

Paulina MAYER

Katedra Odlewnictwa, Tworzyw Sztucznych i Automatyki, Wydział Mechaniczny,
Politechnika Wroclawska, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
e-mail: paulina.mayer@pwr.edu.pl

Badania przyczepności powłok polimerowych absorbujących promieniowanie elektromagnetyczne

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań przyczepności powłok naniesionych na podłoże stalowe. Podłoże stalowe poddano obróbce mechanicznej, wyznaczono parametry chropowatości R_a i R_z . Przeprowadzono badania przyczepności przy użyciu przyrządu pull-off na jednowarstwowym powłokach poliuretanowych oraz polimocznikowych na podłożu po obróbce i bez obróbki mechanicznej. Wytworzono trzema sposobami powłoki wielowarstwowe z absorberem fal elektromagnetycznych, w których wyznaczono wytrzymałość na odrywanie. Scharakteryzowano rodzaj zniszczenia po próbach odrywania. W powłokach wielowarstwowym nastąpiło oderwanie kohezyjne. Większą odpornością na odrywanie charakteryzują się powłoki jednowarstwowe na podłożu po obróbce strumieniowo-ściernej niż na podłożu tylko odtłuszczonym.

Słowa kluczowe: powłoki polimerowe, badania przyczepności, absorber fal elektromagnetycznych

ADHESION TESTS OF POLYMER COATINGS ABSORBING ELECTROMAGNETIC RADIATION

Abstract: The article presents the results of adhesion tests for coatings applied on a steel substrate. The steel substrate was subjected to mechanical treatment. Subsequently R_a and R_z roughness parameters were determined. Adhesion tests were carried out using a pull-off device on single-layer polyurethane and polyurea coatings on a substrate after and without mechanical treatment. Three methods were applied to manufacture the multilayer coatings with electromagnetic wave absorber, in which the pull-off strength was also determined. The type of damage after detachment tests was characterized. A cohesive failure occurred in multilayer coatings. The single-layer coatings on the surface after blasting are characterized by greater resistance to pull-off than was observed for the only degreased ones.

Keywords: polymer coatings, adhesion tests, electromagnetic waves absorbers

1. WPROWADZENIE

Dotychczas powłoki polimerowe znajdowały zastosowanie głównie jako powłoki antykorozyjne. Wraz z rozwojem przemysłu i zaawansowanych technologii oczekuje się, by polimery powłokotwórcze spełniały coraz wyższe wymagania i oprócz pełnienia funkcji ochronnej i estetycznej posiadały szereg innych zalet. Powłoki polimerowe ze względu na pełnioną funkcję dzieli się na ochronne, dekoracyjne i techniczne [1]. Powłoki ochronne stanowią skuteczne oraz bardzo dobre zabezpieczenie przed szkodliwym wpływem środowiska, przede wszystkim

odporne są na działanie czynników atmosferycznych, chemicznych oraz mechanicznych [2÷4]. Powłoki polimerowe charakteryzujące się wysoką odpornością na uderzenia znajdują zastosowanie głównie w przemyśle militarnym [5,6]. Zadaniem takich powłok jest absorbowanie jak największej ilości energii pochodzącej od uderzenia, na przykład odłamku pocisku [7]. Powłoki techniczne stosuje się w celu nadania materiałowi określonych właściwości mechanicznych, elektrycznych, termicznych itd. Są to najczęściej powłoki poprawiające twardość, odporność na zużycie ścierne, odporność na działanie wysokich temperatur [8,9]. Wśród

powłok technicznych istnieją też powłoki nazywane powłokami inteligentnymi, gdyż reagują na oddziaływanie wybranych czynników eksploatacji, takich jak: ciepło, promieniowanie słoneczne, mikroorganizmy (wirusy, bakterie) [10]. Jednymi z takich powłok są powłoki regeneracyjne tzw. samonaprawiające, które przeważnie w swoim składzie zawierają mikrokapsułki z aktywnymi związkami chemicznymi, które po uszkodzeniu wypełniają miejsce pęknięcia lub zadrapania powłoki polimerowej [11÷13]. Powłoki posiadające właściwości absorpcji energii fal elektromagnetycznych znajdują przed wszystkim zastosowanie w przemyśle wojskowym. Znane są powłoki zawierające cząsteczki metali, którymi pokrywa się statki powietrzne w celu zmniejszenia ich radarowego przekroju czynnego (ang. *Radar Cross Section*) [14÷16]. Na świecie zostało wytworzonych i opatentowanych wiele materiałów w tym powłok oraz gotowych wyrobów o właściwościach absorpcyjnych energii fal elektromagnetycznych [17÷20].

