

*Powłoki lakiernicze, destrukcja,
korozja, pękanie, pęcherzenie,
erozja, utrata adhezji*

Danuta KOTNAROWSKA¹

RODZAJE DESTRUKCJI POWŁOK LAKIERNICZYCH NADWOZI SAMOCHODÓW

W artykule opisano destrukcję powłok lakierniczych nadwozi samochodów, pod wpływem: mediów agresywnych, ciepła, promieniowania ultrafioletowego (UV), czynników erozyjnych. Media agresywne absorbowane przez powłoki lakiernicze powodują ich pęcznienie, pękanie, oraz zużycie korozyjne. Oddziaływanie ciepła skutkuje pękaniem powłok, a także utratą ich adhezji do podłoża. Wpływ promieniowania UV stymuluje powstawanie na powierzchni powłok pęknięć srebrzystych oraz zwiększa chropowatość powierzchni, co w efekcie wywołuje utratę połysku i zmianę barwy powłok. Uderzanie cząstek erozyjnych prowadzi do: ubytku fragmentów powłok, ścierania (zarysowania), bądź do odkształcenia powłoki i podłoża w miejscach kontaktu cząstek z powłoką. Największe obniżenie dekoracyjności powłok sprawia oddziaływanie promieniowania UV.

DESTRUCTION KINDS OF CAR BODY COATINGS

The paper deals with a destruction of lacquer coatings on car bodies caused by aggressive media, heat, UV radiation and erosive factors. Aggressive media absorbed by lacquer coatings lead to their swelling, cracking and erosive wear. Heat action results in coating cracking as well as adhesion to the substrate loss. Influence of UV radiation stimulates silver cracking generation on coating surface and increases its roughness which causes gloss loss and colour change. Erosive particles impacts lead to coating fragments loss, scratching or coating and substrate deformation in places of their contact with particles. The greatest decorative properties decrease is produced by UV radiation action.

1. WSTĘP

Powłoki lakiernicze nadwozi samochodów ulegają przede wszystkim zużyciu w wyniku: rozwoju korozji podpowłokowej, erozji oraz na skutek utraty własności dekoracyjnych, szczególnie pod wpływem promieniowania ultrafioletowego (UV) [3]. Rozwój korozji na podłożu metalowym przyczynia się do powstawania produktów korozji, które sprawiają odrywanie powłoki od podłoża, a nawet jej przebicie. Zwłaszcza

¹ Politechnika Radomska, Wydział Mechaniczny; 26-600 Radom; ul. Malczewskiego 29.
tel: + 48 48 361-76-70, 361-76-42, Fax: + 48 48 361-76-44, e-mail:d.kotnarowska@pr.radom.pl

powstające gazowe produkty korozji biologicznej mogą, w wyniku ich wysokiego ciśnienia, spowodować rozerwanie (przebite powłoki) [21].

Wśród mediów agresywnych dominują kwaśne deszcze oraz solanka (wodny roztwór chlorku sodu, służącego w okresie zimowym do odmrażania jezdni), a także mgła solna – charakterystyczna dla klimatu morskiego. Kwaśne deszcze stanowią opady atmosferyczne, o odczynie kwaśnym ($\text{pH} \leq 5,6$). Zawierają one kwasy, powstałe w wyniku reakcji wody z gazowymi zanieczyszczeniami powietrza, takimi jak: dwutlenek siarki, siarkowodór, tlenki azotu, chlorowodór. Zanieczyszczenia te emitowane są do atmosfery podczas: spalania paliw (w przemyśle oraz w gospodarstwach domowych), produkcji przemysłowej, wyładowań atmosferycznych, wybuchów wulkanów, a także na skutek rozkładu biomasy, w wyniku którego powstają tlenki azotu [6, 9, 10].

Erozja zachodzi pod wpływem uderzeń twardych cząstek, w postaci: kamieni, piasku, pyłu, grudek ziemi, gradu. Erozyjne zużywanie powłok lakierniczych nadwozi samochodów obserwuje się przede wszystkim na budowach oraz w warunkach wiejskich.

