

Wpływ pigmentów luminescencyjnych na trwałość systemu powłokowego

MAREK MICHALSKI, MARCIN SZCZEPANIAK *

W artykule przedstawiono rezultaty badań dotyczących cech użytkowych powierzchni pokrytych powłokami, przy czym nanoszenie powłok przyjęto jako jeden z rodzajów obróbki przyrostowej. Analizowano wpływ obecności i sposobu dozowania pigmentów na trwałość nanoszonych powłok w systemach transportowych.

WSTĘP

W procesach wytwórczych najliczniej reprezentowane są obróbki ubytkowe i bezubytkowe. Ze względów przede wszystkim ekologicznych, ale także i ekonomicznych obserwuje się tendencje do ograniczenia tego pierwszego rodzaju. Obserwuje się także dynamiczny wzrost udziału trzeciego rodzaju obróbek – przyrostowych. Jedną z jej odmian jest nakładanie na powierzchnie funkcyjne powłok, dzięki czemu uzyskują one nowe cechy lub te posiadane ulegają poprawie [5].

Rynek transportu samochodowego zmienia się już od ponad 150 lat. Dotyczy to wszystkich aspektów tego rodzaju transportu. W odniesieniu do stosowanych systemów powłokowych pierwsze miały za zadanie zabezpieczenie konstrukcji pojazdu: drewna, metalu przed wpływem warunków zewnętrznych. W owym okresie kolor pojazdu miał drugo- lub trzeciorzędne znaczenie, które można zilustrować powiedzeniem Henry'ego Forda „możesz otrzymać samochód w każdym kolorze, pod warunkiem, że będzie to kolor czarny”. Z biegiem lat oraz roz-

wojem motoryzacji trwałość powłoki i jej kolor miał coraz większe znaczenie. Estetyczny wygląd z modnym kolorem stał się istotną cechą pojazdów użytkowych począwszy od samochodów osobowych, pojazdów transportu publicznego na pojazdach komunalnych i innych skończywszy. Obecnie mamy do czynienia z powłokami lakierniczymi o coraz bardziej wyszukanych kolorach z efektami specjalnymi takimi jak efekt: metaliczny, perłowy, xyraliczny, matowy, a także efekt luminescencyjny.

POWŁOKI LUMINESCENCYJNE

Na pojazdach samochodowych system powłokowy najczęściej występuje w trzech typach:

- system powłokowy dwuwarstwowy składający się z podkładu antykorozyjnego oraz farby nawierzchniowej,
- system powłokowy trójwarstwowy składający się z podkładu antykorozyjnego, farby bazowej oraz lakieru bezbarwnego.
- system powłokowy czterowarstwowy składający się z podkładu antykorozyj-

nego, podkładu wypełniającego, farby bazowej oraz lakieru bezbarwnego.

W celu uzyskania efektu luminescencji, pigmenty luminescencyjne wprowadza się do farby nawierzchniowej lub farby bazowej ewentualnie do lakieru bezbarwnego.

Po to, aby rozważać efekt luminescencji w pierwszej kolejności należy przypomnieć czym jest luminescencja.

Luminescencja jest emisją światła niewynikającą z temperatury przedmiotu, lecz z innego powodu, np. reakcji chemicznych, przepływu prądu lub oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego. Fotoluminescencja jest rodzajem luminescencji i jest wynikiem oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego.

W ramach fotoluminescencji wyróżniamy fluorescencję i fosforescencję.

Fluorescencja jest emisją światła pod wpływem działania promieniowania świetlnego o krótkiej długości fali, np. ultrafiolet (UV) i emisją fal dłuższych w zakresie pasma widzialnego. Emisja światła kończy się prawie natychmiast po odjęciu promieniowania wzbudzającego, tj. $< 10^{-8}$ s [7].

