

**Danuta KOTNAROWSKA\***

**OCENA ZUŻYCIA POWIERZCHNI POWŁOK  
EPOKSYDOWYCH STARZONYCH WODNYM  
ROZTWOREM WODOROTLENKU POTASU**

**THE ASSESSMENT OF SURFACE WEAR OF EPOXY  
COATINGS AGED WITH A POTASSIUM HYDROXIDE  
WATER SOLUTION**

**Słowa kluczowe:**

powłoki epoksydowe, starzenie, porowatość, pękanie, erozja, chropowatość powierzchni

**Key-words:**

epoxy coating, ageing, coating porosity, cracking, erosive wear, surface roughness

**Streszczenie**

Niniejszy artykuł dotyczy oceny wpływu starzenia wodnym 20% roztworem wodorotlenku potasu na zużycie powierzchni powłok epoksydowych. Powłoki epoksydowe w wyniku starzenia ulegają destrukcji chemicznej w postaci utleniania oraz degradacji tworzywa epoksydowego.

---

\* Politechnika Radomska, Instytut Eksploatacji Pojazdów i Maszyn, ul. Chrobrego 45, 26-600 Radom.

Zachodzi również destrukcja fizyczna powłok w wyniku: pęknięcia, wzrostu porowatości powłok oraz zwiększenia chropowatości jej warstw powierzchniowych

## **WPROWADZENIE**

Na zwiększenie intensywności zużywania powierzchni powłok polimerowych istotny wpływ mają czynniki otoczenia, które przyczyniają się do zmiany: sprężystych, wytrzymałościowych oraz ciernych własności powłok polimerowych [L. 3–6, 9–11, 13]. Jednym z silnie niszczących powłoki czynników są media agresywne [L. 5, 6, 11]. Powłoki polimerowe w wyniku ich oddziaływania ulegają zarówno destrukcji chemicznej (utlenianie, degradacja), jak i fizycznej (pęknięcie, pęcherzenie, delaminacja, zwiększenie porowatości oraz chropowatości powierzchni) [L. 3, 10]. Destrukcja powłok polimerowych pod wpływem substancji agresywnych zwiększa się, jeśli zostały one poddane oddziaływaniu innych czynników eksploatacyjnych, takich jak: wilgoć, ciepło, obciążenia mechaniczne [L. 4, 6, 13]. W efekcie zestarzenia powłok zachodzi obniżenie ich odporności erozyjnej [L. 2, 8, 13]. Zwiększenie odporności powłok polimerowych na oddziaływanie czynników otoczenia można uzyskać w wyniku modyfikacji składu powłok nanonapełniającami [L. 10, 12].

## **METODYKA BADAWCZA**

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

W badaniach stosowano powłokę epoksydową, wytworzoną z chemoodpornej farby epoksydowej (czerwonej, tlenkowej), która jest produktem handlowym. Powłoki epoksydowe są powszechnie stosowane do zabezpieczania powierzchni elementów przed destrukcyjnym oddziaływaniem czynników eksploatacyjnych, w tym mediów agresywnych oraz cząstek erozyjnych, rozważanych w niniejszym artykule. Główne składniki farby epoksydowej to: żywica epoksydowa Epidian 5, pigmenty (czerwień żelazowa), napełniacze (siarczan baru, mikrotalk) oraz rozcieńczalnik (etylloglikol). Do sieciowania tworzywa epoksydowego zastosowano utwardzacz poliaminoamidowy, którego udział masowy w całej kompozycji wynosił 29,86%. Farbę, po dodaniu do niej utwardzacza, mieszano w ciągu 0,5 godziny i po upływie 2 godzin rozpoczęto wytwarzanie powłok. Próbki

powłok epoksydowych uzyskano w wyniku natrysku pneumatycznego trzech warstw powłoki na podłoże stalowe lub pozorne, którym była folia poliestrowa.

