

Danuta KOTNAROWSKA*

OCENA WPŁYWU WODNYCH ROZTWORÓW KWASU SIARKOWEGO NA ZUŻYCIE EROZYJNE POWŁÓK EPOKSYDOWYCH

THE EVALUATION OF SULPHURIC ACID WATER SOLUTION INFLUENCE ON THE STATE OF EPOXY COATING SURFACE

Słowa kluczowe:

powłoka epoksydowa, starzenie, erozja

Key words:

epoxy coating, ageing, erosion

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu oddziaływania wodnych roztworów kwasu siarkowego (3, 10, 20%) na zużycie erozyjne powłok epoksydowych. Stwierdzono zmianę chemicznej struktury starzonych powłok w wyniku ich znacznego utlenienia. Wpłynęło to na wzrost kruchości powłok, co przyczyniło się do utraty spójności napelniaczy oraz

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

pigmentów z tworzywem epoksydowym. Na kolejnym etapie zachodziło ich uwalnianie z powierzchni powłok. Przyczyniło się to do znacznego wzrostu chropowatości powierzchni starzonych powłok tym większego, im wyższe było stężenie medium agresywnego i im dłuższy był okres jego oddziaływania. Destrukcja powierzchni powłok skutkowałą: pęcherzeniem, pękaniem oraz powstawaniem kraterów. Starzenie miało istotny wpływ na zwiększenie intensywności zużywania erozyjnego badanych powłok epoksydowych.

WPROWADZENIE

Oddziałujące na powłoki polimerowe czynniki otoczenia istotnie zmieniają stan jej powierzchni, determinujący – w pierwszym okresie ich użytkowania – własności dekoracyjne powłok. Na końcowym etapie powłoki tracą zdolność chronienia podłoża przed destruktoryjnym oddziaływaniem środowiska eksploatacji, na skutek utraty ich szczelności.

Media agresywne, powodujące destrukcję chemiczną powłok w wyniku: ługowania, hydrolizy bądź utleniania, są jednym z groźniejszych czynników niszczących powierzchnię powłok polimerowych. Zużycie to objawia się obniżeniem własności ochronnych powłok na skutek: pękania, delaminacji międzywarstwowej, pęcherzenia, wzrostu liczności i objętości porów, a także w efekcie utraty adhezji do podłoża [L. 5, 9, 16]. Oddziaływanie mediów agresywnych powoduje również pogorszenie własności dekoracyjnych powłok w postaci zmiany barwy oraz utraty połysku [L. 1–6]. Obserwuje się zwiększenie destrukcji powłok polimerowych pod wpływem substancji agresywnych, jeśli zostały one poddane oddziaływaniu innych czynników eksploatacyjnych, takich jak: wilgoć, ciepło, promieniowanie ultrafioletowe, obciążenia mechaniczne, uderzanie cząstek erozyjnych (gradu, piasku, grudek ziemi, kamieni) [L. 1, 6, 9–11].

Starzenie tworzyw polimerowych mediami agresywnymi charakteryzuje się przede wszystkim utlenianiem, które skutkuje powstawaniem grup karbonylowych C=O [L. 9, 12]. Utlenione warstwy powierzchniowe powłok polimerowych charakteryzują się zwiększoną chropowatością [L. 2]. Wzrost chropowatości powierzchni powłok powoduje utratę ich połysku, determinującego własności dekoracyjne [L. 5]. Natomiast zwiększona chropowatość powierzchniowych warstw powłok wpływa również na obniżenie skuteczności ochronnej powłok. Wynika to z faktu, że w niszach mikronierówności, znajdujących się na powierzchni po-

włók, gromadzą się zanieczyszczenia oraz wilgoć. Tworząc tym samym warunki do rozwoju korozji mikrobiologicznej. Jej efektem jest powstawanie w powłokach wżerów, a na ich powierzchni przebarwień [L. 21].

Procesy starzeniowe zachodzące w powłokach przyczyniają się do rozwoju w ich strukturze porów [L. 7, 11, 17, 19, 20]. W wyniku łączenia się tych porów, generowane są w strukturze powłok ścieżki, przewodzące media agresywne do metalowego podłoża, przyczyniając się do jego korozji [L. 13–15].