W przypadku fosforescencji emisja światła trwa jeszcze przez jakiś czas od za-

* Mgr inż. Marek Michalski – F.H. BARWA, ul. Warkocz 3-5, 25-253 Kielce, dr inż. Marcin Szczepaniak – Wojskowy Instytut Techniki Inżynierskiej im. profesora Józefa Kosackiego, ul. Obornicka 136, 50-961 Wrocław.

kończenia oddziaływania promieniowania wzbudającego.

Systemy powłokowe z pigmentami luminescencyjnymi stosowane na pojazdach mają głównie za zadanie polepszenie waloru estetycznego, ale obecnie zaczyna się stosować te powłoki ze względu na możliwe zwiększenie bezpieczeństwa w transporcie.

Pigmenty fluorescencyjne

Pigmenty fluorescencyjne występują na rynku głównie w kolorach intensywnych, takich, jak: czerwony RAL 3024, czerwono-pomarańczowy RAL 3026, pomarańczowy RAL 2005, RAL 2007, żółty RAL 1026, zielony, niebieski, różowy, fioletowy, magenta.

W przypadku tych pigmentów efekt luminescencji jest wywołany działaniem promieniowania ultrafioletowego. Ilość promieniowania ultrafioletowego w całym spektrum promieniowania słonecznego docierającego do ziemi zależy od pory dnia, pory roku, warunków atmosferycznych, zanieczyszczenia. Wpływa ona na intensywność efektu emisji promieniowania wzbudzonego, np. po zmroku, przy oświetleniu ulicznym, w którym ilość wzbudającego promieniowania ultrafioletowego jest niewielka efekt jest mało intensywny. Efekt fluorescencji najlepiej jest widoczny w momencie oświetlania specjalnymi lampami ultrafioletowymi. Na rysunku 1 zostały pokazane systemy powłokowe z pigmentami luminescencyjnymi (niebieskim i różowym) poddane działaniu różnego rodzaju promieniowania padającego. Użyto ustandaryzowanego światła D65 odzwierciedlającego światło dzienne zachodniej Europy, światła D65 wzbogaconego promieniowaniem ultrafioletowym jak również samego promieniowania ultrafioletowego.

Widoczne są różnice związane z różnymi rodzajami promieniowania padającego.

Pigmenty fosforescencyjne

Pigmenty fosforescencyjne występują na rynku w formie proszków. Dodawane do farb dają zazwyczaj zabarwienie: jasno zielone, zielone, niebieskie, żółte, pomarańczowe i czerwone. Inny efekt kolorystyczny uzyskuje się poprzez połączenie

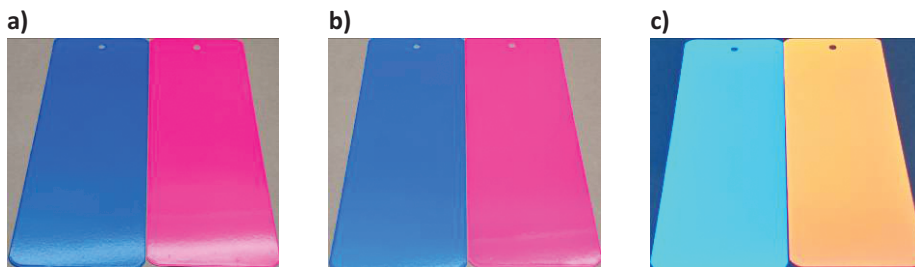
pigmentów fosforescencyjnych ze standardowymi pigmentami koloryzującymi.

W przypadku tych pigmentów efekt luminescencji wywołany jest działaniem promieniowania UV i częściowo promieniowania widzialnego w zakresie 200÷470 nm. Maksymalna emisja światła występuje przy 520÷530 nm i trwać może od 200 nawet do 3000 minut.

Także w tym przypadku widoczne są różnice wynikające z różnego rodzaju promieniowania padającego.

