

SPREMEMBE POVRŠINE PRAŠKASTEGA PREMAZA ZARADI JEDKANJA S KISIKOVO PLAZMO

Nina Hauptman¹, Marta Klanjšek Gunde¹, Alenka Vesel², Matjaž Kunaver¹

¹Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, SI-1001 Ljubljana, ²Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, SI-1000 Ljubljana

POVZETEK

Med pomembnimi uporabami šibko ionizirane kisikove plazme je tudi jedkanje površin različnih kompozitnih materialov. Postopek zahteva uporabo kisikove plazme pri selektivnem jedkanju. Pri delovanju take plazme se odstrani vrhni sloj veziva, trdni delci (pigmentni delci in drugi trdni dodatki) pa ostanejo nepoškodovani. Pojedkane površine smo posneli z vrstičnim mikroskopom (SEM) in analizirali digitalno sliko. Tako smo dobili informacije o velikosti in porazdelitvi velikosti trdnih delcev v premazu. Ta postopek omogoča določitev stopnje disperzije pigmentov v praškastih premazih. Zanimalo nas je, ali bi lahko informacijo o tem dobili tudi s površinskega profila pojedkanega premaza.

Surface changes of a powder coating caused by selective oxygen plasma etching

ABSTRACT

Weakly ionised oxygen plasma is frequently used for etching of composites of various materials. It requires frequently the application of oxygen plasma at conditions of selective etching. The topmost layer of binder is removed, while solid particles (pigments and additives) remain intact. Suitable magnifications were taken with scanning electron microscopy (SEM) and the images were analysed. In this way we obtained information on size distribution of solid particles in coating. This is one of the only method known for the quantitative determination of the degree of dispersion in powder coatings. The goal of this work was to analyse the surface profile of selectively etched powder coating surfaces and to see whether it can offer an alternative method.

1 UVOD

Med pomembnejšimi uporabami kisikove plazme pri raziskavah kompozitnih materialov je prav gotovo selektivno jedkanje s šibko ionizirano kisikovo plazmo. Metoda temelji na različni verjetnosti oksidacije materialov v kompozitu, kar je povezano z vezavno energijo in se kaže v različni hitrosti jedkanja. Nekateri materiali se jedkajo izjemno počasi oz. se praktično ne jedkajo; taki so delci keramike, stekla in nekatere kovine. Jedkalna hitrost je odvisna tudi od vrste polimera.

Kompozite, ki imajo polimerno matrico in trdne funkcionalne delce (npr. pigmente), imenujemo premazi. Pri jedkanju površin takih kompozitov se najprej odstrani polimerna matrica in nastane strukturirana površina, ki lahko daje kontrastne mikroskopske slike z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM). S slikovno analizo teh posnetkov lahko ugotovimo porazdelitev in orientacijo delcev v polimerni osnovi⁽¹⁻⁵⁾.

Praškesti premazi so velikega pomena v industriji premazov zaradi nizke vsebnosti organskih topil in majhnih izgub (5 %) premaza med procesom nanaša-

nja. Tako so praškasti premazi najbolj naravi prijazni premazi. Stopnja disperzije pigmentov v takem premazu je odvisna od samega pigmenta, od veziva in od procesa v ekstruderju. Na dispergiranje vpliva viskoznost veziva, njegova sposobnost omakanja površine pigmenta, privlačne sile med delci pigmenta in sam proces. V proizvodnji praškastih premazov so za končne lastnosti izdelka najpomembnejši trije procesi: predmešanje sestavin, ki so v trdnem stanju (prah), ekstrudiranje taline in mletje strjenega materiala. Med ekstrudiranjem se pigmentni agregati ločijo na manjše delce. Čim višja je stopnja disperzije, tem več agregatov je ločenih v osnovne delce. Seveda pa na disperzijo vplivajo tudi parametri ekstruderja, predvsem strižne sile, ki delujejo pri procesu. Zadnja stopnja proizvodnje, mletje, pa ne vpliva na stopnjo disperzije pigmenta.