Jednym z groźniejszych mediów agresywnych są kwaśne deszcze, które zawierają w swym składzie, między innymi, wodne roztwory kwasu siarkowego, rozważane w niniejszym artykule jako czynniki niszczące powłoki epoksydowe.

Kwaśne deszcze stanowią opady atmosferyczne, o odczynie pH mniejszym niż 5, 6 (czyli kwaśnym). Zawierają one kwasy, powstałe w wyniku reakcji wody z gazowymi zanieczyszczeniami powietrza, takimi jak: dwutlenek siarki, siarkowodór, tlenki azotu, chlorowodór. Emitowane są one do atmosfery podczas: spalania paliw, produkcji przemysłowej, wyładowań atmosferycznych, wybuchów wulkanów, a także na skutek rozkładu biomasy (tlenki azotu).

METODYKA BADAWCZA

Materiały i przygotowanie próbek do badań

Materiał powłokowy otrzymano w wyniku zmieszania farby epoksydowej z utwardzaczem poliaminamidowym, o udziale masowym ~30%. Powłoki epoksydowe nałożono metodą natrysku pneumatycznego na podłoże pozorne, którym była folia poliestrowa (PN-79/C-81514).

Powłoki utwardzono na 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).

Przed przystąpieniem do badań starzeniowych powłoki epoksydowe oddzielono od podłoża pozornego. Następnie dokonano pomiaru ich: grubości (wg PN-EN ISO 2808:2000), twardości (wg Buchholtza, PN-EN ISO 2815:2000) oraz chropowatości powierzchni powłok (wg PN-87/M 042251, PN-ISO 8501-1: 1996, PN-ISO 8501-1/Ad 1: 1998). Badano trójwarstwowe powłoki epoksydowe o średniej grubości 120 µm.

Metodyka badań starzeniowych powłok epoksydowych

Próbki powłok epoksydowych przygotowano zgodnie z zaleceniami normy PN-EN ISO 1513:1999. Badania starzeniowe powłok pod wpływem wodnych roztworów (3, 10, 20%) kwasu siarkowego przeprowadzono poprzez zanurzenie ich w przygotowanych mediach, 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 1320 godzin.

Metodyka badań destrukcji powłok epoksydowych

W badaniach chropowatości powierzchni powłok zastosowano profilometr Hommel T 2000. Natomiast do badań zmian w strukturze chemicznej powierzchniowej warstwy powłok epoksydowych zastosowano mikrospektrofotometr I-SeriesTM produkcji amerykańskiej firmy Perkin Elmer.

Destrukcję powłok epoksydowych poddanych starzeniu analizowano na podstawie badań mikroskopowych, do których posłużył skaningowy mikroskop elektronowy (S 2460 N firmy Hitachi). Badania rentgenograficzne składu chemicznego powierzchniowych warstw powłok wykonano za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego (z dyspersją energii EDS), w który wyposażony był skaningowy mikroskop elektronowy.

Oceny wytrzymałości dynamicznej (własności reologicznych) powłok epoksydowych dokonano za pomocą urządzenia PL-DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analyser) MkII firmy Polymer Laboratories. Otrzymano charakterystyki: modułu zachowawczego E' , tangensa kąta przesunięcia fazowego ($\text{tg } \delta$) oraz wydłużenia powłok – w zależności od temperatury próbki powłoki epoksydowej. Moduł zachowawczy E' odpowiada energii potencjalnej, zgromadzonej podczas cyklu odkształcania, przez materiały idealnie sprężyste. Natomiast tangens kąta przesunięcia fazowego – $\text{tg } \delta$ odpowiada wartości stosunku modułu stratności E'' do modułu zachowawczego E' . Moduł stratności E'' wyraża energię rozproszoną w postaci ciepła przez materiały idealnie lepkie podczas ich deformacji.

Twardość powłok badano metodą Buchholtza zgodnie z normą PN-EN ISO 2815:2004, zaś badania porozymetryczne struktury powłok epoksydowych przeprowadzono metodą porozymetrii rtęciowej z wykorzystaniem aparatu Autopore II 92 220 firmy Micromeretics.