Powstawanie na powierzchni powłok lakierniczych nierozdzielczch pęknięć srebrzystych, które łącząc się z sobą, mogą tworzyć pęknięcia rozdzielcze, jest rezultatem oddziaływania na powłoki promieniowania UV. Pęknięcia srebrzyste są skupiskiem nano- oraz mikroporów [6, 14, 21].

Tworzenie w strukturze powłok lakierniczych różnego typu porów uwarunkowane jest nie tylko promieniowaniem UV, ale również oddziaływaniem mediów agresywnych [6, 15, 16, 20]. Obszary o zwiększonej porowatości absorbują wilgoć oraz media agresywne, które sprawiają dalszą destrukcję powłok [6, 8, 9, 11, 12].

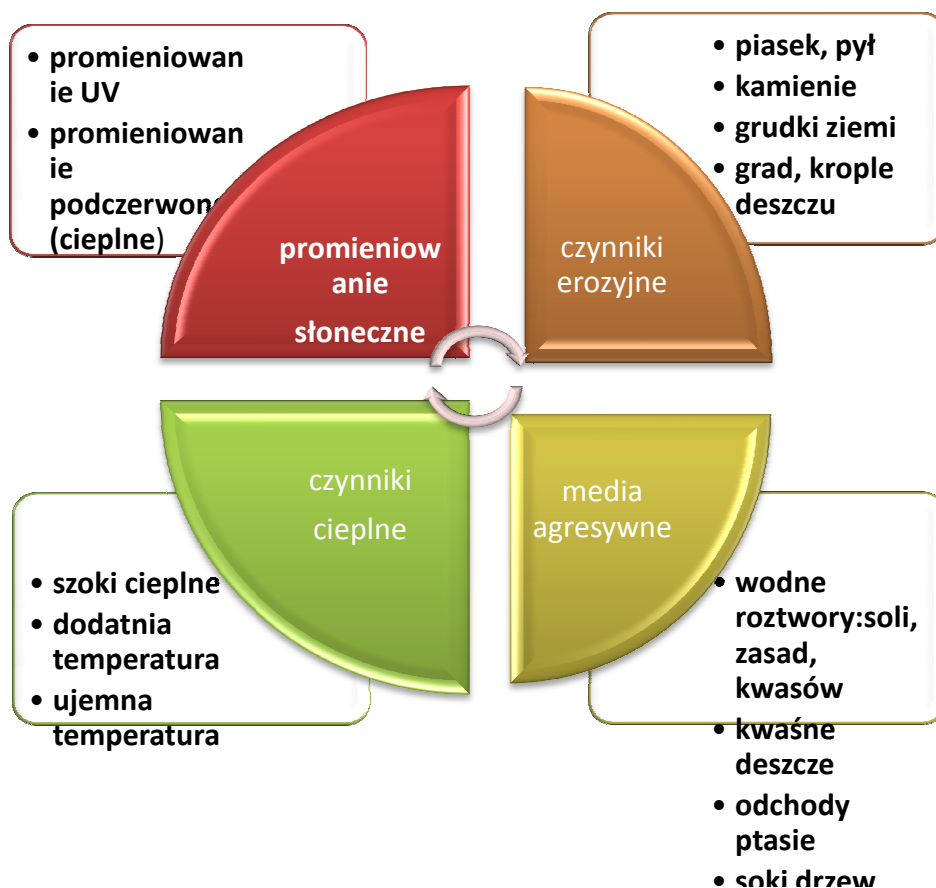
Wzrost chropowatości powierzchni powłok, pod wpływem czynników eksploatacyjnych, sprzyja rozwojowi na ich powierzchni mikroorganizmów (wirusów, bakterii, grzybów). Generują one korozję biologiczną powłok, co skutkuje ich miejscowymi przebarwieniami. Zwiększona chropowatość powierzchni powłok lakierniczych nadwozi samochodów w efekcie powoduje obniżenie połysku powłok oraz zmianę ich koloru. Ponadto w powstałych na powierzchni niszach gromadzą się różnego typu zanieczyszczenia organiczne (mikroorganizmy) oraz nieorganiczne (pył, kurz), które są trudne do usunięcia podczas mycia nadwozia samochodu [21].

