

KOTNAROWSKA Danuta, SIRAK Michał

BADANIA I OCENA DESTRUKCJI POWIERZCHNI POWŁOK AKRYLOWYCH STARZONYCH KLIMATYCZNIE

Streszczenie

W niniejszym artykule przedstawiono badania destrukcji powłok akrylowych, starzonych klimatycznie w ciągu 18 miesięcy. Badano trzy rodzaje powłok akrylowych: powłoki wykonane z farby rozpuszczalnikowej dwu- oraz trójwarstwowe, a także trójwarstwowe powłoki z międzywarstwą, wykonaną z farby wodorozcieńczonej. Przeprowadzone badania udowodniły znaczne obniżenie własności dekoracyjno-ochronnych starzonych powłok akrylowych. Największe zmiany chropowatości powierzchni, jak również ubytek połysku odnotowano dla powłoki akrylowej dwuwarstwowej. Natomiast najwyższą odporność na oddziaływanie czynników klimatycznych wykazała trójwarstwowa powłoka akrylowa z międzywarstwą wykonaną z farby wodorozcieńczonej.

WSTĘP

Oddziaływanie czynników środowiska eksploatacji ma istotny wpływ na stan powierzchni powłok lakierniczych. W początkowym okresie eksploatacji ulegają pogorszeniu, przede wszystkim, ich własności dekoracyjne [1÷5, 7, 12]. Podczas długotrwałego użytkowania w powłokach lakierniczych zachodzą złożone procesy zużywania, prowadzące w końcowym efekcie do utraty ich własności ochronnych [6]. Na intensyfikację procesów zużywania powierzchni powłok polimerowych silnie wpływa promieniowanie ultrafioletowe [14]. Powstające pod jego wpływem defekty strukturalne, takie jak: nano- i mikropory, mikropęknięcia, pęknięcia srebrzyste powodują obniżenie wytrzymałościowych własności powłok, w tym odporności na erozyjne oddziaływanie twardych cząstek [8÷11]. Zwiększona porowatość starzonych powłok jest również przyczyną rozwoju korozji podpowłokowej, w wyniku przenikania mediów agresywnych do metalowego podłoża, poprzez utworzone kapilary [13÷15, 19].

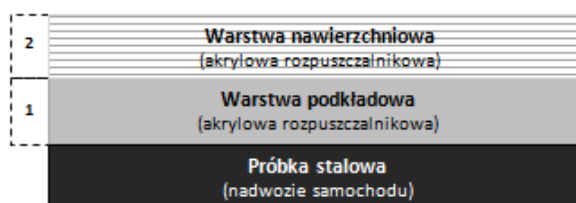
Należy podkreślić, że dotychczas nie zwracano wystarczającej uwagi na problemy zużywania powłok lakierniczych, spowodowane pękaniem srebrzystym [20]. Jednak wprowadzenie na rynek motoryzacyjny powłok lakierniczych nowej generacji wymusiło prowadzenie tego typu badań. Zmierzają one do poprawy jakości powłok, stosowanych w lakiernictwie samochodowym [21]. Zwłaszcza, że powłoki lakiernicze z wewnętrznymi, jak i powierzchniowymi pęknięciami srebrzystymi, wykazują obniżoną odporność na oddziaływanie cząstek erozyjnych (gradu, piasku, kamieni, grudek ziemi) [18]. Występowanie powierzchniowych pęknięć srebrzystych wpływa również na utratę własności dekoracyjnych powłok, na skutek obniżenia ich połysku oraz powstawania miejscowych przebarwień. Ponadto, strefy powierzchni powłok zawierające pęknięcia srebrzyste, mogą być zasiedlane przez mikroorganizmy (pleśnie, grzyby), które rozwijając się powodują korozję

mikrobiologiczną powłok. Skutkuje to powstawaniem na ich powierzchni: przebarwień, jak również kraterów i wżerów, sięgających nawet do metalowego podłoża [16÷20].

