

**Danuta KOTNAROWSKA\***

## **KINETYKA EROZYJNEGO ZUŻYWANIA POWŁOK EPOKSYDOWYCH STARZONYCH KLIMATYCZNIE**

### **EROSIVE WEAR KINETICS OF CLIMATE-AGED EPOXY COATINGS**

#### **Słowa kluczowe:**

erozja powłok epoksydowych, starzenie powłok, intensywność zużycia erozyjnego

#### **Key words:**

erosion of epoxy coatings, epoxy coatings climate ageing, intensity of erosive wear

#### **Streszczenie**

Badano kinetykę zużywania erozyjnego powłok epoksydowych, uprzednio starzonych klimatycznie. Maksymalny okres starzenia wynosił 3 lata. Badania procesu zużywania erozyjnego powłok epoksydowych przeprowadzono za pomocą urządzenia opisanego w normie PN-76/C-81516. Do oceny intensywności erozyjnego zużywania powłoki epoksydowej przyjęto kryterium **I**, wyrażające stosunek grubości ( $G$ ) powłoki do całkowitej masy ( $M$ ), swobodnie spadają-

---

\* Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny, Wydział Mechaniczny, Instytut Eksploatacji Pojazdów i Maszyn, ul. Chrobrego 45, 26-600 Radom, tel. 696 027 447, e-mail: d.kotnarowska@pr.radom.pl.

cych cząstek elektrokorundu granulowanego, powodujących ubytek powłoki w obszarze jej kontaktu z cząstkami erozyjnymi. Powłokę uważano za całkowicie zużytą w przypadku, gdy ubytek erozyjny powłoki spowodował odsłonięcie fragmentu powierzchni stalowego podłoża w kształcie elipsy, której mniejsza średnica wynosiła  $d = 3,6 \pm 0,1$  mm. Starzenie powłok epoksydowych pod wpływem czynników klimatycznych spowodowało destrukcję ich warstw powierzchniowych. W wyniku czego postępujące zanikanie adhezji między powłokotwórczą żywicą epoksydową a powierzchnią cząstek pigmentów oraz napelnaczy, przyczyniło się do uwalniania składników powłoki z jej powierzchniowych warstw. Skutkowało to zmniejszeniem twardości oraz wzrostem chropowatości powierzchni powłok. Miało to wpływ na znaczne obniżenie ich połysku. Ponadto powodowało systematyczne obniżanie grubości powłok wraz z wydłużaniem okresu ich starzenia. Obserwowano progresywną destrukcję powierzchni starzonych klimatycznie powłok epoksydowych. Wpłynęło to na zwiększanie intensywności erozyjnego zużywania powłok w miarę upływu okresu ich starzenia. Po trzech latach klimatycznego starzenia powłok epoksydowych, intensywność zużywania erozyjnego badanych powłok wzrosła bowiem ponad trzykrotnie.

## WPROWADZENIE

Podczas eksploatacji powłoki polimerowe poddawane są oddziaływaniu różnego typu narażeń eksploatacyjnych, przyczyniających się do utraty własności ochronnych i dekoracyjnych powłok. Wśród narażeń oddziałujących na powłoki polimerowe obiektów technicznych, użytkowanych w naturalnych warunkach eksploatacji, przeważają: czynniki klimatyczne (promieniowanie ultrafioletowe [L. 2], ciepło, wilgoć), media agresywne [L. 16, 17] oraz cząstki erozyjne [L. 6, 8, 13–15, 18, 19].

Erozja jest dominującym procesem zużywania polimerowych powłok ochronnych maszyn: rolniczych, budowlanych oraz górniczych, która występuje pod wpływem uderzeń cząstek erozyjnych, charakterystycznych dla danego środowiska eksploatacji. Proces erozyjnego zużywania zachodzi w przypadku uderzania twardych cząstek (piasku, pyłu, grudek ziemi, gradu) o powierzchnię elementu. Powodują one zużycie powierzchni elementu, prowadzące do ubytków materiału na ogół w strefie przypowierzchniowej [L. 11–13, 15].

Erozyjne zużycie powłok lakierniczych objawia się: ścieraniem, zdarciem, zarysowaniem powłok, wykruszaniem ich fragmentów, a także deformacją powłok wraz podłożem – w miejscach kontaktu cząstek erozyjnych z powłoką. Jest to proces złożony i jego kinetyka zależy od: rodzaju materiału cząstek erozyjnych, ich parametrów geometrycznych, prędkości oraz kąta padania cząstek, a także od współczynnika tarcia dla skojarzenia tarcowego powłoka–cząstka erozyjna [L. 3–5, 20, 22–25]. Wzrostowi intensywności zużywania erozyjnego powłok sprzyja synergiczne oddziaływanie czynników eksploatacyjnych [L. 15].