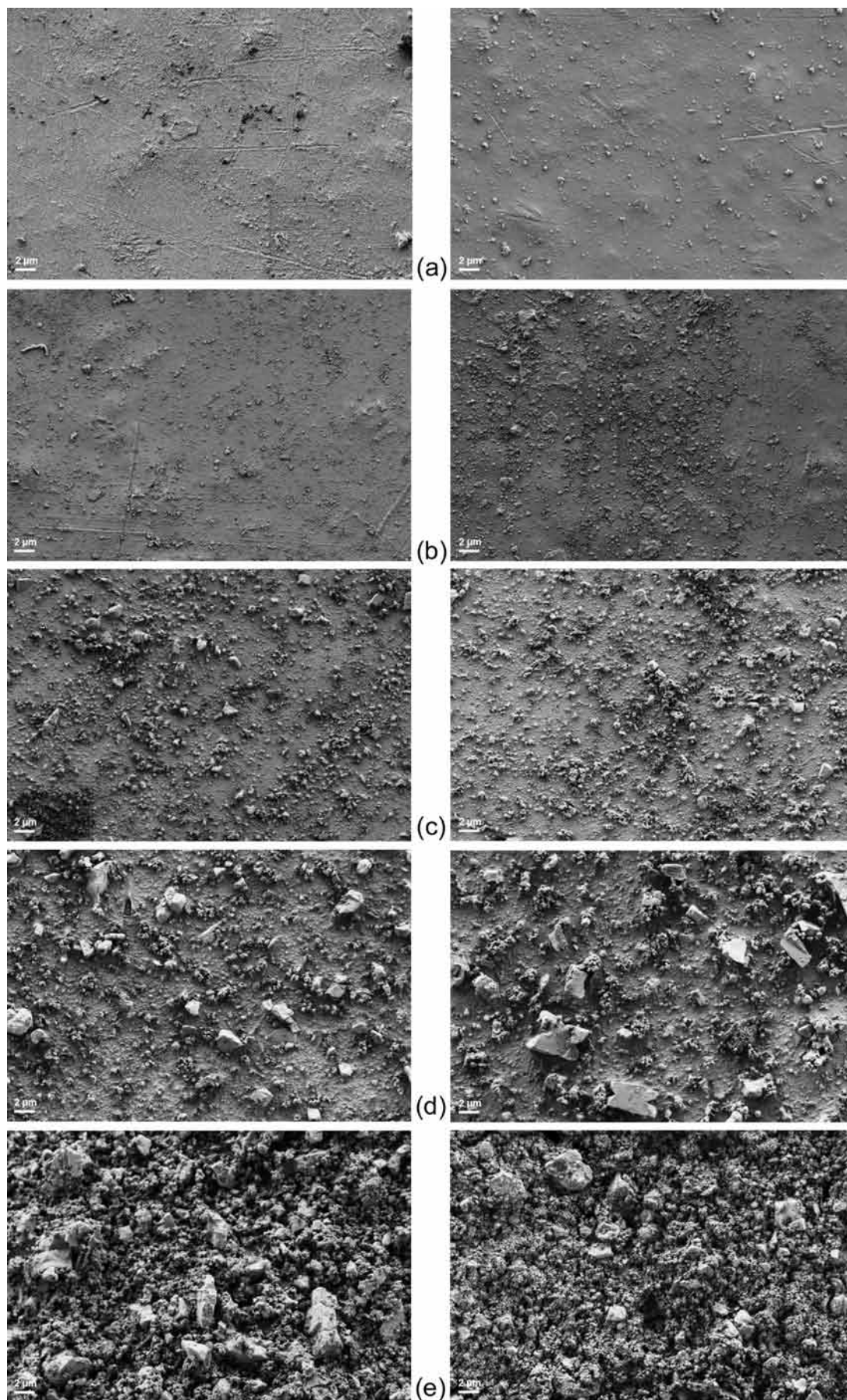
Za oceno stanja disperzije pigmenta ni enostavnih in učinkovitih metod, ki bi bile predvsem pomembne med samim postopkom. Medtem ko pri klasičnih premazih lahko spremljamo disperzijo pigmenta "in situ", lahko pri praškastih premazih to naredimo šele na koncu proizvodnega postopka^(6,7). Zato je selektivno jedkanje površine in slikovna analiza SEM-posnetkov edina do sedaj znana učinkovita metoda za študij stanja disperzije v praškastem premazu.

