

## Badania udarności starzonych powłok polimerowych na podłożu stalowym

Paulina Mayer\*

\*Politechnika Wroclawska, Wydział Mechaniczny, Katedra Odlewnictwa, Tworzyw Sztucznych i Automatyki,  
Wybrzeże Wyspianskiego 27, 50-370 Wrocław – Poland, paulina.mayer@pwr.edu.pl

**Streszczenie:** *Obiekty techniczne podczas eksploatacji narażone są na destrukcyjne oddziaływanie środowiska, w którym się znajdują. Potrzeba rozwiązania tego problemu była główną przyczyną opracowania i stosowania powłok ochronnych, które wydłużą czas życia danych obiektów technicznych. W pracy przeprowadzono badania udarności wybranych powłok polimerowych, nałożonych na podłoże stalowe, które były poddane procesom starzenia. Badaniom poddano powłoki poliuretanowe, polimocznikowe i polimocznikowo-poliuretanowe, które narażone były na działanie promieniowania UV, środowiska kwaśnego oraz zmiennych temperatur. Po procesie starzenia powierzchnie powłok analizowano pod mikroskopem stereoskopowym oraz wyznaczono grubość powłok. W zależności od rodzaju powłoki oraz wpływu różnych czynników środowiskowych zaobserwowano zmiany w odporności na uderzenia.*

**Słowa kluczowe:** powłoki polimerowe, starzenie powłok, badania udarności

## Impact test of aged polymer coatings on steel substrate

**Abstract:** *Technical objects, during operation, are exposed to the destructive impact of the environment in which they are located. The need to solve this problem was the main reason for the development and use of protective coatings, which will extend the lifetime of given technical facilities. The impact tests of selected polymer coatings applied to the steel substrate, which underwent aging processes, were performed in the work. Before applying the coatings, the steel substrate was subjected to abrasive blasting using as an abrasive an electrocorund with grain granulation F30. The roughness was measured on the profilometer by the contact method, determining the arithmetic mean deviation of the roughness profile - Ra and the roughness height by 10 points - Rz. Polyurethane, polyurea and polyurea-polyurethane coatings were subjected to tests, which were exposed to UV radiation, acidic environment and variable temperatures. Biresin® U1305 and Almacoat Floor SL polyurethane coatings, after mixing the ingredients in the right proportions, were applied by hand using a brush. The Almacoat Protect C coating, in accordance with the manufacturer's recommendations, was sprayed with a pneumatic gun. Accelerated aging using UV radiation was carried out for 3 weeks. The samples were placed in a chamber equipped with two T8 fluorescent lamps with a capacity of 18 W and two T8 fluorescent lamps with a power of 36 W, which emitted radiation from the UV-A range with a wavelength of 350 ÷ 400 nm. Aging of coatings in a 5% NaCl solution also took place over a period of 21 days. The samples were completely immersed in the solution and stored at room temperature. On the other hand, aging at variable temperatures consisted of subjecting the coatings to alternating high (+ 60 ° C) and low (-18 ° C) temperatures for 3 cycles, one cycle being 5 changes at 1 hour at low and high temperatures. After the aging process, the coating surfaces were observed under a stereoscopic microscope and the coating thickness was determined. Depending on the type of coating and the outflow of various environmental factors, changes in impact resistance were observed. Among the coatings tested, the highest impact strength was obtained for polyurea-polyurethane coatings (Protect C). Analyzing the effect of individual factors, UV radiation had the least impact on the deterioration of the impact strength of coatings, although the changes in appearance were significant. However, the aging of polyurethane and polyurea-polyurethane coatings in the NaCl solution reduces the impact resistance twice.*

