

KOTNAROWSKA Danuta¹

BADANIA STANU WARSTWY POWIERZCHNIOWEJ POWŁOK EPOKSYDOWYCH STARZONYCH MEDIAMI AGRESYWNYMI

W artykule przedstawiono wyniki badań destrukcji warstwy powierzchniowej powłok epoksydowych, poddanych oddziaływaniu promieniowania ultrafioletowego lub wodnych 20% roztworów: chlorku sodu, kwasu siarkowego, wodorotlenku potasu. Badania rentgenograficzne i spektroskopowe w podczerwieni udokumentowały znaczne utlenienie warstwy powierzchniowej starzonych powłok, świadczące o ich destrukcji chemicznej. Natomiast destrukcja fizyczna powłok objawiała się w postaci zmniejszenia twardości oraz wzrostu chropowatości powierzchni powłok. Największe zmiany chropowatości powierzchni stwierdzono dla starzenia pod wpływem wodnego 20% roztworu wodorotlenku potasu, dla którego parametr Ra uległ czterdziestokrotnemu zwiększeniu, po starzeniu powłok w ciągu 1320 h. Starzone powłoki ulegały pękaniu, a w przypadku oddziaływania wodnego 20% roztworu kwasu siarkowego wystąpiło także pęcherzenie powłok.

EXAMINATION OF SURFACE LAYER OF EPOXY COATINGS AGED WITH AGGRESSIVE MEDIA

The paper presents destruction examination results of surface layer of epoxy coatings subjected to action of ultraviolet radiation or 20% water solutions of: sodium chloride, sulphuric acid, and potassium hydroxide. X-ray analyses as well as IR spectroscopic investigations attested the substantial oxidation of aged coatings surface layer what is evidence of its chemical destruction. However physical destruction of coatings revealed itself in the form of hardness decrease and increase of coating surface roughness. The biggest changes of roughness were stated in the case of ageing under the influence of 20% water solution of potassium hydroxide, after 1230 h of which the Ra parameter increased 40 times. The aged coatings cracked and in the case of 20% water solution of sulphuric acid action the blistering also occurred.

1. WSTĘP

Podczas eksploatacji na powłoki polimerowe obiektów technicznych oddziałują różnego typu czynniki (narażenia) klimatyczne oraz środowiskowe, prowadzące do ich

¹Politechnika Radomska, Wydział Mechaniczny; 26-600 Radom; ul. Malczewskiego 29.
tel: + 48 48 361-76-70, 361-76-42, E-mail: d.kotnarowska@pr.radom.pl

zużywania, a w końcowym etapie do uszkodzenia powłok. W momencie zaistnienia uszkodzenia powłoki podejmuje się decyzję o sposobie jej naprawy, poprzez regenerację zużytych obszarów powłoki lub poprzez renowację całej powłoki.

W przypadku powłok polimerowych, poddanych oddziaływaniu naturalnego środowiska eksploatacji, dominującą rolę w procesach destrukcji powłok odgrywają takie czynniki, jak: promieniowanie ultrafioletowe [6, 18], substancje agresywne (kwaśne deszcze, solanka, nawozy naturalne i sztuczne) [6, 17] oraz czynniki biotyczne (wirusy, bakterie, grzyby, glony) [22, 23], a także erozyjne oddziaływanie twardych cząstek (piasek, pył, grad, grudki ziemi, kamienie) [14, 18].

Oddziaływanie czynników środowiska eksploatacji ma istotny wpływ na stan powierzchni powłok polimerowych. Na skutek adsorpcji na powierzchni powłok substancji agresywnych, a także w wyniku oddziaływania promieniowania ultrafioletowego, zachodzi intensywne destrukcja chemiczna i fizyczna powierzchni powłok, pogarszająca w pierwszym etapie ich własności dekoracyjne [11, 17, 18]. Przenikanie substancji agresywnych do wnętrza powłok polimerowych może powodować ich pęcznienie oraz pęcherzenie – w wyniku gromadzenia się mediów przy podłożu oraz na skutek rozwoju korozji podpowłokowej [3, 17, 19-21].