Zastosowano próbki stalowe o wymiarach 70x150x1 mm, wykonane ze stali S 235 JRG 2. Powierzchnię próbek przygotowano metodą obróbki hydrościernej, w której materiał ścierny stanowił elektrokorund (wg PN/76/M-59111), o rozmiarach ziarna 1,2–2,2 mm. Przed naniesieniem powłok powierzchnię próbek stalowych odtłuszczono alkoholem etylowym. Powłoki utwardzono w dwu etapach: w temperaturze 20°C w ciągu 24 h, a następnie 0,5 h w temperaturze 120°C. Aklimatyzowano je w okresie 10 dni, w temperaturze 20±2°C, przy wilgotności względnej powietrza 65±5% (zgodnie z PN-EN 23270: 1993).

Badano trójwarstwowe powłoki epoksydowe o średniej grubości 120 µm.

Powłoki uzyskane na podłożu pozornym były poddane badaniom, przedstawionym w **Tabeli 1**. Do badań kinetyki zużywania erozyjnego powłok epoksydowych zastosowano powłoki nałożone na próbki stalowe.

### **Metodyka badań starzeniowych powłok epoksydowych**

Próbki powłok epoksydowych przygotowano zgodnie z zaleceniami normy PN-EN ISO 1513:1999. Przed przystąpieniem do badań starzeniowych próbki powłok epoksydowych oddzielono od podłoża pozornego. Badania starzeniowe powłok, pod wpływem wodnych (3, 10, 20%) roztworów wodorotlenku potasu, przeprowadzono poprzez zanurzenie ich w przygotowanym medium, według zaleceń norm: PN EN ISO 2812-1:2001, PN EN ISO 2812-2:2000. Temperatura otoczenia wynosiła 20°C. Maksymalny okres badań starzeniowych wynosił 1080 godzin.

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

Destrukcję powierzchniowych warstw powłok epoksydowych, jak również ich struktury wewnętrznej, analizowano na podstawie wyników badań, uzyskanych za pomocą aparatury, przedstawionej w **Tabeli 1**.

Do badań zmian w strukturze chemicznej powierzchniowej warstwy powłoki epoksydowej zastosowano mikrospektrofotometr I-Series™ (produkcji amerykańskiej firmy Perkin Elmer). Otrzymane za jego pomocą widma FTIR analizowano programem IMAGE – firmy Perkin Elmer. Kinetykę procesu starzenia powłok oceniano na podstawie widm FTIR, uzyskanych jako średnie z 35 pomiarów.

**Tabela 1. Metody zastosowanych badań destrukcji powłok epoksydowych**

Table 1. Methods of epoxy coatings destruction examination

Lp.	Metoda badań	Aparatura
1	Badania spektroskopowe w podczerwieni	Mikrospektrofotometr I- Series <sup>TM</sup> firmy Perkin Elmer
2	Badania mikroskopowe	Skaningowy mikroskop elektronowy S2460 N firmy Hitachi
3	Badania rentgenograficzne	Mikroanalizator rentgenowski z dyspersją energii EDS
4	Badania porozymetryczne	Porozymetr rtęciowy Autopore II 92 220 firmy Micromeritics
5	Badania DMA	Aparat PL-DMA Mk II firmy Polymer Laboratories
6	Badania twardości wg Buchholza (wg PN-EN ISO 971-1)	Twardościomierz firmy Erichsena
7	Badania chropowatości powierzchni (wg PN-EN ISO 4287:1999)	Tester Hommel T 500

Rejestrowano poziom absorpcji promieniowania podczerwonego (widma FTIR) z powierzchni kwadratów o boku 50  $\mu\text{m}$  (z wybranego obszaru powłoki, „krok po kroku”). W wyniku tych badań otrzymano rozkład tak zwanej absorpcji totalnej. Absorbancja totalna jest przestrzennym wykresem absorpcji promieniowania podczerwonego, odniesionej do powierzchni badanej powłoki epoksydowej – dla danego czasu starzenia.