**Keywords:** polymer coatings, aging of coatings, impact test

## 1. Wstęp

Powłoki polimerowe stosuje się głównie jako zabezpieczenia przed destrukcyjnym działaniem korozji. Jednym z kryterium podziału powłok jest ich zastosowanie. Rozróżniamy powłoki ochronne, dekoracyjne i techniczne [1]. Powłoki ochronne stanowią skuteczne oraz bardzo dobre zabezpieczenie przed szkodliwym wpływem środowiska, przede wszystkim odporne są na działanie czynników atmosferycznych, chemicznych oraz mechanicznych [2-4]. Powłoki polimerowe charakteryzujące się wysoką odpornością na uderzenia znajdują zastosowanie głównie w przemyśle militarnym [5,6]. Zadaniem takich powłok jest absorbowanie jak największej ilości energii pochodzącej od uderzenia, na przykład odłamku pocisku [7]. Powłoki techniczne stosuje się w celu nadania materiałowi określonych właściwości mechanicznych, elektrycznych, termicznych itd. Są to najczęściej powłoki zwiększające twardość, odporność na zużycie ściernie, odporność na działanie wysokich temperatur [8,9]. Wpływ czynników klimatycznych takich jak: promieniowanie UV, opady atmosferyczne, zmienne temperatury często powoduje zmiany w strukturze powłoki, które są przyczyną pojawiania się na przykład mikropęknięć. Zachodzące procesy starzenia w powłoce wpływają na zmianę właściwości mechanicznych w tym udarności. Na świecie zostało opublikowanych wiele prac opisujących wpływ starzenia na właściwości powłok polimerowych. Autorzy prac badają różne czynniki środowiskowe zmieniające połysk, grubość, chropowatość, przyczepność oraz wybrane właściwości mechaniczne [10-13]. Ze względu na brak wyników badań starzeniowych wybranych przez autorkę powłok polimerowych, przeprowadzono badania udarności i poddano powierzchnię analizie mikroskopowej po działaniu czynników klimatycznych.

## 2. Materiały i metody

Wybrano trzy różne powłoki polimerowe:

- polimocznikową (Almacoat Floor SL, Alma-color)
- poliuretanową (Biresin U1305, Axon)
- polimocznikowo-poliuretanową (Almacoat Protect C, Alma-color).

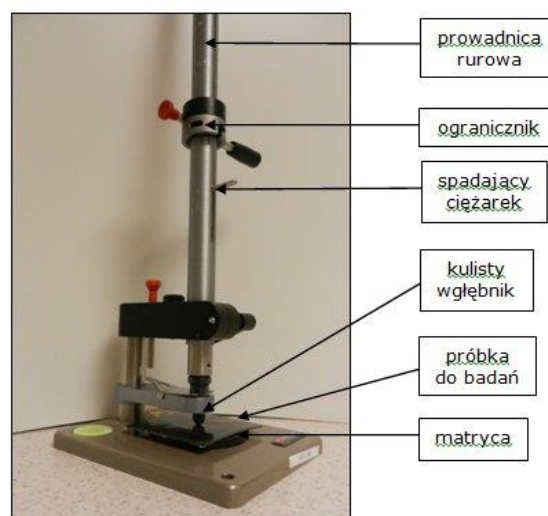
Właściwości fizyko-chemiczne i mechaniczne zastosowanych materiałów zostały zestawione w tabeli 1 na podstawie kart technologicznych producentów (załącznik 1).

Podłoże powłok stanowiła blacha stalowa o grubości 1,0 mm oznaczona wg PN-EN 10027-1: 2007 symbolem DC01. Jest to stal jakościowa niestopowa przeznaczona do wyrobów walcowanych na zimno. W celu zwiększenia chropowatości powierzchni stalowych przeprowadzono obróbkę strumieniowo-ścierną stosując jako ścierniwo elektrokorund. Użyto elektrokorund o granulacji

ziarna F30 [710 - 600  $\mu\text{m}$ ]. Dokonano pomiaru chropowatości na profilometrze TR110 Surface Roughness Tester, Beijing Time High Technology LTD. Odcinek pomiarowy le wynosił 2,5 mm. Wyznaczono średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości -  $R_a$  oraz wysokość chropowatości wg 10 punktów -  $R_z$ . Dla podłoża bez obróbki strumieniowo-ścierniej  $R_a$  wynosiło 1,45  $\mu\text{m} \pm 0,15$ ,  $R_z$  -7,37  $\mu\text{m} \pm 0,44$ , natomiast dla podłoża po obróbce  $R_a$  wynosiło 3,09  $\mu\text{m} \pm 0,38$ ,  $R_z$  -26,41  $\mu\text{m} \pm 4,61$ .

Powłoki poliuretanowe Biresin® U1305 i Almacoat Floor SL, po zmieszaniu składników w odpowiednich proporcjach, nanoszone były metodą ręczną przy użyciu pędzla. Natomiast powłoka Almacoat Protect C zgodnie z zaleceniami producenta, natryśnięto przy pomocy pistoletu pneumatycznego MixCoat firmy Sulzer. Proces natryskiwania przeprowadzono w temperaturze 23°C przy ciśnieniu 0,65 MPa.