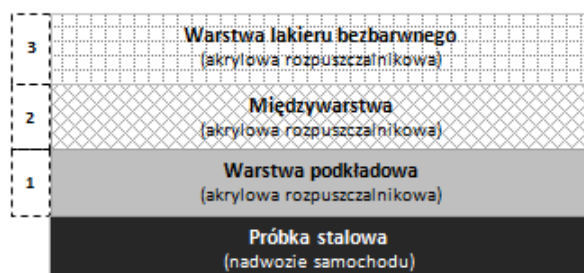
1. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

1.1. Materiały i przygotowanie próbek do badań

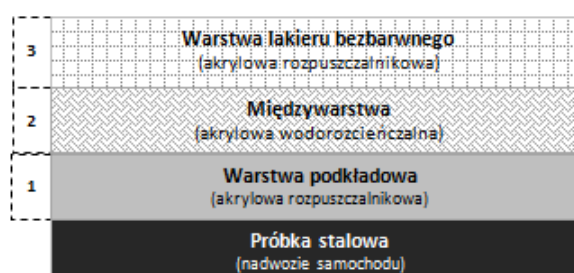
Badano trzydzieści trzy próbki stalowe o wymiarach 150 x 75 x 2 mm. Na powierzchnię próbek stalowych metodą natrysku pneumatycznego naniesiono trzy rodzaje powłok akrylowych: powłoki rozpuszczalnikowe dwu- (rys. 1a) oraz trójwarstwowe (rys. 1b), a także trójwarstwowe powłoki z międzywarstwą wykonaną z farby wodorozcieńczalnej (rys. 1c), których strukturę warstwową przedstawiono na rysunku 1.



a) system powłokowy C (r-r)



b) system powłokowy S (r-r-r)



c) system powłokowy Z (r-w-r)

Rys. 1. Rodzaje badanych systemów powłok akrylowych: a) system powłokowy C (dwuwarstwowa powłoka akrylowa rozpuszczalnikowa), b) system powłokowy S (trójwarstwowa powłoka akrylowa z międzywarstwą rozpuszczalnikową), c) system powłokowy Z (trójwarstwowa powłoka akrylowa z międzywarstwą wodorozcieńczalną)

System powłokowy typu **C (r-r)** składa się z dwu warstw, w którym warstwę podkładową oraz nawierzchniową wykonano z farby akrylowej rozpuszczalnikowej (**r**), stosowanej w motoryzacji do renowacji nadwozi samochodów. System powłokowy typu **S (r-r-r)** tworzą trzy warstwy, również otrzymane z farby akrylowej rozpuszczalnikowej. Natomiast w trójwarstwowym systemie powłokowym typu **Z (r-w-r)** warstwa podkładowa oraz nawierzchniowa zostały wykonane z farby akrylowej rozpuszczalnikowej (**r**), zaś międzywarstwę uzyskano z farby wodorozcieńczalnej (**w**).

Otrzymane powłoki aklimatyzowano w ciągu 20 dni, w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$ (PN-EN 23270: 1993). Przed rozpoczęciem badań klimatycznych oceniono: grubość (PN-EN ISO 2808:2000), twardość (PN-ISO15184:2001), połysk (PN-ISO2813:1978) oraz chropowatość powierzchni powłok (PN-87/M-04251).

1.2. Warunki starzenia powłok akrylowych

Starzenie powłok akrylowych w naturalnych warunkach klimatycznych przeprowadzono, umieszczając próbki stalowe z nałożonymi powłokami lakierniczymi na specjalnie

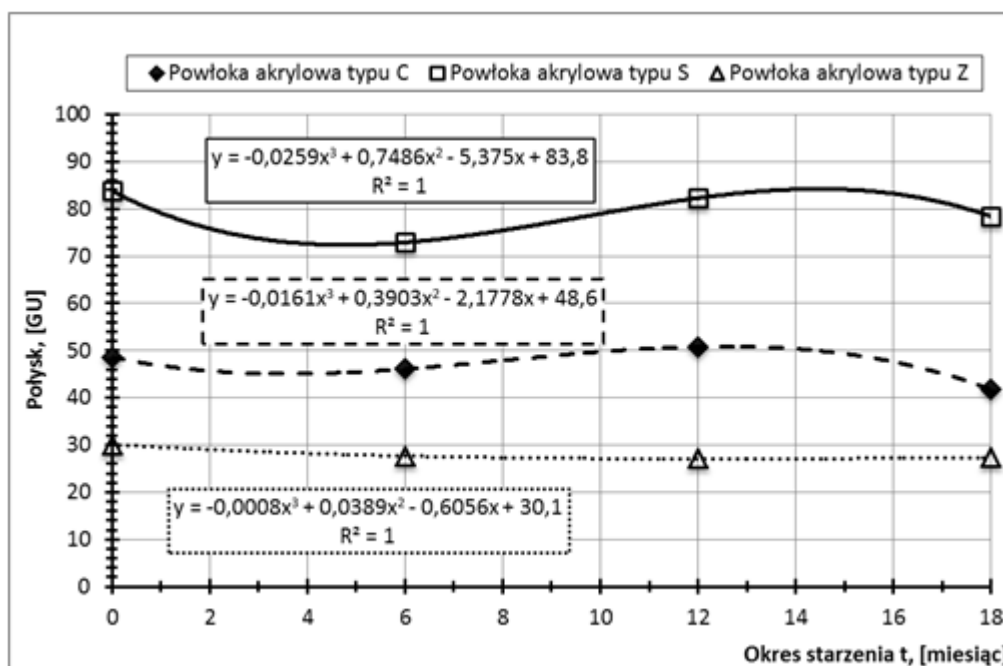
dostosowanych do tego celu stojakach (PN-EN ISO 2810:2005). Maksymalny okres oddziaływania czynników klimatycznych na powłoki lakiernicze wynosił 18 miesięcy.

