



Danuta KOTNAROWSKA, Michał PRZERWA

### ZMIANY TOPOGRAFII POWIERZCHNI POWŁOK EPOKSYDOWYCH POD WPŁYWEM NARAŻEŃ EKSPLOATACYJNYCH

#### *Streszczenie*

*W artykule przedstawiono wyniki badań stanu powierzchni powłok epoksydowych, poddanych starzeniu w naturalnych warunkach klimatycznych w ciągu dwu lat. Warstwy powierzchniowe starzonych powłok wykazywały zwiększony stopień utlenienia, co skutkowało wzrostem chropowatości ich powierzchni. Stwierdzono również ubytek grubości oraz zmniejszenie twardości powłok.*

#### WSTĘP

Powłoki polimerowe podczas eksploatacji narażone są na oddziaływanie czynników: fizycznych (mechanicznych), chemicznych oraz biologicznych, powodujących generowanie procesów ich destrukcji, prowadzących w efekcie do zużywania powłok [1-15]. Do czynników występujących podczas eksploatacji, powodujących destrukcję powłok polimerowych zalicza się: promieniowanie słoneczne (promieniowanie ultrafioletowe i podczerwone), media agresywne (kwaśne deszcze, solanka, mgła solna, odchody ptasie, soki z drzew, nawozy sztuczne i mineralne, płyny eksploatacyjne), ciepło (szoki cieplne, klimat tropikalny, mróz), cząstki erozyjne (pył, piasek, kamienie, grudki ziemi, grad, krople deszczu).

Oddziaływanie czynników eksploatacyjnych na polimerowe powłoki ochronne obiektów technicznych powoduje rozwój ich procesów destrukcji. Obserwuje się następujące rodzaje procesów zużywania powłok polimerowych: starzeniowe [1, 12], mechaniczne, ablacyjne [10], chemiczne [15], cieplne, korozyjne [11], biologiczne [14]. Do zużycia mechanicznego zalicza się zużycie: erozyjne, tribologiczne, zmęczeniowe oraz zużycie w wyniku pęknięcia [7, 10]. W zależności od czynnika powodującego pęknięcie powłok, wyróżnia się pęknięcie: srebrzyste [12], zmęczeniowe [15], korozyjno-naprężeniowe [10].

Na trwałość eksploatacyjną powłoki polimerowej w środowisku agresywnym, oprócz chemicznego lub fizycznego oddziaływania samego środowiska, w sposób istotny wpływa stan otoczenia: temperatura otoczenia, zmienność warunków użytkowania, stężenie czynnika agresywnego oraz dynamika jego ruchu. Zmiana temperatury jest czynnikiem, który nie tylko wpływa na przyspieszenie reakcji chemicznych pomiędzy środowiskiem a powłoką polimerową, ale również przyspiesza dyfuzję cieczy lub gazów w głąb powłoki, przez co ułatwione jest jej pęcznienie i ługowanie. Powoduje to spadek wytrzymałości mechanicznej powłoki oraz zwiększenie jej podatności na zużycie chemiczne. Podwyższona

temperatura, niezależnie od obecności czynnika agresywnego, znacznie obniża wytrzymałość tworzyw termoplastycznych.

Zmienne warunki eksploatacji istotnie wpływają na zmniejszenie trwałości eksploatacyjnej powłoki. Na przykład zmiany temperatury są przyczyną odkształceń, prowadzących do uszkodzeń powłoki typu zmęczeniowego. Na skutek znacznie większej rozszerzalności cieplnej powłoki polimerowej, w porównaniu z metalowym podłożem, dochodzi do zrywania połączeń adhezyjnych, co powoduje delaminację powłok. Wahania temperatury w otoczeniu – w zakresie od normalnej do podwyższonej – są często bardziej szkodliwe, niż ciągły wpływ temperatury o stałej podwyższonej wartości. Szczególnie niebezpieczny jest znaczny wzrost temperatury, w stosunkowo krótkim okresie czasu.