Aby powłoka spełniała swoje funkcje istotne jest dobre połączenie z podłożem. Istnieje wiele metod wyznaczenia adhezji pomiędzy powłokami a stalowym podłożem. Można je podzielić na metody niszczące i nieniszczące. Do metod niszczących zaliczamy m.in.: metodę siatki nacięć, odrywania, odzierania [21,22]. Na wytrzymałość na odrywanie powłok wpływają takie czynniki jak: wilgotność, temperatura, grubość oraz czas utwardzania [23]. W celu zwiększenia adhezji

między podłożem a powłoką stosowane są warstwy proadhezyjne lub odpowiednie przygotowanie podłoża metodami mechanicznymi i chemicznymi [24].

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

2.1. MATERIAŁY UŻYTE W BADANIACH

Jako polimery powłokotwórcze zastosowano następujące materiały:

- Biresin® U1305 firmy Axon Sika
- Almacoat Floor SL firmy Almacolor
- Almacoat Protect C firmy Almacolor

Właściwości fizyko-chemiczne i mechaniczne zastosowanych materiałów zostały zestawione w tabeli 1 na podstawie kart technologicznych producentów.

Jako materiał tłumiący energię fal elektromagnetycznych zastosowano absorber REC, który został otrzymany i opatentowany przez grupę naukowców Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego [25]. Stanowi całkowicie nową generację materiałów wykazujących bardzo dobre właściwości absorpcji energii fal elektromagnetycznych w szerokim zakresie częstotliwości (od 100 kHz do 60 GHz) [26÷29]. Dodatkowo materiały te charakteryzują się własnościami absorpcyjnymi w zakresie promieniowania rentgenowskiego oraz neutronowego [30]. Wielkość zastosowanych cząsteczek absorbera o kształcie globularnym wynosiła $\leq 2\text{mm}$.

Tab. 1. Właściwości zastosowanych polimerów powłokotwórczych

Tab. 1. Properties of applied coatings

	Biresin® U1305		Almacoat Floor		Almacoat Protect C	
	Składnik A	Składnik B	Składnik A	Składnik B	Składnik A	Składnik B
Gęstość [g/cm ³]	1,14	1,03	1,11	1,05	1,13	1,05
Lepkość [mPa·s]	~4 200	~600	900	600	900	650
Twardość Shore'a	89A		96A, 45D		95A, 40D	
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	25		22		19,5	
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	300		450		495	

2.2. PRZYGOTOWANIE POWIERZCHNI STALOWEJ

Podłoże powłok stanowiła blacha stalowa o grubości 1,0 mm oznaczona wg PN-EN 10027-1: 2007 symbolem DC01. Jest to stal jakościowa niestopowa przeznaczona do wyrobów walcowanych na zimno.

W celu zwiększenia chropowatości powierzchni stalowych przeprowadzono obróbkę strumieniowo-ścierną stosując jako ścierniwo elektrokorund. Użyto elektrokorund o granulacji ziarna F30 [710 - 600 μm]. Dokonano pomiaru chropowatości na profilometrze TR110 Surface Roughness Tester, Beijing Time High Technology LTD. Odcinek pomiarowy l_e wynosił 2,5 mm. Wyznaczono średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości - R_a oraz wysokość chropowatości wg 10 punktów - R_z . Dla podłoża bez obróbki strumieniowo-ścierniej R_a wynosiło 1,45 $\mu\text{m} \pm 0,15$, R_z - 7,37 $\mu\text{m} \pm 0,44$, natomiast dla podłoża po obróbce R_a wynosiło 3,09 $\mu\text{m} \pm 0,38$, R_z - 26,41 $\mu\text{m} \pm 4,61$.

