

Konrad Gauda<sup>1</sup>

## BADANIA KOROZYJNE ORGANICZNYCH POWŁOK AKRYLOWYCH W KOMORZE SOLNEJ

**Streszczenie.** W artykule dokonana jest ocena wpływu oddziaływania roztworu chlorku sodu jako jednego z najbardziej niebezpiecznych związków stymulujących procesy korozji na wybrane właściwości mechaniczne powłok akrylowych. Badane powłoki nałożone były zarówno na podłoże stalowe, jak i podłoże stalowe ocynkowane. W badaniach uwzględniono tradycyjne materiały rozpuszczalnikowe oraz wodorocieńczalne charakteryzujące się obniżoną zawartością lotnych związków organicznych. Odporność powłok na działanie mgły solnej oznaczono na podstawie normy PN-C-81523:1988.

**Słowa kluczowe:** powłoki organiczne, właściwości mechaniczne, badania korozyjne.

### WROWADZENIE

Polimery akrylowe odgrywają bardzo dużą rolę, szczególnie w przemyśle maszynowym. Termin ten określa wszystkie polimery wytworzone z kwasu akrylowego i metakrylowego. Jako substancje błonotwórcze najczęściej stosuje się kopolimery estrów, amidów i nitryli tych kwasów [6]. Właściwości akrylowych substancji powłokowych można przewidzieć biorąc pod uwagę takie czynniki, jak obecność lub brak podstawnika przy wiązaniu nienasyconym (monomer akrylowy lub metakrylowy), długość i stopień rozgałęzienia podstawnika alkilowego w grupie estrowej monomeru, czy wreszcie obecność grup polarnych w łańcuchu (-COOH, -OH). Obecność tych grup nadaje kopolimerowi błonotwórczemu lepsze właściwości adhezyjne i reaktywny charakter który umożliwia uzyskiwanie materiałów zarówno w postaci dyspersji wodnych, jak i roztworów organicznych. Zmieniając skład i wzajemny stosunek komonomerów można otrzymać kopolimery o odpowiednich, zaplanowanych właściwościach użytkowych [3, 5].

Do najważniejszych cech decydujących o zastosowaniu polimerów akrylowych w przemyśle maszynowym należą: bardzo duża odporność na promieniowanie UV i czynniki atmosferyczne, wysoki połysk, odporność chemiczna, mała aktywność względem pigmentów, mieszalność z wieloma innymi polimerami powłokotwórczymi oraz dobre właściwości fizykochemiczne. Dzięki temu materiały malarskie otrzymane na ich podstawie są stosowane do otrzymywania wysokiej jakości powłok antykorozyjnych na pojazdy użytkowe, aparaturę oraz obiekty budowlane, w przypadku których okres użytkowania wynosi do 12 lat (z dodatkowym zastoso-

<sup>1</sup> Wydział Podstaw Techniki, Politechnika Lubelska, e-mail: k.gauda@pollub.pl

waniem powłoki cynkowej) [4, 9]. Maszyny eksploatowane w warunkach naturalnych są jednak narażone na liczne wpływy środowiskowe, które są przyczyną niszczenia elementów na skutek pojawiania się i rozprzestrzeniania procesów korozji elektrochemicznej. Agresywność korozyjna środowiska naturalnego jest dodatkowo potęgowana obecnością licznych zanieczyszczeń atmosfery. Jednym z najbardziej niebezpiecznych związków przyspieszających znacznie procesy korozji jest chlorek sodu. Na czynnik ten narażone są nie tylko maszyny mające kontakt z wodą morską, czy pracujące w obszarach nadmorskich, gdzie występuje zwiększone stężenie chlorku sodu w powietrzu atmosferycznym, ale przede wszystkim różnego rodzaju pojazdy ze względu na to, że sól stosowana jest w okresie zimowym do usuwania gołolodzi z jezdni. Biorąc to pod uwagę ważne stają się badania odporności powłok przeznaczonych na elementy maszyn i urządzeń pracujących w środowisku naturalnym na działanie czynników agresywnych, a w szczególności soli [2, 7].

## METODYKA BADAŃ

Analizując literaturę, normy oraz rynek materiałów malarskich do badań zakwalifikowano systemy powłokowe o określonych przyjętych oznaczeniach i pokazanych w tabeli 1.