Konieczność prowadzenia badań kinetyki destrukcji powłok polimerowych pod wpływem czynników otoczenia wynika z faktu, że w sposób niewystarczający są one dotychczas poznane. Przyczyną tego jest złożoność procesów destrukcji powłok. W rzeczywistości, bowiem, na powłoki oddziałują różnego typu czynniki jednocześnie, na przykład: erozyjno-korozyjne, wilgoć oraz promieniowanie słoneczne (klimat tropikalny), których synergiczny wpływ na procesy starzeniowe powłok nie jest również w pełni zbadany [2, 18]. Należy podkreślić, że identyfikacja procesów oraz kinetyki destrukcji powłok polimerowych determinuje prognozowanie ich trwałości eksploatacyjnej [6-9].

Ustalenie kinetyki procesów starzeniowych powłok wymaga prowadzenia niekonwencjonalnych badań, pozwalających na ocenę zmian chemicznych i fizycznych w strukturze warstw powierzchniowych powłok, zachodzących pod wpływem czynników eksploatacyjnych [4, 5, 12, 13, 15].

Oceny destrukcji warstw powierzchniowych powłok epoksydowych, prezentowanych w niniejszym artykule, dokonano na podstawie niekonwencjonalnych badań: rentgenograficznych, profilometrycznych, spektroskopowych w podczerwieni oraz z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) [18].

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

2.1. Materiały i przygotowanie próbek do badań

Materiał powłokowy otrzymano w wyniku zmieszania farby epoksydowej z utwardzaczem poliaminamidowym, o udziale masowym ~ 30%. Główne składniki farby epoksydowej to: żywica epoksydowa Epidian 5, pigmenty (czerwień żelazowa), napełniacze (siarczan baru, mikrotalk) oraz rozcieńczalnik (etyloglikol).

Powłoki epoksydowe nałożono metodą natrysku pneumatycznego na powierzchnię próbek stalowych (o wymiarach 70x150x1 mm) lub na podłoże pozorne, którym była folia poliestrowa (PN-79/C-81514). Powłoki utwardzono w 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. 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 .

2.2. Warunki starzenia powłok epoksydowych

Próbki powłok epoksydowych przygotowano zgodnie z zaleceniami normy PN-EN ISO 1513:1999.

Badania starzeniowe powłok pod wpływem wodnych 20% roztworów: chlorku sodu, kwasu siarkowego lub wodorotlenku potasu przeprowadzono poprzez zanurzenie ich w mediach agresywnych, według zaleceń normy PN EN ISO 2812-1:2001 oraz PN EN ISO 2812-2:2000. Temperatura otoczenia wynosiła 20 °C.

Natomiast starzenie powłok pod wpływem promieniowania ultrafioletowego (UV) było dokonane za pomocą dwu lamp LRF 250 E40, bez osłon szklanych, każda o mocy 250 W. Lampy te emitowały promieniowanie elektromagnetyczne, o długości fali zawierającej się w przedziale 300-460 nm. Próbki powłok epoksydowych umieszczono w odległości 300 mm od źródła promieniowania UV. Maksymalny okres badań starzeniowych wynosił 1320 godzin.

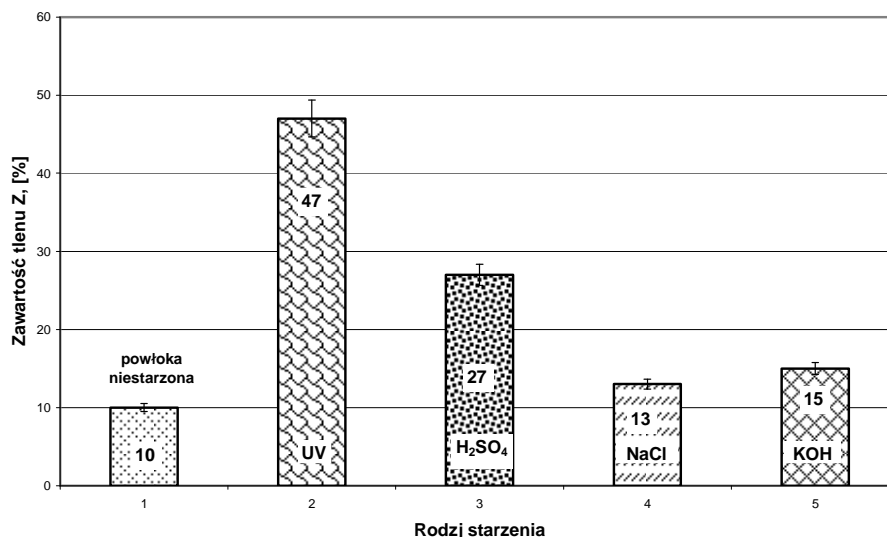
2.3. Metodyka badań destrukcji powierzchni powłok epoksydowych