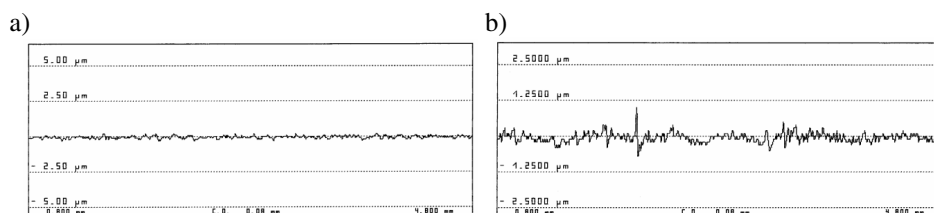
Metodyka badania intensywności zużywania erozyjnego powłok epoksydowych

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° . Materiał erozyjny stanowiły cząstki elektrokorundu granulowanego 99A (wg PN-76/M-59111), o rozmiarach ziarna $0,60 \pm 0,70$ 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** [μm] 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 $d = 3,6 \pm 1$ mm).

UZYSKANE WYNIKI BADAŃ ORAZ DYSKUSJA

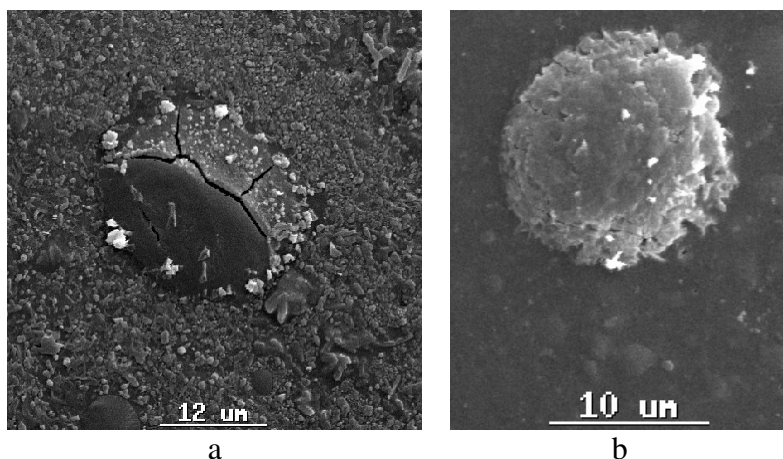
Poddane oddziaływaniu wodnych roztworów kwasu siarkowego powłoki epoksydowe charakteryzowały się zwiększoną kruchością, co powodowało utratę spójności napełniaczy oraz pigmentów z tworzywem powłokotwórczym, zwłaszcza na powierzchni powłok. Na następnym etapie procesu zużywania powierzchni powłok zachodziło uwalnianie pigmentów oraz napełniaczy z tych warstw. Miało to wpływ na znaczny wzrost chropowatości powierzchni starzonych powłok (**Rys. 1**). Na przykład parametr chropowatości R_a uległ trzydziestopięciokrotnemu zwiększeniu dla powłok epoksydowych starzonych pod wpływem wodnych 20% roztwo-



Rys. 1. Profil chropowatości powierzchni powłoki epoksydowej niestarzonej (1) oraz starzonej (2) w ciągu 1320 h pod wpływem wodnego 20% roztworu kwasu siarkowego (badania wykonano za pomocą profilometru Hommel T 2000)