**Tabela 1.** Charakterystyka materiałów malarskich tworzących warstwy wchodzące w skład badanych systemów powłokowych

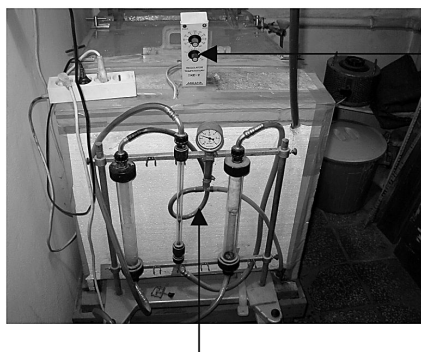
**Table 1.** Characteristics of painting materials forming the layers included in the test coating systems

Oznaczenie materiału malarskiego	Ogólna charakterystyka	Dane techniczne
PAR	Podkład akrylowy (high solid) dwuskładnikowy schnący na powietrzu, oparty na rozpuszczalnikach organicznych (zawiera octan butylu). Może być nakładany na stal, stal ocynkowaną, aluminium.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• proporcje składników - baza: utwardzacz 5:1 wag.</li> <li>• rozcieńczalnik: „Multicryl”</li> <li>• czas schnięcia: I stopień - 20 min (20 °C)</li> </ul>
AR	Emalia akrylowa oparta na rozpuszczalnikach organicznych. Nie zawiera pigmentów antykorozyjnych. Przeznaczona do malowania różnego rodzaju podłoży.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• VOC: 450 g/l</li> <li>• rozcieńczalnik: benzyna lakiernicza</li> <li>• czas schnięcia: I stopień - 1h (20 °C)</li> </ul>
PAWkor	Wodorozcieńczalny antykorozyjny podkład akrylowy, przeznaczony do stali oraz powierzchni ocynkowanych.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• czas schnięcia: I stopień - 8h (20 °C)</li> </ul>
PAW	Wodorozcieńczalny podkład akrylowy. Nie zawiera pigmentów antykorozyjnych. Przeznaczony do gruntowania stali ocynkowanej, drewna, aluminium.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• czas schnięcia: I stopień - 2 h (20 °C)</li> </ul>
AW	Wodorozcieńczalna emalia akrylowa. Przeznaczona do malowania wszelkich podłoży wewnątrz i na zewnątrz. Odporna na uderzenia, działanie czynników atmosferycznych i żółknięcie.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• VOC: 40 g/l</li> <li>• czas schnięcia: I stopień - 2 h (20 °C)</li> </ul>
Powłoka cynkowa	Powłoka nakładana elektrolitycznie	<ul style="list-style-type: none"> <li>• średnia grubość: 15 μm</li> </ul>

Zgodnie z tabelą 1 przyjmując za kryterium podziału rodzaj rozpuszczalnika substancji błonotwórczej można wyodrębnić system powłokowy oparty na rozpuszczalnikach organicznych (rozpuszczalnikowy) oraz system wodorozcieńczalny.

Badane systemy powłokowe oznakowano przyjmując symbole powłok nawierzchniowych, czyli AR dla rozpuszczalnikowego akrylowego systemu powłokowego, AW dla wodorozcieńczalnego akrylowego systemu powłokowego. Obydwa systemy powłokowe przyjęte do badań nakładano zarówno na podłoże stalowe, jak i podłoże stalowe ocynkowane. Ze względu na to, że emalie akrylowe nie posiadały właściwości antykorozyjnych zastosowano warstwy pomocnicze – podkłady. W przypadku podłoża stalowego był to podkład akrylowy typu HS (PAR). Natomiast w wodorozcieńczalnym systemie powłokowym zastosowano antykorozyjny podkład akrylowy (PAWkor). W przypadku podłoża ocynkowanego rozpuszczalnikowy system powłokowy nie wymagał pokładu antykorozyjnego, natomiast dla wodorozcieńczalnego systemu powłokowego zgodnie z wymaganiami producenta zastosowano klasyczny podkład akrylowy zwiększający przyczepność warstwy wierzchniej (PAW). Średnia grubość nałożonych powłok wynosiła 60  $\mu\text{m}$ .

Próbki z naniesionymi powłokami były badane w oparciu o normę PN-C-81523:1988. Ekspozycja badanych systemów powłokowych w komorze solnej przebiegała przy temperaturze około 35 °C przez okres 48 godzin, przy czym stężenie chlorku sodu wynosiło 5% [8]. Osiągnięcie wymaganych warunków ekspozycji systemów powłokowych umożliwiła komora solna wraz z osprzętem przedstawiona na rysunku 1.