Oceny wpływu starzenia powłok polimerowych na stopień utlenienia ich powierzchniowych warstw dokonano za pomocą mikroskopu elektronowego, wyposażonego w mikroanalizator rentgenowski z dyspersją energii (EDS). Mikroanalizator rentgenowski służy do identyfikacji pierwiastków chemicznych znajdujących się na powierzchni badanej próbki. Detektor promieniowania rentgenowskiego jest elektronicznie sprzężony z mikroskopem. Ma on okienko Norvar i kryształ SiLi – o rozdzielczości 133 eV.

Badania porowatości powłok epoksydowych przeprowadzono metodą porozymetrii rtęciowej, z użyciem aparatu Autopore II 92 220 firmy Micromeritics. W porozymetrii rtęciowej w odgazowaną próbkę stopniowo wtlaczana jest rtęć (w warunkach próżni), rejestrując w sposób ciągły jej objętość – w funkcji ciśnienia powodującego wtlaczanie rtęci w istniejące w powłoce pory. Rtęć, jako ciecz niezwilżająca, przy ciśnieniu atmosferycz-

nym wypełnia pory o średnicach większych od  $\sim 6 \mu\text{m}$ . Do wtłoczenia jej w coraz mniejsze pory należy użyć zewnętrznego ciśnienia. Przy ciśnieniu 414 MPa rtęć wypełnia pory o średnicach 3 nm. Za pomocą tej metody można wyznaczyć następujące własności porów: gęstość pozorną i szkieletową, objętość całkowitą, powierzchnię właściwą oraz średnicę porów.

W badaniach z zastosowaniem dynamiczno-mechanicznej analizy (DMA) próbki powłoki epoksydowej w postaci folii poddano wstępnemu statycznemu rozciąganiu (przy naprężeniu  $2,5 \div 3,0 \text{ MPa}$ ), a następnie sinusoidalnym cyklem rozciągania – o częstotliwości 1 Hz. Amplituda odkształceń wynosiła  $16 \mu\text{m}$ . Powłokę badano w przedziale temperatury  $t = (0 \div 200)^\circ\text{C}$ , przy czym szybkość ogrzewania wynosiła  $0,05^\circ\text{C/s}$ .

### **Metodyka badania intensywności zużywania erozyjnego powłok epoksydowych**

W badaniach procesu erozyjnego zużywania powłok epoksydowych wykorzystano urządzenie, zalecane w polskiej normie PN-76/C-81516, w którym cząstki erozyjne uderzają w powłokę pod kątem  $45^\circ$ .

Materiał erozyjny stanowiły cząstki elektrokorundu granulowanego 99A (wg PN-76/M-59111), o rozmiarach ziarna  $0,60 \div 0,70 \text{ mm}$ .

Do oceny intensywności zużywania erozyjnego powłok epoksydowych (nałożonych na próbki stalowe) zastosowano kryterium **I** [ $\mu\text{m}/\text{kg}$ ], wyrażające stosunek grubości powłoki **G** [ $\mu\text{m}$ ] do całkowitej masy **M** [kg] cząstek erozyjnych, powodujących zużycie powłoki w badanym obszarze (tj. odsłonięcie przez startą powłokę fragmentu powierzchni stalowego podłoża, w kształcie elipsy, której mniejsza średnica wynosi  $d = 3,6 \pm 1 \text{ mm}$ ).