2.3. SPOSÓB WYTWARZANIA POWŁOK

Powłoki poliuretanowe Biresin® U1305 i Almacoat Floor SL, po zmieszaniu składników w odpowiednich proporcjach, nanoszone były metodą ręczną przy użyciu pędzla. Natomiast powłoki Almacoat Protect C natryskiwano na podłoże stalowe przy pomocy specjalnego urządzenia do natrysku „na zimno” i zgodnie z zaleceniami producenta ciśnienie natrysku wynosiło 6,5 barów, natomiast temperatura 23°C.

Powłoki wielowarstwowe z absorberem REC wytwarzano trzema metodami. Pierwsza metoda polegała na zmieszaniu cząsteczek absorbera z żywicą Biresin® U1305 (mB+R_P) oraz Almacoat Floor SL (mF+R_P) w stosunku wagowym 1:1, na które była następnie natryskiwana warstwa polimocznikowa. Drugi sposób polegał na nałożeniu warstwy z żywicy Biresin® U1305 (nB+R_P) oraz Almacoat Floor SL (nF+R_P), na którą w czasie sieciowania naniesiono absorber

i natryśnięto warstwę polimocznikową. Trzecia metoda wytwarzania powłok wielowarstwowych była analogiczna do drugiej z tym, że po nałożeniu absorbera próbki sprasowano na prasie ręcznej. Próbki wykonane tą metodą mają oznaczenia pB+R_P i pF+R_P w zależności czy pierwszą warstwą była żywica Biresin® U1305 czy Almacoat Floor SL.

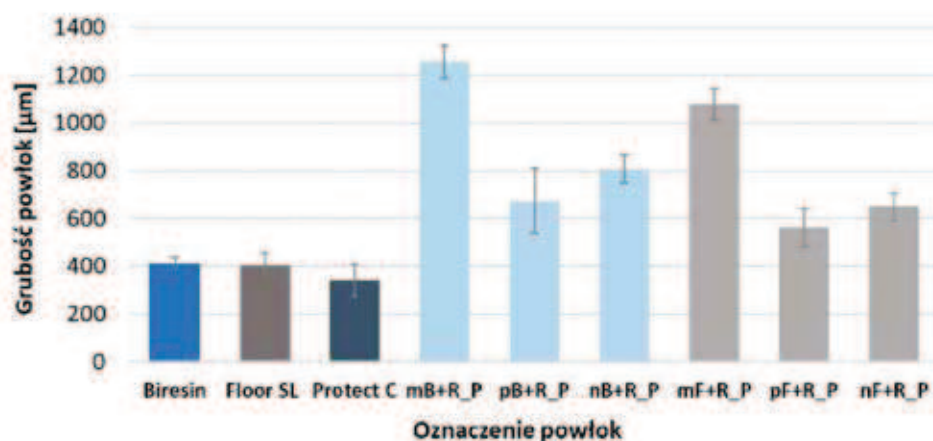
2.4. BADANIA PRZYCZEPNOŚCI POWŁOK

Oznaczenie przyczepności otrzymanych powłok przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 4624-2004 [31]. Metoda ta polega na pomiarze siły odrywania powłok na jednostkowej powierzchni międzyfazowej. Miarą przyczepności powłoki jest najmniejsze naprężenie potrzebne do oderwania najsłabszej warstwy granicznej (mechanizm oderwania adhezyjnego) lub najsłabszego miejsca badanego systemu powłokowego (mechanizm oderwania kohezyjnego). W celu sprawdzenia przyczepności otrzymanych powłok do podłoża stalowego przyklejono stemple pomiarowe o średnicy 20 mm, które po 24 h odrywano przy użyciu urządzenia PosiTest AT-A (Pull-off adhesion tester) firmy DeFelsko.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