Destrukcję powłok lakierniczych nadwozi samochodów intensyfikuje synergizm narażeń eksploatacyjnych. Obserwuje się to zwłaszcza dla systemów powłok lakierniczych samochodów dostawczych, nie posiadających powłoki nawierzchniowej, wytworzonej z bezbarwnego i przezroczystego lakieru. Powłoki tego typu wykazują niższą trwałość eksploatacyjną, ponieważ stan powierzchni powłok ma wpływ na ich własności ochronne (barierowe), zdeterminowane szczelnością powłok oraz trwałością połączenia adhezyjnego z metalowym podłożem.

2. USZKODZENIA POWŁOK LAKIERNICZYCH POD WPŁYWEM NARAŻEŃ EKSPLOATACYJNYCH

Dominujące narażenia eksploatacyjne, sprawiające zużywanie powłok lakierniczych, wymieniono na rysunku 1. Zalicza się do nich takie czynniki, jak: media agresywne (kwaśne deszcze, solanka, mgła solna, odchody ptasie, soki drzew), ciepło (szoki cieplne), promieniowanie słoneczne (ultrafioletowe i podczerwone) oraz czynniki erozyjne

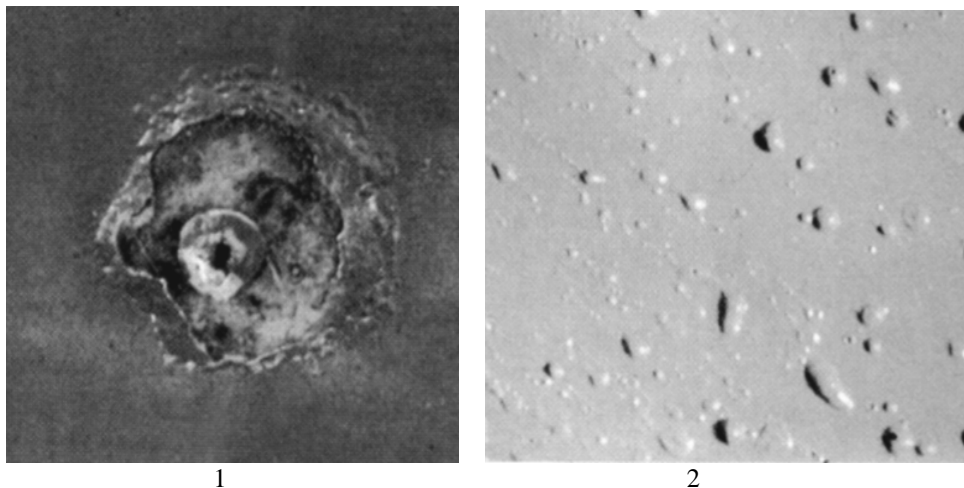
(kamienie, grudki ziemi, piasek, pył, grad). Każdy z tych czynników powoduje specyficzne dla niego zużywanie powłok lakierniczych, prowadzące do ich uszkodzenia.



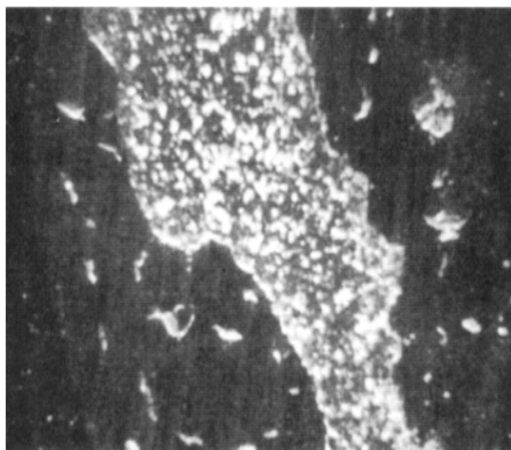
Rys. 1. Dominujące czynniki eksploatacyjne powodujące zużywanie powłok lakierniczych

2.1. Uszkodzenia powłok lakierniczych pod wpływem agresywnych mediów

Uszkodzenia powłok mogą być skutkiem oddziaływania narażeń eksploatacyjnych, w postaci mediów agresywnych, przyczyniających się przede wszystkim do zużywania korozyjnego układu powłoka- metalowe podłoże (rys. 2 - 1). Ponadto powłoki polimerowe ulegają pęcherzeniu (rys. 2 - 2), a także odwarstwiają się od podłoża w wyniku utraty z nim adhezji (rys. 3), spowodowanej absorpcją mediów agresywnych, i gromadzeniem się ich przy podłożu metalowym.