1.3. Metodyka badań

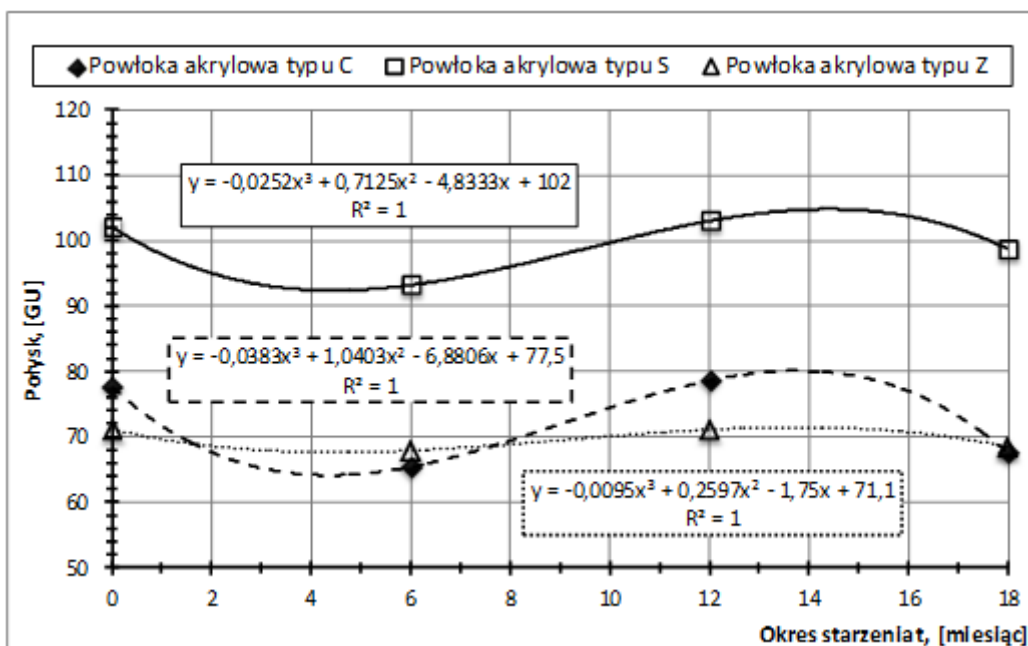
Destrukcyjną powłok akrylowych pod wpływem oddziaływania czynników klimatycznych analizowano na podstawie wyników badań ich: połysku, chropowatości oraz twardości. Do badań połysku posłużył połyskomierz NOVO-GLOSS. Badania chropowatości wykonano za pomocą testera Hommel 500. Natomiast badanie twardości przeprowadzono metodą „ołówkową”, z zastosowaniem urządzenia Elcometer 501.