Podobnie jest z cyklicznością kontaktu tworzywa z cieczą agresywną. Niejednokrotnie stały kontakt powoduje mniejszą destrukcję powłoki, niż wielokrotne nasiąkanie i wysychanie powłoki polimerowej, powodujące na przemian jej pęcznienie i kurczenie, co prowadzi często do szybkiego jej zniszczenia. Zmiany poziomu pH cieczy agresywnej (od kwaśnego do zasadowego lub odwrotnie) przyczyniają się również do większej destrukcji powłoki, niż kontakt z medium o niezmiennym odczynie.

Oddziaływanie narażeń eksploatacyjnych istotnie zmienia stan warstwy powierzchniowej powłok polimerowych, determinujący przede wszystkim ich własności dekoracyjne, a w dalszej kolejności ochronne. Wraz z upływem czasu starzenia wzrasta chropowatość powłok, co ma istotny wpływ na utratę ich połysku oraz prowadzi do zmiany barwy (blaknięcia) [8, 10].

## 1. METODYKA BADAŃ

### 1.1. Materiały i przygotowanie próbek do badań

Trzywarstwowe powłoki epoksydowe zostały nałożone na podłoże stalowe, metodą natrysku pneumatycznego. W skład powłoki wchodziły dwie warstwy podkładowe, oraz warstwa nawierzchniowa. Średnia grubość trzywarstwowych powłok epoksydowych wynosiła 155  $\mu\text{m}$ , w tym grubość warstwy nawierzchniowej 40  $\mu\text{m}$ .

Próbki wykonano ze stali S235JR. Wymiary próbek były następujące 160 x 80 x 2 mm. Podłoże stalowe próbek było czyszczone za pomocą obróbki ścierniej (w specjalistycznych bębnach), pod wpływem oddziaływania wałeczków ceramicznych. Przed nałożeniem powłok podłoże stalowe zostało odtłuszczone. Po uzyskaniu powłok poddano je aklimatyzacji w temperaturze  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , w ciągu 10 dni, w otoczeniu o wilgotności względnej  $65 \pm 5\%$  (PN-EN 23270:1993). Następnie powłoki poddano starzeniu klimatycznemu (wg PN-EN ISO 2815:2004). W tym celu próbki powłok epoksydowych umieszczono na stojakach, usytuowanych na terenie Instytutu Eksploatacji Pojazdów i Maszyn, Politechniki Radomskiej (rys. 1). Maksymalny okres starzenia wyniósł dwa lata.



Rys. 1. Badania powłok epoksydowych na stacji klimatycznej

## 1.2. Metodyka badań powłok epoksydowych

Grubość powłok badano za pomocą czujnika, Mega-Check FE (zgodnie z normą PN-EN ISO 2808:2000). Natomiast twardość powłok epoksydowych badano metodą Buchholza (PN-EN ISO 2815:2004).

Oceny wpływu starzenia powłok polimerowych na stopień utlenienia ich powierzchniowych warstw można dokonać za pomocą mikroskopu elektronowego, wyposażonego w mikroanalizator rentgenowski z dyspersją energii (EDS).

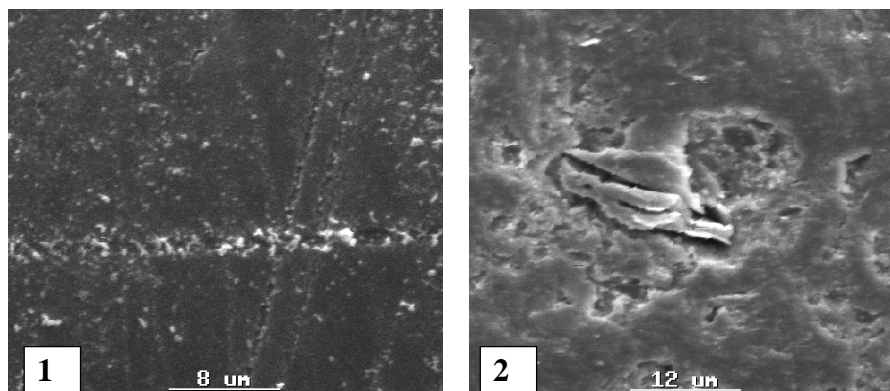
Mikroanalizator rentgenowski służy do jakościowej i ilościowej identyfikacji pierwiastków chemicznych znajdujących się na powierzchni badanej próbki. Detektor promieniowania rentgenowskiego jest elektronicznie sprzężony z mikroskopem.