WPROWADZANIE PIGMENTÓW LUMINESCENCYJNYCH DO POWŁOK

Pigmenty luminescencyjne występują w ograniczonej liczbie kolorów. W przypadku uzyskania innych kolorów należy



Rys. 1. Powłoka fluorescencyjna: a) w świetle D65; b) w świetle D65 i UV; c) w świetle UV

Promieniowanie wzbudzenia i emisji na przykładzie pigmentu G100SPM przedstawiono na rysunku 2.

Producenci pigmentów fosforescencyjnych modyfikują je w celu wydłużenia czasu emisji światła oraz zwiększenia natężenia światła emitowanego, Na rysunku 3 zaprezentowano emisję światła dwóch pigmentów, które wstępnie zostały oświetlone takim samym promieniowaniem wzbudającym.

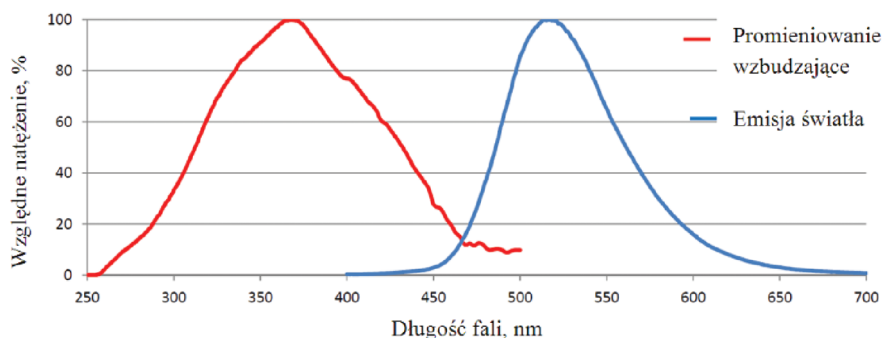
System powłokowy zawierający pigmenty fosforescencyjne może być naświetlany w ciągu dnia, a po zmierzchu będzie emitował światło. Wygląd powłoki zawierającej pigmenty fosforescencyjne przedstawiono na rysunku 4.

wprowadzać do powłoki mieszaninę pigmentów luminescencyjnych lub mieszać je ze standardowymi pigmentami koloryzującymi.

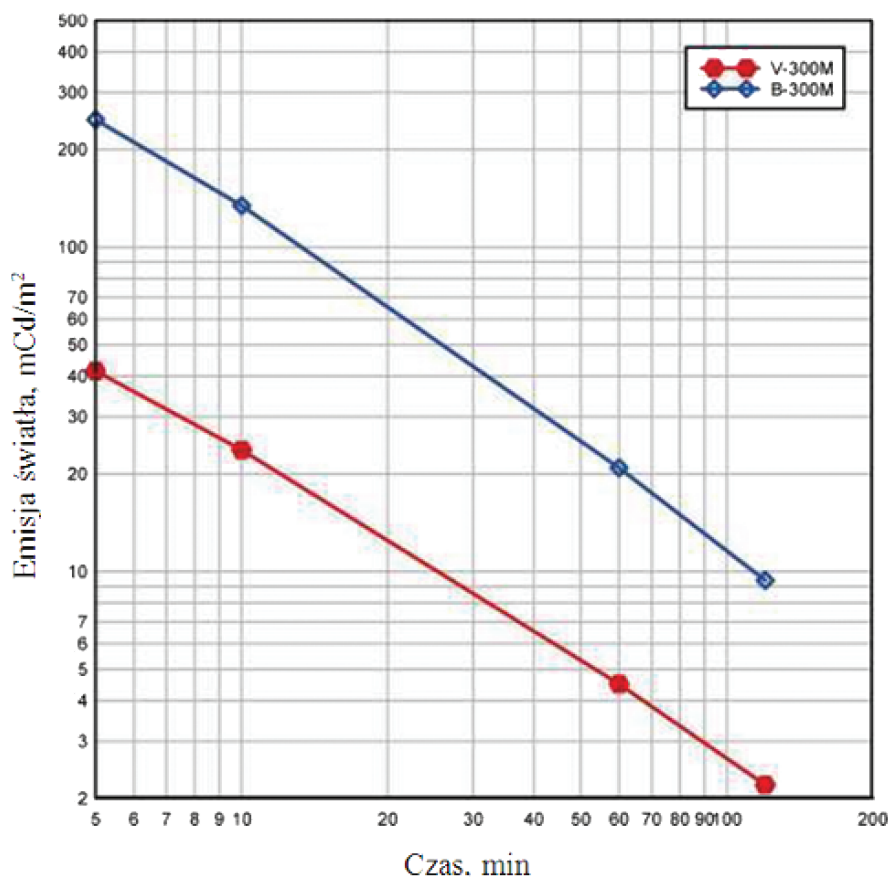
Wprowadzanie pigmentów do farby nawierzchniowej