Destrukcję powłok epoksydowych poddanych starzeniu analizowano na podstawie badań mikroskopowych, do których posłużył skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) - 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. Natomiast w badaniach chropowatości powierzchni powłok zastosowano profilometr Hommel T 2000. Do badań zmian w strukturze chemicznej powierzchniowej warstwy powłok epoksydowych zastosowano mikrospektrofotometr I SeriesTM (produkcji amerykańskiej firmy Perkin Elmer). Twardość powłok badano metodą Buchholtza, zgodnie z normą PN-EN ISO 2815:2004.

3. BADANIA STANU WARSTWY POWIERZCHNIOWEJ POWŁOK EPOKSYDOWYCH

Starzenie powłok epoksydowych skutkowało ich destrukcją chemiczną (utlenianiem) oraz fizyczną, w postaci zmniejszenia twardości oraz wzrostu chropowatości ich powierzchni.

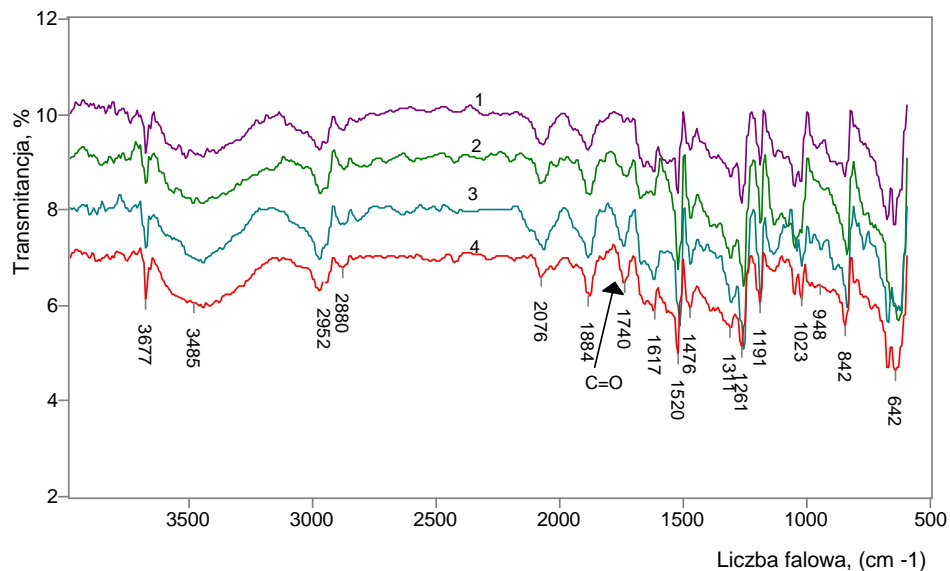
Badania rentgenograficzne wykazały, że warstwa powierzchniowa (o grubości 1 μm) starzonych powłok epoksydowych ulega utlenianiu, i tym silniejszemu im dłuższy był okres ich starzenia. Największy stopień utlenienia wykazały powłoki starzone pod wpływem promieniowania ultrafioletowego (UV), w których zawartość tlenu wynosiła 47% (dla starzenia w ciągu 1080 h), i była ponad cztery razy większa, niż powłok niestarzonych. Natomiast zawartość tlenu w warstwie powierzchniowej powłok starzonych mediami agresywnymi wynosiła 13 – 27% (rys. 1) [11, 17, 18].