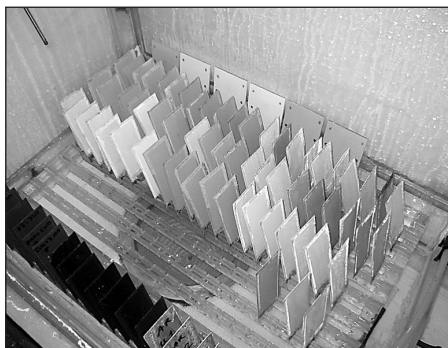
Przyrząd kontrolno-pomiarowy urządzenia grzewczego

Instalacja sprężonego powietrza wchodząca w skład urządzenia rozpylającego roztwór chlorku sodowego

**Rys. 1.** Widok komory solnej wraz z osprzętem

**Fig. 1.** View of salt chamber with equipment

Powierzchnie próbek na których nie znajdowały się badane systemy powłokowe oraz krawędzie były zabezpieczone przed agresywnym działaniem mgły solnej woskiem. Tak przygotowane próbki umieszczano w uchwytach komory solnej, w taki sposób, aby nie stykały się ze sobą, a dodatkowo powierzchnia badana zwrócona była w kierunku pokrywy komory, tworząc z płaszczyzną pionową kąt 15° (rys. 2).



**Rys. 2.** Sposób umieszczenia próbek w komorze solnej  
**Fig. 2.** Arrangement of samples in the salt chamber

Po zakończeniu cyklu badań, próbki były wyjmowane z komory, a następnie płukane w strumieniu wody wodociągowej po czym aklimatyzowane przez okres 2 godzin. W następnej kolejności przeprowadzano obserwacje stanu powierzchni powłok oraz dokonywano oceny właściwości mechanicznych: odporności na zarysowanie, uderności oraz przyczepności powłok metoda nacinania [1] (tab.2).

**Tabela 2.** Metody badań właściwości mechanicznych powłok

**Table 2.** Test methods of mechanical properties of coatings

Właściwość	Metoda badań	Przyrząd
Odporność na zarysowanie	PN-EN ISO 1518:2000	Aparat Clemena
Uderność	PN-EN ISO 6272:1999	Aparat Du Ponta
Przyczepność	PN-EN ISO 2409:1999	Noże krążkowe

W celu oceny zmienności badanych wielkości wprowadzono również współczynnik  $K$ , stanowiący w procentach stosunek wartości bieżącej pochodzącej z danego pomiaru  $y_n$  do wartości początkowej  $y_0$  opisany zależnością (1):

$$K = \frac{y_n}{y_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

Współczynnik ten pozwolił na ocenę stopnia zmian badanych właściwości systemów powłokowych w odniesieniu do wartości początkowej, otrzymanej w chwili rozpoczęcia cyklu badań (powłoki „nowe”). Osiągając wartości mniejsze od 100% współczynnik  $K$  wskazuje na zmniejszanie się wartości badanej właściwości w stosunku do wartości początkowej. Wzrost tego współczynnika powyżej 100% oznacza, że wartość badanej właściwości wzrosła na skutek oddziaływania roztworu chlorku sodu. Dodatkowo podczas analizy badań wykorzystano metodę fotograficzną do oceny zmian wyglądu powierzchni próbek.

## WYNIKI BADAŃ

### Odporność na zarysowanie

W wyniku ekspozycji powłok w komorze solnej najniższą twardością zarysową odznaczył się wodorocieńczalny akrylowy system powłokowy na podłożu stalowym, który uzyskał wartość 188 g (poniżej założonej wartości minimalnej). Z kolei na podłożu ocynkowanym ten sam system powłokowy osiągnął prawie dwukrotnie większą odporność na zarysowanie. Odwrotną sytuację można zaobserwować w przypadku systemu powłokowego AR. Znaczna różnica wyników pomiarów dla podłoża stalowego oraz z powłoką cynkową wynika z zastosowania twardego antykorozyjnego podkładu PAR w przypadku próbki stalowej (tab. 3).

