

Danuta KOTNAROWSKA *

**OCENA WPŁYWU RODZAJU NAPEŁNIACZA
NA ODPORNOŚĆ EROZYJNĄ POWŁOK
EPOKSYDOWYCH**

**ESTIMATION THE INFLUENCE THE TYPE OF FILLER
ON THE RESISTANCE TO EROSION OF EPOXY COATING**

Słowa kluczowe:

erozja powłok epoksydowych, mikrosfery szklane, nanocząstki miedzi

Key-words:

erosion of epoxy coatings, glass microspheres, copper nanoparticles

Streszczenie

Przedstawiono wpływ mikronapełniaczy oraz nanonapełniaczy na zużycie erozyjne modyfikowanych nimi powłok epoksydowych. Wprowadzone do struktury powłok mikrosfery szklane miały zróżnicowaną średnicę, nieprzekraczającą jednak 30 μm . Natomiast nanonapełniacz stanowiły cząstki miedzi o średnicy 66 nm i udziale masowym 3,5%, a ich udział masowy wynosił 10%. Zastosowane nanocząstki miedzi wpłynęły istotnie na odporność erozyjną modyfikowanych nimi powłok epoksydowych,

* Instytut Eksploatacji Pojazdów i Maszyn, Wydział Mechaniczny, Politechnika Radomska, ul. Chrobrego 45, 26-600 Radom; tel. 696 027 447; d.kotnarowska@pr.radom.pl

bowiem odporność erozyjna wzrosła o 46% w porównaniu z powłoką niemodyfikowaną. Uwarunkowane to było przede wszystkim: podwyższeniem twardości powłok, redukcją ich chropowatości, a także wzrostem modułu zachowawczego (sprężystości) E' powłok modyfikowanych. Najmniejszą odporność erozyjną wykazała powłoka kompozytowa, składająca się z trzech warstw powłoki epoksydowej – modyfikowanej mikrosferami szklanymi. Prawdopodobnie miały na to wpływ: większa chropowatość powłoki kompozytowej, niska odporność mikrosfer szklanych na oddziaływanie cząstek skrawających powłokę lub niska odporność mikrosfer na kruche pękanie, a także słabe ich związanie z tworzywem epoksydowym. Większą odporność erozyjną uzyskano dla trójwarstwowej powłoki epoksydowej z międzywarstwą, modyfikowaną mikrosferami szklanymi. Wzrosła ona o 16% w odniesieniu do powłoki niemodyfikowanej.

WPROWADZENIE

Erozja jest dominującym procesem zużywania powłok maszyn rolniczych, budowlanych oraz górniczych, która zachodzi pod wpływem uderzeń twardych cząstek, charakterystycznych dla danego środowiska eksploatacji. Podczas erozyjnego niszczenia polimeru zachodzą w jego strukturze zmiany, polegające na zrywaniu wiązań chemicznych – na skutek nierównomiernego rozkładu naprężeń, spowodowanego koncentracją energii uderzania. Przyczynia się to do progresywnego zmniejszenia odporności tworzywa polimerowego na oddziaływanie cząstek erozyjnych [L. 8, 16].

W badaniach kinetyki erozyjnego zużywania powłok polimerowych należy również uwzględnić wpływ ich destrukcji w wyniku oddziaływania promieniowania ultrafioletowego oraz mediów agresywnych [L. 8, 9, 11, 13, 16, 25].

Pionierskie eksperymenty w zakresie zużywania erozyjnego elementów metalowych przeprowadzili I. Finnie [L. 4, 5] oraz I.M. Hutchings [L. 6]. Należy podkreślić, że stosunkowo mało publikacji dotyczy zużywania elementów oraz powłok ochronnych, wykonanych z kompozytów polimerowych, pod wpływem czynników erozyjnych. Zatem aktualnie niezbędne jest badanie procesów zużywania erozyjnego powłok polimerowych, stosowanych w urządzeniach technicznych, eksploatowanych w różnych środowiskach. Podyktowane jest to również rozwojem pro-

dukcji oraz stosowaniem nowych kompozytów polimerowych, na przykład modyfikowanych nanomateriałami. Dzięki tej modyfikacji uzyskuje się powłoki o wysokiej odporności na oddziaływanie czynników mechanicznych, w tym erozyjnych [L. 14, 20].