Wprowadzenie pigmentów luminescencyjnych razem ze standardowymi pigmentami koloryzującymi w celu uzyskania pożądanego koloru wpływa na efekt emisji światła, powodując zmniejszenie efektu luminescencyjnego farby nawierzchniowej. Na rysunku 5 zostały przedstawione trzy powłoki o różnym składzie pigmentowym.

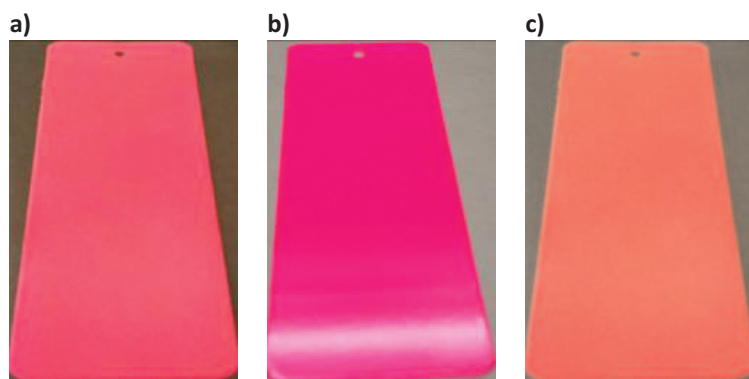
Zmiana składu pigmentów spowodowała bardzo wyraźne różnice.



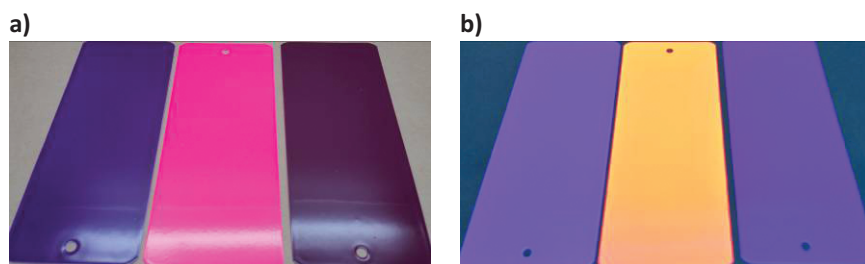
Rys. 2. Promieniowanie wzbudające i emisji światła pigmentu G100SPM firmy Nemoto [2]



Rys. 3. Różnice w jasności i czasie emisji światła dwóch pigmentów V-300M i B-300M [6]



Rys. 4. Powłoka fosforescencyjna: a) w świetle D65; b) w świetle D65 i UV; c) bez oświetlenia



Rys. 5. Wpływ mieszania pigmentów luminescencyjnych z pigmentami koloryzującymi i ich wpływ na efekt luminescencji, a) w świetle D65, b) w świetle UV

Wprowadzanie pigmentów luminescencyjnych do farb bazowych

Farba bazowa jest częścią systemu powłokowego i jej grubość wynosi około $15 \div 40 \mu\text{m}$. Ilości pigmentów luminescencyjnych, które należy zastosować w przypadku farb bazowych jest dużo mniejsza w porównaniu do farby nawierzchniowej.