**Tabela 3.** Wyniki pomiarów odporności systemów powłokowych na zarysowanie

**Table 3.** Measurement results of resistance to scratching coating systems

Rodzaj systemu powłokowego	Podłoże stalowe		Podłoże stalowe ocynkowane	
	Odporność na zarysowanie - $O_{sr}$ [g]		Odporność na zarysowanie - $O_{sr}$ [g]	
	przed ekspozycją	po ekspozycji	przed ekspozycją	po ekspozycji
AR	806	781	431	356
AW	350	188	331	331

Ogłędziny stanu powłok bezpośrednio po ekspozycji wykazały znaczną degradację systemu powłokowego AW i pojawienie się korozji podpowłokowej w przypadku podłoża stalowego (rys. 3). Twardość zarysowa tego systemu stanowiła około 50% wartości początkowej. Podkład antykorozyjny PAWkor, który był składnikiem systemu okazał się niewystarczającą barierą dla czynnika agresywnego w postaci mgły solnej.



**Rys. 3.** Widok powierzchni powłoki AW na podłożu stalowym po ekspozycji w komorze solnej (pow. x 10)

**Fig. 3.** View of AW coating surface on steel after exposure in salt chamber (magnification x 10)

Tymczasem w przypadku podłoża ocynkowanego nie wykryto żadnych śladów korozji, stąd też nie zaobserwowano wpływu roztworu chlorku sodu na twardość zarysową systemu powłokowego AW (współczynnik K = 100%) (tab. 4).

**Tabela 4.** Wartości podstawowych wielkości statystycznych

**Table 4.** Values of basic statistics

Wielkości statystyczne	Rodzaj systemu powłokowego			
	AR		AW	
	PS	PC	PS	PC
$O_{sr}$	781	356	188	331
Współczynnik K	96,9	82,6	53,7	100,0
Przedział ufności – 95%	750	315	168	300
Przedział ufności +95%	812	398	207	362
Wartość minimalna	750	300	150	300
Wartość maksymalna	850	400	200	400
Wariancja	1384	2455	536	1384
Odchylenie standardowe twardości zarysowej	37	50	23	37
Współczynnik zmienności	4,7	14,0	12,2	11,2
Błąd standardowy	13	18	8	13

PS - podłoże stalowe/base steel, PC - podłoże stalowe ocynkowane/galvanized base steel.

## Odporność na uderzenie

Średnia odporność systemów powłokowych na uderzenie po próbie w komorze solnej kształtowała się powyżej 50 cm dla wszystkich systemów z wyjątkiem systemu powłokowego AR na podłożu ocynkowanym, dla którego odporność ta wyniosła 39 cm (tab. 5, rys. 4).

**Tabela 5.** Wyniki pomiarów udarności systemów powłokowych

**Table 5.** Measurement results of impact resistance coating systems

Rodzaj systemu powłokowego	Podłoże stalowe		Podłoże stalowe ocynkowane	
	Odporność na uderzenie – $H_{sr}$ [cm]		Odporność na uderzenie – $H_{sr}$ [cm]	
	przed ekspozycją	po ekspozycji	przed ekspozycją	po ekspozycji
AR	>50	>50	47	39
AW	>50	>50	>50	>50

Udarność systemu powłokowego AW na podłożu stalowym pomimo jego skodowania wyniosła co prawda powyżej 50 cm, ale przy dwóch próbach nastąpiło pęknięcie powłoki przy uderzeniu ciężarka spadającego z maksymalnej wysokości 50 cm, co uwidocznione jest na rysunku 5.



**Rys. 4.** System powłokowy AR na podłożu ocynkowanym - ślad po uderzeniu ciężarka spadającego z wysokości 42 cm (pow. x 10)

**Fig. 4.** AR coating system on galvanized base steel - trace the impact of weight falling from a height of 42 cm (magnification x 10)



**Rys. 5.** Powłoka AW na podłożu stalowym - ślad po uderzeniu ciężarka spadającego z wysokości 50 cm (pow. x 10)

**Fig. 5.** AW coating on base steel - trace the impact of weight falling from a height of 50 cm (magnification x 10)

Błędy pomiarów zostały oszacowane wyłącznie dla systemu powłokowego AR na podłożu ocynkowanym, w pozostałych przypadkach ze względu na to, że udarność przekroczyła wartość graniczną 50 cm błędów nie szacowano (tab. 6).

