

Michał PRZERWA<sup>1</sup>

## **OPORNOŚĆ EROZYJNA POWŁOK POLIURETANOWYCH MODYFIKOWANYCH NANONAPEŁNIACZAMI**

*W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu modyfikacji powłok poliuretanowych trzema rodzajami nanonapełniaczy na ich odporność erozyjną. Jako materiał erozyjny zastosowano elektrokorund granulowany, o rozmiarach cząstek 0,6 - 0,7 mm. W przypadku powłok starzonych, niezależnie od rodzaju zastosowanego nanonapełniacza, wszystkie powłoki poliuretanowe modyfikowane nanonapełniaczem wykazały większą odporność erozyjną, niż powłoki niemodyfikowane. Zaobserwowano większą odporność erozyjną starzonych powłok poliuretanowych w porównaniu niestarzonymi. Wzrost odporności erozyjnej powłok starzonych może być tłumaczony zwiększeniem ich twardości.*

## **EROSIVE RESISTANCE OF POLYURETHANE COATINGS MODIFIED BY NANOFILLERS**

*The paper presents examination results showing the influence of 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. All polyurethane coatings modified with nanofillers showed higher erosive resistance than the unmodified coatings regardless of applied nanofiller kind in the case of aged coatings. It was observed higher erosion resistance of aged polyurethane coatings compared with the unaged ones. The increase in erosion resistance of aged coatings can be accounted for by the increase of their hardness.*

### **1. WSTĘP**

Proces erozyjnego zużycia zachodzi w przypadku uderzeń twardych cząstek (cząstki minerałów, piasek, pył, grudki ziemi) o powierzchnię elementu z pewną energią. Powoduje to niekorzystne zjawiska prowadzące do ubytków w strefie przypowierzchniowej. Postępujący ubytek materiału wynikający z ruchu względnego pomiędzy powierzchnią, a kontaktującą się z nią substancją (lub substancjami), prowadzi w konsekwencji do destrukcji powłok. Zużycie to jest skutkiem, przede wszystkim, odkształcenia plastycznego oraz zmęczenia materiału [1-5].

---

<sup>1</sup>Politechnika Radomska, Wydział Mechaniczny; 26-600 Radom; ul. Malczewskiego 29.  
tel: + 48 48 361-76-70, 361-76-42, E-mail: m.przerwa@student.pr.radom.pl

Wielu badaczy w tym J.G.A. Bitter i I. Finnie, jako jedni z pierwszych w swych pracach [6, 7] podjęli próbę wyjaśnienia mechanizmu procesu erozyjnego zużywania. J.G.A. Bitter [8] zdefiniował zużycie erozyjne elementu, spowodowane oddziaływaniem cząstek, porywanych przez przemieszczający się płyn. Ten rodzaj zużycia erozyjnego jest typowy dla powłok stosowanych: w urządzeniach budowlanych, rolniczych, górniczych, w przemyśle motoryzacyjnym i transporcie. N.-M. Barkoula, I. Finnie i inni [9-11] podjęli próbę usystematyzowania pojęć z zakresu problematyki procesów erozji. Warto odnotować, iż większość tych badań była głównie skoncentrowana na metalach. Jednak w dzisiejszych czasach, obok tradycyjnych materiałów do polimery oraz wykonane z nimi kompozyty, są szeroko stosowane jako materiały konstrukcyjne obiektów technicznych. Polimerowe powłoki ochronne efektywnie zabezpieczają powierzchnię urządzeń technicznych przed oddziaływaniem czynników eksploatacyjnych, w tym cząstek erozyjnych.

Poprawę odporności powłok polimerowych na uderzenia twardych cząstek można uzyskać poprzez modyfikację składu powłok napełniaczami w postaci: mikrosfer szklanych, włókien, krzemionki, płatków lub proszków metali, tlenków metali ( $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ) [12-15]. Należy jednak pamiętać o właściwym wyborze napełniacza: odpowiednich rozmiarach jego cząstek (długości włókna) i ilości w stosunku do matrycy polimerowej.

Pod wpływem tych napełniaczy ulegają zmianie własności mechaniczne powłoki takie jak: twardość, wytrzymałość na rozciąganie, współczynnik tarcia węzła tribologicznego powłoka-cząstka erozyjna [5, 16]. Dodatek nanonapełniaczy poprawia poza tym ich: właściwości ochronne [17-19], stabilność termiczną, wytrzymałość mechaniczną oraz zwiększa moduł sprężystości i twardość [20].