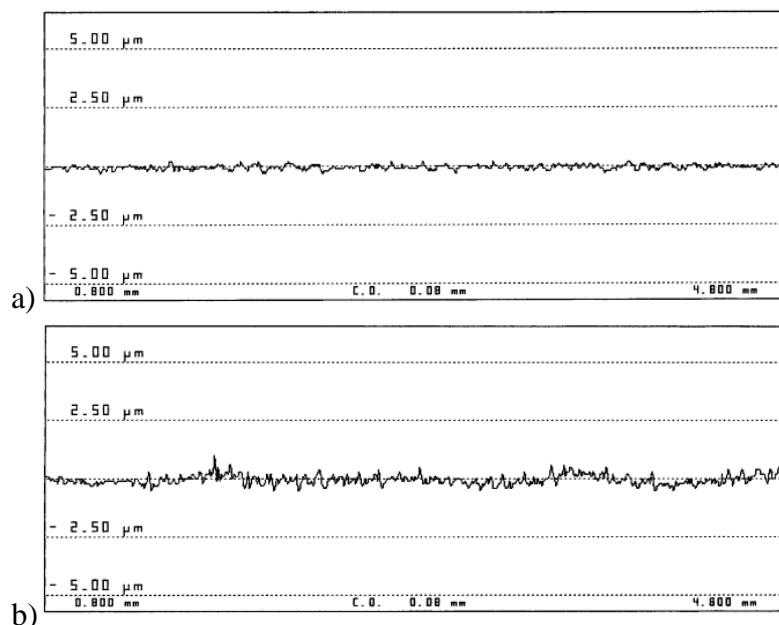
### **UZYSKANE WYNIKI ORAZ DYSKUSJA**

Oddziaływanie mediów agresywnych przyczynia się do zmiany struktury chemicznej powłok polimerowych, co znajduje odbicie w przebiegu widm FTIR uzyskanych w podczerwieni [**L. 1, 10**]. Badania spektroskopowe w podczerwieni udokumentowały powstawanie w strukturze powłok, starzonych wodnym roztworem wodorotlenku potasu w ciągu 1080 h) grup karbonylowych, w paśmie o liczbie falowej w zakresie  $(1766\text{--}1721) \text{ cm}^{-1}$ . Intensywność absorpcji tego pasma rosła wraz z upływem okresu starzenia oraz wraz ze zwiększaniem stężenia medium agresywnego. Natomiast

charakterystyki absorpcji totalnej udowodniły, że powierzchnia niestarczona powłoki jest niejednorodna, a starzenie tę niejednorodność zwiększa, co może być przyczyną pęknięcia warstw powierzchniowych.

Badania rentgenograficzne warstw powierzchniowych powłok epoksydowych wykazały, że największy stopień ich utlenienia, wynoszący 15%, wystąpił dla maksymalnego okresu starzenia (w ciągu 1080 h) wodnym 20% roztworem wodorotlenku potasu. Natomiast zawartość tlenu w powłokach niestarczonych wynosiła 10%. Utlenianie tworzywa epoksydowego spowodowało obniżenie twardości powłok [L. 4, 10]. W przypadku, gdy starzenie trwało 1080 h twardość powłok (wg Buchholtza) zmniejszyła się o 11%.

Utlenione warstwy powierzchniowe powłok epoksydowych charakteryzowały się obniżoną spójnością składników powłoki. Skutkowało to powstawaniem na powierzchni powłok kraterów, w wyniku uwalniania się ze struktury powłok napełniaczy oraz pigmentów. Miało to wpływ na znaczny wzrost chropowatości powierzchni starzonych powłok (Rys. 1).



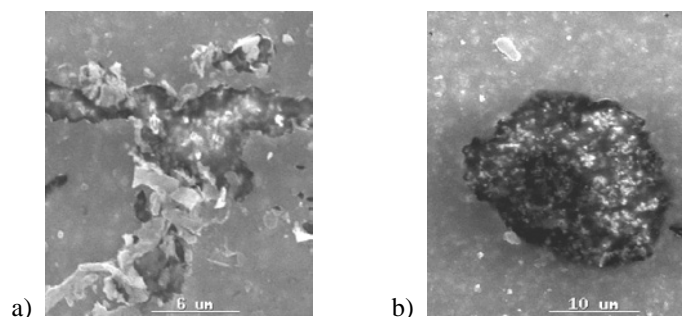
**Rys. 1. Profil chropowatości powierzchni powłoki epoksydowej niestarczonej (a) oraz starzonej wodnym 20% roztworem wodorotlenku potasu w ciągu 120 h (b)**