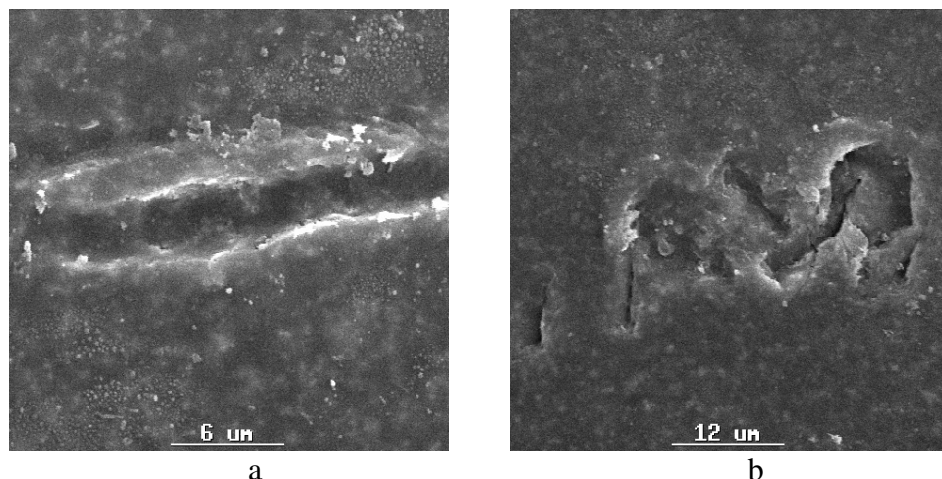
Fig. 1. The surface roughness profile of epoxy coating unaged (a) and aged with 20% sulphuric acid water solution for 1320 h (examination made using profilometer Hommel T 2000)

rów kwasu siarkowego, gdzie parametr Ra dla powłoki niestarzonej wynosi 0,01 mm. Największy przyrost chropowatości powierzchni zachodzi w początkowym okresie starzenia powłok, ponieważ parametr Ra w ciągu 120 godzin starzenia ulega zwiększeniu prawie trzydzieści razy.



Rys. 2. Pęcherzenie powłok epoksydowych pod wpływem wodnego 20% roztworu kwasu siarkowego w okresie 360 h – (a), 720 h – (b) (badania wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego)

Fig. 2. Blistering of epoxy coatings under the influence of 20% sulphuric acid water solution for the period of 360 h – (a) and 720 h – (b) (SEM picture)

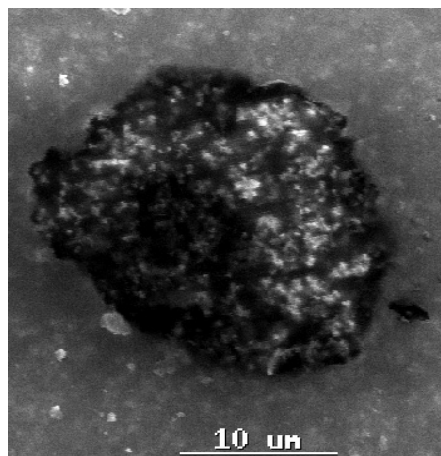


Rys. 3. Pękanie powłok epoksydowych starzonych wodnym 3% roztworem kwasu siarkowego, w ciągu 240 h

Fig. 3. Cracks generated on the surface of epoxy coating aged with 3% sulphuric acid water solution for 240 h

Oddziaływanie wodnych roztworów (3, 10, 20%) kwasu siarkowego przyczyniło się do pęcherzenia oraz pęknięcia powłok epoksydowych (**Rys. 2 i 3**).

Po uwolnieniu z powierzchni powłok epoksydowych wypełniaczy i pigmentów powstawały kratery (**Rys. 4**). W ich wnętrzu gromadzą się różnego typu zanieczyszczenia, w tym mikroorganizmy, powodujące korozję mikrobiologiczną powłok, a na końcowym etapie również podłoża.



Rys. 4. Krater powstały po uwolnieniu cząstki pigmentu (wypełniacza) z powierzchniowej warstwy powłoki epoksydowej, poddanej starzeniu wodnym 20% roztworem kwasu siarkowego w ciągu 360 h

Fig. 4. Crater formed after releasing of pigment (filler) particle from surface layer of epoxy coating subjected to ageing with 20% sulphuric acid water solution for 360 hours

Badania rentgenograficzne wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, wyposażonego w mikroanalizator rentgenowski (z dyspersją energii EDS) wykazały, że warstwy powierzchniowe powłok epoksydowych pod wpływem tych mediów utleniają się. Największy stopień utlenienia wykazały powierzchniowe warstwy powłoki, starzonej pod wpływem wodnego 20% roztworu kwasu siarkowego, w których zawartość tlenu wynosiła 31% (dla starzenia w ciągu 1320 h) i była trzy razy większa niż powłok niestarzonych. Zawartość tlenu w powierzchniowych warstwach powłok epoksydowych ulegała zwiększaniu wraz z wydłużaniem okresu ich starzenia oraz wraz ze wzrostem stężenia agresywnego medium.