Topografię powierzchni badano za pomocą mikroskopu interferometrycznego Talysurf CCI firmy Taylor Hobson. Mikroskop ten jest systemem pomiarowym, służącym do pomiaru: chropowatości, falistości oraz kształtu powierzchni metodą optyczną. Działa on na zasadzie interferometru światła białego z mikroskopowym obiektywem, zwiększającym zakres pionowy.

## 2. UZYSKANE WYNIKI BADAŃ ORAZ DYSKUSJA

Przeprowadzone badania wykazały, że oddziaływanie czynników klimatycznych na powłoki epoksydowe spowodowało systematyczne obniżanie ich grubości, wraz z wydłużaniem okresu ich starzenia. Po dwu latach starzenia klimatycznego grubość powłok uległa zmniejszeniu o 6%.

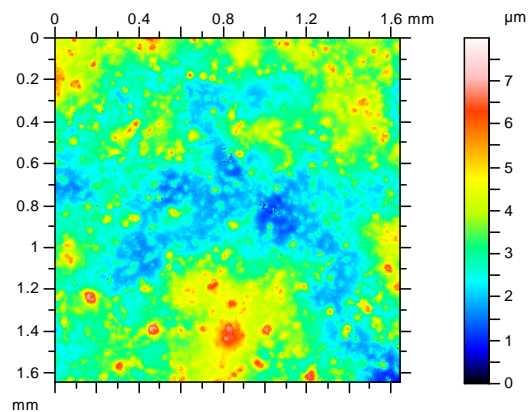
Powierzchnia powłok epoksydowych starzonych klimatycznie w ciągu dwu lat uległa utlenieniu. Zawartość tlenu w warstwie powierzchniowej powłoki starzonej (na głębokości 1 $\mu$ m) wynosiła 20%, przy czym dla powłoki niestarzonej stanowiła 4%. Warstwy utlenione wykazywały zwiększoną kruchość, co przyczyniło się do uwalniania ze struktury powłok pigmentów i napełniaczy (rys. 2).



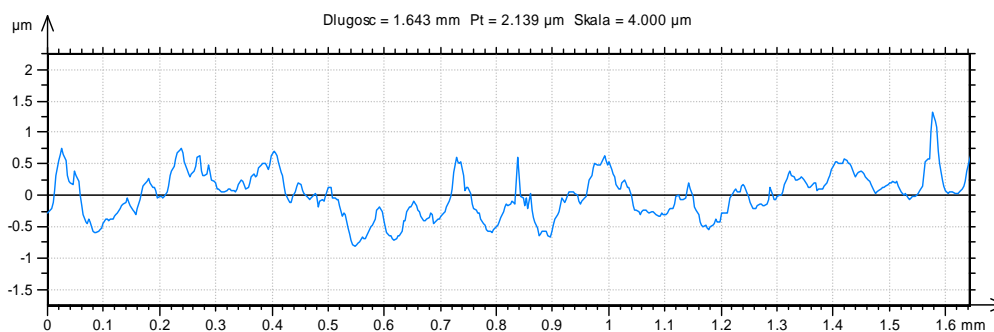
**Rys. 2.** Wpływ starzenia klimatycznego na destrukcję powierzchni powłok epoksydowych (1 – powłoka niestarzona, 2 – powłoka starzona w ciągu 2 lat)

Wzrost stopnia utlenienia żywicy epoksydowej, zawartej w warstwie powierzchniowej powłok przyczynił się do zmniejszanie twardości powłok (wg Buchholza). Po dwu latach starzenia klimatycznego twardość powłok uległa zmniejszeniu o 7%.