Rys. 1. Wpływ starzenia w ciągu 1080 h na zawartość tlenu w powierzchniowej warstwie powłok epoksydowych. Powłoki poddano starzeniu promieniowaniem ultrafioletowym (UV), lub wodnym 20% roztworem: kwasu siarkowego (H_2SO_4), chlorku sodu ($NaCl$), wodorotlenku potasu (KOH)

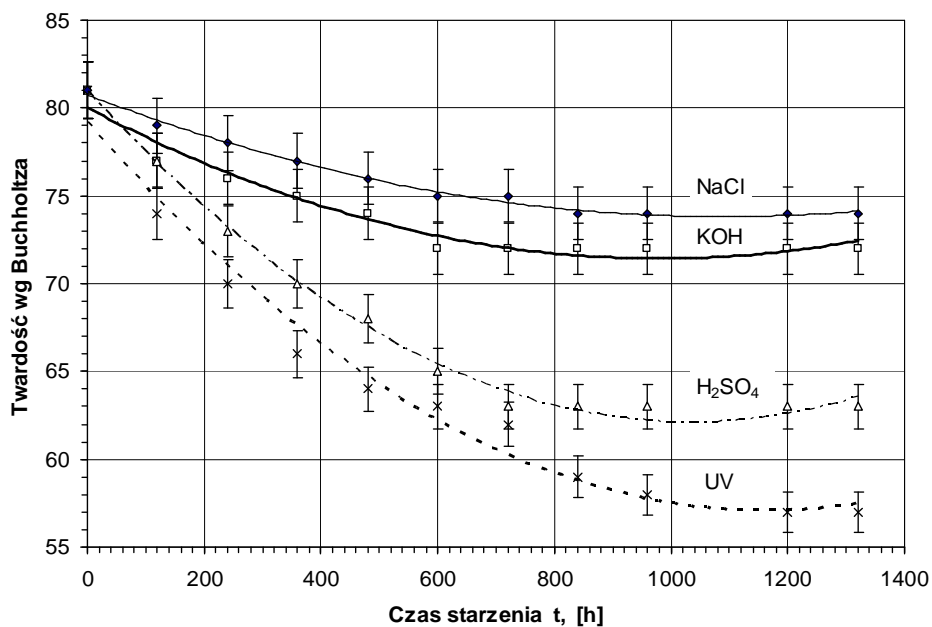
Największy stopień utlenienia warstwy powierzchniowej powłok epoksydowych - w przypadku mediów agresywnych - stwierdzono dla starzenia wodnym 20% roztworem kwasu siarkowego. Należy zauważyć, że maksymalne utlenienie zachodzi po starzeniu w ciągu 720 godzin, po czym następuje stabilizacja tego procesu [17].

Utlenianie powłok potwierdziły również badania spektroskopowe w podczerwieni. Na ich podstawie udokumentowano 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 [17]. Na przykład, dla starzenia wodnym 20% roztworem kwasu siarkowego po 1080 godzinach oddziaływania medium agresywnego zawartość grup karbonylowych wynosiła 87%, zaś w przypadku wodnego 20% roztworu chlorku sodu osiągnęła wartość 167%. Natomiast w powłokach starzonych promieniowaniem UV zawartość tlenu odpowiadała 80%. Zawartość grup karbonylowych w powłokach niestarzonych stanowiła 4% (rys. 2) [6, 18].



Rys. 2. Widma FTIR powłoki epoksydowej starzonej wodnym 5% roztworem wodorotlenku potasu w ciągu: 0 h – charakterystyka 1, 240 h - charakterystyka 2, 360 h - charakterystyka 3, 1080 h - charakterystyka 4

Obserwowano silny wpływ starzenia na obniżenie twardości powłok (wg PN-EN ISO 2815:2004), co uwarunkowane jest postępującym procesem utleniania tworzywa epoksydowego [2, 3] (rys. 3). Największy wpływ na zmniejszenie twardości powłok (wg Buchholta) miało oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego, bowiem twardość powłok podczas starzenia w ciągu 1320 h uległa obniżeniu, średnio o 28%. W przypadku, gdy medium agresywne stanowił wodny 20% roztwór kwasu siarkowego twardość zmniejszyła się o 26%. Mniejszy spadek twardości obserwowano dla starzenia roztworami chlorku sodu (12%) lub wodorotlenku potasu (10%).