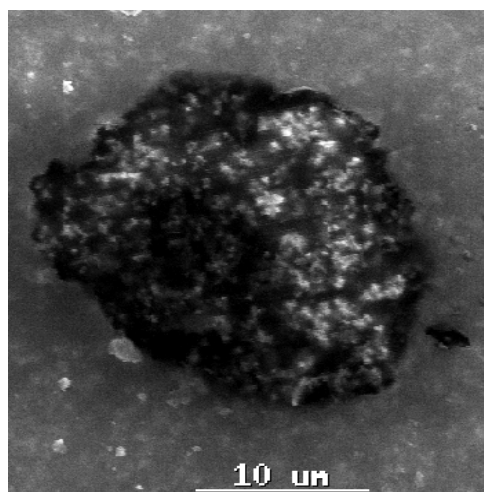
Rys. 2. Uszkodzenia powłok lakierniczej spowodowane korozją podpowłokową (1) oraz na skutek pęcherzenia pod wpływem mediów agresywnych (2) [1]



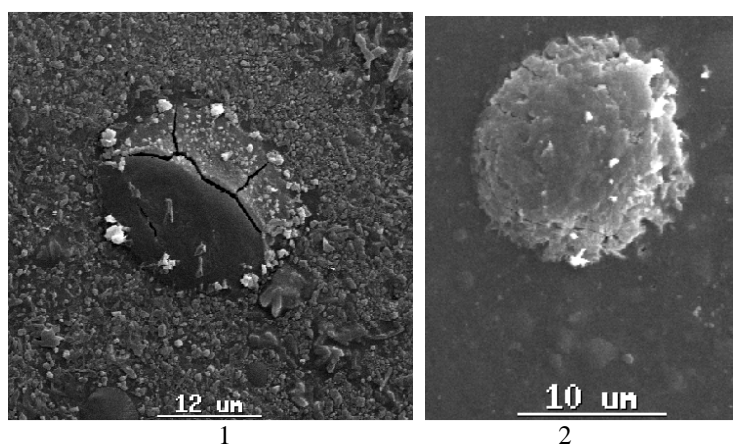
Rys. 3. Uszkodzenia powłok pod wpływem mediów agresywnych powodujących odwarstwienie powłoki od podłoża [1]

Na przykład, oddziaływanie wodnych roztworów kwasu siarkowego przyczynia się do powstawania w powłokach kraterów (rys. 4), oraz prowadzi do pęcherzenia powłok (rys. 5), w wyniku generowania w nich naprężeń, na skutek rozwijających się procesów starzeniowych. Pęcherzenie powłok może również występować pod wpływem korozji podpowłokowej (rys. 6). Natomiast w wyniku adsorpcji mediów agresywnych na

powierzchni powłok, powstają na nich różnego typu plamy, pogarszające dekoracyjność powłok (rys.7).



Rys. 4. Krater utworzony w wyniku uwolnienia cząstki napelnacza (pigmentu) z powierzchni powłoki epoksydowej, poddanej starzeniu wodnym 20% roztworem kwasu siarkowego w ciągu 360 h (badania wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego - SEM) [5]



Rys. 5. Pęcherzenie swobodnych powłok epoksydowych pod wpływem wodnego 20% roztworu kwasu siarkowego w okresie 360 h – (1), 720 h – (2) (SEM) [5]