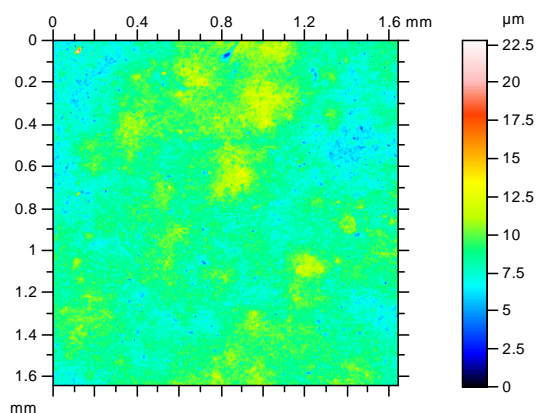
Wydostawanie się składników (napełniaczy oraz pigmentów) z warstwy powierzchniowej starzonej powłoki epoksydowej przyczyniło się do zwiększenia chropowatości jej powierzchni (rys. 3 - 6). Zwiększona chropowatość powierzchni powłok w efekcie powoduje obniżenie ich połysku oraz zmianę koloru powłok, co sprawia pogorszenie ich własności dekoracyjnych.



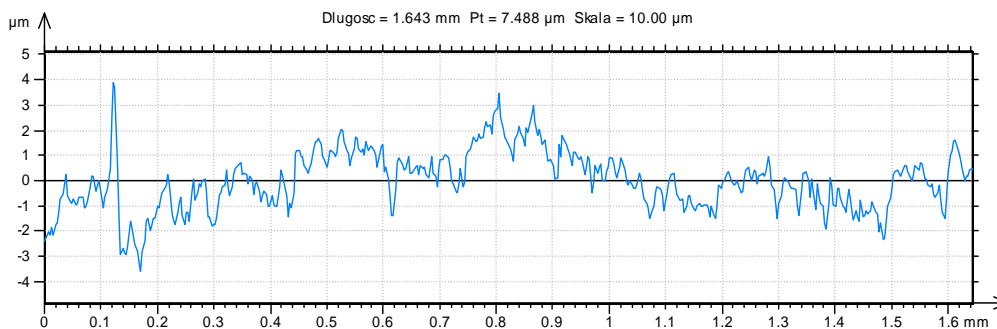
**Rys. 3.** Topografia powierzchni powłoki epoksydowej, niestarzonej



**Rys. 4.** Profil chropowatości powierzchni powłoki epoksydowej, niestarzonej



**Rys. 5.** Topografia powierzchni powłoki epoksydowej, starzonej w ciągu 2 lat pod wpływem czynników klimatycznych



**Rys. 6.** Profil chropowatości powierzchni powłoki epoksydowej, starzonej w ciągu 2 lat pod wpływem czynników klimatycznych

Wyniki badań chropowatości powierzchni powłok epoksydowych (tab. 1), dokumentują istotny wpływ starzenia niemodyfikowanych powłok epoksydowych na destrukcję ich warstwy powierzchniowej. Parametry chropowatości Ra oraz Rz tego typu powłok uległy ponad trzykrotnemu wzrostowi.