Slikovna analiza daje dobre podatke le, če je proces jedkanja dovolj izdaten in pravočasno ustavljen. Ta podatek je povezan z globino jedkanja oz. s spremembo površinskega profila premaza, ki nastane zaradi jedkanja. Za potrditev teh domnev smo poiskali povezavo med parametri površinskega profila utrjenega premaza, časom jedkanja in rezultati slikovne analize SEM-posnetkov pojedkanih površin.

2 EKSPERIMENT

2.1 Priprava praškastih premazov

Pripravili smo serijo praškastih premazov, katerih sestava je navedena v tabeli 1. Za vezivo je bil uporabljen poliester, BaSO₄ je bil uporabljen kot polnilo, drugo pa so bili pigmenti. Praškasti premaz je bil pripravljen na industrijski liniji z ekstruderjem ZSK 50 z vhodno močjo 43,2 kW. Pripravili smo dve seriji vzorcev. Pri enem smo uporabili 30-odstotno izhodno moč ekstruderja, pri drugem pa 60-odstotno. Praškaste vzorce smo elektrostatsko nanesli na aluminijaste plošče, ki smo jih sušili 10 min pri 180 °C.



Slika 1: SEM-posnetki površine praškastega premaza, ki je bil pripravljen s 30 % (levo) in 60 % izhodno močjo ekstruderja (desno). Nejedkana površina (a), in površine, ki so bile jedkane 10 s (b), 50 s (c), 100 s (d) in 200 s (e).

Tabela 1: Sestava praškastega premaza in povprečna velikost delcev (podatki proizvajalca)

komponenta	utežni %	povprečna velikost osnovnih delcev (μm)
vezivo	69,7	–
BaSO ₄	22,46	3
TiO ₂ (rutil)	1,01	~ 0,3
sintetične saje	0,01	0,056
Fe ₂ O ₃	6,5	0,3
irgazin rdeče	0,25	~ 0,3

Za analizo površine polimera pri jedkanju smo pripravili tudi vzorec premaza brez trdnih delcev.

2.2 Obdelava s kisikovo plazmo

Vzorci so bili neposredno obdelani v kisikovi plazmi pri tlaku 60 Pa. Plazmo smo generirali v cevi iz borosilikatnega stekla dolžine 600 mm in s premerom 40 mm z radiofrekvenčnim generatorjem, ki je bil sklopljen s tuljavo s 14 navoji. Vzorci so bili postavljeni na sredino tuljave. Končni tlak v sistemu je bil 6 Pa. Da se vzorci ne bi pregreli, je plazma delovala v intervalih, in sicer 1 × 10 s, 5 × 10 s, 10 × 10 s in 10 × 20 s.

Vzorec premaza brez trdnih delcev smo jedkali pri 30, 100, 200, 300 in 600 s.

2.3 Površinska hrapavost

Za ugotavljanje površinskega profila smo uporabili profilometer Talysurf (Rank Taylor Hobson Series 2). Ima diamantno konico, ki drsi po površini in pretvori podatke v višinski profil površine $z(x)$. Povprečna hrapavost R_a opisuje amplitudo profila (povprečni navpični odmik od srednjega nivoja površine). Ta parameter imenujemo tudi povprečna hrapavost površine. Izračuna se po formuli:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x)| dx$$

kjer je $z(x)$ vrednost navpične osi (z) v odvisnosti od odmika (x -os), ki jo izmeri merilnik, L pa je dolžina profila pri merjenju. Za meritve naših vzorcev smo izbrali $L = 1$ mm.

2.4 Slikovna analiza

Jedkane vzorce smo pogledali pod vrstičnim elektronskim mikroskopom Zeiss Supra 35VP. Tako dobljene posnetke smo analizirali s programom Image J, ki je prosto dostopen ⁽⁸⁾. Program prepozna delce pigmentov, izračuna njihovo površino in izriše graf porazdelitve površine delcev. To naredimo v naslednjih korakih:

1. SEM-sliko pretvorimo v črno/belo kontrastno sliko;
2. program Image J prepozna delce;
3. programu nastavimo parametre;
4. kalibriramo skalo na sliki;
5. dobimo graf porazdelitve površine delcev;
6. pretvorimo rezultate iz image J v porazdelitev velikosti delcev ⁽⁶⁾.