Fig. 1. The profile of surface roughness of epoxy coatings unaged (a) and aged with 20% potassium hydroxide water solution for 120 h (b)

Na przykład, parametr chropowatości Ra uległ trzydziestopięciokrotnemu zwiększeniu dla powłok epoksydowych starzonych wodnym 20% roztworem wodorotlenku potasu w ciągu 1080 h. Największy przyrost chropowatości powierzchni zachodzi w początkowym okresie starzenia powłok, ponieważ parametr Ra w ciągu 120 godzin starzenia uległ prawie trzydziestokrotnemu zwiększeniu (począwszy od wartości  $Ra = 0,01 \mu\text{m}$  dla powłoki niestarzonej). Mniejszym zmianom w całym okresie starzenia uległ parametr Rz oraz parametr Wt, opisujący falistość powłoki. Parametr Rz podczas starzenia w ciągu 1080 h zwiększył się ponad dwukrotnie, w przypadku, gdy Rz dla powłoki niestarzonej wynosiło  $0,5 \mu\text{m}$ . Natomiast falistość powłok dla tego okresu starzenia wzrosła ponad siedem razy, od wartości  $1,15 \mu\text{m}$  – dla powłoki niestarzonej, do wartości  $8,13 \mu\text{m}$  dla powłoki starzonej w ciągu 1080 h.

Destrukcyjny wpływ oddziaływania wodnych roztworów wodorotlenku potasu na powłokę epoksydową dokumentują badania DMA. Stwierdzono dla powłok starzonych wodnymi roztworami wodorotlenku potasu zwiększenie o 3% temperatury zeszklenia  $T_g$ , co świadczy o postępującej degradacji tworzywa epoksydowego [L. 7, 14].

Oddziaływanie wodnych roztworów wodorotlenku potasu przyczyniło się do pęknięcia powłok epoksydowych, a także do powstawania kraterów, tworzących się po uwolnieniu ze struktury powłok napelniaczy oraz pigmentów (Rys. 2).

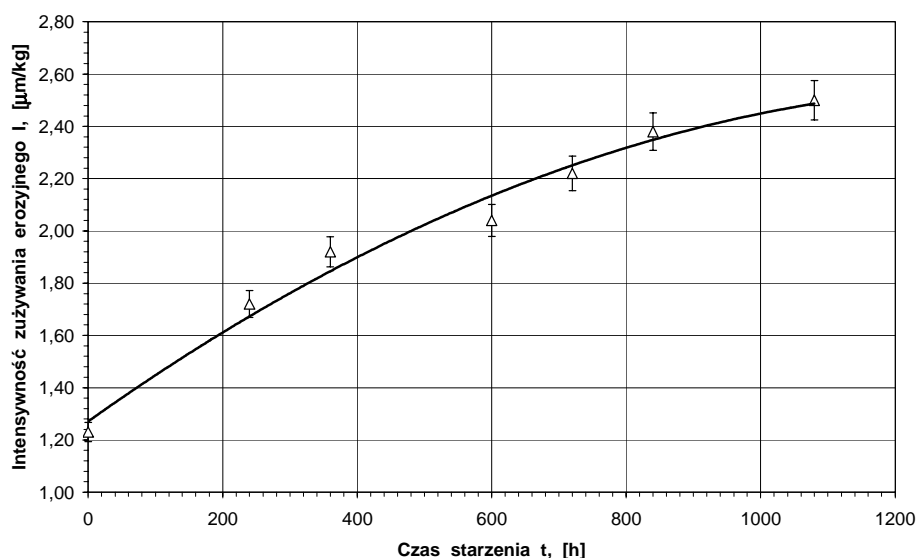


**Rys. 2.** a) pęknięcia generowane na powierzchni powłoki epoksydowej starzonej wodnym 20% roztworem wodorotlenku potasu w ciągu 720 h (a); b) krater powstały po uwolnieniu cząstki pigmentu (napelniacza) z powierzchniowej warstwy powłoki epoksydowej, poddanej starzeniu wodnym 20% roztworem KOH w ciągu 360 h