Ze względu na to, że farba bazowa charakteryzuje się małą odpornością na warunki zewnętrzne, konieczne jest przykrycie jej warstwą lakieru bezbarwnego. Lakier bezbarwny chroni cały system powłokowy przed wpływem warunków zewnętrznych, w tym przed promieniowaniem słonecznym, a w szczególności przed promieniowaniem ultrafioletowym.

Jak zaznaczono wcześniej pigmenty luminescencyjne są wzbudzone promieniowaniem ultrafioletowym, natomiast warstwa lakieru bezbarwnego chroniąca powłokę ogranicza ilość promieniowania ultrafioletowego wnikażącego do systemu powłokowego. Własność ta powoduje ograniczenie wzbudzania pigmentów luminescencyjnych i zmniejszenie efektu luminescencji.

Na rysunku 6 przedstawiono dwie powłoki. W jednej z nich pigmenty są dodane do farby nawierzchniowej, w drugim przypadku – do farby bazowej pokrytej lakierem bezbarwnym.

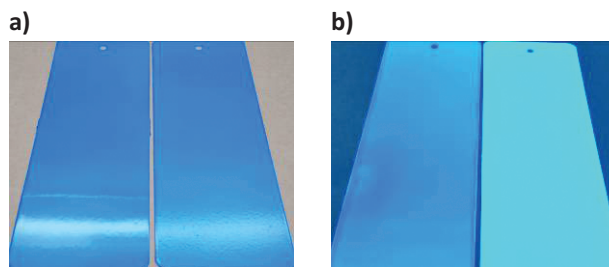
Na zdjęciu wyraźnie widoczny jest wpływ tych rozwiązań na efekt luminescencji.

Wprowadzanie pigmentów luminescencyjnych do lakieru bezbarwnego

Warstwa lakieru bezbarwnego chroni cały system powłokowy przed negatywnym oddziaływaniem warunków zewnętrznych. Wprowadzanie pigmentów luminescencyjnych do lakieru bezbarwnego powoduje częściową utratę połysku powłoki, co jest związane z wymiarami cząstek pigmentów, oraz generalnie – pogorszenie wyglądu powłoki. Efekt luminescencji w tym przypadku jest największy w porównaniu do dodawania pigmentów luminescencyjnych do farby nawierzchniowej lub farby bazowej.

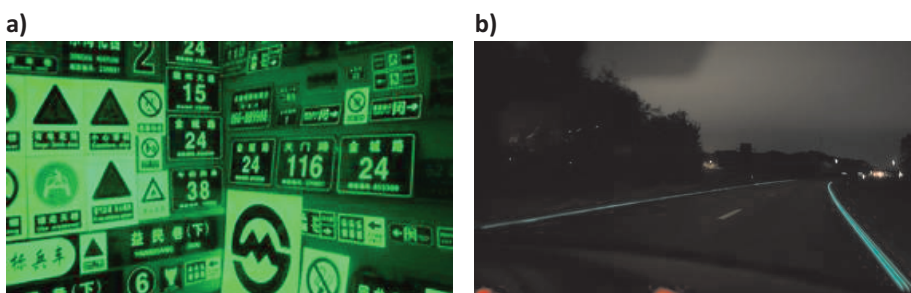
STOSOWANIE POWŁOK FOSFORESCENCYJNYCH W TRANSPORCIE DROGOWYM

W celu zwiększenia bezpieczeństwa w transporcie drogowym można wykorzystać podstawową własność powłok fosforescencyjnych, czyli emisję światła po wcześniejszym wzbudzeniu. Wzbudzenie powłoki odbywa się przez cały dzień, natomiast po zmierzchu – powłoka emituje światło. Natężenie tego światła nie powoduje oślepiania uczestników ruchu.