2. BADANIE STANU POWIERZCHNI POWŁOK AKRYLOWYCH

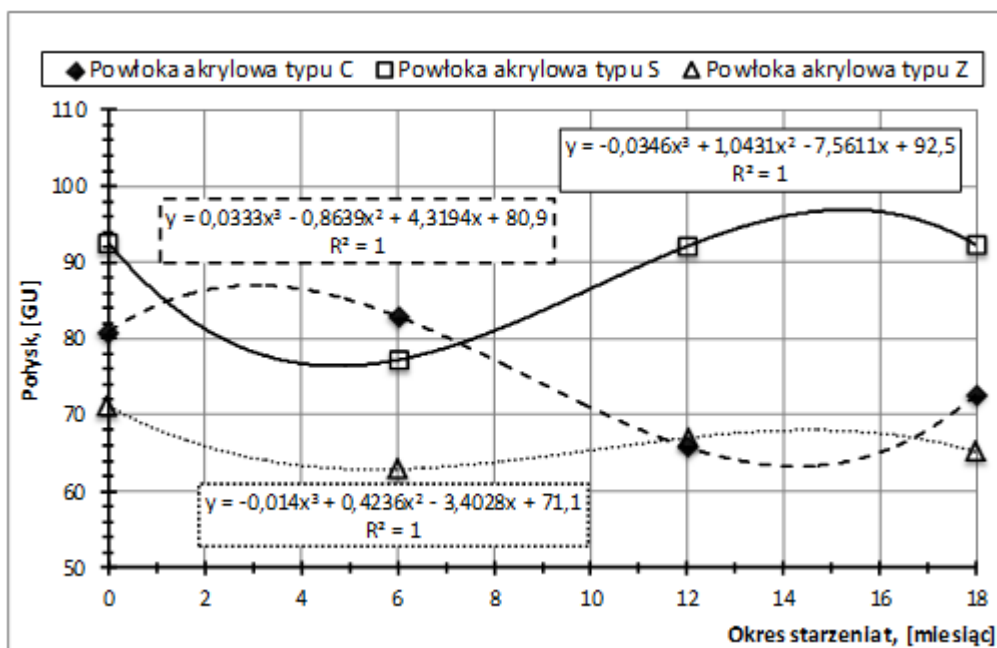
Oddziaływanie czynników klimatycznych na powłoki akrylowe, usytuowane na stacji klimatycznej, przyczyniło się do ich destrukcji, przede wszystkim powodującej pogorszenie własności dekoracyjnych powłok. Badania wykonane za pomocą połyskomierza wykazały utratę połysku - dla wszystkich badanych powłok akrylowych. Stwierdzono, że osiemnastomiesięczna ekspozycja powłok na stacji klimatycznej przyczyniła się do zmniejszenia ich połysku. Największy ubytek połysku odnotowano dla powłoki akrylowej dwuwarstwowej. Natomiast najmniej zmniejszył się połysk powłoki akrylowej trójwarstwowej, z międzywarstwą wodorocieńczalną (rys. 2÷4). Cykliczne zmiany połysku powłok wynikały z nałożenia się dwu procesów ich destrukcji, to jest, kolejno powtarzającego się wzrostu chropowatości powłok oraz ubytku ich warstwy wierzchniej, prowadzącego do niwelowania chropowatości.



Rys. 2. Charakterystyka połysku starzonych powłok akrylowych, dla kąta padania światła $\alpha = 20^\circ$