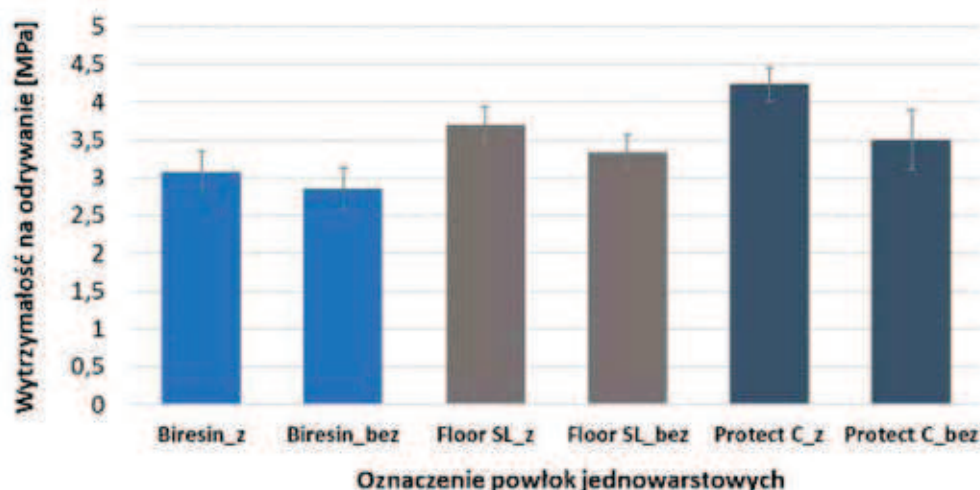
Zmierzono grubość otrzymanych powłok zgodnie z normą PN-EN ISO 2808:2008 [32] stosując metodę magnetyczną przyrządem wykorzystującym indukcję magnetyczną i prądy wirowe. Pomiarów dokonano miernikiem typu Mini Test 730 FH5 firmy ElectroPhysik, wyznaczając średnią grubość wybranych próbek po 10 pomiarów na każdej. Wyniki zostały zestawione na rysunku 1.

Największą grubością (ponad 1 mm) charakteryzują się powłoki warstwowe otrzymane w wyniku wymieszania absorbera REC z żywicą Biresin® U1305 (mB+R_P) oraz Almacoat Floor SL (mF+R_P). Natomiast grubość jednowarstwowych powłok wynosi ok. 400 μm .



Rys. 1. Grubość otrzymanych powłok

Fig. 1. Thickness of the obtained coatings



Rys. 2. Wytrzymałość na odrywanie jednowarstwowych powłok polimerowych

Fig. 2. Pull-off strength of single-layer polymer coatings

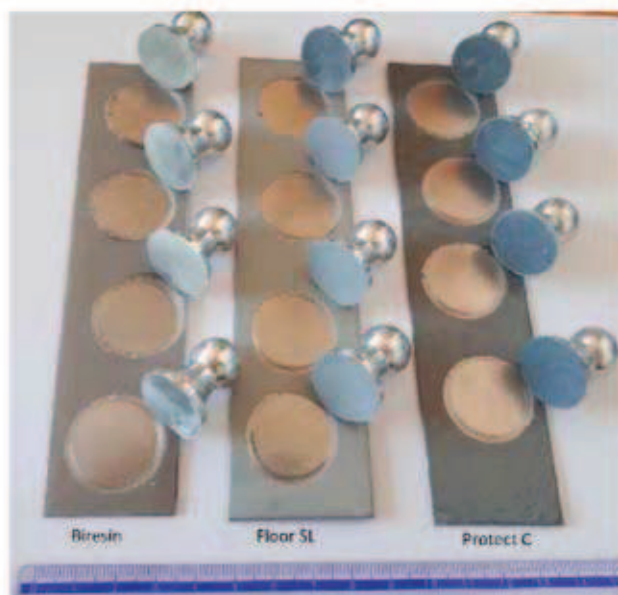
W pierwszej kolejności przeprowadzono badania przyczepności jednowarstwowych powłok na podłożu stalowym bez obróbki i po obróbce strumieniowo-ściernej. Wyniki badań dla jednowarstwowych powłok zestawiono na rysunku 2.

Najlepszą wytrzymałością na odrywanie (ponad 4 MPa) charakteryzują się powłoki polimocznikowe (Protect_C) natryśnięte na podłożu o większej chropowatości. Porównując przyczepność do podłoża stalowego powłok poliuretanowych i polimocznikowych, to lepszą przyczepnością charakteryzują się powłoki po-

limocznikowe. Podczas badań zaobserwowano adhezyjny mechanizm zniszczenia. Na rysunku 3 przedstawiono wybrane próbki z powłokami jednowarstwowymi po próbie odrywania.