Prawdopodobną przyczyną spadku udarności systemy AR o 17% w stosunku do udarności początkowej jest niższa jego przyczepność do podłoża ocynkowanego.

## Przyczepność

Korozja podłoża stalowego wywołana czynnikiem destrukcyjnym jakim była mgła solna wpłynęła na obniżenie przyczepności wodorozcieńczalnej powłoki akrylowej. Chociaż stopień przyczepności tego systemu powłokowego do podłoża wyniósł 1, to w przypadku przyczepności międzywarstwowej 3 (tab.7). Oznacza to, że emalia AW była częściowo lub całkowicie odpryśnięta wzdłuż krawędzi nacięć oraz dodatkowo były odpryśnięte niektóre kwadraty, przy czym uszkodzona powierzchnia stanowiła od 15÷35% powierzchni siatki nacięć (rys. 6).

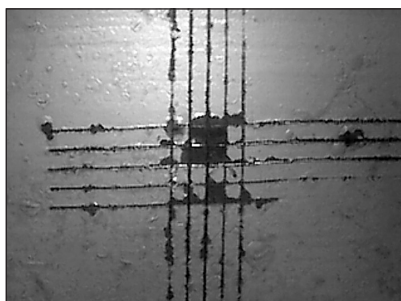
**Tabela 6.** Wartości podstawowych wielkości statystycznych dla systemu powłokowego AR  
**Table 6.** Values of basic statistics for Ar coating system

Wielkości statystyczne	System powłokowy AR-podłoże ocynkowane
$H_{sr}$	39
Współczynnik K	83,0
Przedział ufności – 95%	38,1
Przedział ufności +95%	39,9
Wartość minimalna	38
Wartość maksymalna	40
Wariancja	0,8
Odchylenie standardowe	0,89
Współczynnik zmienności	2,3
Błąd standardowy	0,37
$G_{sr}$ systemu powłokowego	56

**Tabela 7.** Stopnie przyczepności powłok do podłoża przed i po ekspozycji w komorze solnej  
**Table 7.** Degrees of adhesion of coatings to the substrate before and after exposure in the salt chamber

Rodzaj przyczepności	Rodzaj systemu powłokowego							
	Podłoże stalowe				Podłoże stalowe ocynkowane			
	AR		AW		AR		AW	
	przed eksp.	po eksp.	przed eksp.	po eksp.	przed eksp.	po eksp.	przed eksp.	po eksp.
Przyczepność do podłoża	0(1)	0(1)	0(1)	1(1)	1(1)	2(2)	0(1)	0(1)
Przyczepność międzywarstwowa	0(2)	1(2)	0(1)	3(3)	-	-	0(2)	0(2)

(...) - wyniki uzyskane po próbie z taśmą klejącą

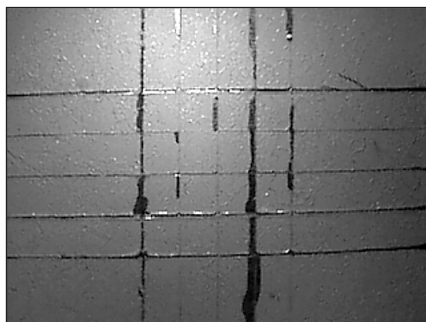


**Rys. 6.** Siatka nacięć po próbie z taśmą klejącą - system powłokowy AW na podłożu stalowym (pow. x 10)

**Fig. 6.** Cross cut after test with adhesive tape – AW coating system on base steel (magnification x 10)



W wyniku ekspozycji badanych systemów powłokowych w komorze solnej obniżeniu uległa także przyczepność systemu powłokowego AR do podłoża ocynkowanego. Stopień przyczepności w tym przypadku wyniósł 2. Na rysunku 7 można zaobserwować, że odprysnięta powierzchnia stanowiła od 5% do 15% powierzchni siatki nacięć.



**Rys. 7.** Siatka nacięć po próbie z taśmą klejącą – system powłokowy AR na podłożu ocynkowanym (pow. x 10)

**Fig. 6.** Cross cut after test with adhesive tape – AR coating system on galvanized base steel (magnification x 10)

Należy zaznaczyć, że emalia akrylowa AR nałożona była bezpośrednio na podłoże ocynkowane z pominięciem jakiegokolwiek podkładu.