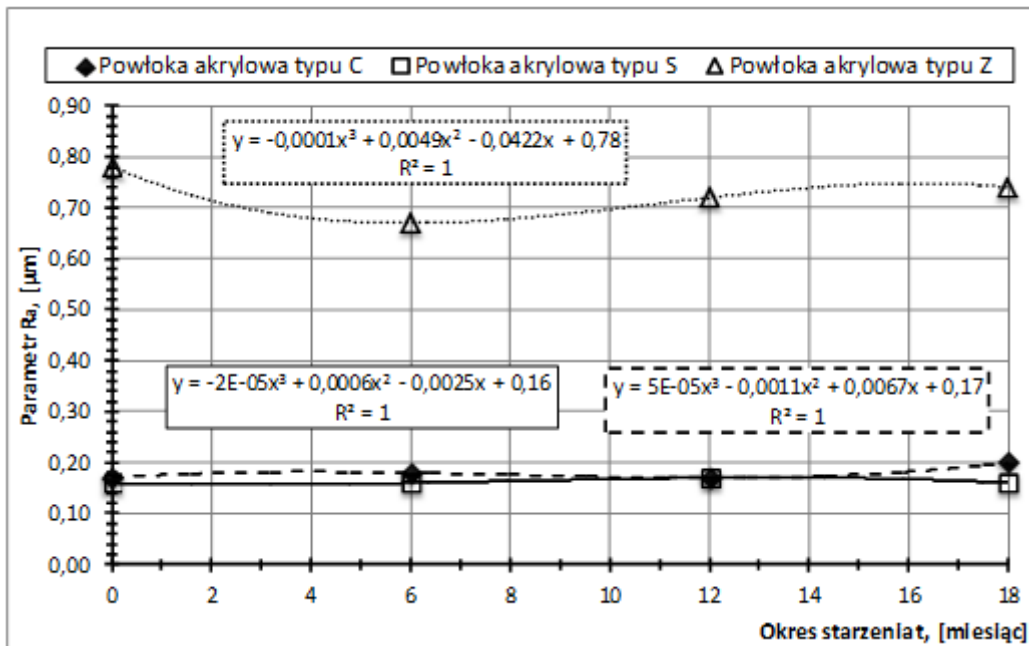


Rys. 3. Charakterystyka połysku starzonych powłok akrylowych, dla kąta padania światła $\alpha = 60^\circ$

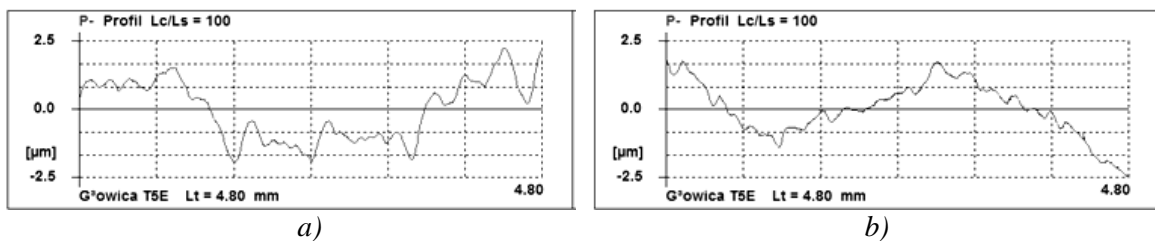


Rys. 4. Charakterystyka połysku starzonych powłok akrylowych, dla kąta padania światła $\alpha = 85^\circ$

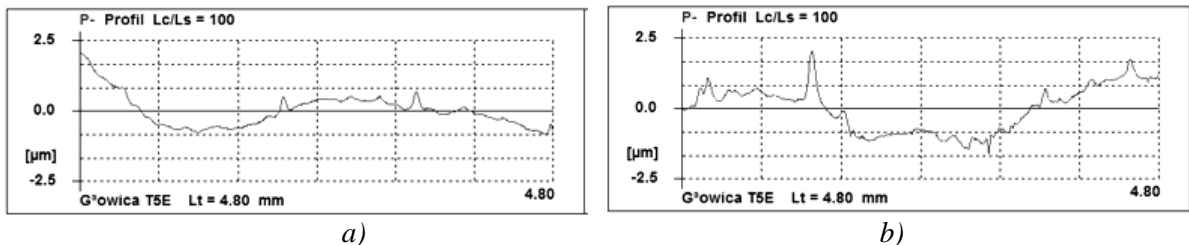
Przeprowadzone badania stanu powierzchni powłok akrylowych udowodniły, że oddziaływanie czynników klimatycznych ma szczególny wpływ na zmiany topografii powierzchni powłok dwuwarstwowych. Największą stabilność parametrów chropowatości R_a , R_z oraz R_t odnotowano dla powłoki akrylowej z międzywarstwą wodorocieńczalną (rys. 5÷8). Należy podkreślić, że zwiększona chropowatość powierzchni starzonych powłok akrylowych sprzyja gromadzeniu się w mikronierównościach powierzchni wilgoci oraz zanieczyszczeń, stwarzając dogodne warunki do rozwoju korozji mikrobiologicznej [2, 11, 18]. Skutkuje to utratą własności dekoracyjnych powłok. Prowadzi również do obniżenia ich efektywności ochronnej, na skutek zmniejszenia szczelności powłok, w wyniku powstających w nich kraterów (wżerów), sięgających do podłoża.