Czynniki otoczenia wpływają na zmianę: sprężystych, ciernych oraz wytrzymałościowych własności powłok polimerowych [L. 19], determinujących ich odporność na oddziaływanie czynników erozyjnych [L. 1, 7, 9, 10].

Konieczność prowadzenia badań kinetyki zużywania erozyjnego powłok polimerowych pod wpływem uderzania twardych cząstek wynika z faktu, że proces ten dotychczas jest niewystarczająco poznany. Ponadto receptura powłok polimerowych ulega zmianie co pięć lat i koniecznym jest prowadzenie badań erozyjnych nowo wytworzonych powłok. W badaniach kinetyki erozyjnego zużywania powłok polimerowych powinno się również uwzględniać stopień ich destrukcji pod wpływem czynników otoczenia, przyczyniający się do obniżenia ich własności wytrzymałościowych, spowodowany wzrostem porowatości powłok [L. 21]. Intensywność zużywania erozyjnego powłok jest uwarunkowana zatem nie tylko ich rodzajem, makro- i mikrostrukturą powłok, ale także rodzajem i natężeniem czynników eksploatacyjnych [L. 13].

## **METODYKA BADAWCZA**

### **Materiały i przygotowanie próbek do badań**

Trzywarstwowe powłoki epoksydowe zostały nałożone na podłoże stalowe metodą natrysku pneumatycznego. W skład powłoki wchodziły dwie warstwy podkładowe oraz warstwa nawierzchniowa. Średnia grubość trzywarstwowych powłok epoksydowych wynosiła 155  $\mu\text{m}$ , w tym grubość warstwy nawierzchniowej – 40  $\mu\text{m}$ .

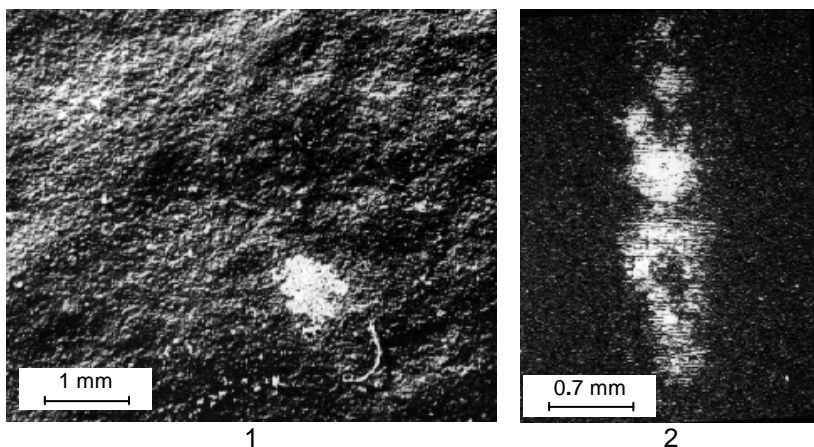
Próbki wykonano ze stali S235JR. Wymiary próbek wynosiły: 160 x 80 x 2 mm. Podłoże stalowe próbek było czyszczone za pomocą obróbki ściernej (w specjalistycznych bębnoch), pod wpływem oddziaływania wałeczków ceramicznych. Przed nałożeniem powłok podłoże stalowe zostało odfuszczone. Po uzyskaniu powłok poddano je aklimatyzacji w temperaturze  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , w ciągu 10 dni, w otoczeniu o wilgotności względnej  $65 \pm 5\%$  (PN-EN 23270:1993). Następnie powłoki poddano starzeniu klimatycznemu (wg PN-EN ISO 2815:2004). W tym celu próbki powłok epoksydowych umieszczono na stojakach usytuowanych na terenie Instytutu Eksploatacji Pojazdów i Maszyn Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznego w Radomiu. Maksymalny okres starzenia wynosił trzy lata.

### **Metodyka badań destrukcji powłok epoksydowych**

Grubość powłok badano za pomocą czujnika Mega-Check FE (zgodnie z normą PN-EN ISO 2808:2000). Natomiast twardość powłok epoksydowych badano metodą Buchholza (PN-EN ISO 2815:2004). Do pomiaru chropowatości powierzchni badanych powłok epoksydowych zastosowano profilograf Hommel T500 (zgodnie z normami PN-ISO 8501-1:1996, PN-ISO 8501-1:1998).

