

Danuta KOTNAROWSKA¹
Michał PRZERWA

WPLYW MODYFIKACJI POWŁOK POLIMEROWYCH NA ICH ODPORNOŚĆ EROZYJNĄ

W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu modyfikacji powłok epoksydowych oraz poliuretanowych trzema rodzajami nanonapełniaczy na ich odporność erozyjną. Jako materiał erozyjny zastosowano elektrokorund granulowany, o rozmiarach cząstek 0,6 - 0,7 mm. Cząstki erozyjne spadały swobodnie z wysokości 0,94 m, i uderzały o powierzchnię powłoki pod kątem 45°. Niezależnie od rodzaju zastosowanego nanonapełniacza, wszystkie powłoki poliuretanowe modyfikowane nanonapełniaczem wykazały większą odporność erozyjną, niż powłoki niemodyfikowane. Natomiast powłoki epoksydowe modyfikowane wykazywały mniejszą odporność erozyjną, niż powłoki niemodyfikowane.

INFLUENCE OF POLYMER COATINGS MODIFICATION ON THEIR EROSIIVE RESISTANCE

The paper presents examination results showing the influence of epoxy and polyurethane coatings modifications with three types of various nanofillers on their erosive resistance. Particles of granulated alundum of grain size 0.6 – 0.7 mm were used as the abrasive material. They fall freely from the height of 0.94 m and stroke the coating surface at the angle of 45°. All polyurethane coatings modified with nanofillers showed higher erosive resistance than the unmodified coatings regardless of applied nanofiller kind. However, modified epoxy coatings showed lower erosive resistance than the unmodified ones.

1. WSTĘP

Zużywanie erozyjne ma miejsce w przypadku, gdy o powierzchnię elementu z pewną energią uderzają twarde cząstki. Powodują one zużycie powierzchni elementu, prowadzące do ubytków materiału w strefie przypowierzchniowej. Proces zużywania erozyjnego jest złożony i składa się z kilku jednoczesnych i interaktywnych procesów, przebiegających w stałych lub zmiennych warunkach. Zużycie to jest skutkiem, przede wszystkim, odkształcenia plastycznego oraz zmęczenia materiału [1-6].

¹ Politechnika 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

J.G.A. Bitter i I. Finnie, jako jedni z pierwszych w swych pracach [7, 8] podjęli próbę wyjaśnienia mechanizmu procesu erozyjnego zużywania. Natomiast J.G.A. Bitter [9] zdefiniował zużycie erozyjne elementu, spowodowane oddziaływaniem cząstek, porywanych przez przemieszczający się płyn, uderzających o jego powierzchnię z dużą prędkością ($V > 10$ m/s). Ten rodzaj zużycia erozyjnego jest typowy dla powłok stosowanych w urządzeniach: budowlanych, rolniczych, górniczych oraz transportowych. H.C. Meng opisał różnego typu rodzaje erozji, na przykład: erozję ścinającą, deformacyjną [10]. N.-M. Barkoula i I. Finnie [11, 12] podjęli próbę usystematyzowania pojęć z zakresu problematyki procesów erozji.

Dawniej większość badań kinetyki erozyjnego zużywania powłok była głównie skoncentrowana na metalach. Jednak obecnie obok tradycyjnych materiałów, zastosowanie znalazły kompozyty polimerowe, z których wykonywane są powłoki ochronne. Powłoki te efektywnie zabezpieczają powierzchnię urządzeń technicznych przed oddziaływaniem czynników eksploatacyjnych, w tym cząstek erozyjnych.

W wielu przypadkach wprowadzenie napełniaczy wpływa korzystnie na niektóre właściwości fizykochemiczne powłok polimerowych, prowadzące do zwiększenia ich trwałości. Modyfikacja składu farb napełniaczami może również korzystnie wpłynąć na wydłużenie okresu jej przydatności, w wyniku zmniejszenia efektu egzotermicznego reakcji sieciowania. Konieczny jest jednak właściwy wybór napełniacza, o odpowiednich rozmiarach jego cząstek (długości włókna) i ilości w stosunku do matrycy polimerowej. Poprawę odporności erozyjnej (w tym również odporności na zarysowanie oraz twardości) można osiągnąć poprzez dodatek, na przykład: cząstek metali, gliniek organicznych, tlenków metali (ZnO , Al_2O_3) [13-17].