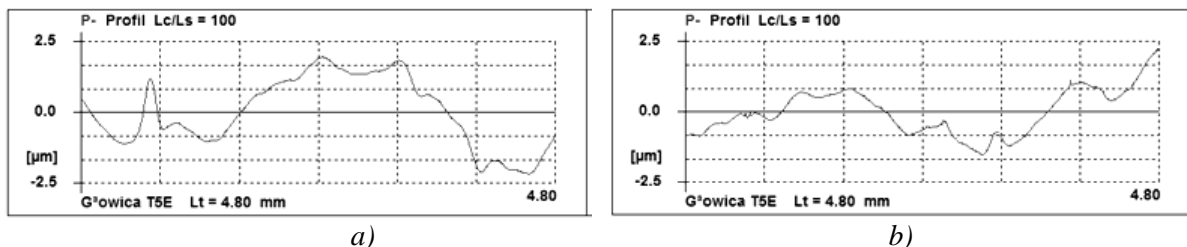
Rys. 5. Charakterystyki parametru Ra chropowatości powierzchni starzonych powłok akrylowych



Rys. 6. Profil chropowatości powierzchni niestarzonej powłoki dwuwarstwowej rozpuszczalnikowej (a) oraz poddanej starzeniu klimatycznemu w ciągu 18 miesięcy (b)



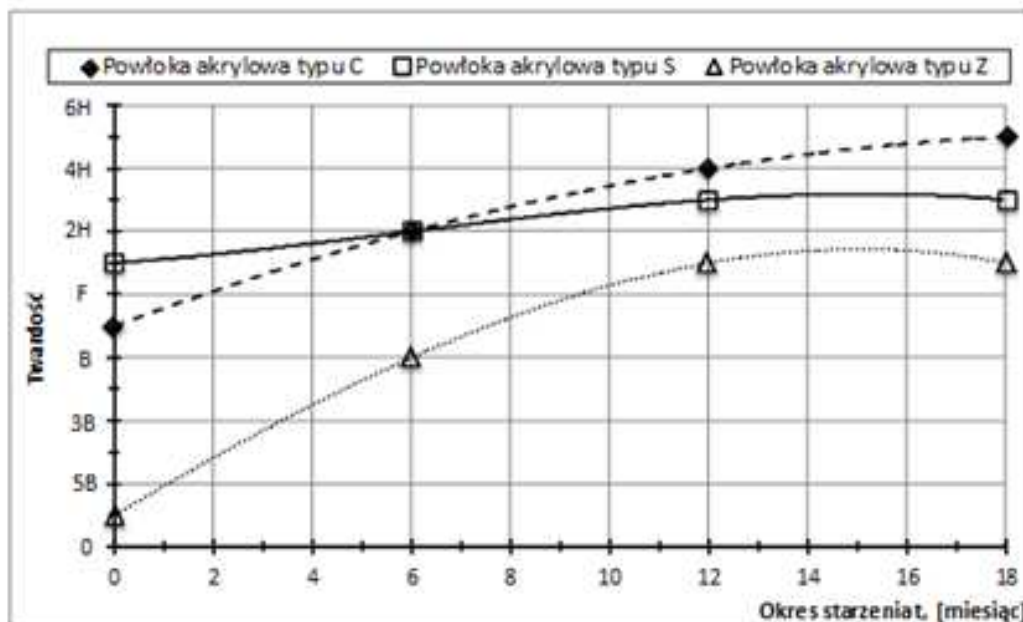
Rys. 7. Profil chropowatości powierzchni niestarzonej powłoki trójwarstwowej z międzywarstwą rozpuszczalnikową (a) oraz poddanej starzeniu klimatycznemu w ciągu 18 miesięcy (b)



Rys. 8. Profil chropowatości powierzchni niestarzonej powłoki trójwarstwowej z międzywarstwą wodorocieńczalną (a) oraz poddanej starzeniu klimatycznemu w ciągu 18 miesięcy (b)