Badania odporności na uderzenia dokonano według wytycznych zawartych w normie EN ISO 6272-1: 2004. W metodzie tej wyznacza się minimalną wysokość, z której spada ciężarek, powodując mechaniczne uszkodzenie badanej powłoki naniesionej na podłoże stalowe o grubości 1mm. Miejsce, w którym powłoka została odkształcona (uszkodzona) poddaje się obserwacjom przy użyciu mikroskopu w powiększeniu 10-krotnym. Przyrząd do badania odporności na uderzenia powłok został przedstawiony na rysunku 1. Głównym elementem przyrządu jest obciążnik zakończony kulistym wgłębniakiem o średnicy 20 mm, który ustawia się na odpowiedniej wysokości na prowadnicy rurowej. Maksymalna wysokość prowadnicy rurowej, z której można opuścić obciążnik wynosi 1m. Przyrząd do badania odporności na uderzenia powłok został przedstawiony na rysunku 6.7 [87].



Rys.1. Urządzenie do badania odporności na uderzenia powłok TQC SP1880-134

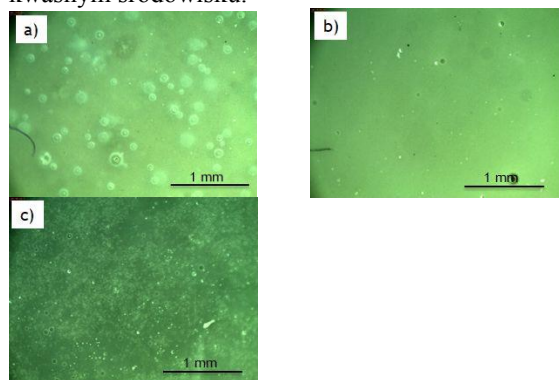
Głównym elementem przyrządu jest obciążnik zakończony kulistym wgłębniem o średnicy 20 mm, który ustawia się na odpowiedniej wysokości na przewodnicy rurowej. Przygotowane próbki poddano procesowi starzenia badając wpływ następujących czynników:

- promieniowania UV,
- środowiska kwaśnego (w roztworze NaCl),
- zmiennych temperatur (-18°C i +60°C).

Przyspieszone starzenie z wykorzystaniem promieniowania UV realizowano przez okres 3 tygodni. Próbki umieszczono w komorze wyposażonej w dwie świetlówki T8 o mocy 18 W i dwie świetlówki T8 o mocy 36 W, które emitowały promieniowanie z zakresu UV-A o długości fali od 350 do 400 nm. Starzenie powłok w roztworze NaCl o stężeniu 5% również odbywało się przez 21 dni. Próbki były zanurzone całkowicie w roztworze i przechowywane w temperaturze pokojowej. Natomiast starzenie w zmiennych temperaturach polegało na poddaniu powłok naprzemiennemu działaniu wysokiej (+60°C) i niskiej (-18 °C) temperatury przez 3 cykle, przy czym jeden cykl to 5 zmian po 1 h w niskich i wysokich temperaturach.

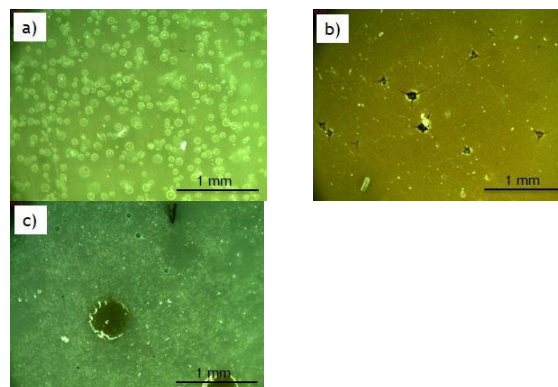
### 3. Wyniki

Przeprowadzono obserwacje mikroskopowe powłok niestarzonych i starzonych przed badaniami uderzeniowymi. Na rysunku 2 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe powłok niestarzonych naniesionych na podłoże stalowe. Natomiast na rysunkach: 3, 4 i 5 zestawiono zdjęcia powierzchni powłok wykonane przy użyciu mikroskopu stereoskopowego po starzeniu UV, w kwaśnym roztworze NaCl i po zmiennych cyklach temperaturowych. Największe zmiany zaobserwowano na powierzchni powłoki polimocznikowej Floor SL po procesie starzenia promieniowaniem UV, a mianowicie nastąpiła widoczna zmiana koloru powłoki oraz pojawiły się mikropęknięcia. Natomiast w powłoce Protect C zaobserwowano na powierzchni ciemnopomarańczowe przebarwienia, które mogą być oznaką korozji powstałej po starzeniu w kwaśnym środowisku.