## USTALENIA KOŃCOWE

Ekspozycja badanych systemów powłokowych w komorze solnej, a co za tym idzie narażenie ich na oddziaływanie agresywnego czynnika korozyjnego w postaci 5% roztworu chlorku sodu w największym stopniu wpłynęła na wodorozcieńczalny akrylowy system powłokowy. W wyniku niewystarczających właściwości ochronnych tego systemu na podłożu stalowym pojawiła się korozja podpowłokowa, która przyczyniła się do spadku twardości zarysowej oraz przyczepności poniżej założonych wymaganych wartości minimalnych (50% wartości początkowej - przed ekspozycją w komorze solnej). W związku z tym wodorozcieńczalny akrylowy system powłokowy nie powinien być stosowany na stalowe elementy maszyn eksploatowane w środowisku naturalnym (na otwartym powietrzu). W przypadku podłoża ocynkowanego, kiedy ochrona antykorozyjna spoczywa na powłoce cynkowej nie ma przeciwwskazań do zastosowania systemu powłokowego AW (który wykazał się jednak dobrymi właściwościami mechanicznymi) na elementy maszyn i urządzeń pracujące na otwartym powietrzu pełniąc przede wszystkim funkcję dekoracyjną.

Z kolei akrylowa powłoka rozpuszczalnikowa wykazała wysoką odporność na działanie soli. Ekspozycja na 5% roztwór chlorku sodu wpłynęła jedynie na przy-

czepność tej powłoki do podłoża ocynkowanego, a co za tym idzie także na niższą udarność. Fakt ten wskazuje na konieczność zastosowania odpowiedniego podkładu zwiększającego wspomnianą przyczepność emalii akrylowej do podłoża, jak miało to miejsce w przypadku podłoża stalowego.

Interesującym rozwiązaniem związanym z zastosowaniem powłok akrylowych w środowiskach korozyjnie agresywnych mogłoby być opracowanie systemu hybrydowego, który powstałby na przykład poprzez połączenie rozpuszczalnikowego podkładu PAR i wodorozcieńczalnej emalii akrylowej AW. Taki system powłokowy wychodziłby naprzeciw coraz surowszym przepisom ochrony środowiska naturalnego (poprzez obniżenie emisji VOC do atmosfery), a jednocześnie charakteryzowałby się wysoką odpornością na działanie czynników agresywnych.

## LITERATURA

1. Brodziłowski J., Królikowska A.: Ocena przyczepności pokrycia lakierowego. *Lakiernictwo Przemysłowe*, 2005, nr 7, s. 25-27.
2. Broniewski T, Kapko J, Płaczek W, Thomalla J.: *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*. WNT, Warszawa 2000.
3. Gauda K.: Wpływ oddziaływań smaru maszynowego na właściwości mechaniczne organicznych powłok akrylowych o zróżnicowanej zawartości lotnych związków organicznych. *Postępy Nauki i Techniki*, 2011, nr 9, s. 145-158.
4. Hamela D.: Badania powłok na stali ocynkowanej. *Lakiernictwo Przemysłowe* 2002, nr 4, s. 21-24.
5. Lenik K, Gauda K, Lenik Z.: Forecasting of durability of waterborne coatings in the machine industry. *Archives of Materials Science and Engineering*, 2009, vol. 37, s. 102-109.
6. McMurry J.: *Chemia organiczna*. PWN, Warszawa 2003.
7. Merten G.: 500 hours saltspray test with waterborne air-drying anticorrosion primers. *Advances in Coating Technology*, Katowice 1995.
8. PN-C-81523:1988 *Wyroby lakierowe – oznaczenie odporności powłok na działanie mgły solnej*.
9. Zinowicz Z, Gauda K.: *Powłoki organiczne w technice antykorozyjnej*. Wyd. Uczelniane PL, Lublin 2003.

## THE CORROSION TESTS OF ORGANIC ACRYLIC COATINGS IN THE SALT CHAMBER

### Abstract

In the article was assessed the influences of the sodium chloride solution as one of the most dangerous compounds to stimulate of corrosion processes on selected mechanical properties of acrylic coatings. Tested coatings were imposed both on galvanized and ungalvanized base steel. The study included the traditional solventborne materials and waterborne characterized by reduced content of volatile organic compounds. Resistant of the coatings to salt spray was determined according to the standard PN-C-81523:1988.

**Keywords:** Organic coatings, mechanical properties, corrosion tests