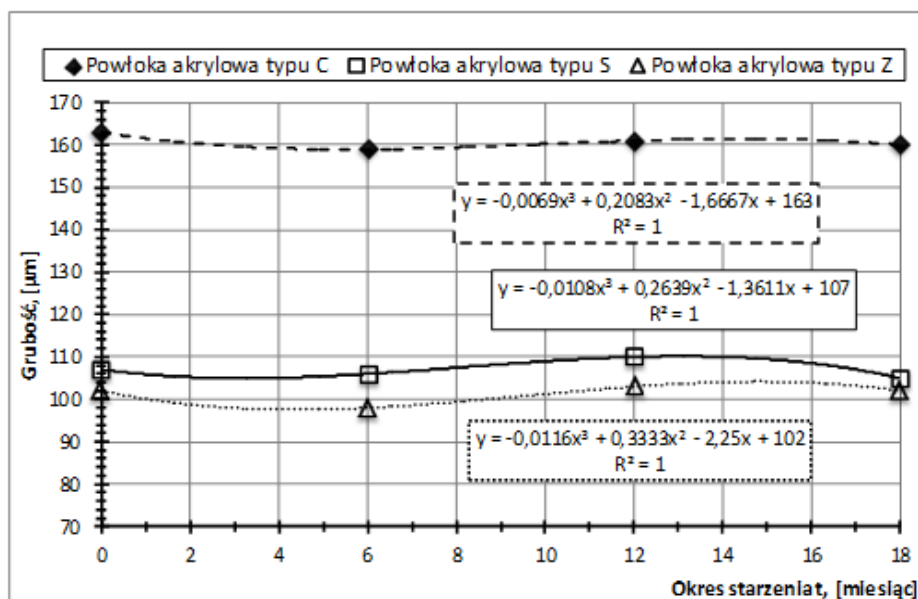
W wyniku starzenia stwierdzono zmniejszenie twardości powłok akrylowych, na skutek ich dodatkowego utwardzenia pod wpływem promieniowania ultrafioletowego, którego źródłem jest promieniowanie słoneczne. Po starzeniu klimatycznym w ciągu 18 miesięcy

największą twardość ołówkową (5H) odnotowano dla powłoki akrylowej dwuwarstwowej. Natomiast najmniejszą wartość twardości ołówkowej (H) zaobserwowano dla powłoki akrylowej trójwarstwowej, z międzywarstwą wodorocieńczalną. Ponadto dla tego systemu powłokowego stwierdzono największy przyrost twardości: od 6B - dla powłoki niestarzonej, do H - dla powłoki starzonej. Największą stabilność twardości wykazał system powłokowy typu S (tj. powłoka akrylowa trójwarstwowa, z międzywarstwą rozpuszczalnikową), dla którego przed starzeniem twardość wynosiła H, zaś po przeprowadzonym starzeniu wzrosła do 3H (rys. 9).



Rys. 9. Charakterystyki twardości starzonych powłok akrylowych

Starzenie powłok akrylowych w naturalnych warunkach miało wpływ na cykliczne zmiany ich grubości, spowodowane nasiąkaniem wilgocią oraz ubytkiem składników z ich warstwy wierzchniej (rys. 10). Uwarunkowane to było wzrostem porowatości oraz kruchości warstwy nawierzchniowej powłok wraz z upływem okresu ich starzenia [18÷20].



Rys. 10. Charakterystyki grubości starzonych powłok akrylowych

PODSUMOWANIE

1. Starzenie klimatyczne powłok akrylowych (w ciągu 18 miesięcy) przyczyniło się do ich destrukcji, objawiającej się pogorszeniem połysku, a także zmianą twardości oraz chropowatości ich powierzchni.
2. Największe zmiany połysku, zaobserwowano w przypadku powłoki akrylowej dwuwarstwowej, a najmniejsze w przypadku powłoki akrylowej trójwarstwowej z międzywarstwą wodorozcieńczalną.
3. Procesy starzeniowe zachodzące w warstwie wierzchniej powłok akrylowych przyczyniły się do cyklicznych zmian profilu chropowatości ich powierzchni. Największe zmiany parametrów chropowatości Ra i Rz oraz Rt zaobserwowano dla powłoki akrylowej dwuwarstwowej (bez nawierzchniowej warstwy lakieru), zaś najmniejsze zmiany uzyskano dla powłoki akrylowej – trójwarstwowej z międzywarstwą wodorozcieńczalną.
4. Powłoki starzone klimatycznie wykazały zwiększoną twardość, w porównaniu z powłokami niestarzonymi. Spowodowane to było ich dodatkowym utwardzeniem pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. Najwyższą stabilność twardości wykazała powłoka akrylowa trójwarstwowa, z międzywarstwą rozpuszczalnikową, której twardość początkowa wynosiła H, zaś po przeprowadzonym starzeniu wzrosła do wartości 5H.