Stwierdzono istotny wpływ starzenia na obniżenie twardości powłok (wg PN-EN ISO 2815:2004), co dokumentuje postępujący proces utleniania tworzywa epoksydowego [L. 2, 9]. W przypadku, gdy medium agresywne stanowił wodny 20% roztwór kwasu siarkowego twardość (wg Buchholtza) zmniejszyła się o 26%.

Badania spektroskopowe w podczerwieni udowodniły powstawanie w strukturze starzonych powłok grup karbonylowych, w paśmie o liczbie falowej w zakresie (1766–1721). Intensywność absorpcji tego pasma rosła wraz z upływem okresu starzenia oraz wraz ze zwiększaniem stężenia medium agresywnego. Na przykład dla starzenia wodnym 3% roztworem kwasu siarkowego po 1080 godzinach oddziaływania medium agresywnego zawartość grup karbonylowych wynosiła 14%, dla 10% roztworu 44%, natomiast dla 20% roztworu stanowiła 87%. Zawartość grup karbonylowych dla powłoki niestarzonej wyniosła 4%. Natomiast charakterystyki absorbancji totalnej powłok epoksydowych udowodniły, że proces starzenia ich powierzchniowych warstw nie jest jednorodny. Jest to prawdopodobnie przyczyną generowania w powłokach naprężeń, które powodują powstawanie w nich nano- oraz mikropęknięć [L. 11].

Destrukcyjny wpływ oddziaływania wodnych roztworów kwasu siarkowego na powłokę epoksydową udowodniły również charakterystyki DMA.

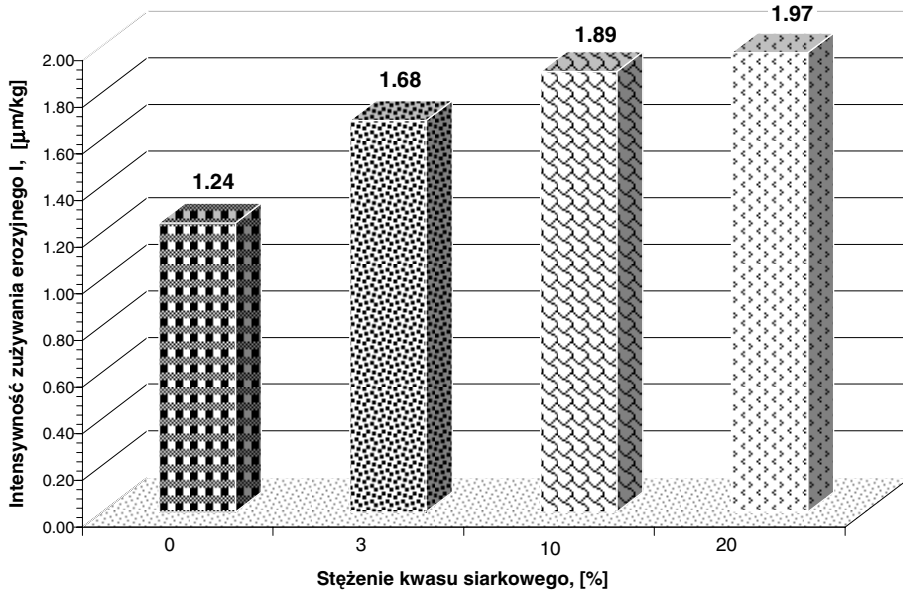
Na podstawie przebiegu charakterystyki modułu zachowawczego E' można wnioskować o zmianie gęstości usieciowania powłoki. W obszarze własności wysokoelastycznych tworzywa polimerowego moduł sprężystości E' ma bowiem wyższą wartość w układach o większej gęstości usieciowania [L. 2, 5, 8, 11, 18].