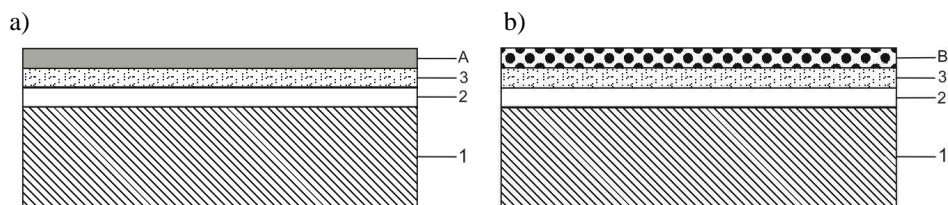
Konieczność prowadzenia badań kinetyki zużywania erozyjnego powłok polimerowych pod wpływem uderzania twardych cząstek wynika z faktu, że proces ten dotychczas nie jest wystarczająco poznany. Przyczyną tego jest złożoność procesu erozji powłok, na który składają się zjawiska: cieplne, fizyczne oraz chemiczne. Proces erozji uwarunkowany jest wieloma czynnikami, takimi jak: struktura zużywanego materiału, jego właściwości fizykochemiczne oraz zależy od rodzaju i geometrycznych parametrów cząstek erozyjnych, a także od kąta padania i prędkości cząstek erozyjnych.

2. BADANIA ODPORNOŚCI EROZYJNEJ

2.1. Przygotowanie próbek do badań

Badano trójwarstwowe powłoki epoksydowe (EP) i poliuretanowe (PUR). Powłoki były nałożone na podłoże stalowe, metodą natrysku pneumatycznego. Naniesiono dwie warstwy podkładowe wykonane z farb epoksydowych odpowiednio: Epoksykor FC i Epoksykor MIO, a następnie warstwę nawierzchniową wykonaną z farby epoksydowej EP-140 lub poliuretanowej Radopur II. Schematy badanych systemów powłok przedstawiono na rysunku 1.

W przypadku powłok modyfikowanych do farby poliuretanowej lub epoksydowej dodano nanonapełniacz w postaci nanocząstek (Nanobyk-3610, Nanobyk-3650 lub Nanosil), celem poprawy własności mechanicznych powłok (odporności erozyjnej). Zawartość nanonapełniacza w powłoce wynosiła 3,5% (udziału wagowego). Celem rozbicia aglomeratów nanonapełniacza farby epoksydowe poddano mieszaniu w ciągu 18 godzin.



Rys. 1. Schemat badanych powłok polimerowych (epoksydowej – EP, poliuretanowej PUR): a) powłoka niemodyfikowana, b) powłoka modyfikowana, 1 – podłoże stalowe; 2 – warstwa podkładowa I (epoksydowa), 3 – warstwa podkładowa II (epoksydowa); A – warstwa powierzchniowa (EP lub PUR) niemodyfikowana; B – warstwa powierzchniowa (EP lub PUR) modyfikowana

Podłoże stalowe próbek (wykonanych ze stali S235JR) o wymiarach 170 x 90 x 1,5 mm, było czyszczone za pomocą obróbki ścierniej (w specjalistycznych bębnach), pod wpływem oddziaływania cząstek ściernych. Przed nałożeniem podłoże stalowe zostało odtłuszczone. Po uzyskaniu powłok poddano je aklimatyzacji w ciągu 10 dni, w temperaturze $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, w otoczeniu o wilgotności względnej $65 \pm 5\%$.

Grubość powłok badano za pomocą czujnika Mega-Check FE (zgodnie z normą PN-EN ISO 2808:2000). Średnia grubość trójwarstwowych powłok epoksydowych i poliuretanowych wynosiła odpowiednio: 175 μm (EP) i 190 μm (PUR), w tym grubość warstwy powierzchniowej odpowiednio: 55 μm (EP) oraz 70 μm (PUR).

Twardość powłok polimerowych badano metodą Buchholza (PN-EN ISO 2815:2004). Do pomiaru chropowatości powierzchni badanych powłok epoksydowych oraz poliuretanowych zastosowano tester Hommel T500 (zgodnie z normami PN-87/M-042251, PN-ISO 8501-1:1996, PN-ISO 8501-1:1998). Natomiast do badań połysku lustrzanego powłok polimerowych zastosowano połyskomierz Novo-Haze. Badania przeprowadzono dla kątów padania: (20, 60, 85) $^{\circ}$ (zgodnie z normą PN-EN ISO 2813). Parametry badanych powłok epoksydowych i poliuretanowych (niemodyfikowanych i modyfikowanych) przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Parametry powłok epoksydowych i poliuretanowych niemodyfikowanych oraz modyfikowanych nanonapełniaczom