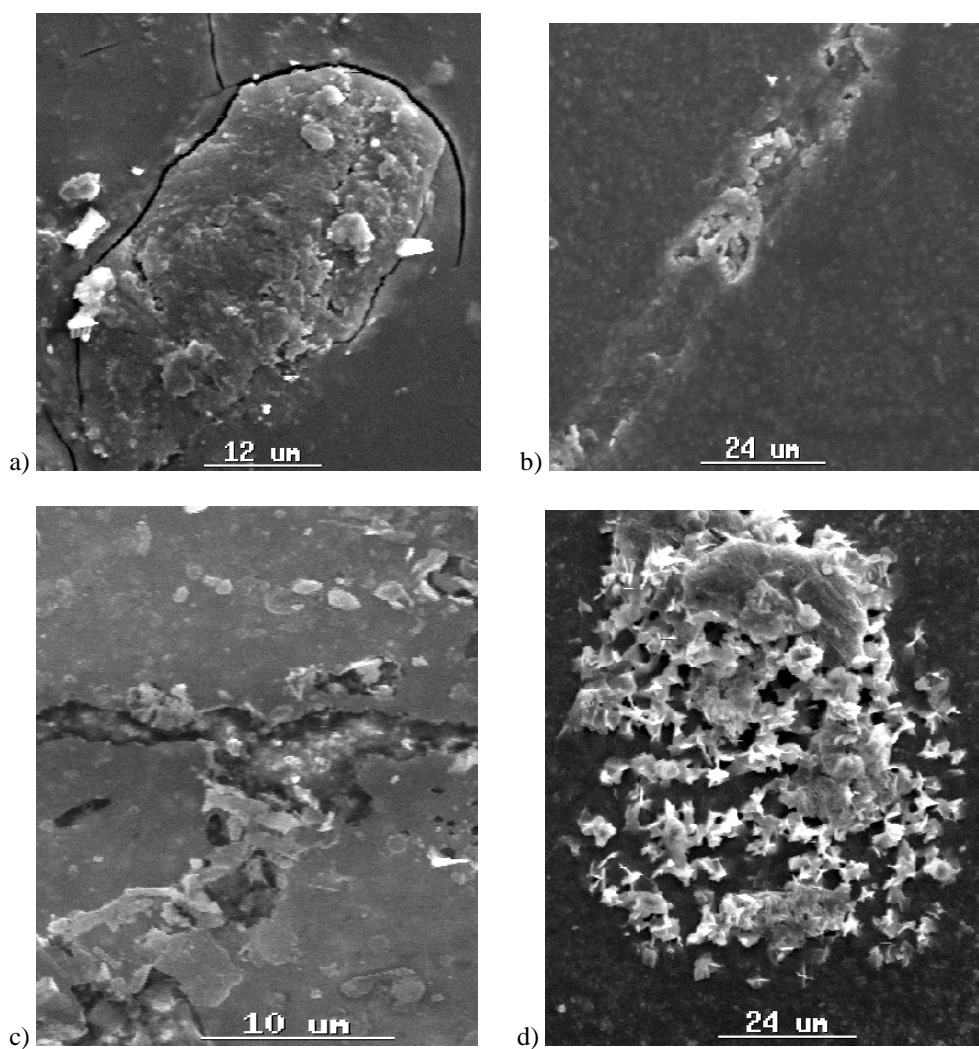


Rys. 3. Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego (UV) lub wodnych 20% roztworów: kwasu siarkowego (H_2SO_4), wodorotlenku potasu (KOH), chlorku sodu (NaCl) na twardość warstwy powierzchniowej powłok epoksydowych

Warstwy powłok epoksydowych narażone na kontakt z substancjami agresywnymi ulegały pękaniu, które było charakterystyczne dla danego rodzaju starzenia (rys. 4).

Ponadto powłoki poddane oddziaływaniu wodnych roztworów kwasu siarkowego wykazywały tendencję do pęcherzenia (rys. 4b).

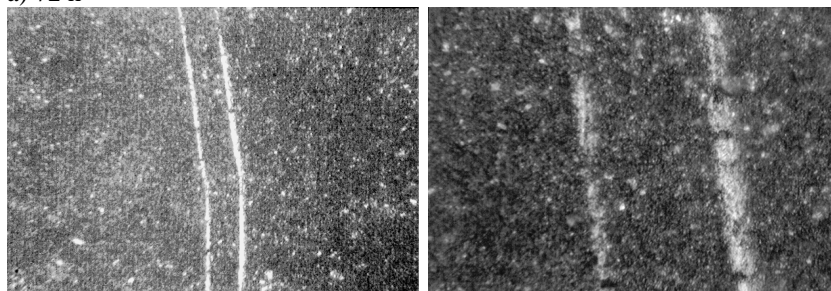
Natomiast promieniowanie ultrafioletowe powodowało rozwój na powierzchni powłok, tak zwanych, pęknięć srebrzystych (rys. 5) [6, 18].