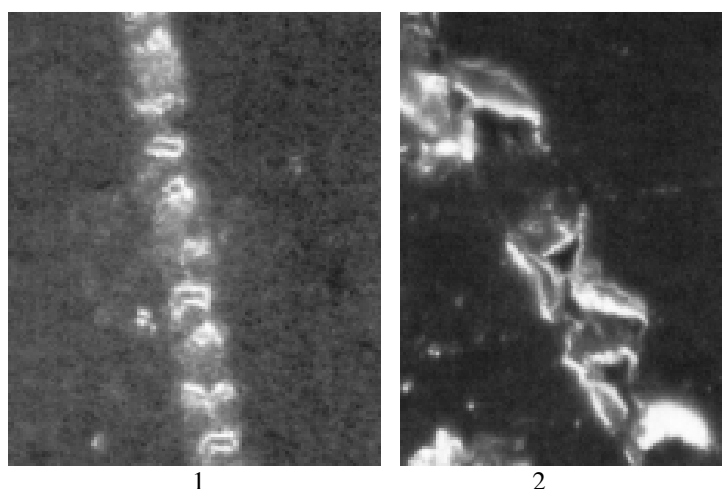
Rys. 6. Pęcherzenie powłoki lakierniczej nadwozia samochodu w wyniku rozwoju korozji podpowłokowej [19]



Rys.7. Plama powstała na powłoce lakierniczej nadwozia samochodu pod wpływem płynu do spryskiwania szyb [18]

2.2. Uszkodzenia powłok lakierniczych pod wpływem wymuszeń cieplnych

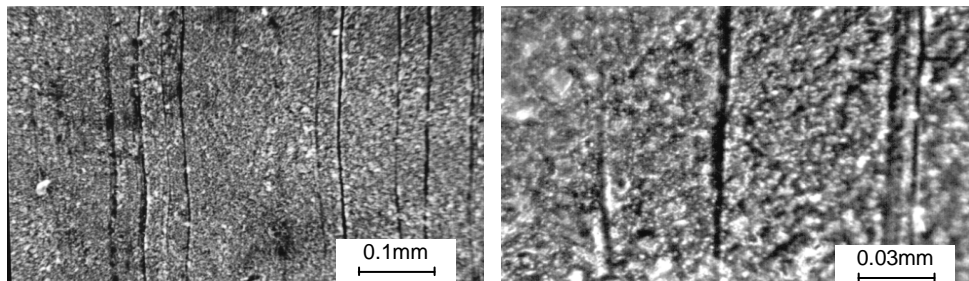
Oddziaływanie niskiej temperatury przyczynia się do pęknięcia powłok lakierniczych, zaś wysoka temperatura prowadzi do zrywania połączeń adhezyjnych powłok z podłożem, a przy zbyt wysokiej temperaturze zachodzi ich spalanie (rozkład cieplny). Na rysunku 8 przedstawiono pęknięcia powłok epoksydowych starzonych pod wpływem szoków cieplnych, na przykładzie których można stwierdzić, że im dłuższy jest okres starzenia tym pęknięcia są większe i obejmują większą powierzchnię powłok.



Rys. 8. Pęknięcia powłoki epoksydowej starzonej cieplnie, dla cyklu temperaturowego: 16 h, $T = 34 \pm 2$ °C; 8h, $T = - 23 \pm 2$ °C; okres starzenia cieplnego wynosił: 744 h (1), 1008 h (2). Obrazy uzyskano za pomocą mikroskopu optycznego Neophot (zastosowano powiększenie 400 x) [5]

2.3. Uszkodzenia powłok lakierniczych pod wpływem promieniowania ultrafioletowego

Badania za pomocą mikroskopu optycznego stopnia destrukcji powierzchni powłok epoksydowych, starzonych promieniowaniem ultrafioletowym, udowodniły powstawanie na powierzchni powłok pęknięć srebrzystych (rys. 9) [5]. Pęknięcia srebrzyste, występujące na powierzchni badanych powłok epoksydowych, tworzyły równoległe pasma, których szerokość wynosiła 1 - 15 μm (dla starzenia w ciągu 1008 h). Pęknięcia te miały kształt rowka, o trójkątnym przekroju poprzecznym. Głębokość ich na ogół zawierała się w przedziale od 0,1 do 1,0 μm , ale występowały też pęknięcia o głębokości sięgającej kilku mikrometrów [5].