Dla powłok starzonych wodnymi roztworami kwasu siarkowego obserwowano zwiększenie temperatury zeszklenia T_g oraz wartości modułu zachowawczego E' (powyżej temperatury zeszklenia). Zatem świadczyć to może o wzroście usieciowania tak starzonych powłok. Zwiększone usieciowanie powłok generuje w ich strukturze naprężenia, które podwyższają podatność powłok do pęcherzenia oraz pęknięcia. Starzenie wodnymi roztworami kwasu siarkowego w ciągu 1080 godzin spowodowało zwiększenie temperatury zeszklenia o 38% – dla powłoki starzonej 20% wodnym roztworem kwasu siarkowego, o 44% dla 10% roztworu, zaś o 50% dla roztworu 3%. Stwierdzono również, że rodzaj starzenia miał istotny wpływ na wartość wydłużenia próbki w chwili zerwania (dla okresu starzenia 1080 godzin. Należy podkreślić, że w przypadku powłok

epoksydowych starzonych 3% lub 10% wodnym roztworem kwasu siarkowego, w badaniach nie osiągnięto zerwania próbki. Badania przerwano w temperaturze 200°C z uwagi na płynięcie materiału próbek, uniemożliwiający dalsze kontynuowanie badań. Począwszy od temperatury wynoszącej 90°C, wydłużenie powłok starzonych 10% lub 20% roztworami było większe niż powłoki niestarzonej. Natomiast powłoka starzona 3% roztworem kwasu siarkowego osiągnęła większe wydłużenie dla zakresu temperatury powyżej 120°C. Powłoka epoksydowa niestarzona uległa zerwaniu w temperaturze 150°C, natomiast powłoka starzona 20% roztworem kwasu siarkowego uległa zerwaniu w temperaturze 170°C [L. 11].

W wyniku przeprowadzonych badań porozymetrycznych stwierdzono istotny wpływ starzenia wodnym 20% roztworem kwasu siarkowego na zmianę liczby i rozmiarów porów, zawartych w strukturze powłok epoksydowych. Na początkowym etapie starzenia powłok (w okresie 360 godzin) – stwierdzono zamykanie małych porów, ponieważ uległa zmniejszeniu ich całkowita objętość oraz powierzchnia właściwa, a wzrosła średnia średnica porów. Powyżej 360 h powłoka poddana starzeniu pod wpływem kwasu siarkowego charakteryzowała się wzrostem objętości oraz powierzchni właściwej porów. Natomiast ulegała zmniejszeniu średnia średnica porów, co dokumentuje zwiększenie w strukturze powłok udziału porów o mniejszych średnicach, z reguły poniżej 0,01 μm . Stwierdzono, że powłoki starzone wykazywały obniżoną gęstość pozorną, co również świadczy o wzroście porowatości powłok [L. 11, 17, 19, 20].

Zmiany starzeniowe powłok epoksydowych pod wpływem wodnego (3, 10, 20%) roztworu kwasu siarkowego, występujące na powierzchni powłok, jak i w ich strukturze wewnętrznej, spowodowały zmniejszenie odporności erozyjnej powłok, bowiem po starzeniu w ciągu 1080 h intensywność ich zużycia erozyjnego zwiększyła się dla 3% roztworu kwasu siarkowego o 36%, dla 10% o 52%, zaś dla 20% o 59%. (Rys. 5). Przyczyny wzrostu zużycia erozyjnego należy upatrywać przede wszystkim w osłabieniu struktury powłok w wyniku wzrostu ich porowatości. Ma na to także wpływ znaczna destrukcja chemiczna oraz fizyczna powierzchni powłok, prowadząca do zwiększenia chropowatości powierzchni oraz skutkująca obniżeniem twardości powłok.



Rys. 5. Wpływ starzenia wodnym (3, 10, 20%) roztworem kwasu siarkowego na intensywność zużycia erozyjnego powłok epoksydowych

Fig. 5. Influence of ageing with (3, 10, 20%) sulphuric acid water solution on erosive wear intensity of epoxy coatings

PODSUMOWANIE

Badania rentgenograficzne potwierdziły intensywne utlenianie powierzchni powłok epoksydowych, starzonych wodnymi roztworami kwasu siarkowego. Im wyższe było stężenie medium agresywnego, tym stopień utlenienia warstw powierzchniowych był większy. Postępujący proces utleniania tworzywa epoksydowego miał wpływ na obniżanie twardości powłok, wraz z upływem okresu ich starzenia, co skutkuje obniżeniem odporności na ścieranie oraz erozję powłok podczas ich eksploatacji.