Poprawę odporności powłoki polimerowej na uderzenia cząstek erozyjnych można uzyskać poprzez modyfikację składu powłoki mikronapełniaczami niemetalowymi w postaci: włókien węglowych lub szklanych, kulek lub mikrosfer szklanych lub metalowymi, na przykład płatkowym aluminium lub cynkiem [L. 2, 7–9, 11, 12, 14–16, 20]. Pod wpływem tych napełniaczy zmieniają się bowiem takie własności mechaniczne powłoki, jak twardość, wytrzymałość na zerwanie i rozciąganie, wydłużenie względne, współczynnik tarcia cząstki erozyjnej po powłoce [L. 14, 21–24]. Potwierdziły to badania przeprowadzone przez J. Zahaviego, które udowodniły wysoką odporność kompozytów epoksydowo-szklanych na erozyjne oddziaływanie piasku [L. 24]. Natomiast G.P. Tilly wykazał w swych pracach [L. 21–23] wpływ rodzaju zastosowanego wzmocnienia kompozytu, a także: szybkości, kąta padania, rozmiaru oraz masy cząstek erozyjnych na kinetykę zużycia erozyjnego wybranych kompozytów polimerowych.

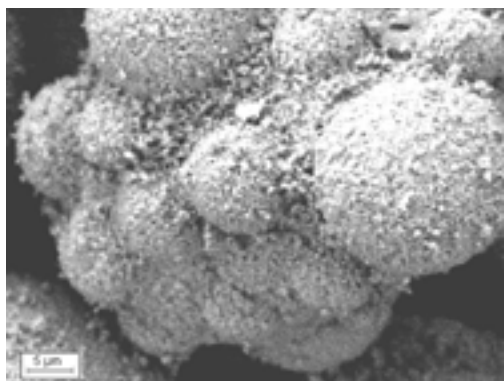
Na zwiększenie odporności erozyjnej powłok polimerowych korzystnie wpływa modyfikacja ich składu nanocząstkami materiałów metalowych lub niemetalowych. Modyfikacja powłok polimerowych nanonapełniaczami wpływa również na poprawę odporności na ścieranie i zarysowanie, zwiększenie własności barierowych, zwiększenie stabilności termicznej oraz ognioodporności, zmniejszenie współczynnika rozszerzalności liniowej, wzrost odporności na rozpuszczalniki organiczne, zwiększenie przezroczystości, a także czystości barwy powłok [L. 1, 3, 17, 18]. Wśród nanonapełniaczy metalowych, dodawanych do powłok polimerowych, wyróżnia się napełniacze w postaci nanocząstek metali (takich, jak: srebro, miedź, pallad) lub związków metali (tlenki żelaza, tlenek cynku, tritlenek glinu, ditlenek tytanu oraz cyrkonu, węglan wapnia) [L. 17, 18].

METODYKA BADAWCZA

Rodzaje badanych powłok epoksydowych

Badano cztery rodzaje trójwarstwowych powłok epoksydowych, o średniej grubości 120 μm . Pierwszy rodzaj stanowiła powłoka składająca się