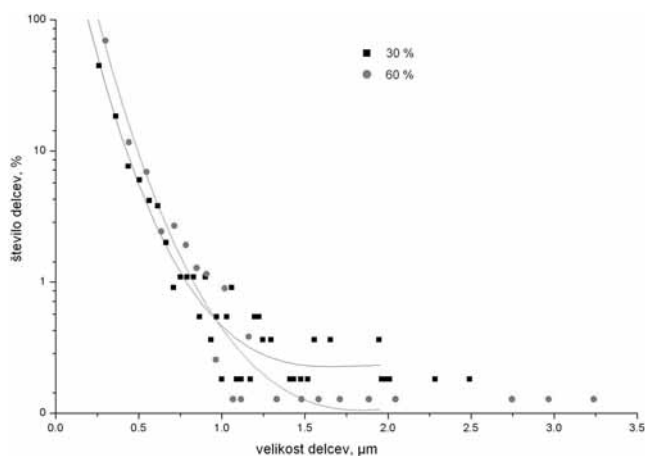
Za potrebe slikovne analize smo uporabili vzorce, ki so bili jedkani s kisikovo plazmo 100 s.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

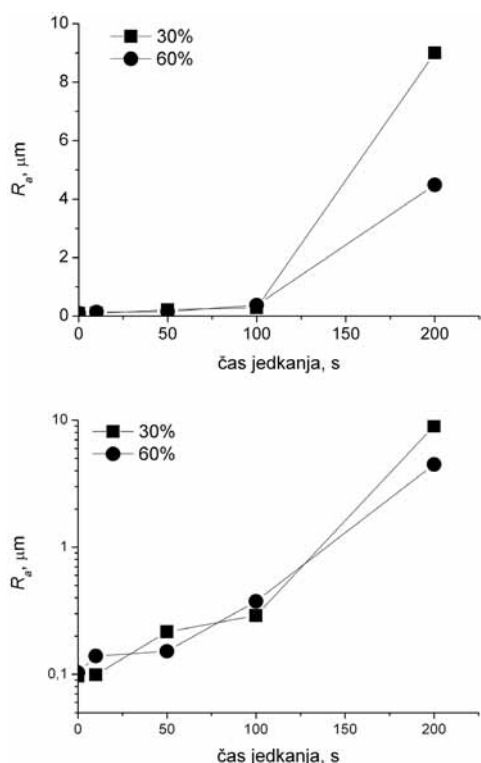
SEM-posnetki premazov, ki sta bila pripravljena pri 30-odstotni in pri 60-odstotni izhodni moči ekstruderja, so prikazani na sliki 1. Nejedkana površina se na videz ne razlikuje od površine, ki je bila jedkana 10 s. Po 50 s jedkanja se že pokažejo pigmentni delci, ki so najlepše vidni pri 100 s jedkanja. Če je čas jedkanja še daljši, se delci pričnejo sesedati, manjši pa lahko odpadejo s površine. Ta pojav opazimo pri vzorcu, ki smo ga jedkali 200 s. SEM-posnetki površin, ki so bile jedkane enako dolgo, so podobne, ne glede na to, pri kateri izhodni moči ekstruderja je bil pripravljen praškasti premaz. Kvantitativno primerjavo smo napravili na dva načina: s slikovno analizo in z merjenjem površinske hrapavosti.

Za slikovno analizo smo uporabili SEM-posnetke vzorcev, ki sta bila jedkana 100 s (slika 1 d). Rezultat te analize je prikazan na sliki 2. Z grafa je razvidno, da ima vzorec, pripravljen s 30-odstotno izhodno močjo ekstruderja, več delcev v območju 1,5–2,5 μm . To pomeni, da je malo slabše dispergirano od drugega vzorca, vendar sta primerljiva.

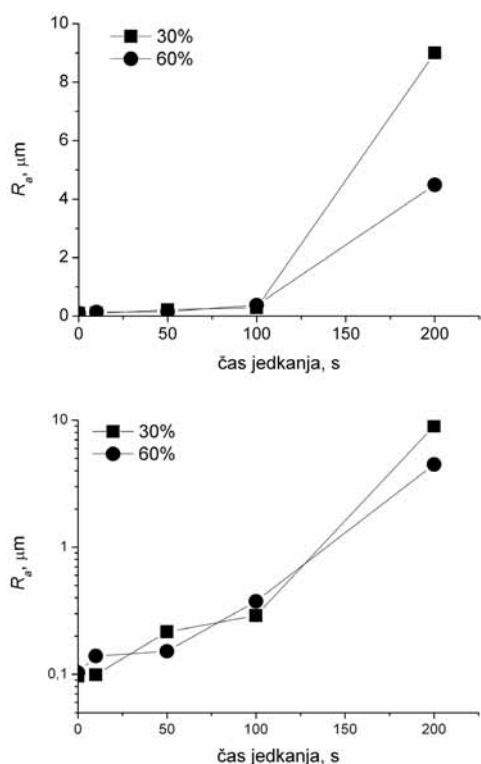
Iz meritev površinskega profila smo izračunali površinsko hrapavost R_a v odvisnosti od časa jedkanja.