Rys.9. Powierzchniowe pęknięcia srebrzyste powłok epoksydowych poddanych starzeniu promieniowaniem ultrafioletowym w ciągu 576 h (badania wykonano za pomocą mikroskopu optycznego Neophot) [5]

Destrukcja powłok pod wpływem promieniowania ultrafioletowego wpływa na obniżenie własności mechanicznych powłok polimerowych, w tym odporności na erozję [3, 4, 7].

2.4. Uszkodzenia powłok lakierniczych pod wpływem czynników erozyjnych

Podczas eksploatacji powłoki lakiernicze nadwozi samochodów narażone są na erozyjne oddziaływanie twardych cząstek w postaci: pyłu, piasku, kamieni, grudek ziemi, gradu. Powodują one: odwarstwianie powłoki od podłoża, ścieranie (zarysowanie), pęknięcie (rys. 10), odkształcenie powłoki wraz z podłożem (rys. 11).



Rys.10. Pęknięcie i odwarstwienie powłoki lakierniczej nadwozia samochodu pod wpływem uderzenia kamienia (1) [19] oraz zarysowanie powłoki [13]



Rys. 11. Erozyjne zużycie powłoki lakierniczej nadwozia samochodu w wyniku uderzeń gradu [13]

3. WNIOSKI

1. Podczas eksploatacji powłoki lakiernicze nadwozi samochodów poddawane są oddziaływaniu różnego typu narażeń eksploatacyjnych, do których zalicza się: media agresywne, promieniowanie słoneczne, czynniki erozyjne, czynniki biotyczne. Ich kontakt z powłokami prowadzi do zużywania powłok, powodującego utratę ich własności ochronnych i dekoracyjnych.
2. Pogorszenie własności dekoracyjnych (zanikanie połysku, zmiana barwy), jak również własności ochronnych powłok (na skutek utraty szczelności, a także adhezji do podłoża) występuje pod wpływem mediów agresywnych, takich jak: solanka, mgła solna, kwaśne deszcze, płyny eksploatacyjne, odchody ptasie.
3. Najintensywniejsze obniżenie własności dekoracyjnych powłok lakierniczych nadwozi samochodów zachodzi przede wszystkim w przypadku ich starzenia promieniowaniem ultrafioletowym. Niszczy ono przede wszystkim warstwy, znajdujące się na powierzchni powłok, poprzez generowanie pęknięć srebrzystych oraz kredowanie. Kredowanie jest charakterystyczne dla systemu powłok lakierniczych bez nawierzchniowej przezroczystej, warstwy lakieru, stosowanego na ogół do malowania nadwozi samochodów dostawczych. Proces kredowania przyczynia się również do wzrostu chropowatości powierzchni powłok, co wpływa na zwiększenie ich podatności na korozję mikrobiologiczną.
4. Erozyjne zużycie powłok lakierniczych objawia się: zderciem, zarysowaniem powłok, ubytkiem ich fragmentów, a także deformacją powłok wraz podłożem – w miejscach kontaktu cząstek erozyjnych z powłoką.
5. Destrukcja powłok lakierniczych pod wpływem czynników eksploatacyjnych prowadzi do zmniejszenia szczelności powłok oraz do utraty ich adhezji do podłoża, warunkujących własności ochronne powłok. Przyczyną zmniejszenia szczelności powłok jest zwiększona ich porowatość oraz pękanie. Utrata adhezji powłok zdeterminowana jest, w głównej mierze, rozwojem korozji podpowłokowej oraz pęcherzeniem powłok, które zachodzą pod wpływem mediów agresywnych.
6. Oddziaływanie narażeń środowiska eksploatacji jest również przyczyną zwiększenia chropowatości powierzchni powłok lakierniczych. Wzrost chropowatości powierzchni

powłok, powoduje zanikanie ich połysku, a także przyczynia się do zmiany barwy (blaknięcia, miejscowych przebarwień), stanowiących o własnościach dekoracyjnych powłok. Rozwój korozji mikrobiologicznej w niszach, utworzonych na powierzchni powłok, doprowadza do utraty ich szczelności oraz adhezji do podłoża, jak również do spadku własności dekoracyjnych. W efekcie skutkuje to obniżeniem trwałości eksploatacyjnej powłok lakierniczych nadwozi samochodów.

