori care controlează procesele degradative ale materialelor cu matrice polimerică.

2.5 Sistemul anticoroziv

Sistemul anticoroziv aplicat pe probele testate este compus din:

1.Grund cataforetic - Procedul constă în imersarea dispozitivului cu piese de grunduit într-o soluție apoasă coloidală de material pelicologen, această depunându-se pe suprafața metalică sub influența unui câmp electric creat de o sursă de curent continuu.

2.Strat intermediar pe bază de rășini acrilice - Este folosit pentru uniformizarea suprafeței.

3.Primul strat de vopsea depus cu pistolul

4.Al doilea strat vopsea depus cu pistolul

5.Lac depus cu pistolul

3. STUDIU DE LABORATOR CU PRIVIRE LA COMPORTAREA UNOR STRATURI DE PROTECTIE ANTICOROZIV

3.1 Materiale utilizate: 4 epruvete acoperite cu vopsea poliacrilică (sistemul anticoroziv prezentat în capitolul anterior)

Camera de ceata salina figura 2

60 L Solutie NaCl 5g/L⁻¹



Fig.2 Camera de simulare a atmosferelor corozive (Laboratorul de Ecologie Industrială și corozivune, catedra TCM, IMST, UPB)

3.2 Modul de lucru

Instalarea echipamentului camera de ceată

Pregătirea și realizarea testului presupune următoarele operații

degresare

Examinarea optică a suprafețelor epruvetelor

Cântarirea pentru determinarea masei inițiale a fiecărei epruvete s-a realizat cu o balanță analitică cu precizie de 10⁻⁴ g

Fixarea epruvetelor în rastelul echipamentului

Programarea

3.4 Rezultate

Comportarea la corozivune în urma acestui test se exprimă prin următorii parametri

- Modificarea aspectului se determină prin compararea aspectului inițial cu cel final
 - Modificarea masei epruvetelor se calculează prin
- $$\Delta m = (m_1 - m_2) \text{ [g]}$$
- Flexibilitatea epruvetei s-a modificat datorită expunerii

Rezultatele se sistematizează sub formă de tabel (tabel nr 1)

Tabelul nr. 10-Masele probelor înainte și după testare

| Nr. Crt | Epruvetă | Masa inițială [g] | Masa finală [g] |
|---------|----------|-------------------|-----------------|
| 1 | Vișinie | 16,5352 | 16,5352 |
| 2 | Turcoaz | 15,6685 | 15,6685 |
| 3 | Albă | 17,4459 | 17,4459 |
| 4 | Neagră | 16,8390 | 16,8390 |

VERIFICAREA COMPORTĂRII LA COROZIUNE A PRODUSELOR DIN MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE POLIMERI ORGANICI PRIN METODA CAMEREI DE CEAȚĂ SALINĂ



Fig. 3 Cele 4 probe fixate în rastelul camerei de ceață

Dupa două cicluri de expunere nu s-a observat modificări ale aspectului și nici ale masei. Standardele de specialitate B117 prevăd un număr de 1000 cicluri. Pentru exemplificare, în figurile 4 și 5 sunt prezentate câteva rezultate din literatura de specialitate.

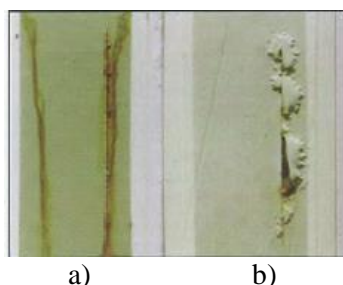


Fig. 4 Aspectul probelor din fig 4 acoperite cu rășină epoxidică după expunere în mediu coroziv a) cameră de ceață salina 1400 de ore (salt spray machine) și b) expunere în mediul înconjurător 4 ani. [7]



Fig. 5 Oțel-carbon electrogalvanizat(stânga) și oțel inoxidabil AISI 441(dreapta) testate în cameră de ceață

Metoda de testare cu camera de ceață pune în evidență calitatea superioară a oțelului inoxidabil față de oțelul carbon acoperit cu un strat de zinc. Timpii la care au fost supuși testelor sunt de 48 de ore (sus) și 380 de ore (jos).[8]

4.CONCLUZII

Studiile vor continua în Laboratorul de Ecologie Industrială și coroziune, catedra TCM. Se va încerca și testarea altor probe și a altor materiale.

5. MULȚUMIRI

Asist. drd. ing. Jugănaru Cristina
Ing. Căpățâna Nicolae

6.BIBLIOGRAFIE

1. ASTM B117 Salt Spray - imrtest.com
2. Brennan P, Grossmann S, Introduction to cyclic corrosion testing, Proceeding of the Wear and corrosion Control Coatings for Automotive Application Symposium, SME, 1996
3. Frizzi, M.A., E. Aragon, Correlation Between Natural and Artificial Weathering of Anticorrosive Paints: Analysis of Some Artificial Weathering Cycles, Journal of Protective Coatings and Linings, September 2002, 58-62.
4. NORSOK STANDARD, SURFACE PREPARATION AND PROTECTIVE COATING, M-CR-501, December 1994
5. Boocock, S.K., Meeting Industry Needs for Improved Tests, Journal of Protective Coatings & Linings, September 1995, 70-76.
6. Van Leeuwen, B. Comparison of accelerated test methods with exterior exposure. Protect. Coat. Europe, 1 (11), 42-45, 1996.
7. N.D. Cremer. Prohesion compared to salt spray and outdoors cyclic methods of accelerated corrosion testing, The Q-Panel Company, 1989
8. ***, The Salt spray test and its use in ranking stainless steel, Crida, 2008
9. Pîrvu R., Contribuții la studiul comportării și proprietăților peliculelor nemetalice în câmp de radiații ionizante, Universitatea din București Facultatea de Chimie [2010]