Rys. 6. Porównanie efektu fluorescencji na powłokach składających się z farby bazowej i lakieru bezbarwnego (po lewej stronie), farby nawierzchniowej (po prawej stronie): a) w świetle D65, b) w świetle UV

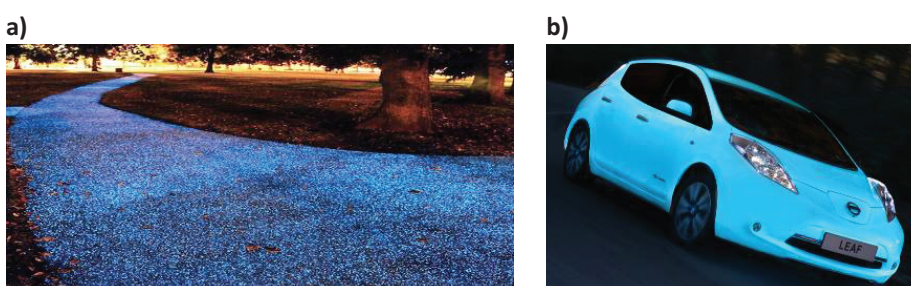
Powłoki fosforescencyjne można stosować do oznakowania. Znaki drogowe po zmierzchu będą widoczne z większej odległości niż standardowo (rys. 7a). Powłoki fosforescencyjne można także stosować do oznakowania poziomego dróg. Taki odcinek testowy powstał już w Holandii w kwietniu 2014 roku (rys. 7b).



Rys. 7. Powłoki fosforescencyjne w drogownictwie: a) znaki drogowe [8], b) droga N329 w Holandii [9]

Ponadto, powłoki fosforescencyjne mogą służyć lepszemu oznaczeniu drogi dojazdowej, rowerowej lub innej (rys. 8a).

Powłoki takie naniesione na pojazdy, ewentualnie na elementy pojazdów, mogą również zwiększyć widoczności tych pojazdów po zmierzchu (rys. 8b).



Rys. 8. Inne wykorzystanie powłok fosforescencyjnych: a) droga dojazdowa, b) pojazd z powłoką fosforescencyjną [1]

BADANIE TRWAŁOŚCI SYSTEMU POWŁOKOWEGO W KOMORZE STARZENIOWEJ

Badanie zostało przeprowadzone w komorze świetlnej QUV (rysunek 9) z zamontowanymi lampami UVA-340 wg normy [4].

Gęstość mocy promieniowania takich lamp na jednostkę powierzchni jest zbliżone do promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni ziemi. Zależność ta została przedstawiona na rysunku 10.

System powłokowy składał się z podkładu antykorozyjnego oraz farby nawierzchniowej z pigmentami fosforescencyjnymi niebieskim i różowym. Na rysunku 11 przedstawiono wygląd próbek przed badaniem.

Test przebiegał według cyklu przedstawionego Tabeli 1, przez 500 godzin [4].

Po tym okresie próbki zostały wyjęte z komory i osuszone, a następnie były starzone przez 24 godziny w tempera-



Rys. 9. Komora starzeniowa QUV do testów z promieniowaniem UV

turze 23°C i wilgotności 50% RH. Na rysunku 12 przedstawiono wygląd próbek po badaniu.