Ze względu na uzyskane wyższe wyniki wytrzymałości na odrywanie powłok, które były nałożone na podłożu po obróbce strumieniowo-ściernej, powłoki wielowarstwowe z absorberem były wytwarzane również na podłożu po obróbce mechanicznej.

Na rysunku 4 zestawiono wyniki wytrzymałości na odrywanie wielowarstwowych

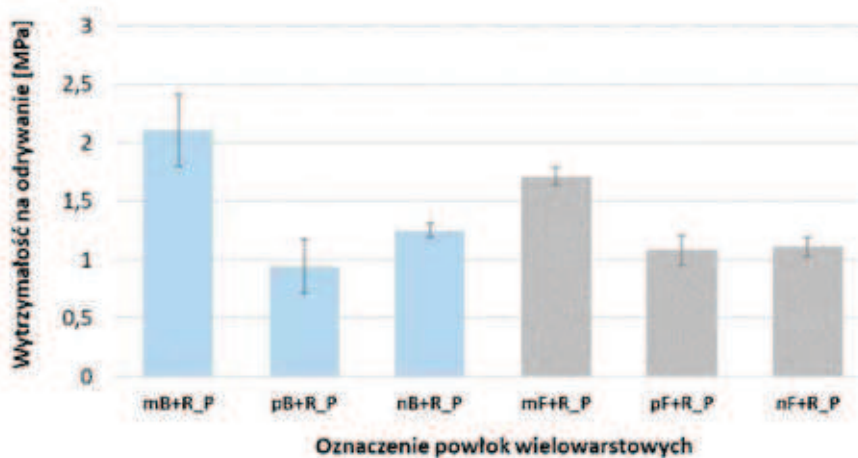


Rys. 3. Jednowarstwowe powłoki po próbie odrywania
Fig. 3. Single-layer polymer coatings after pull-off tests

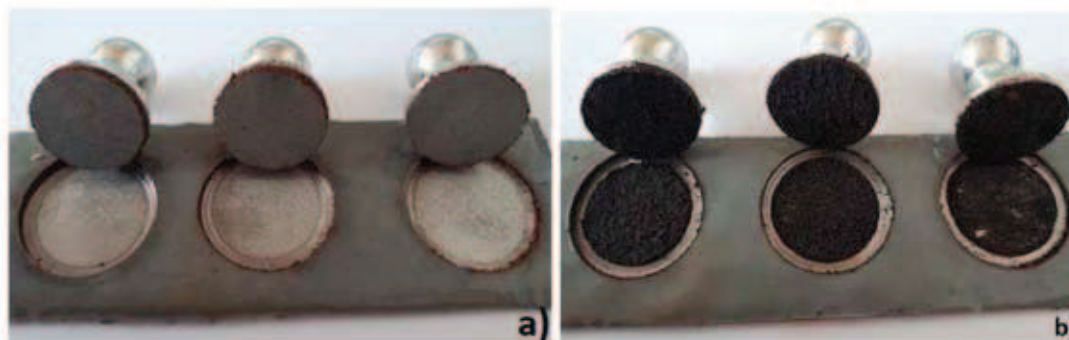
powłok polimerowych z absorberem REC. Uzyskane wyniki dla powłok wielowarstwowych są niższe niż dla powłok jednowarstwowych. Największą wytrzymałością na odrywanie wśród powłok wielowarstwowych charakteryzują się powłoki powstałe w wyniku wymieszania cząstek absorbera z żywicą Biresin[®] U1305 (mB+R_P). Powłoki wielowarstwowe, w których cząsteczki absorbera stanowiły wewnętrzną warstwę odznaczają

się prawie dwukrotnie mniejszą wytrzymałością na odrywanie od powłok mB+R_P.

W powłokach wielowarstwowych wystąpiły dwa różne mechanizmy oderwania. Zniszczenie adhezyjne zaobserwowano w powłokach mB+R_P i mF+R_P, które zostały otrzymane poprzez wymieszanie absorbera z żywicami (Rys.5a). Natomiast w pozostałych powłokach nastąpiło oderwanie kohezyjne w warstwie z absorberem REC (Rys.5b).