Fig. 2. a) cracks generated on the surface of epoxy coating aged with 20% potassium hydroxide water solution for 720 h; b) crater formed after releasing of pigment (filler) particle from surface layer of epoxy coating aged with 20% potassium hydroxide water solution for 360 hours

W wyniku przeprowadzonych badań porozymetrycznych (z wykorzystaniem porozymetrii ręciovwej) stwierdzono istotny wpływ starzenia wodnym 20% roztworem wodorotlenku potasu na licznosc oraz rozmiary nano- oraz mikroporow, zawartych w strukturze powloek epoksydowych. Po starzeniu powloek w ciagu 1080 h objemosc porow ulegla zwiekszeniu o 59% [L. 11]. W wyniku laczenia sie porow w powloce rozwijaly sie roznego typu pekniencia, zwlaszcza na powierzchni powloek (Rys. 2).

Zmiany starzeniowe powloek epoksydowych pod wplywem wodnego 20% roztworu wodorotlenku potasu, wystepujace na powierzchni powloek, jak i w ich strukturze wewnetrznej, spowodowaly zmniejszenie odpornosci erozyjnej powloek. Po starzeniu w ciagu 1080 h intensywnosc ich zuzywania erozyjnego zwiekszyla sie bowiem ponaddwukrotnie (Rys. 3). Przyczyny wzrostu zuzywania erozyjnego nalezy upatrywac przede wszystkim w oslabieniu struktury powloek w wyniku wzrostu ich porowatosci. Ma na to takze wplyw znaczna destrukcja chemiczna oraz fizyczna powierzchniowych warstw powloek, prowadzaca do zwiekszenia chropowatosci powierzchni oraz skutkujaca obnizeniem twardosci powloki [L. 10, 13].



**Rys. 3. Wplyw starzenia wodnym 20% roztworem wodorotlenku potasu na intensywnosc zuzywania erozyjnego powloek epoksydowych**

Fig. 3. Influence of ageing with 20% potassium hydroxide water solution on erosive wear intensity of epoxy coatings



## PODSUMOWANIE

Powłoki epoksydowe w wyniku starzenia wodnym 20% roztworem wodorotlenku potasu ulegają destrukcji chemicznej w postaci utleniania oraz degradacji tworzywa epoksydowego. Zachodzi również destrukcja fizyczna powłok w wyniku: pękania, wzrostu porowatości powłok oraz zwiększenia chropowatości jej warstw powierzchniowych. Destrukcyjny wpływ oddziaływania wodnych roztworów wodorotlenku potasu na powłokę epoksydową udokumentowały również badania DMA. Stwierdzono dla powłok starzonych zwiększenie o 3% temperatury zeszklenia  $T_g$ , co świadczy o postępującej degradacji tworzywa epoksydowego.

Badania spektrofotometryczne w podczerwieni oraz rentgenograficzne wykazały, że warstwy powierzchniowe powłok pod wpływem tych mediów utleniają się. Utlenione warstwy powierzchniowe powłok epoksydowych charakteryzowała obniżona spójność składników powłoki. Skutkowało to powstawaniem na powierzchni powłok kraterów w wyniku uwalniania się ze struktury powłok napełniaczy oraz pigmentów.

Miało to wpływ na znaczny wzrost chropowatości powierzchni starzonych powłok, na przykład parametr chropowatości  $R_a$  uległ zwiększeniu ponad trzydzieści pięć razy – dla starzenia w ciągu 1080 godzin. Ponadto starzenie przyczyniło się do generowania na powierzchni powłok różnego typu pęknięć, a wewnątrz ich struktury obserwowano powstawanie nano- oraz mikroporów. Stwierdzono również wpływ oddziaływania mediów agresywnych na obniżenie twardości powłok.