Lp.	Rodzaj powłoki	Twardość Buchholza H	Parametr Ra, [μm]	Połysk dla kąta padania światła [GU]		
				20 $^{\circ}$	60 $^{\circ}$	85 $^{\circ}$
1.	EP	85	0,63	0,3	8,2	33,1
2.	EP/Nanobyk-3610	85	0,52	0,2	4,1	29,0
3.	EP/Nanobyk-3650	86	0,78	0,3	1,7	23,1
4.	EP/Nanosil	85	0,99	0,3	1,8	11,3
5.	PUR	88	0,30	2,7	32,4	88,9
6.	PUR/Nanobyk-3610	90	0,22	7,4	48,3	84,1
7.	PUR/Nanobyk-3650	91	0,52	4,0	37,1	71,9
8.	PUR/Nanosil	89	0,55	1,6	20,6	68,9

2.2. Metodyka badań odporności erozyjnej

Metoda oznaczania odporności erozyjnej powłok polimerowych za pomocą swobodnie spadających cząstek erozyjnych, polega na poddaniu powłoki oddziaływaniu strumienia materiału ściernego. W badaniach procesu erozyjnego zużywania powłok wykorzystano aparat zalecany w polskiej normie PN-76/C-81516.

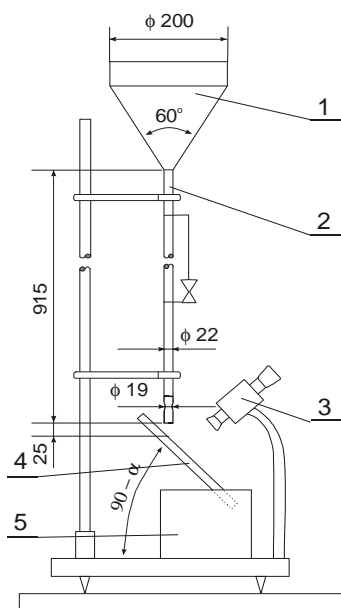
Do oceny odporności powłok polimerowych na zużycie erozyjne przyjęto kryterium **S** wyrażające stosunek całkowitej masy cząstek erozyjnych **M**, powodujących zużycie powłoki w badanym obszarze (odsłonięcie przez startą powłokę fragmentu powierzchni stalowego podłoża o kształcie elipsy o mniejszej średnicy $d = 3,6 \pm 0,1$ mm), do grubości powłoki **G**.

$$S = \frac{M}{G}, \quad (1)$$

gdzie: **S** – odporność erozyjna, [kg/μm];

M – masa cząstek erozyjnych, [kg];

G – średnia grubość badanej powłoki, [μm].



Rys. 2. Urządzenie do badania zużycia erozyjnego powłoki polimerowej:

1-pojemnik na materiał erozyjny;

2-rura transportująca materiał erozyjny;

3-mikroskop;

4-uchwyty obrotowy do mocowania próbki metalowej z powłoką polimerową;

5-pojemnik zbierający przesypany materiał erozyjny

Materiał erozyjny stanowiły cząstki elektrokorundu szlachetnego, granulowanego 99A (wg PN-76/M-59111), o numerze ziarna 30 wg PN-ISO 8486-2. Rozmiary ziaren elektrokorundu wynosiły $0,60 \div 0,71$ mm. Głównym składnikiem materiału erozyjnego jest trójtlenek glinu (minimum 99 %), zaś pozostałe składniki to: dwutlenek krzemu, trójtlenek żelaza, tlenek wapnia i tlenek sodu.

Badana próbka z powłoką polimerową nachylona była pod kątem $\alpha = 45^\circ$. Oznaczenie wykonano w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$, w otoczeniu o wilgotności względnej $65 \pm 5\%$.

3. WYNIKI BADAŃ

W wyniku przeprowadzonych badań powłok poliuretanowych oraz epoksydowych (poddanych uprzednio oddziaływaniu czynników klimatycznych w ciągu dwu lat) można stwierdzić, że ich modyfikacja ma znaczący wpływ na zwiększenie odporności erozyjnej powłok poliuretanowych. Liczbowe wartości wyników badań odporności erozyjnej: trójwarstwowych powłok epoksydowych (EP) i poliuretanowych (PUR) (niemodyfikowanych oraz modyfikowanych) oraz ich warstwy nawierzchniowej (niemodyfikowanej oraz modyfikowanej) zostały zamieszczone w tabeli 1 oraz w tabeli 2.