## Metodyka badań intensywności zużycia erozyjnego powłok epoksydowych

Badania intensywności zużycia erozyjnego powłok epoksydowych pod wpływem swobodnie spadających cząstek elektrokorundu granulowanego były wykonane za pomocą urządzenia opisanego w normie PN-76/C-81516. Do oceny intensywności erozyjnego zużycia powłoki epoksydowej przyjęto kryterium **I**, wyrażające stosunek grubości ( $G$ ) powłoki do całkowitej masy ( $M$ ), swobodnie spadających cząstek elektrokorundu granulowanego, powodujących ubytek powłoki w obszarze jej kontaktu z cząstkami erozyjnymi. Powłokę uważano za całkowicie zużytą w przypadku, gdy ubytek erozyjny powłoki spowodował odsłonięcie fragmentu powierzchni stalowego podłoża w kształcie elipsy (**Rys. 1**), której mniejsza średnica wynosiła  $d = 3,6 \pm 0,1$  mm.



**Rys. 1.** Eliptyczny ślad przetarcia powłoki epoksydowej pod wpływem erozyjnego oddziaływania cząstek elektrokorundu (dla  $\alpha = 45^\circ$ )

Fig. 1. Elliptic crater produced in epoxy coating under the influence of alundum particles erosive action (for  $\alpha = 45^\circ$ )

Materiał erozyjny stanowiły cząstki elektrokorundu szlachetnego, granulowanego 99A (wg PN-76/M-59111), o numerze ziarna 30 wg PN-ISO 8486-2 (**Rys. 2**). Rozmiary ziaren elektrokorundu wynosiły  $0,60 \div 0,71$  mm. Głównym składnikiem materiału erozyjnego jest trójtlenek glinu (minimum 99%), zaś pozostałe składniki to: dwutlenek krzemu, trójtlenek żelaza, tlenek wapnia i tlenek sodu. Cząstki elektrokorundu granulowanego spadały swobodnie z wysokości  $h = 0,94$  m, uderzając w powłokę pod kątem  $45^\circ$ .



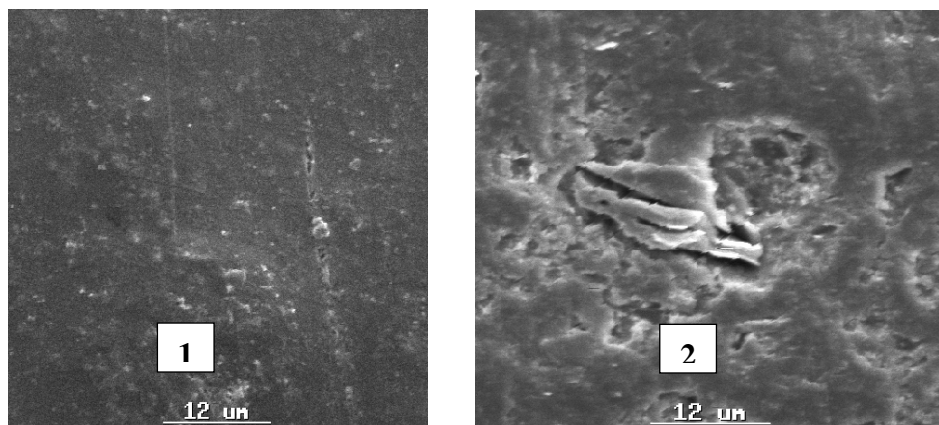
**Rys. 2. Morfologia ziarna elektrokorundu granulowanego**

Fig. 2. Morphology of granulated alundum particles

Badania kinetyki erozyjnego zużywania powłok epoksydowych wykonano w temperaturze otoczenia wynoszącej  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  i wilgotności względnej  $65 \pm 5\%$ .

### UZYSKANE WYNIKI BADAŃ ORAZ DYSKUSJA

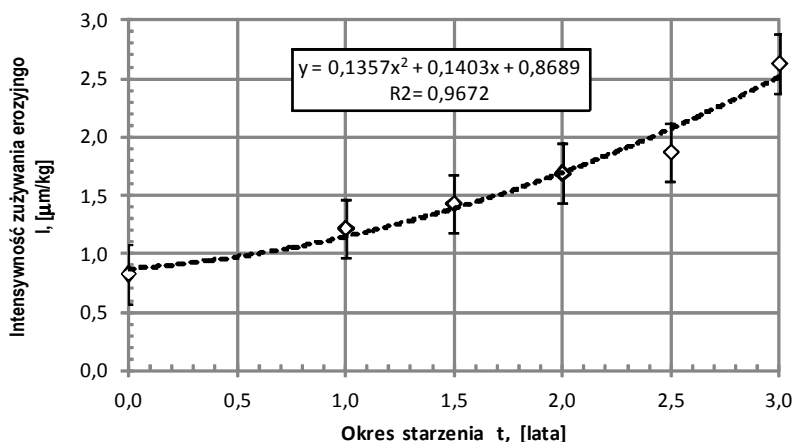
Starzenie powłok spowodowało destrukcję warstw powierzchniowych powłok (**Rys. 3**), objawiającą się wzrostem chropowatości ich powierzchni. Parametr chropowatości  $R_a$  uległ zwiększeniu o 79%, zaś parametr  $R_z$  o 145%. Skutkowało to znacznym obniżeniem połysku powłok.