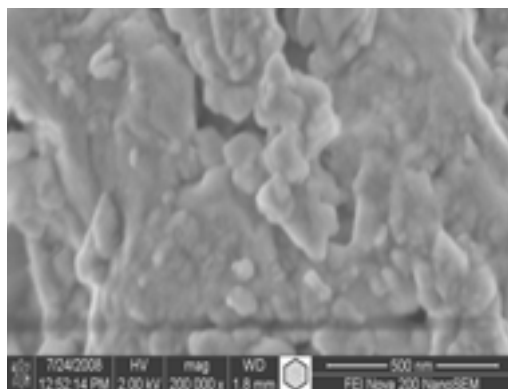
z warstw epoksydowych, drugi – trójwarstwowa powłoka epoksydowa z międzywarstwą kompozytową, zawierającą mikronapełniacz w postaci mikrosfer szklanych (o średnicy $\phi < 30 \mu\text{m}$ i udziale masowym wynoszącym 10%), trzeci – powłoka zbudowana z warstw kompozytowych, zaś czwarty rodzaj badanych powłok stanowiły powłoki epoksydowe modyfikowane nanonapełniaczem. Zastosowane jako napełniacz mikrosfery szklane (**Rys. 1**) to sferyczne cząstki glinokrzemianów, których głównymi składnikami są ditlenek krzemu ($49\div 61\%$) oraz tritlenek glinu ($26\div 30\%$). Wewnątrz wypełnione są ditlenkiem węgla i azotem. Otrzymywane są z lotnych popiołów, powstających podczas spalania węgla kamiennego w elektrowniach.



Rys. 1. Morfologia mikrosfer szklanych

Fig. 1. Morphology of glass microspheres

Średnica nanocząstek miedzi, zastosowanych do modyfikacji składu powłok epoksydowych wynosiła 66 nm, a udział masowy nanonapełniacza wynosił 3,5% (**Rys. 2**).



Rys. 2. Morfologia aglomeratów nanocząstek miedzi

Fig. 2. Morphology of copper nanoparticles agglomerates

METODA BADAŃ

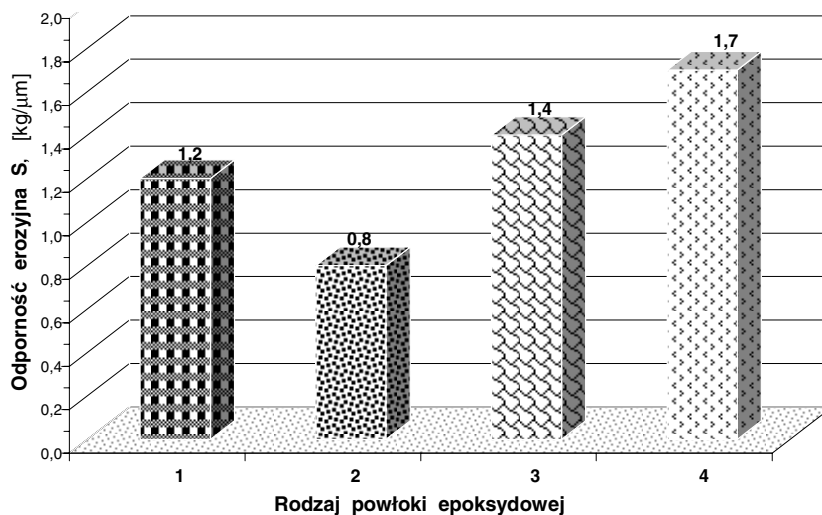
W badaniach procesu erozyjnego zużywania powłok polimerowych wykorzystano urządzenie, zalecane w polskiej normie PN-76/C-81516. Do oceny odporności powłok polimerowych na zużycie erozyjne zastosowano kryterium S, wyrażające stosunek całkowitej masy (M) cząstek erozyjnych, powodujących zużycie powłoki w badanym obszarze (tj. odsłonięcie przez startą powłokę fragmentu powierzchni stalowego podłoża, o kształcie elipsy – o mniejszej średnicy $d = 3,6 \pm 1$ mm), do grubości powłoki G.

Materiał erozyjny stanowiły cząstki elektrokorundu granulowanego 99A (wg PN-76/M-59111), o rozmiarach ziarna $0,60 \div 0,70$ mm. Głównymi składnikami elektrokorundu są: ditlenek krzemu, tritlenek żelaza, tlenek wapnia i tlenek sodu.