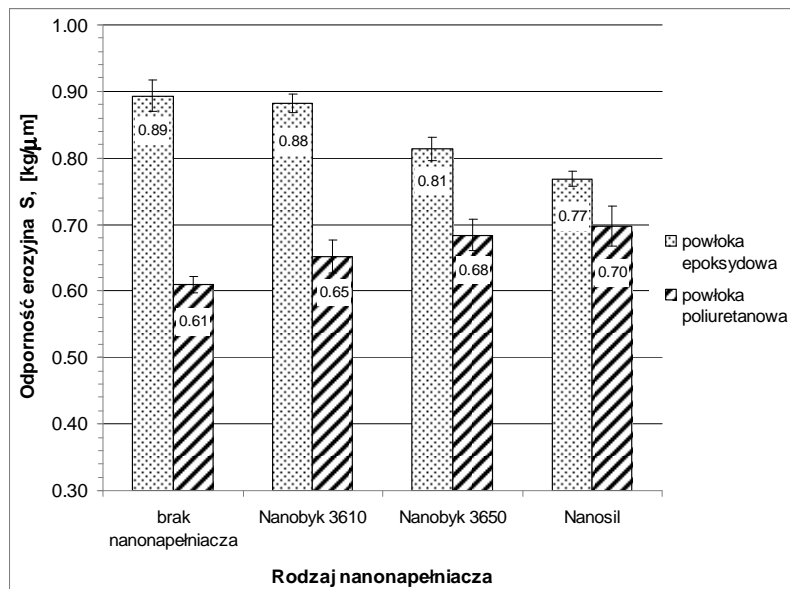
Tab. 2. Odporność erozyjna trójwarstwowych powłok epoksydowych oraz poliuretanowych niemodyfikowanych i modyfikowanych

Lp.	Rodzaj powłoki	Odporność erozyjna S, [kg/μm]	
		EP	PUR
1.	Powłoka niemodyfikowana	0,89	0,61
2.	Powłoka modyfikowana Nanobyk-3610	0,88	0,65
3.	Powłoka modyfikowana Nanobyk-3650	0,81	0,68
4.	Powłoka modyfikowana Nanosil	0,77	0,70

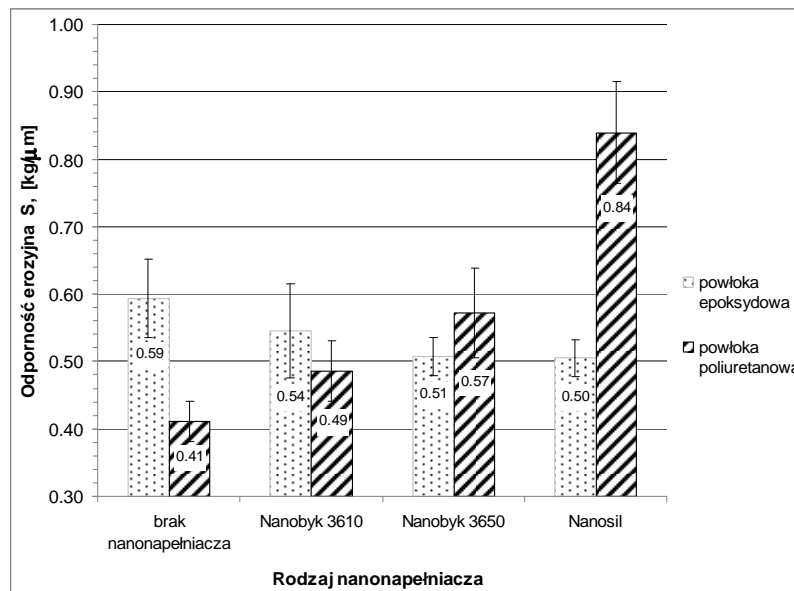
Tab. 3. Odporność erozyjna warstwy nawierzchniowej powłok epoksydowych oraz poliuretanowych niemodyfikowanych i modyfikowanych

Lp.	Rodzaj warstwy nawierzchniowej	Odporność erozyjna S, [kg/μm]	
		EP	PUR
1.	Warstwa niemodyfikowana	0,59	0,41
2.	Warstwa modyfikowana Nanobyk-3610	0,54	0,49
3.	Warstwa modyfikowana Nanobyk-3650	0,51	0,57
4.	Warstwa modyfikowana Nanosil	0,50	0,84

Na rysunkach 2 i 3 zaprezentowane zostały wyniki pomiarów odporności erozyjnej S trójwarstwowych powłok epoksydowych i poliuretanowych (niemodyfikowanych oraz modyfikowanych) oraz ich warstwy nawierzchniowej.