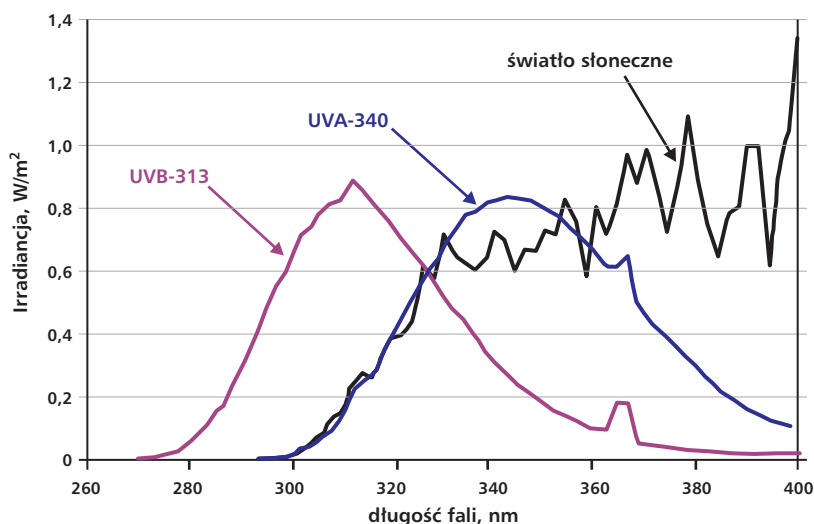
W Tabeli 2 przedstawiono natomiast wyniki pomiaru koloru i połysku systemu powłokowego przed i po teście.

Zmiany koloru powłok niebieskiej i różowej w przestrzeni barw $L^*a^*b^*$ w formie graficznej przedstawiono na rys. 13.

Analiza zarówno danych liczbowych zamieszczonych w Tabeli 2 jak i graficzny obraz zmian zarejestrowanych w badaniach wykazuje znaczące, bo dochodzące do 50% różnice przed i po badaniach.

Tabela 1. Fazy cyklu starzeniowego próbek

Faza	Czas	Opis
1	4 h	Faza sucha przy ciągłym natężeniu promieniowania 0,83 W/m ² dla lamp UV-A 340
2	4 h	Kondensacja wody na powierzchni powłoki w temp. 50°C
3	5 h	Faza sucha przy ciągłym natężeniu promieniowania 0,83 W/m ² dla lamp UV-A 340
4	1 h	Natrysk wodny



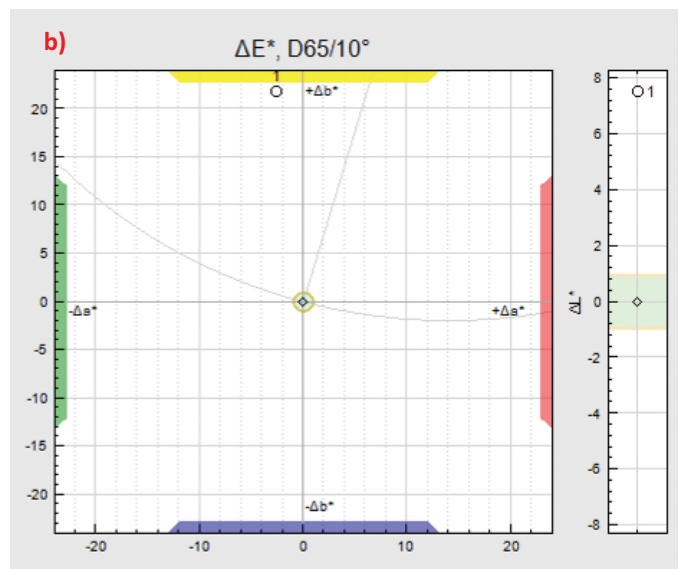
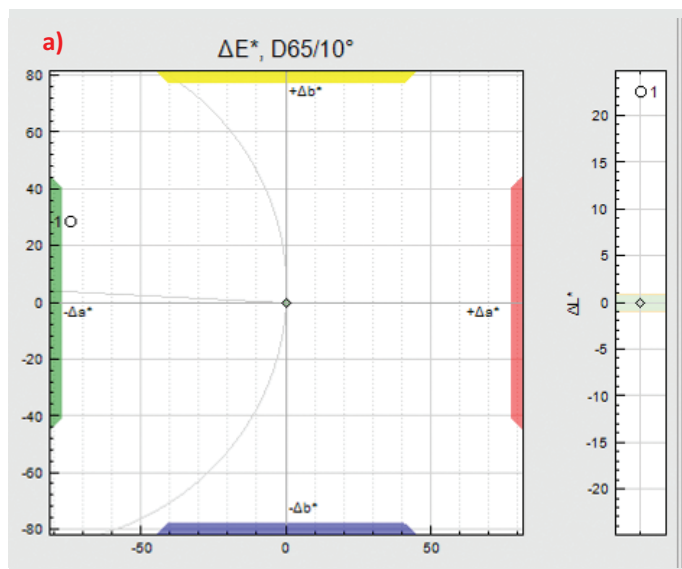
Rys. 10. Zależność gęstości mocy promieniowania na jednostkę powierzchni od długości fali światła [3]