Rys. 4. Wytrzymałość na odrywanie wielowarstwowych powłok polimerowych
Fig. 4. Pull-off strength of multi-layered polymer coatings



Rys. 5. Wielowarstwowe powłoki po próbie odrywania: a) próbka mF+R_P, b) próbka nF+R_P

Fig. 5. Multi-layered polymer coatings after pull-off tests : a) mF+R_P sample, b) nF+R_P sample

4. PODSUMOWANIE

Zbadano wytrzymałość na odrywanie jednowarstwowych powłok poliuretanowych i polimocznikowych, które były nanoszone na powierzchnie stalowe odtłuszczone i po obróbce strumieniowo-ścierniej. Zastosowanie obróbki mechanicznej spowodowało rozwinięcie oraz zmianę geometrii powierzchni, co zwiększyło kontakt podłoża z powłoką. Potwierdziło to otrzymanie lepszych wyników po próbie odrywania dla powłok na podłożu o większej chropowatości.

Sposób wytwarzania wielowarstwowych powłok wpływa na wyniki wytrzymałości na odrywanie oraz mechanizm zniszczenia. W powłokach warstwowych, w skład których wchodzi: warstwa poliuretanowa, warstwa absorbera i warstwa zewnątrz polimocznikowa, zawsze następowała dekohezja w warstwie absorbera. Takie zjawisko świadczy o niedostatecznym połączeniu cząsteczek absorbera z poszczególnymi warstwami. Natomiast w powłokach warstwowych, gdzie warstwą bezpośrednio związaną z podłożem, była warstwa mieszaniny żywicy z cząsteczkami absorbera oderwanie następowało całego systemu powłokowego od podłoża stalowego. W celu poprawy wytrzymałości na odrywanie powłok o właściwościach absorbujących energię fal elektromagnetycznych przewiduje się zastosowanie innych polimerów powłokotwórczych o większej przyczepności do podłoża

stalowego oraz nowym metod wytwarzania powłok, gdzie materiał absorbujący będzie stanowił warstwą litą, niez mieszaną z polimerem.

Badania zostały zrealizowane ze środków pochodzących z dotacji statutowej MNiSzW, numer projektu: 0402/0065/17

BIBLIOGRAFIA

1. Kotnarowska D., Wojtyniak M.: *Metody badań jakości powłok ochronnych*, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2010, s. 9-11.
2. Yeh J-M., Chang K-C.: *Polymer/layered silicate nanocomposite anticorrosive coatings*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2008, nr 14, s. 275-291.
3. Chattopadhyay D.K., Raju K.V.S.N.: *Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications*, Progress in Polymer Science 2017, nr 32, s. 352-418.
4. Przerwa M.: *Wpływ czynników klimatycznych na stan powierzchni powłok poliuretanowych i epoksydowych*, TRANSCOMP - XIV International Conference Computer Systems Aided Science, Industry and Transport, Logistyka 2010, nr 6, s. 2811-2817.
5. Tekalur S.A., Shukla A., Shivakumar K.: *Blast resistance of polyurea based layered composite materials*, Composite Structures 2008, nr 84, s. 271-281.
6. Xue L., Mock W., Belytschko T.: *Penetration of DH-36 plates with and without polyurea coating*, Mechanics of Material 2010, nr 942, s. 81-103.
7. Roland C.M., Fragiadakis D., Gamache R.M.: *Elastomer-stell laminate armor*, Composite Structures 2010, nr 92, s. 1059-1064.