Rys. 3. Odporność erozyjna trójwarstwowych powłok epoksydowych oraz poliuretanowych niemodyfikowanych i modyfikowanych



Rys. 4. Odporność erozyjna warstwy nawierzchniowej powłoki poliuretanowej oraz epoksydowej niemodyfikowanej i modyfikowanej

4. WNIOSKI

1. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że modyfikacja składu powłok poliuretanowych nanonapełniaczem miała korzystny wpływ na zwiększenie odporności erozyjnej powłok poliuretanowych, dla każdego rodzaju nanonapełniacza. Rodzaj nanonapełniacza miał istotny wpływ na wartość odporności erozyjnej powłoki.
2. Natomiast zaobserwowano mniejszą odporność erozyjną powłok epoksydowych modyfikowanych, w porównaniu z powłoką niemodyfikowaną. Na przykład dla „Nanosilu” odporność uległa największemu obniżeniu (średnio o 13%).
3. Nawierzchniowa warstwa powłoki poliuretanowej również wykazała większą odporność erozyjną, niż nawierzchniowa warstwa powłoki epoksydowej, modyfikowanej (każdym z trzech rodzajów nanonapełniacza). Także dla „Nanosilu” odporność erozyjna nawierzchniowej warstwy powłoki epoksydowej uległa największemu obniżeniu (średnio o 15%).
4. Natomiast dla nawierzchniowej warstwy poliuretanowej niemodyfikowanej uzyskano najmniejszą odporność erozyjną. Ponadto rodzaj nanonapełniacza miał istotny wpływ na wartość odporności erozyjnej powłoki, osiągając najwyższą odporność dla modyfikacji „Nanosilem”. Warstwa nawierzchniowa powłoki poliuretanowej (PUR) z tym dodatkiem, charakteryzowała się większą odpornością erozyjną S o ponad 100%, w porównaniu z warstwą poliuretanową niemodyfikowaną.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] 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.
- [2] Kotnarowska D.: *Influence of ageing on mechanical properties of epoxy coatings*. Materiały konferencyjne (czasopismo internetowe). Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings. Cambridge 1999, p. 1÷10.
- [3] Kotnarowska D.: *Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation*. Progress in Organic Coatings 1999, Vol. 37, p. 149÷159.
- [4] Kotnarowska D.: *Influence of mechanical factors on surface state of acrylic coatings with nanofillers*, Material Science, Vol. 14, No. 4, 2008.
- [5] Kotnarowska D.: *Effect of nanofillers on wear resistance of polymer coatings*. Solid State Phenomena 2009, Vol. 144, p. 285÷290.
- [6] Kotnarowska D.: *Erozja powłok polimerowych*. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2009, 144 s.
- [7] Bitter J.G.A.: *A study of erosion phenomena. Part I*, Wear 6, 1963.
- [8] Finnie I.: *Erosion of surfaces by solid particles*, Wear 3, 1960.
- [9] Bitter J.G.A.: *A study of erosion phenomena. Part II*, Wear 6, 1963.

- [10] Meng H.C., Ludema K.C.: *Wear models and predictive equations: their form and content*, Wear 181-183, 1995.
- [11] Barkoula N.-M.: *Review processes and influencing parameters of the solid particle erosion of polymers and their composites*, Journal of Materials Science 37, 2002.
- [12] Finnie I.: *Some reflections on the past and future of erosion*, Wear 186/187, 1995.
- [13] Li J.H., Honga R.Y., Li M.Y., Li H.Z., Zhengd Y., Ding J.: *Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings*, Progress in Organic Coatings 64, 2009.
- [14] Yusoh Y., Jin J., Song M.: *Subsurface mechanical properties of polyurethane/organoclay nanocomposite thin films studied by nanoindentation*, Progress in Organic Coatings 67, 2010.
- [15] Zhou R., Lu D.H., Jiang Y.H., Li Q.N.: *Mechanical properties and erosion wear resistance of polyurethane matrix composites*, Wear 259, 2005.
- [16] Sabzi M., Mirabedini S.M., Zohuriaan-Mehr J., Atai M.: *Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating*, Progress in Organic Coatings 65, 2009.
- [17] Wang Y., Lim S., Luo J.L., Xu Z.H.: *Tribological and corrosion behaviors of Al₂O₃/polimer nanocomposite coatings*, Wear 260, 2006.