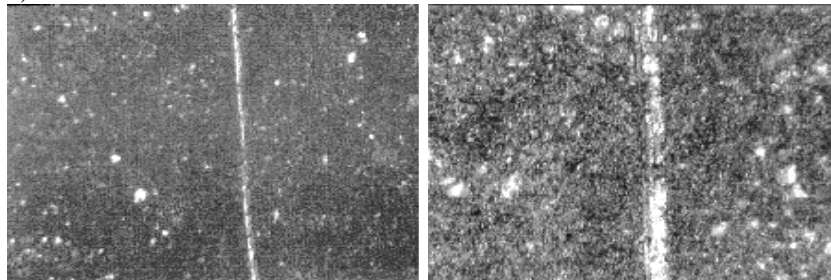
Rys. 4. Pękanie powłok epoksydowych starzonych w ciągu 360 h pod wpływem wodnego 20% roztworu: kwasu siarkowego (a), chlorku sodu (b), wodorotlenku potasu (c) oraz pęcherzenie powłok pod wpływem wodnego 20% roztworu: kwasu siarkowego (SEM)

Wydłużenie okresu czasu oddziaływania promieniowania ultrafioletowego wpływa na zwiększenie liczby i głębokości pęknięć srebrzystych powłok epoksydowych (rys. 5) [6, 11, 18].

a) 72 h

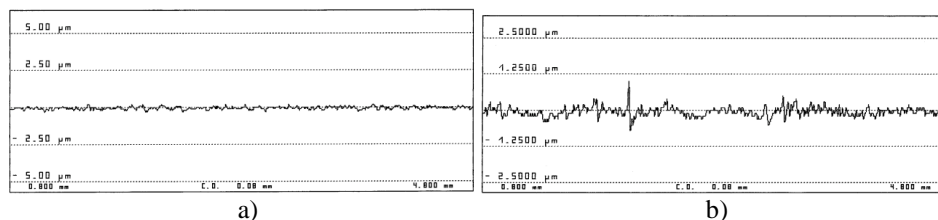


b) 336 h



Rys. 5. Powierzchniowe pęknięcia srebrzyste powłoki epoksydowej starzonej promieniowaniem ultrafioletowym w ciągu: 72 h (a), 336 h (b), (fotografie wykonano za pomocą mikroskopu optycznego Neophot, zastosowano powiększenie 100x i 400x)

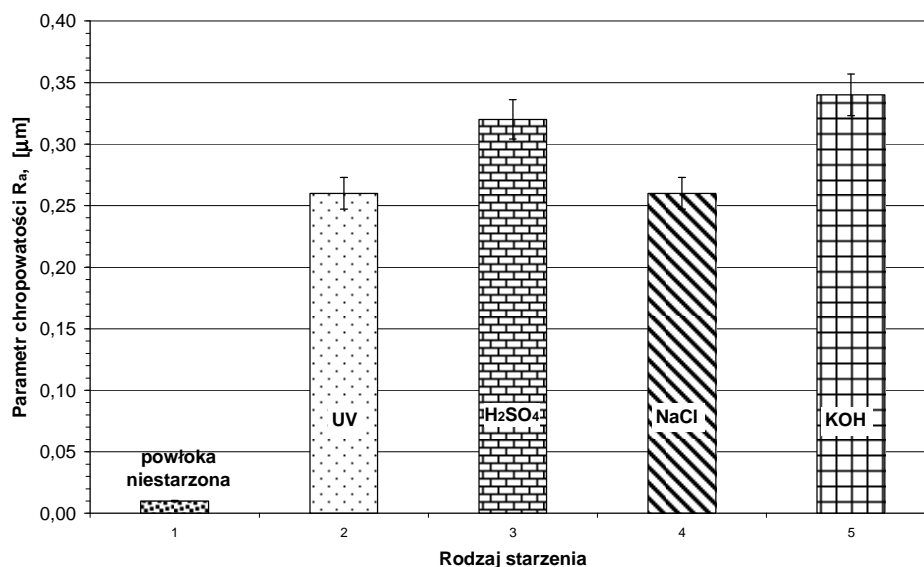
Utleniona warstwa powierzchniowa powłok epoksydowych charakteryzowała się zwiększoną kruchością, co powodowało wykruszanie składników powłok. W następnym etapie procesu zużywania powierzchni powłok zachodziło uwalnianie pigmentów oraz napełniaczy z ich warstwy powierzchniowej (zwane kredowaniem) [6]. Miało to wpływ na znaczny wzrost chropowatości powierzchni starzonych powłok (Rys. 6 i 7). Na przykład, parametr chropowatości Ra uległ 26-krotnemu zwiększeniu, dla powłok epoksydowych starzonych pod wpływem promieniowania ultrafioletowego w ciągu 1080 godzin, zmieniając się od wartości $0,01 \mu\text{m}$ – dla powłoki niestarzonej, do wartości $0,26 \mu\text{m}$ – dla powłoki starzonej w ciągu 1080 h. Natomiast oddziaływanie mediów agresywnych powodowało zwiększenie parametru Ra od 27 razy – dla wodnych roztworów chlorku sodu do 34 razy dla starzenia wodnym roztworem wodorotlenku potasu [18].