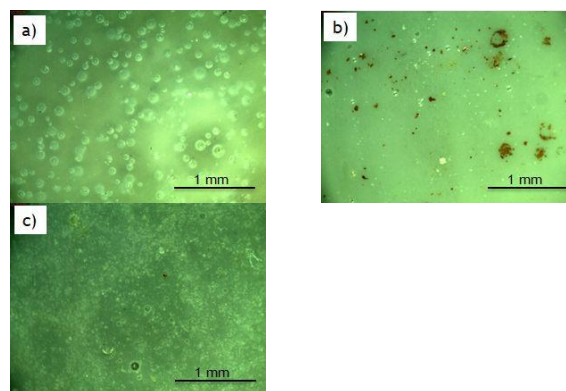


Rys. 2. Powłoki polimerowe: a) Biresin, b) Floor SL, c) Protect C przed starzeniem

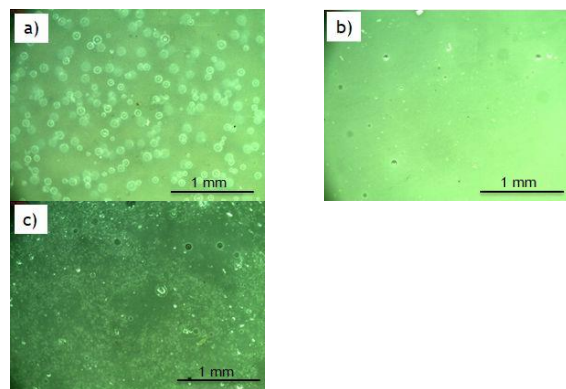
W powłokach starzonych w zmiennych temperaturach nie dostrzeżono większych zmian wyglądu.



Rys. 3. Powłoki polimerowe: a) Biresin, b) Floor SL, c) Protect C po starzeniu UV



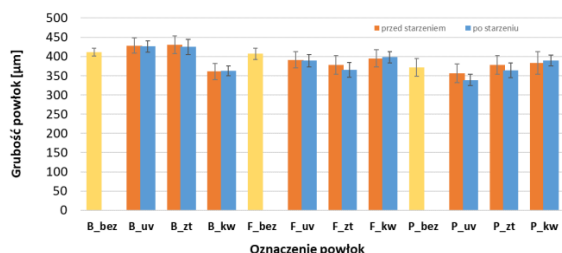
Rys. 4. Powłoki polimerowe: a) Biresin, b) Floor SL, c) Protect C po starzeniu w roztworze NaCl



Rys. 5. Powłoki polimerowe: a) Biresin, b) Floor SL, c) Protect C po zmiennych cyklach temperaturowych

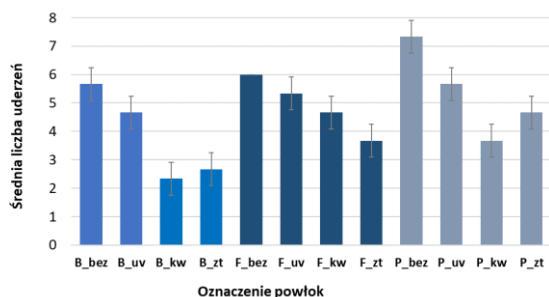
Powłoki przed wyznaczeniem odporności na uderzenia poddano pomiarom grubości przed i po procesach starzenia. Na rysunku 6 zestawiono wartości grubości badanych powłok. Analizując otrzymane wyniki pomiarów, zmiany grubości powłok mieszczą się w zakresie błęd pomiarowego. Jednakże grubość powłok starzonych w kwaśnym środowisku nieznacznie zwiększyła się, takie

zjawisko można tłumaczyć absorpcją wody, gdyż próbki były umieszczone w roztworze.



Rys. 6. Grubości powłok polymerowych przed i po procesach starzenia

Badania odporności polegały na wielokrotnym uderzeniu 2 kg obciążnikiem z wysokości 1 m, gdyż ze względu na bardzo dobre właściwości powłok nie możliwe było wyznaczenie minimalnej wysokości, z której opuszczony ciężarek spowodował uszkodzenie. W związku, z czym wynikiem odporności na uderzenia powłok była ilość uderzeń potrzebna do całkowitego przerwania struktury. Na rysunku 7 przedstawiono średnią ilość uderzeń, po których nastąpiło uszkodzenie badanych powłok przed i po procesach starzenia.