Utlenione warstwy nawierzchniowe powłok epoksydowych charakteryzowały się zwiększoną kruchością, co przyczyniło się do utraty spójności napełniaczy oraz pigmentów z tworzywem powłokotwórczym. Na kolejnym etapie zachodziło ich uwalnianie z powierzchni powłok. Miało to wpływ na znaczny wzrost chropowatości powierzchni starzonych powłok, tym większy im wyższe było stężenie medium agresywnego i im dłuższy był okres jego oddziaływania. Na przykład wodny 20% roztwór kwasu siarkowego spowodował trzydziestopięciokrotne zwiększenie pa-

rametru Ra chropowatości powierzchni, po starzenia tym medium w ciągu 1320 h.

Badania spektroskopowe w podczerwieni udowodniły powstawanie w strukturze starzonych powłok grup karbonylowych, w paśmie o liczbie falowej w zakresie (1766–1721). Intensywność absorpcji tego pasma rosła wraz z upływem okresu starzenia oraz wraz ze zwiększaniem stężenia medium agresywnego. Na przykład dla starzenia wodnym 3% roztworem kwasu siarkowego po 1080 godzinach oddziaływania medium agresywnego zawartość grup karbonylowych wynosiła 14%, dla 10% roztworu 44%, natomiast dla 20% stanowiła 87%. Dla powłoki niestarzonej zawartość grup karbonylowych wynosiła 4%. Stwierdzono również, że starzenie warstw nawierzchniowych powłok epoksydowych nie jest jednorodne, co dokumentują charakterystyki absorpcyjnej [L. 11].

Destrukcja chemiczna powłok epoksydowych starzonych wodnymi roztworami kwasu siarkowego spowodowała zwiększenie temperatury zeszklenia T_g oraz wartości modułu zachowawczego E' (powyżej temperatury zeszklenia). Świadczyć to może o wzroście usieciowania tak starzonych powłok. Natomiast zwiększone usieciowanie powłok wpłynęło na generowanie w ich strukturze naprężeń, podwyższających podatność powłok do pęcherzenia oraz pękania.

Badania porozymetryczne udokumentowały powstawanie w starzonych powłokach porów. Na początkowym etapie starzenia powłok zaobserwowano zamykanie małych porów (powstałych w procesie konstytuowania powłok), ponieważ zmniejszyła się – w tym przypadku – objętość porów, a zwiększeniu uległa średnia średnica porów. Starzenie powłok w dłuższym okresie (powyżej 360 godzin) charakteryzowało się zwiększeniem w ich strukturze ilości mikro- i nanoporów. Wystąpił przyrost powierzchni właściwej porów (ponadtrzykrotny) dla starzenia w ciągu 1320 godzin wodnym 20% roztworem kwasu siarkowego, przy jednoczesnym obniżeniu średniej średnicy porów. Zaobserwowano również obniżenie gęstości pozornej powłok, co również świadczy o rozwoju w strukturze powłok porów.

Przeprowadzone badania ujawniły, że zmiany starzeniowe powłok epoksydowych mają istotny wpływ na odporność erozyjną powłok. Odporność erozyjna badanych powłok epoksydowych zależy od ich porowatości oraz od stanu powierzchni powłok, zdeteminowanego: twardością, chropowatością, stopniem spękania oraz spęcherzenia. Stwierdzono, że im większe było stężenie wodnego roztworu kwasu siarkowego, tym in-

tensywność zużywania erozyjnego była większa. Na przykład dla starzenia w ciągu 1080 godzin wodnym 3% roztworem kwasu siarkowego intensywność zużywania erozyjnego wzrosła o 36%, dla 10% o 52%, zaś dla 20% o 59%.