Rys. 11. Wygląd systemu powłokowego przed badaniem



Rys. 12. Zmiana wyglądu powłoki po ekspozycji w komorze starzeniowej na działanie promieniowania UV



Rys. 13. Zmiana parametrów L^* , a^* , b^* po badaniu w komorze starzeniowej: a) powłoka różowa, b) powłoka niebieska

Tabela 2. Zmiana parametrów koloru i połysku po ekspozycji na promieniowanie UV w komorze starzeniowej

	Przed badaniem	Po 500 h	Różnica
Kolor	L = 48,33 a* = -14,07 b* = -50,04	L = 55,86 a* = -16,64 b* = -28,22	$\Delta E = 23,22$
Połysk, w geometrii 60°, GU	82,4	20,1	62,3

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że stosowanie luminescencyjnych systemów powłokowych jako obróbki przyrostowej, w transporcie samochodowym sprowadza się nie tylko do uzyskania powłoki o specjalnych walorach estetycznych, ale niesie nowe możliwości choćby w zwiększeniu bezpieczeństwa ruchu drogowego. W zależności od stosowanego luminescencyjnego systemu powłokowego efekt luminescencji, czyli emisji światła wzbudzonego jest różny i zależy od umiejscowienia pigmentów luminescencyjnych. Najlepszy efekt luminescencji uzyskuje

się wprowadzając pigmenty luminescencyjne do warstwy lakieru bezbarwnego lub farby nawierzchniowej lecz bez innych pigmentów koloryzujących.

Pigmenty luminescencyjne są wzbudzone przez promieniowanie ultrafioletowe, lecz nie są na nie odporne. Standardowe systemy powłokowe zawierają dodatki absorbujące lub odbijające promieniowanie UV w celu ochrony powłoki przed degradacyjnym wpływem promieniowania UV. Efekt luminescencji uzyskuje się natomiast głównie dzięki promieniowaniu UV. Staje się więc przed dylematem co lepsze: trwała powłoka luminescencyjna, ale ze słabym efektem lumines-

cencji, czy nietrwałą powłoką, która ulegnie szybszej degradacji, ale z mocnym efektem luminescencji.

LITERATURA

1. <http://nissannews.com/>
2. Materiały informacyjne firmy NEMOTO.
3. Norma PN EN ISO 16474-3: 2021-06 Farby i lakiery. Metody ekspozycji na laboratoryjne źródła światła – Część 3: Lamy fluorescencyjne UV.
4. Norma PN-EN ISO 4892-3:216-4 Tworzywa sztuczne – Metody ekspozycji na laboratoryjne źródła światła – Część 3: Lamy fluorescencyjne UV.
5. Styp-Rekowski M., Matuszewski M., Oborski I.L.: Badanie powłok jako czynnika determinującego funkcjonalność maszyny Obróbka Metalu 1/2019.
6. Tracton A.A.: Coatings Technology Handbook. Third Edition. CRC Press 2006.
7. West A.R.: Solid State Chemistry and its application. New York, John Wiley & Sons 1984.
8. www.glow-phosphor.com
9. www.smarthighway.net