Rys. 7. Odporność na uderzenia badanych powłok przed i po procesach starzenia

Największą odpornością na uderzenia charakteryzują się powłoki polimocznikowo-poliuretanowe (Protect C). Średnio po 7-8 uderzeniu następowało uszkodzenie mechaniczne i przerwanie struktury niestarzonej powłoki. Natomiast po procesach starzenia odporność na uderzenia tych powłok diametralnie się zmniejszyła, zwłaszcza powłok starzonych w kwaśnym środowisku, gdzie średnia ilość uderzeń wynosiła 3-4. Powłoki polimocznikowe (Floor SL) wykazały najniższe wartości odporności na uderzeniach po poddaniu ich zmiennym temperaturom. Wpływ kwaśnego środowiska i zmienne temperatury spowodowały ponad dwukrotnie zmniejszenie odporności na uderzenia powłok poliuretanowych (Biresin).

#### 4. Wnioski

Przeprowadzone badania starzeniowe w różnych warunkach wykazały znaczący wpływ na

zmianę odporności na uderzenia wybranych powłok polimerowych.

Spośród badanych powłok największą wytrzymałość na uderzenia otrzymano dla powłok polimocznikowo-poliuretanowych (Protect C). Analizując działanie poszczególnych czynników, promieniowanie UV najmniej wpłynęło na pogorszenie wytrzymałości na uderzenia powłok, mimo, że zmiany w wyglądzie były znaczne. Natomiast starzenie powłok poliuretanowych i polimocznikowo-poliuretanowych w roztworze NaCl zmniejsza dwukrotnie odporność na uderzenia.

#### Podziękowania/Finansowanie

Badania zostały zrealizowane ze środków pochodzących z dotacji statutowej MNiSzW, numer projektu: 0402/0065/17

#### Literatura

- [1] Kotnarowska D., Wojtyniak M.: *Methods for testing the quality of protective coatings* Radom University of Technology Publisher, Radom 2010, s. 9-11.
- [2] Yeh J-M, Chang K-C.: *Polymer/layered silicate nanocomposite anticorrosive coatings*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2008, 14, 275-291.
- [3] Chattopadhyay D.K., Raju K.V.S.N.: *Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications*, Progress in Polymer Science 2017, 32, 352-418.
- [4] Przerwa M.: *The influence of climatic factors on the surface condition of polyurethane and epoxy coatings*, TRANSCOMP - XIV International Conference Computer Systems Aided Science, Industry and Transport, Logistics 2010, 6, 2811-2817.
- [5] Tekalur S.A., Shukla A., Shivakumar K.: *Blast resistance of polyurea based layered composite materials*, Composite Structures 2008, 84, 271-281.
- [6] Xue L., Mock W., Belytschko T.: *Penetration of DH-36 plates with and without polyurea coating*, Mechanics of Material 2010, 942, 81-103.
- [7] Roland C.M., Fragiadakis D., Gamache R.M.: *Elastomer-stell laminate armor*, Composite Structures 2010, 92, 1059-1064.
- [8] Hallmann L., Ulmer P., Mreusser E., Hanmerle C.: *Effect of blasting pressure, abrasive particle size and grade on phase transformation and morphological change of dental zirconia surface*, Surface & Coatings Technology 2012, 206, 4293-4302.
- [9] Zhang T., Bao Y., Gawne D.T., Mason P.: *Effect of a moving flame on the temperature of polymer coatings and substrates*, Progress in Organic Coatings 2011, 70, 45-51.

- [10] Gnatowski A., Kwiatkowski D., Nabiałek J., *Studies on the influence of UV aging on the properties and structure of PA 6.6 composites with glass fibers*, Composites 2010, 10, 3, 240-243.
- [11] Boubakri A., Geurmazi N., EAlleuch K., Ayedi H., *Study of UV-aging of thermoplastic polyurethane material*, Materials Science and Engineering A 2010, 527, 1649-1654.
- [12] Bartolomeo P., Irigoyen M., Aragon E., Frizzi M., Perrin F., *Dynamic mechanical analysis and Vickers micro hardness correlation for polymer coating UV ageing characterisation*, Polymer Degradation and Stability 2001, 72, 63-68.
- [13] Hu J., Li X., Gao J., Zhao Q., *Ageing behavior of acrylic polyurethane varnish coating in artificial weathering environments*, Progress in Organic Coatings 2009, 65, 504-509.

## Załączniki

Tab. 1. Właściwości fizyko-chemiczne i mechaniczne zastosowanych polimerów

	Biresin® U1305		Almacoat Floor		Almacoat Protect C	
	Składnik A	Składnik B	Składnik A	Składnik B	Składnik A	Składnik B
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	1,14	1,03	1,11	1,05	1,13	1,05
Lepkość [mPa·s]	~4 200	~600	900	600	900	650
Twardość Shore <sup>a</sup> [°ShA] [°ShD]	89A		96A, 45D		95A, 40D	
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	25		22		19,5	
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	300		450		495	