Rys. 6. Profil chropowatości powierzchni powłoki epoksydowej niestarzonej (a) oraz starzonej (b) w ciągu 1320 h pod wpływem wodnego 20 % roztworu kwasu siarkowego

Należy podkreślić, że w początkowym okresie starzenia powłok epoksydowych zachodzi progresywne zwiększenie chropowatości powierzchni powłok, ponieważ parametr R_a w ciągu 120 godzin starzenia ulega zwiększeniu 20 – 28 razy [18].

Zwiększona chropowatość powierzchniowej warstwy skutkuje obniżeniem efektywności ochronnej powłoki. Wynika to z faktu, że w niszach mikronierówności, znajdujących się na powierzchni powłok, gromadzą się zanieczyszczenia oraz wilgoć, co sprzyja osiedlaniu mikroorganizmów, powodujących korozję mikrobiologiczną powłok. Przyczynia się ona do powstawania w strukturze powłok wżerów, które w końcowym etapie ich rozwoju mogą sięgać do podłoża. Wzrost chropowatości powierzchni powłok powoduje również utratę ich połysku, determinującego własności dekoracyjne powłok [18].



Rys. 7. Wpływ starzenia w ciągu 1080 h na parametr R_a chropowatości powierzchni powłoki epoksydowej (oznaczenia wg rys. 1)