**Rys. 3. Wpływ starzenia klimatycznego na destrukcję powierzchni powłok epoksydowych (1 – powłoka niestarzona, 2 – powłoka starzona w ciągu 3 lat)**

Fig. 3. Influence of ageing on the surface destruction of epoxy coatings (1 – unaged coating, 2 – climate aging coating for 3 years)

Postępujące zanikanie adhezji między powłokotwórczą żywicą epoksydową a powierzchnią cząstek pigmentów oraz napelniaczy, przyczyniło się do wzrostu podatności starzonych powłok na wykruszanie fragmentów powłoki z jej powierzchniowych warstw, pod wpływem uderzających w powłokę cząstek erozyjnych. Sprzyjało to wzrostowi intensywności erozyjnego zużywania powłok (**Rys. 4**).



**Rys. 4.** Wpływ starzenia klimatycznego na intensywność zużywania erozyjnego powłok epoksydowych

Fig. 4. Influence of climate ageing on erosive wear intensity of epoxy coatings

Destrukcja powłok powodowała systematyczne obniżanie ich grubości wraz z wydłużaniem okresu starzenia. Po trzech latach grubość starzonych klimatycznie powłok uległa zmniejszeniu o 11%. W ciągu pierwszego i drugiego roku starzenia ubyło po 3% grubości powłoki, natomiast w trzecim roku starzenia wystąpił ubytek wynoszący 5%.

Zaobserwowano również, że starzenie klimatyczne powłok powodowało utlenianie żywicy epoksydowej [**L. 10**], zawartej w warstwie powierzchniowej powłok. Towarzyszyło temu zmniejszanie ich twardości [**L. 13**] i po trzech latach starzenia klimatycznego twardość powłok uległa zmniejszeniu o 9%.

Na skutek progresywnej destrukcji powłok epoksydowych intensywność ich erozyjnego zużywania miała tendencję rosnącą w miarę upływu okresu ich starzenia. Po trzech latach klimatycznego starzenia powłok epoksydowych ich intensywność zużywania erozyjnego wzrosła ponad trzykrotnie (**Rys. 3**).

## WNIOSKI

1. Starzenie klimatyczne powłok epoksydowych zdynamizowało obniżanie ich własności ochronnych (odporności erozyjnej powłok), jak również spadek połysku powłok. Spowodowane to było destrukcją ich warstwy powierzchniowej, objawiającą się zmniejszeniem twardości oraz wzrostem chropowatości powierzchni powłok, co również skutkowało znacznym obniżeniem ich połysku.
2. W warstwie powierzchniowej starzonych powłok obserwowano kredowanie na skutek postępującego zanikania wiązań adhezyjnych między powłotkowniczą żywicą epoksydową a powierzchnią cząstek pigmentów oraz napełniaczy. Powodowało to systematyczne uwalnianie składników powłoki z jej powierzchni, co wpłynęło na zwiększenie chropowatości powierzchni oraz na obniżanie grubości powłok wraz z wydłużaniem okresu ich starzenia. Przyczyniło się również do wzrostu podatności powłoki na wykruszanie jej fragmentów z powierzchniowej warstwy pod wpływem uderzania w powłokę swobodnie spadających cząstek elektrokorundu granulowanego.
3. W następstwie progresywnej destrukcji starzonych klimatycznie powłok epoksydowych ich intensywność erozyjnego zużywania, pod wpływem uderzania w ich powierzchnię swobodnie spadających cząstek elektrokorundu granulowanego, miała tendencję rosnącą, w miarę upływu okresu starzenia powłok. Po trzech latach starzenia powłok stwierdzono, że ich intensywność zużywania erozyjnego wzrosła ponad trzykrotnie.