**Tab. 1.** Chropowatość powierzchni powłok epoksydowych

Lp.	Nazwa powłoki	Parametr Rz [μm]	Parametr Ra [μm]
1.	Powłoka epoksydowa niestarzona	1,48	0,24
2.	Powłoka epoksydowa starzona w ciągu 2 lat	4,60	0,65

## PODSUMOWANIE

1. Dla starzonych klimatycznie powłok epoksydowych obserwowano zmniejszenie adhezji żywicy powłokotwórczej do składników powłoki. Na skutek tego napełniacze i pigmenty były uwalniane są z warstwy powierzchniowej powłok, powodując ich kredowanie.
2. Ubytek składników z warstwy powierzchniowej starzonej powłoki epoksydowej przyczynił się do zwiększenia chropowatości jej powierzchni. Spowodowało to zmniejszenie połysku oraz powstawanie miejscowych przebarwień powłoki, a także sprawiło wzrost jej podatności na korozję biologiczną.
3. Stwierdzono również systematyczne obniżanie grubości powłok, wraz z wydłużaniem okresu ich starzenia. Po dwu latach starzenia klimatycznego grubość powłok uległa zmniejszeniu o 6%.
4. Natomiast wzrost stopnia utlenienia żywicy epoksydowej, zawartej w warstwie powierzchniowej powłok przyczynił się do zmniejszanie twardości powłok (wg Buchholza). Po dwu latach starzenia klimatycznego twardość powłok była mniejsza o 7%.

## SURFACE TOPOGRAPHY CHANGES OF EPOXY COATINGS UNDER THE OPERATIONAL FACTORS INFLUENCE

### *Abstract*

*The paper presents results of surface state examination of epoxy coatings aged for two years in natural climatic condition. Surface layers of the aged coatings showed increased oxidation degree which causes their surface roughness increase. A decrease of coating thickness and hardness was also reported.*

## BIBLIOGRAFIA

1. Decker C., Balandier M.: *Degradation of poli(vinyl chloride) by U.V. radiation – I. Kinetics and quantum yields*. European Polymer Journal 1982, Vol. 18, p. 1085÷1091.
2. Engel P.: *Impact wear of materials*. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam-Oxford-New York 1978.
3. Finnie I.: *Erosion of surfaces by solid particles*. Wear 1960, Vol. 3, p. 87÷103.
4. Hutchings I.M.: *Prediction of the resistance of metals to erosion by solid particles*. Wear 1975, Vol. 35, p. 371÷374.
5. Knowles T.: *The new toolbox. Nanotechnology in paints and coatings*. European Coatings Journal 2006, Vol. 3, p. 16÷18.

6. Kamiński M., Kamiński J., Wierzchoń T.: *Wpływ chropowatości i składu chemicznego powierzchni adsorbentu na kinetykę adhezji i wzrostu biofilmu bakterii Pseudomonas w środowisku wodnym*. Ochrona przed Korozją. Wydanie specjalne „Korozja ‘99”.
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.: *Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation*. Progress in Organic Coatings 1999, Vol. 37, p. 149÷159.
9. Kotnarowska D.: *Epoxy coating destruction as a result of sulphuric acid aqueous solution action*. Progress in Organic Coatings 2010, Vol. 67, p. 324÷328.
10. Kotnarowska D.: *Powłoki ochronne*. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej. Radom 2010, 320 s. (Wydanie III, poprawione i rozszerzone).
11. Levy A.V.: *Erosion and erosion-corrosion of metals exposures*. Corrosion 1995, Vol. 51, No. 11, p. 872÷883.
12. Narisava I.: *Resistance of Polymer Materials*. Ed. Chemistry, Moscow 1987 (in Russian).
13. Nguyen T., Bentz D., Byrd E.: *Method for measuring water diffusion in a coating applied to a substrate*. Journal of Coating Technology 1995, Vol. 67, p. 37÷46.
14. Zyska B.: *Problemy mikrobiologicznego rozkładu i mikrobiologicznej korozji materiałów*, Ochrona przed Korozją 1994, nr 4, s. 82÷86.
15. Żuchowska D.: *Polimery konstrukcyjne*. WNT, Warszawa 2006.

**Autorzy:**

**prof. dr hab. inż. Danuta KOTNAROWSKA**– Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny w Radomiu

**mgr inż. Michał PRZERWA**– Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny w Radomiu