4. WNIOSKI

1. Czynniki eksploatacyjne generują różnego typu destrukcję powłok polimerowych, powodując: starzeniowy rozwój porów w ich strukturze, powstawanie pęknięć oraz pęcherzenie powłok, zmianę chropowatości ich powierzchni, zużycie korozyjne powłok i metalowego podłoża, korozję biologiczną, a także ubytki erozyjne powłok polimerowych.
2. Oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego, a także mediów agresywnych powoduje zwiększenie stopnia utlenienia warstwy powierzchniowej powłoki epoksydowej, co przyczynia się do progresywnego obniżenia jej twardości, w miarę upływu okresu starzenia. Najsilniejszy wpływ na zmniejszenie twardości powłoki miało promieniowanie ultrafioletowe, bowiem twardość podczas starzenia w ciągu 1320 h uległa obniżeniu, średnio o 28%. W przypadku, gdy medium agresywne stanowił wodny 20% roztwór kwasu siarkowego twardość zmniejszyła się o 26%. Mniejszy spadek twardości obserwowano dla starzenia roztworami chlorku sodu (12%) lub wodorotlenku potasu (10%). Należy podkreślić, że obniżenie twardości powłok skutkuje zwiększonym ich zużyciem pod wpływem uderzania cząstek erozyjnych.
3. Rozwój procesów starzeniowych w strukturze powłok epoksydowych stymuluje zwiększenie chropowatości ich powierzchni, w wyniku wykruszania z warstw powierzchniowych cząstek napelnaczy i pigmentów. Najsilniejsze zmiany chropowatości zachodzą w początkowym okresie starzenia, ponieważ parametr Ra chropowatości powierzchni powłoki w ciągu 120 godzin jej starzenia ulega zwiększeniu od 20 – do 28 razy. Największe zmiany chropowatości powierzchni obserwowano dla starzenia pod wpływem wodnego 20% roztworu wodorotlenku potasu. Dla tego typu starzenia parametr Ra uległ zwiększeniu czterdziestokrotnie, po starzeniu powłoki w ciągu 1320 h. Ma to wpływ na znaczne obniżenie połysku powłok.
4. Destrukcja fizyczna oraz chemiczna powierzchniowej warstwy powłok epoksydowych skutkuje pękaniem powłok, a w przypadku oddziaływania wodnego roztworu kwasu siarkowego powłoki wykazywały również tendencję do pęcherzenia. Przyczyny tego należy upatrywać w powstawaniu naprężeń w powłokach, starzonych wodnym roztworem kwasu siarkowego, w wyniku zwiększonego usieciowania ich struktury.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] Barna E., Bommer B., Kürsteiner J., Vital A., Trzebiatowski O., Koch W., Schmid B., Graule T.: Innovative, scratch-proof nanocomposites for clear coatings. *Composites: Part A* 2005, Vol. 36, p. 473÷480.
- [2] Batchelor A.W., Stachowiak G.W.: Predicting synergism between corrosion and abrasive wear. *Wear* 1988, Vol. 123, p. 281÷291.

- [3] Brojer Z., Hertz Z., P. Penczek P.: Żywice epoksydowe. WNT, Warszawa 1982.
- [4] Chen C.S., Bulkin B.J., Pearce E.M.: New epoxy resins. III. Application of Fourier transform IR to degradation and interaction studies of epoxy resins and their copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* 1983, Vol. 28, p. 1077÷1091.
- [5] Decker C., Balandier M.: Degradation of poli(vinyl chloride) by U.V. radiation – I. Kinetics and quantum yields. *European Polymer Journal*, Vol. 18, 1982, p. 1085-1091.
- [6] Kotnarowska D.: Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation. *Progress in Organic Coatings* 1999, Vol. 37, p. 149÷159.
- [7] Kotnarowska D.: Wpływ czynników otoczenia na własności eksploatacyjne ochronnych powłok epoksydowych urządzeń technicznych. Monografia Nr 40, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 1999, 232 s.
- [8] Kotnarowska D.: Influence of ageing on mechanical properties of epoxide coating. *Materials of conference: Advances in Corrosion Protection by organic Coating*, Cambridge 1999, V. 2, Extended Abstract 28, p. 1÷9.
- [9] Kotnarowska D.: Rodzaje procesów zużycia powłok polimerowych. Monografia Nr 60, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2003, 212 s.
- [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., Klasek T.: Wpływ starzenia na porowatość powłok epoksydowych. *Inżynieria Powierzchni* 2007, Nr 4, s.15÷21.
- [13] Kotnarowska D., Wojtyniak M.: Metody badań jakości powłok ochronnych. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2007, 236 s.
- [14] Kotnarowska D.: Erozja powłok polimerowych. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2009, 144 s.
- [15] Kotnarowska D., Wojtyniak, M.: Influence of Ageing on Mechanical Properties of Epoxy Coatings. *Solid State Phenomena* 2009, Vol. 147-149, p. 825÷830.
- [16] Kotnarowska D.: Effect of nanofillers on wear resistance of polymer coatings. *Solid State Phenomena* 2009, Vol. 144, p. 285-290.
- [17] Kotnarowska D.: Epoxy coating destruction as a result of sulphuric acid aqueous solution action. *Progress in Organic Coatings* 2010, Vol. 67, p. 324÷328.
- [18] Kotnarowska D.: Powłoki ochronne. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej. Radom 2010, 320 s. (Wydanie III, poprawione i rozszerzone)
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] Zyska B.: Mikrobiologiczna korozja materiałów. WNT, Warszawa 1977.
- [23] Zyska B.: Problemy mikrobiologicznego rozkładu i mikrobiologicznej korozji materiałów. *Ochrona przed Korozją* 1994, nr 4, s. 82÷86.