BIBLIOGRAFIA

1. Andziak J., Kobus J., Flis J.: Metody monitorowania procesów korozyjnych. Ochrona przed Korozją 2000, nr 10, s. 259 ÷ 263.
2. Batchelor A.W., Stachowiak G.W.: Predicting synergism between corrosion and abrasive wear. Wear 1988, Vol. 123, p. 281 ÷ 291.
3. Bierwagen G.P.: Reflections on corrosion control by organic coatings. Progress in Organic Coatings 1996, Vol. 28, p. 43÷48.
4. Decker C., Balandier M.: Degradation of poli(vinyl chloride) by U.V. radiation – I. Kinetics and quantum yields. European Polymer Journal, Vol. 18, 1982, p. 1085 ÷ 1091.
5. Decker C., Biry S.: Light stabilization of polymers by radiation-cured acrylic coatings. Progress in Organic Coatings 1996, Vol. 29, p. 81 ÷ 87.
6. Dickie R.A.: Paint adhesion, corrosion protection and interfacial chemistry. Progress in Organic Coatings 1994, Vol. 25, p. 3÷22.
7. Glaser M.A.: Tribology and tribochemistry for innovations in organic coatings. Journal of Coatings Technology 1995, Vol. 67, No. 842, p. 47 ÷ 48.
8. Kazicyna L.A., Kupletska N.B.: Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych. Warszawa, PWN 1976.
9. Knowles T.: The new toolbox. Nanotechnology in paints and coatings. European Coatings Journal 2006, Vol. 3, p.16 ÷ 18.
10. Kotnarowska D.: Kinetics of wear of epoxide coating modified with glass microspheres and exposed to the impact of alundum particles. Progress in Organic Coatings 1997, Vol. 31, p. 325 ÷ 330.
11. Kotnarowska D. Wpływ czynników otoczenia na własności eksploatacyjne ochronnych powłok epoksydowych urządzeń technicznych. Monografia Nr 40, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 1999, 232 s.
12. Kotnarowska D.: Influence of ageing on mechanical properties of epoxide coating. Materials of conference: Advances in Corrosion Protection by organic Coating, Cambridge 1999, V. 2, Extended Abstract 28, p. 1 ÷ 9

13. Kotnarowska D.: Rodzaje procesów zużywania powłok polimerowych. Monografia Nr 60, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2003, 212 s.
14. Kotnarowska D.: Influence of Ultraviolet Radiation on Erosive Resistance of Modified Epoxy Coatings. Solid State Phenomena 2006, vol. 113 (Mechatronic Systems and Materials), p. 585 ÷ 588.
15. Kotnarowska D., Wojtyniak M: Metody badań jakości powłok ochronnych. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2007, 236 s.
16. Kotnarowska D.: Erozja powłok polimerowych. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2009, 144 s
17. Kotnarowska D., Wojtyniak, M.: Influence of Ageing on Mechanical Properties of Epoxy Coatings. Solid State Phenomena 2009, Vol. 147-149, p. 825 ÷ 830
18. Kotnarowska D.: Powłoki ochronne. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej. Radom 2010, 320 s. (Wydanie III, poprawione i rozszerzone).
19. Kotnarowska D.: Epoxy coating destruction as a result of sulphuric acid aqueous solution action. Progress in Organic Coatings 2010, Vol. 67, p. 324 ÷ 328.
20. Kotnarowska D.: Destrukcja powłok polimerowych pod wpływem czynników eksploatacyjnych. Wydawnictwo Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznego w Radomiu. Radom 2013, 212 s.
21. Zubielewicz M., Kamińska-Tarnawska E.: Powłoki odbijające promieniowanie słoneczne, Ochrona przed Korozją 2009, Nr 52 (4-5) s. 106 ÷ 109.

EXAMINATION AND ASSESSMENT OF SURFACE DESTRUCTION OF CLIMATICALLY AGED ACRYLIC COATINGS

Abstract

The paper presents results of surface destruction examination of acrylic coating aged under the climate factors influence for 18 months. Three kinds of acrylic coatings were examined: two- and three-layer coatings made of solvent-based paints as well as three-layer coatings with interlayer made of water-based paint. The examinations proved substantial decrease of decorative and protective properties of aged coatings. The biggest surface roughness changes as well as gloss loss was observed in the case of two-layer acrylic coating. However the highest resistance to climatic factors influence showed three-layer acrylic coating with interlayer made of water-based paint.

Autorzy:

dr hab. inż. **Danuta Kotnarowska, Profesor nadzwyczajny UTH**, Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny w Radomiu, Wydział Mechaniczny; 26-600 Radom; ul. Malczewskiego 29, tel: +4848361-76-42, E-mail: d.kotnarowska@pr.radom.pl

mgr inż. **Michał Sirak, Doktorant UTH** – Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny w Radomiu, Wydział Mechaniczny; 26-600 Radom; ul. Malczewskiego 29, tel: +4848361-76-42, E-mail: sirak.michal@gmail.com