LITERATURA

1. Kotnarowska D.: Wpływ czynników otoczenia na własności eksploatacyjne ochronnych powłok epoksydowych urządzeń technicznych. Monografia Nr 40, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 1999, 232 s.
2. Kotnarowska D.: Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation. Progress in Organic Coatings 1999, Vol. 37, p. 149÷159.
3. Kotnarowska D.: Influence of ageing on mechanical properties of epoxy coatings. Materiały konferencyjne (czasopismo internetowe). Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings. Cambridge 1999, p. 1÷10.
4. Kotnarowska D., Barański T.: Effect of water solutions of sulphuric acid, potassium hydroxide and sodium chloride on cracking and blistering of acrylic-epoxy coatings. Physico-Chemical Mechanics of Materials, Special Issue No. 1. Lwów 2000, p. 304÷306.
5. Kotnarowska D.: Rodzaje procesów zużywania powłok polimerowych. Monografia Nr 60, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2003, 212 s.
6. Kotnarowska D., Kotnarowski A.: Influence of ageing on kinetics of epoxy coatings erosive wear. International Journal of Applied Mechanics and Engineering 2004, Vol. 9, p. 53÷58.
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., Klasek T.: Wpływ starzenia na porowatość powłok epoksydowych. Inżynieria Powierzchni 2007, Nr 4, s.15÷21.
9. Kotnarowska D.: Powłoki ochronne. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2007, 320 s. (wydanie II, uzupełnione).
10. Kotnarowska D.: Erozja powłok polimerowych. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2009, 144 s.
11. Kotnarowska D.: Epoxy coating destruction as a result of sulphuric acid aqueous solution action. Progress in Organic Coatings 2010, Vol. 67, p. 324÷328.
12. Narisawa I.: Resistance of Polymer Materials. Ed. Chemistry, Moscow 1987 (in Russian).

13. Nguyen T., Bentz D., Byrd E.: A study of water at the organic coating/substrate interface. *Journal of Coatings Technology* 1994, Vol. 66, No. 834, p. 39÷50.
14. Nguyen T., Bentz D., Byrd E.: Method for measuring water diffusion in a coating applied to a substrate. *Journal of Coatings Technology* 1995, Vol. 67, No. 844, p. 37÷46.
15. Nguyen T., Hubbard J.B., Pommersheim J.M.: Unified model for the degradation of organic coatings on steel in a neutral electrolyte. *Journal of Coatings Technology* 1996, Vol. 68, No. 855, p. 45÷56.
16. Perera D.Y.: On adhesion and stress in organic coatings. *Progress in Organic Coatings* 1996, Vol. 28, p. 21÷23.
17. Rigby S. P., Fletcher R. S., Riley S. N.: Characterisation of porous solids using integrated nitrogen sorption and mercury porosimetry. *Chemical Engineering Science*, 59(2004), p. 41÷51.
18. Schlesing W. u.a.: Charakterisierung von Vernetzungsvorgängen mit der dynamisch-mechanischen Analyse. *Farbe und Lack* 1995, N. 3, s. 277÷280.
19. Webb Paul A.: *An Introduction To The Physical Characterization of Materials by Mercury Intrusion Porosimetry with Emphasis On Reduction And Presentation of Experimental Data*, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, Georgia, 2001.
20. Yong Fu Xu, De' An Sun: A fractal model of soil pores and its application to determination of water permeability. *Physica A* 316 (2002), p. 56÷64.
21. Zyska B.: Problemy mikrobiologicznego rozkładu i mikrobiologicznej korozji materiałów. *Ochrona przed Korozją* 1994, nr 4, s. 82÷86.

Recenzent:

Krzysztof KRAWCZYK

Summary

The paper presents the examination results concerning the influence of (3, 10, 20)% sulphuric acid water solutions on the erosive wear of epoxy coatings. Chemical structure change of aged coatings was stated as the result of their essential oxidation. It caused a coating brittleness increase that contributed to cohesion loss between fillers,

pigments, and epoxy material. In the next stage, their release from coating surface layers occurred. It contributed to an essential increase of the surface roughness of aged coatings which was the higher, and the aggressive medium concentration was higher, and the period of its action longer. The destruction of the coating surface caused blistering, cracking, and crater generation. The ageing essentially increased the erosive wear intensity of examined coatings.