8. Hallmann L., Ulmer P., Mreusser E., Hanmerle C.: *Effect of blasting pressure, abrasive particle size and grade on phase transformation and morphological change of dental zirconia surface*, Surface & Coatings Technology 2012, nr 206, s. 4293-4302.
9. Zhang T., Bao Y., Gawne D.T., Mason P.: *Effect of a moving flame on the temperature of polymer coatings and substrates*, Progress in Organic Coatings 2011, nr 70, s. 45-51.
10. Balagna C. et al.: *Antibacterial coating on polymer for space application*, Materials Chemistry and Physics 2012, nr 135, s. 714-722.
11. Huang M., Zhang H., Yang J.: *Synthesis of organic silane microcapsules for self-healing corrosion resistant polymer coatings*, Corrosion Science 2010, nr 65, s. 561-566.
12. Moynot V., Gonzalez S., Kittle J.: *Self-healing coatings: An alternative route for anticorrosion protection*, Progress in Organic Coatings 2018, nr 63, s. 307-315.
13. Bolimowski P.A., Kozera R., Kozera P., Boczkowska A.: *Charpy impact tests of epoxy matrix filled with poly(urea-formaldehyde) microcapsules for self-healing applications*, Composites Theory and Practice 2017, vol. 17, nr 4, s. 206-210.
14. Tush K.N.: *Absorbers*. Patent, USA, nr 5,225, 284, 1993.
15. Amme R.C., Shayer Z.: *Radiation protection material using granulated vulcanized rubber, metal and binder*. Patent, USA, nr . 60/577,441, 2006.
16. Bond J.W.: *Radar attenuating paint*. Patent, USA, nr P.640,630, 1986.
17. Wrihr R.: *Combined layers in a microwave radiation absorber*. Patent, USA, nr P.86,256, 1977.
18. Tabaczyńska M., Przybysz W., Parasiewicz W., Tulik M., Konwicki M.: *Szerokopasmowy wielowarstwowy absorber mikrofalowy*, Patent, Polska, nr P. 294653, 1995.
19. Mayer P., Kaczmar J., Sowa A., Vogt A., Kołodziej H., Strzelecki S.: *Zastosowanie powłoki absorbującej energię fal elektromagnetycznych*. Patent, Polska, nr 405813, 2013.
20. Szugajew L., Tabaczyńska M., Well S., Nowicka B., Penczek J.: *Absorber mikrofalowy*, Patent, Polska, nr 348409, 2009.
21. Vaca-Cortes E., Lorenzo M.A, Irsa J.O., et al.: *Adhesion testing of epoxy coating*, Research Report , Texas Department of Transportation 1998, nr 1256-6, s.1-118.
22. Lacombe R.: *Adhesion Measurement Methods: Theory and Practice*, CRC Press, Londyn 2005, s. 7-32.
23. Baek Y.H., Chung M.K., Son S.M.: *Reliability on coating pull-off adhesion strength test*, Corrosion Conference and Expo, Atlanta 2009, s.1-10.
24. Possart W.: *Adhesion: Current Research and Applications*, John Wiley & Sons, Niemcy 2006 , s. 217-228.
25. Vogt A., Kołodziej H., Strzelecki S., Sowa A.: *Electromagnetic energy absorbing materials*. Patent, UK, nr GB 2 379 331 A, 2003.
26. Vogt A., Kołodziej H., Sowa A. : *A new composite absorbing material which is highly effective at the lower frequencies of the VHF range, and its applications*, Proc. 2006 IEEE International Symposium on Electromagnetic Compatibility : EMC 2006, Portland, Oregon USA, IEEE EMC Society, nr 2, s. 522-525.
27. Vogt A., Kołodziej H., Sowa A.E.: *Hybrid absorber using new absorbing composites*, Proc. of IEEE Int. Symp. on EMC, EMC Society, Chicago 2005, nr 2, s. 315-318.
28. Vogt A., Kołodziej H., Sowa A.: *New Generation of Absorbing Materials*, Proc. of 15th Int. Wroclaw Symp. on EMC, Wroclaw 2000, nr 2 , s. 579 -582.
29. Vogt A., Kołodziej H., Sowa A.: *Absorbing Materials for L, S, C Bands* Proc. of 16th Int. Wroclaw Symp. on EMC, Wroclaw 2002, nr 2 , s. 595-598.
30. Vogt A., Kołodziej H.A., Sowa A.: *An Effective Solution to the Problem of Ferrite Tile Gap Effect*, Proc. of 2001 IEEE EMC International Symposium Montreal 2001, nr 1, s.179-182.
31. PN-EN ISO 4624:2016-05 Farby i lakiery -Próba odrywania do oceny przyczepności.
32. PN-EN ISO 2808:2008 Farby i lakiery. Oznaczanie grubości powłoki.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 11-04-2018

Data akceptacji publikacji do druku: 25-05-2018