W efekcie zmiany starzeniowe powłok epoksydowych pod wpływem wodnego 20% roztworu wodorotlenku potasu, występujące na powierzchni powłok, jak i w ich strukturze wewnętrznej, spowodowały dwukrotne zwiększenie intensywności zużywania erozyjnego powłok starzonych w ciągu 1080 godzin.

*Praca wykonana w ramach projektu 4 T07B 030 30.*

## LITERATURA

1. Brojer Z., Hertz Z., Penczek P.: Żywice epoksydowe. WNT, Warszawa 1982.
2. 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.

3. Kotnarowska D.: Wpływ czynników otoczenia na własności eksploatacyjne ochronnych powłok epoksydowych urządzeń technicznych. Monografia nr 40, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 1999, 232 s.
4. Kotnarowska D.: Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation. *Progress in Organic Coatings* 1999, Vol. 37, p. 149÷159.
5. 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.
6. Kotnarowska D.: Rodzaje procesów zużycia powłok polimerowych. Monografia nr 60, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2003, 212 s.
7. Kotnarowska D., Kurcok M.: Zastosowanie badań termomechanicznych do oceny kinetyki starzenia powłok epoksydowych. *Inżynieria Powierzchni* 2006, nr 1, s. 15÷21.
8. Kotnarowska D.: Examination of dynamic of polymeric coatings erosive wear process. *Materials Science* 2006, Vol. 12, nr 2, p. 138–143.
9. 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.
10. Kotnarowska D.: Powłoki ochronne. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej. Radom 2007, 320 s. (wydanie II, uzupełnione).
11. Kotnarowska D., Klasek T.: Wpływ starzenia na porowatość powłok epoksydowych. *Inżynieria Powierzchni* 2007, nr 4, s. 15÷21.
12. Kotnarowska D.: Effect of nanofillers on wear resistance of polymer coatings. *Solid State Phenomena* 2009, vol. 144 (Mechatronic Systems and Materials II), p. 285–290.
13. Kotnarowska D., Wojtyniak, M.: Influence of Ageing on Mechanical Properties of Epoxy Coatings. *Solid State Phenomena* 2009, vol. 147–149, p. 825-830.
14. Schlesing W. u.a.: Charakterisierung von Vernetzungsvorgängen mit der dynamisch-mechanischen Analyse. *Farbe und Lack* 1995, n. 3, S. 277÷280.

**Recenzent:**  
**Grzegorz CELICHOWSKI**

## Summary

The paper concerns the assessment of the influence of ageing with a 20% potassium hydroxide water solution on the wear of an epoxy-coated surface. FTIR and X-ray examination proved intensive oxidation of the surface layers of aged coatings. Chemical structure destruction of aged coatings caused an increase of glass transition temperature  $T_g$ .

As the effect of ageing, the hardness decrease of the surface layers of coatings was noticed. Moreover, oxidised surface layers showed a decreased cohesion of coating constituents. As a result of pigments and fillers released from the coating structure, craters developed on the coating surface.

This essentially influenced the roughness increase of aged coatings, the more with the longer time of aggressive medium action. For example, roughness parameter  $R_a$  for 1080 h ageing increased more than 35 times. Roughness parameter  $R_z$  and waviness parameter  $W_t$  are subjected to fewer changes in all periods of ageing. Parameter  $R_z$  (equal  $0.5 \mu\text{m}$  for unaged coating) increased more than twice for 1080 h ageing.

However, coating waviness for the same ageing period increased over five times, i. e. from  $W_t = 1.15 \mu\text{m}$  for unaged coating to  $W_t = 6.03 \mu\text{m}$  for the coating aged for 1080 h.

Ageing changes of coating structures also contributed to the increase of coating porosity. After 1080 h of ageing, the pore volume increased by 59%. Moreover, cracks development was stated on coating surface as the result of pore consolidation.

As a result of ageing, epoxy coating resistance to erosive action of alundum particles decreased, which was proved by more than twice the increase of their erosive wear intensity after ageing for 1080 h.