WYNIKI BADAŃ ORAZ DISKUSJA

W efekcie przeprowadzonych badań stwierdzono, że najmniejszą odporność erozyjną wykazała powłoka kompozytowa, składająca się z trzech warstw powłoki epoksydowej – modyfikowanej mikrosferami szklanymi. Prawdopodobnie miały na to wpływ: większa chropowatość powłoki kompozytowej, niska odporność mikrosfer szklanych na oddziaływanie cząstek skrawających powłokę lub niska odporność mikrosfer na kruche pęknięcie, a także słabe ich związanie z tworzywem epoksydowym. Większą odporność erozyjną uzyskano dla trójwarstwowej powłoki epoksydowej z międzywarstwą, modyfikowaną mikrosferami szklanymi. Należy to tłumaczyć tłumieniem przez mikrosfery szklane, zawieszony w elastycznym tworzywie epoksydowym, energii mechanicznej wyzwalaającej się podczas uderzania twardych cząstek elektrokorundu o powierzchnię powłoki (**Rys. 3**).

Najwyższą odporność erozyjną stwierdzono dla powłok epoksydowych, modyfikowanych nanocząstkami miedzi (**Rys. 3**). Modyfikacja składu powłok epoksydowych nanocząstkami miedzi przyczyniła się bowiem do podwyższenia ich odporności mechanicznej, w tym również do zwiększenia odporności na zarysowanie. Uwarunkowane to było przede wszystkim: podwyższeniem twardości powłok, redukcją ich chropowatości, a także wzrostem modułu sprężystości (E') powłok modyfikowanych [**L. 14, 15**].



Rys. 3. Odporność erozyjna trójwarstwowych powłok epoksydowych (1 – powłoka epoksydowa niemodyfikowana, 2 – powłoka epoksydowa modyfikowana mikrosferami szklanymi, 3 – powłoka epoksydowa z międzywarstwą modyfikowaną mikrosferami szklanymi, 4 – powłoka epoksydowa modyfikowana nanocząstkami miedzi)

Fig. 3. Resistance to erosive wear of three layer epoxy coatings (1 – unmodified epoxy coating, 2 – epoxy coating modified with glass microspheres, 3 – epoxy coating with interlayer modified with glass microspheres, 4 – epoxy coating modified with copper nanoparticles)

PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań należy stwierdzić, że odporność erozyjna powłok epoksydowych zależy od rodzaju i rozmiarów ziarna napełniacza, zastosowanego do modyfikacji ich struktury.

Najwyższą odporność erozyjną uzyskano dla powłoki epoksydowej modyfikowanej nanocząstkami miedzi. Podyktowane to było zwiększeniem twardości oraz modułu zachowawczego E' , a także na skutek zmniejszenia chropowatości powierzchni oraz zmniejszenia porowatości powłok modyfikowanych nanonapełniaczem.

Najmniejszą odporność erozyjną miała powłoka epoksydowa, składająca się z trzech warstw, zawierających mikrosfery szklane. Wynikało to z faktu małej odporności cząstek mikronapełniacza na uderzenia ziaren elektrokorundu, które powodowały wykruszanie ich ze struktury warstw nawierzchniowych powłok. Sprzyjało to zwiększonemu zużyciu erozyjnemu tego typu powłok w porównaniu z powłoką niemodyfikowaną.

Natomiast zwiększoną odporność erozyjną obserwowano dla powłoki epoksydowej z międzywarstwą modyfikowaną mikrosferami szklanymi. Należy to tłumaczyć tłumieniem przez mikrosfery szklane, zawieszony w elastycznym tworzywie epoksydowym, energii mechanicznej wyzwalającej się podczas uderzania twardych cząstek elektrokorundu o powierzchnię powłoki.