*Niniejsza praca została wykonana w ramach grantu N N504 486039 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.*

## LITERATURA

1. Decker C., Balandier M., Degradation of poli(vinyl chloride) by U.V. radiation – I. Kinetics and quantum yields, *European Polymer Journal*, Vol. 18, 1982, pp. 1085–1091.
2. Decker C., Biry S., Light stabilization of polymers by radiation-cured acrylic coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 29, 1996, pp. 81–87.
3. Finnie I., Erosion of surfaces by solid particles, *Wear* 1960, Vol. 3, pp. 87–103.
4. Finnie I., McFadden D.H., On the velocity dependence of the erosion of ductile metals by solid particles at low angles of incidence, *Wear* 1978, Vol. 48, pp. 181–190.
5. Hutchings I.M., Abrasive and erosive wear tests for thin coatings: a unified approach. *Tribology International* 1998, Vol. 31, No 1–3, pp. 5–15.
6. Kotnarowska D., Epoxy coating destruction as a result of sulphuric acid aqueous solution action, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 67, 2010, pp. 324–328.

7. Kotnarowska D., Examination of dynamics of polymeric coatings erosive wear process, *Material Science*, Vol. 12, 2006, pp. 138–143.
8. Kotnarowska D., Influence of ageing on mechanical properties of epoxy coatings. *Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings*, Cambridge, UK, 1999, pp. 1–10.
9. Kotnarowska D., Influence of mechanical factors on surface state of acrylic coatings with nanofillers, *Material Science*, Vol. 14, 2008, pp. 347–340.
10. Kotnarowska D., Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 37, 1999, pp. 149–159.
11. Kotnarowska D., Influence of ultraviolet radiation on erosive resistance of modified epoxy coatings, *Solid State Phenomena*, Vol. 113, 2006, pp. 1045–1052.
12. Kotnarowska D., Kinetics of wear of epoxide coating modified with glass microspheres, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 31, 1997, pp. 325–330.
13. Kotnarowska D., *Erosion of organic coatings*, Monograph No. 134, R T U, 2009.
14. Kotnarowska D., Wojtyniak M., Influence of ageing on mechanical properties of epoxy coatings, *Solid State Phenomena*, Vol. 147–149, 2009, pp. 825–830.
15. Lonyuk M., Bosma M., Riemslog A. C., Stone-impact damage of automotive coatings: A laboratory single-impact tester, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 58, 2007, pp. 241–247.
16. Nguyen T., Bentz D., Byrd E., A study of water at the organic coating/substrate interface, *Journal of Coatings Technology*, Vol. 66, 1994, pp. 39–50.
17. Nguyen T., Bentz D., Byrd E., Method for measuring water diffusion in a coating applied to a substrate, *Journal of Coatings Technology*, Vol. 67, 1995, pp. 37–46.
18. Nguyen T., Hubbard J. B., Unified model for the degradation of organic coatings on steel in a neutral electrolyte, *Journal of Coatings Technology*, Vol. 68, 1996, pp. 45–56.
19. Rajesh J.J., Bijwe J., Tewari U.S., Venkataraman B., Erosive wear behavior of various polyamides, *Wear* 2001, Vol. 249, pp. 702–714.

## Summary

**Erosive wear kinetics of epoxy coatings, previously aged with climatic factors, was examined. The maximum ageing period lasted 3 years. The examination was carried with a apparatus described in the Polish Standard PN -76/C-81516 enabling the free fall of abrasive material particles from 0.94 m height and hitting the coating surface at the angle  $\alpha = 45^\circ$ . As an abrasive material, granulated alunite was used of grain size 0.60-0.71 mm. For erosive wear intensity of epoxy coatings, Criterion I was used expressing a proportion of the coating thickness  $G$  to the total mass  $M$  of free falling erosive particles which erode the coating exposing the steel substrate surface of the ellipsoid shape with the minor diameter  $d = 3.6 \pm 0.1$  mm. As the object of examination, three-layer epoxy coatings**



---

of average thickness 155  $\mu\text{m}$  were taken. They were applied on the surface of steel sheet samples of 160 x 80 x 2 mm dimensions. Ageing of coatings under the influence of climatic factors caused the destruction of their surface layers. Therefore, progressive decline of adhesion between the epoxy resin and the surface of pigments and fillers particles contributed to release of coating elements from the coating surface layers. This was the reason for a decrease in coating hardness and an increase in roughness and cause substantial "shine loss." Furthermore, systematic thickness decreased with the extension of the ageing period, and progressive surface destruction of climate-aged epoxy coatings was observed which induced an increased intensity of coatings erosive wear with the lapse of ageing time. The erosive wear intensity increased 300% after three years of climate ageing.