Slika 2: Porazdelitev velikosti delcev na površini premazov, ki sta bila pripravljena z 30 % in 60 % močjo ekstruderja. Porazdelitve so bile dobljene s slikovno analizo SEM-posnetkov vzorcev, ki sta bila jedkana 100 s. Posnetek vzorca s 30 % izhodno močjo je prikazan na sliki 1d.



Slika 3: Povprečna hrapavost vzorcev v odvisnosti od časa jedkanja v linearni (zgoraj) in logaritmski skali (spodaj).



Slika 4: Površinska hrapavost (R_a) plasti premaza brez trdnih delcev v odvisnosti od časa jedkanja v linearni (zgoraj) in logaritmski skali (spodaj).

Rezultati so prikazani na sliki 3. Do 100 s jedkanja imata oba vzorca približno enako površinsko hrapavost. Nato se hrapavost vzorca, ki je bil pripravljen s 30-odstotno močjo ekstruderja, eksponentno poveča. Ta ugotovitev se ujema z rezultatom slikovne analize.

Na površinsko hrapavost vzorcev R_a lahko vpliva tudi hrapavost polimera. Ta se lahko spreminja s časom jedkanja. Da bi ugotovili velikost tega pojava, smo analizirali vzorec premaza brez trdnih delcev. Jedkali smo ga 30, 100, 200, 300 in 600 s in izmerili površinsko hrapavost R_a . Rezultat je prikazan na sliki 4. Hrapavost polimera s časom jedkanja eksponentno narašča, vendar je R_a polimerne plasti za faktor 100 manjši od hrapavosti pigmentiranega premaza (primerjaj sliki 3 in 4). Zato lahko z gotovostjo trdimo, da je vpliv hrapavosti polimera zanemarljiv oziroma je v okviru eksperimentalne napake merjenja R_a za premaz, ki vsebuje trdne delce.

4 SKLEPI

Stopnjo dispergiranja praškastih premazov lahko uspešno analiziramo z uporabo slikovne analize SEM-posnetkov površin, ki jih pojedkamo do prave globine.

S časom jedkanja eksponentno narašča hrapavost površine premaza. Pokazali smo, da je merjenje površinskega profila lahko učinkovita metoda za študij dispergiranja praškastega premaza. Osnovni parameter površinskega profila R_a namreč daje kvalitativno primerljive rezultate, kot jih dobimo s slikovno analizo.

S časom jedkanja eksponentno narašča tudi hrapavost samega polimera. Ker je R_a polimera za dva reda velikost manjši od hrapavosti pigmentirane premazne plasti, je v celotnem procesu ta efekt zanemarljiv.

5 LITERATURA

- ¹M. Mozetič, U. Cvelbar, A. Zalar, M. K. Gunde, M. Kunaver, *Materials forum* **29** (2005) 438–440
- ²U. Cvelbar, M. Mozetič, M. K. Gunde, *IEEE Transactions on Plasma Science*, **33** (2005) 236–237
- ³M. Mozetič, P. Panjan, *Vakuumist* **20** (2000) 9–11
- ⁴M. Mozetič, *Informacije MIDE* **33** (2003) 222–227
- ⁵M. Kunaver, M. Mozetič, M. K. Gunde, *Thin Solid Films* **459** (2004) 115–117
- ⁶M. Kunaver, M. K. Gunde, M. Mozetič, A. Hrovat, *Dyes and Pigments* **57** (2003) 235–243
- ⁷M. K. Gunde, M. Kunaver, M. Čekada, *Dyes and Pigments* **74** (2007) 202–207
- ⁸<http://rsb.info.nih.gov/ij/index.html>