4. BIBLIOGRAFIA

- [1] AUTO-Technika Motoryzacyjna, 1986, Nr 4, s. 41.
- [2] Kotnarowska D., Klasek T.: Wpływ starzenia na porowatość powłok epoksydowych. *Inżynieria Powierzchni* 2007, Nr 4, s.15÷21.
- [3] Kotnarowska D., Kotnarowski A.: Influence of ageing on kinetics of epoxy coatings erosive wear. *International Journal of Applied Mechanics and Engineering* 2004, Vol. 9, p. 53-58.
- [4] Kotnarowska D., Kurcok M.: Zastosowanie badań termomechanicznych do oceny kinetyki starzenia powłok epoksydowych. *Inżynieria Powierzchni* 2006, Nr 1, s.15÷21.
- [5] Kotnarowska D., Wojtyniak M.: Influence of Ageing on Mechanical Properties of Epoxy Coatings. *Proceedings of 3rd International Conference: Mechatronic Systems and Materials (MSM 2008)*, Białystok. Abstracts of Reviewed Papers, p. 269.
- [6] Kotnarowska D.: Powłoki ochronne. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej. Radom 2007. Kotnarowska D., Wojtyniak M.: Metody badań jakości powłok ochronnych. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej. Radom 2007, 236 s
- [7] Kotnarowska D., Wojtyniak, M.: Influence of Ageing on Mechanical Properties of Epoxy Coatings. *Solid State Phenomena* 2009, Vol. 147-149, p. 825-830.
- [8] Kotnarowska D.: Destrukcja powłok epoksydowych starzonych pod wpływem wodnych roztworów chlorku sodu. *Inżynieria Powierzchni* 2009, nr 3, s. 50-56.
- [9] Kotnarowska D.: Epoxy coating destruction as a result of sulphuric acid aqueous solution action. *Progress in Organic Coatings* 2010, Vol. 67, Issue 3, p. 324-329.
- [10] Kotnarowska D.: Ocena wpływu wodnych roztworów kwasu siarkowego na zużycie erozyjne powłok epoksydowych. *Tribologia* 2010, Nr 3, s. 159 – 172.
- [11] Kotnarowska D.: Ocena zużycia powierzchni powłok epoksydowych starzonych wodnym roztworem wodorotlenku potasu. *Tribologia* 2009, nr 4, s. 113-122.
- [12] Kotnarowska D.: Erozja powłok polimerowych. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej. Radom 2009, 144 s.
- [13] Kwiecień B.: Wpływ czynników eksploatacyjnych na zużycie powłok ochronno-dekoracyjnych samochodów. Praca dyplomowa. Politechnika Radomska, 2009. Wydział Nauczycielski ETI.
- [14] Narisava I.: Resistance of polymer materials. Ed.Chemistry, Moscow 1987 (in Russian).
- [15] Rigby S. P., Fletcher R. S., Riley S. N.: Characterisation of porous solids using integrated nitrogen sorption and mercury porosimetry. *Chemical Engineering Science*, 59(2004), p. 41-51.
- [16] Webb Paul A.: An Introduction To The Physical Characterization of Materials by Mercury Intrusion Porosimetry with Emphasis On Reduction And Presentation of Experimental Data, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, Georgia, 2001.
- [17] www.stadox.pl/stadox/pl/pl/pdfs/THK_Paint_Defects.pdf
- [18] www.umgabs.co.jp/en/solution/trouble/t_12.htm
- [19] www.wielgolaski.pl/index.php?option=com_content&task=view&id=135&Itemid=81
- [20] Yong Fu Xu, De' An Sun: A fractal model of soil pores and its application to determination of water permeability. *Physica A* 316 (2002), p. 56-64.
- [21] Zyska B.: Mikrobiologiczna korozja materiałów. WNT, Warszawa 1977.