LITERATURA

1. Barna E. et al.: Innovative, scratch proof nanocomposites for clear coatings. *Composites: Part A* 2005, Vol. 36, p. 473÷480.
2. Bondioli F., Cannillo V., Fabbri E., Messori M.: Preparation and characterization of epoxy resins filled with submicron spherical zirconia particles. *Polimery* 2006, Vol. 51, p. 794÷789.
3. Figovsky O.L., Blank N.: Nanocomposite coatings. Increasing their properties during exposure in aggressive media. Conference materials. *Advances in Coatings Technology ACT'06*, 28÷330 November 2006, Warsaw, Poland.
4. Finnie I. Erosion of surfaces by solid particles.: *Wear* 1960, Vol. 3, p. 87÷103.
5. Finnie I., McFadden D. H.: On the velocity dependence of the erosion of ductile metals by solid particles at low angles of incidence. *Wear* 1978, Vol. 48, p. 181÷190.
6. Hutchings I.M.: Abrasive and erosive wear tests for thin coatings: a unified approach. *Tribology International* 1998, Vol. 31, Nos 1–3, pp. 5÷15.
7. 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.
8. Kotnarowska D.: Rodzaje procesów zużycia powłok polimerowych. Monografia Nr 60, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2003, 212 s.
9. 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.
10. Kotnarowska D.: Examination of dynamic of polymeric coatings erosive wear process. *Materials Science* 2006, Vol. 12, nr 2, p. 138÷143.
11. 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.

12. Kotnarowska D.: Powłoki ochronne. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2007, 320 s. (wydanie II, uzupełnione).
13. Kotnarowska D., Klasek T.: Wpływ starzenia na porowatość powłok epoksydowych. Inżynieria Powierzchni 2007, Nr 4, s.15÷21.
14. Kotnarowska D.: Erozja powłok polimerowych. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2009, 144 s.
15. Kotnarowska D.: Effect of nanofillers on wear resistance of polymer coatings. Solid State Phenomena 2009, Vol. 144, p. 285÷290.
16. Kotnarowska D.: Epoxy coating destruction as a result of sulphuric acid aqueous solution action. Progress in Organic Coatings 2010, Vol. 67, p. 324÷328.
17. Nour M. A., Hassanien M. M.: Effect of copper chelate of pyridineanilide modified montmorillonite on the flammability and thermal stability of polypropylene. Polimery 2005, Vol. 50, p. 371÷3373.
18. Pilotek S., Tabellion F.: Nanoparticles in coatings. Tailoring properties to applications. European Coatings Journal 2005, Vol. 4, p.170÷172.
19. Pommersheim J.M., Nguyen T., Zhang Z., Hubbard J.B.: Degradation of organic coatings on steel; mathematical models and predictions. Progress in Organic Coatings 1994, Vol. 25, p. 23÷41.
20. Rajesh J.,J., Bijwe J., Tewari U.S., Venkataraman B.: Erosive wear behavior of various polyamides. Wear 2001, Vol. 249, p. 702÷714.
21. Tilly G.P., Sage W.: The interaction of particle and material behaviour in erosion processes. Wear 1970, Vol. 16, p. 447÷465.
22. Tilly G.P.: Erosion caused by airborne particles. Wear 1969, Vol. 14, p.63÷79.
23. Tilly G.P.: Sand erosion of metals and plastics: A brief review. Wear 1969, Vol. 14, p. 241÷248.
24. Zahavi J., Schmitt G.F.: Solid particle erosion of reinforced composite materials. Wear 1981, Vol. 71, p. 179÷190.
25. Żuchowska D.: Polimery konstrukcyjne. WNT, Warszawa 1995, 264 s.

Recenzent:
Wojciech WIELEBA

Summary

The paper presents influence of micro- and nanofillers on erosive wear of coatings modified with the use of these particles. Glass microspheres of differentiated diameter values not exceeding 30 µm were used as microfiller at a mass share of 10%; whereas, nanofiller

copper particles of mean diameter 66 nm were used at a mass share of 3.5%. Copper nanoparticles caused the essential increase of the erosive resistance of the coatings modified with their use, since this resistance increase by 46% in comparison with the erosive resistance of unmodified coatings. It was primarily caused by the increase in the coating hardness, coating roughness reduction, and the increase of the dynamic storage modulus E' of modified coatings. The composite coating consisting of epoxy layers modified with glass microspheres showed the lowest erosive resistance. It was probably caused by the higher roughness of the composite coating, the low resistance of microspheres to brittle cracking, and their weak bonding with epoxy material. Higher erosive resistance was obtained for a three-layer epoxy coating with interlayer modified with glass microspheres. It increased by 16%, compared with the erosive resistance of the unmodified coating.