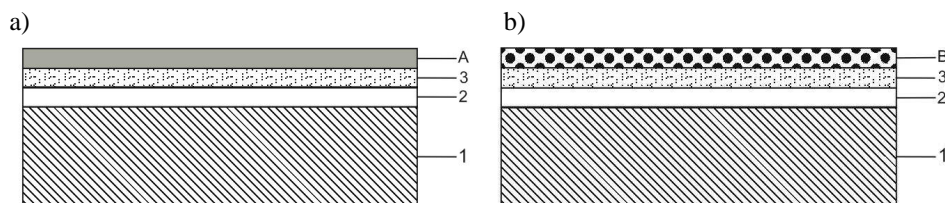
Konieczność prowadzenia badań kinetyki zużywania erozyjnego powłok wynika z faktu, że proces ten dotychczas nie jest wystarczająco poznany. Erozyjny ubytek materiału powłok jest zależny od wielu powiązanych ze sobą czynników, których kombinacja, przekracza czasem liczbę 20. W związku z tym nie jest łatwo rozróżnić ich indywidualny wpływ na destrukcję powłok. Ponadto szybkość erozji determinują: struktura zużywanego materiału, rodzaj oraz parametry geometryczne cząstek erozyjnych, a także kąt padania i prędkość cząstek erozyjnych.

## **2. BADANIA ODPORNOŚCI EROZYJNEJ powłok poliuretanowych**

### **2.1. Przygotowanie próbek do badań**

Badano trójwarstwowe powłoki poliuretanowe (PUR). Powłoki były nałożone na podłoże stalowe, metodą natrysku pneumatycznego. Naniesiono dwie warstwy podkładowe wykonane z farby epoksydowej, odpowiednio: Epoksykor FC i Epoksykor MIO, a następnie warstwę nawierzchniową wykonaną z farby poliuretanowej Radopur II. Schemat badanego systemu powłokowego przedstawiono na rysunku 1.

W przypadku powłok modyfikowanych do farby poliuretanowej dodano nanonapełniacz o rozmiarach cząstek 20 nm (Nanobyk-3610, Nanobyk-3650) lub Nanosil o rozmiarach cząstek 12 nm, celem poprawy własności mechanicznych powłok (odporności erozyjnej). Zawartość nanonapełniacza w powłoce wynosiła 3,5% (udziału wagowego). Celem rozbicia aglomeratów nanonapełniacza farby poddano mieszaniu w ciągu 18 godzin.



Rys. 1. Schemat badanych powłok poliuretanowych (PUR): a) powłoka niemodyfikowana, b) powłoka modyfikowana, 1 – podłoże stalowe; 2 – warstwa podkładowa I (epoksydowa), 3 – warstwa podkładowa II (epoksydowa); A – warstwa nawierzchniowa (PUR) niemodyfikowana; B – warstwa nawierzchniowa (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  $65 \pm 5\%$ .

Po aklimatyzacji powłok oraz wykonaniu badań wstępnych (grubości, twardości, chropowatości oraz połysku powłok) próbki umieszczono na stojakach, usytuowanych na stacji klimatycznej w pobliżu Instytutu Eksploatacji Pojazdów i Maszyn w Radomiu. Powyższe badania przeprowadzono również dla powłok starzonych w ciągu dwóch lat, pod wpływem czynników klimatycznych.

Grubość powłok badano za pomocą czujnika Mega-Check FE (zgodnie z normą PN-EN ISO 2808:2000). Średnia grubość trójwarstwowych powłok poliuretanowych niestarzonych wynosiła  $185 \mu\text{m}$ , zaś dla starzonych stanowiła  $190 \mu\text{m}$ , w tym grubość warstwy nawierzchniowej  $70 \mu\text{m}$ .

Twardość powłok polimerowych badano metodą Buchholza (PN-EN ISO 2815:2004). Do pomiaru chropowatości powierzchni badanych powłok 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 poliuretanowych (niemodyfikowanych i modyfikowanych) niestarzonych oraz starzonych przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Tabela 1. Własności powłok poliuretanowych niemodyfikowanych oraz modyfikowanych nanonapełniaczem, niestarzonych

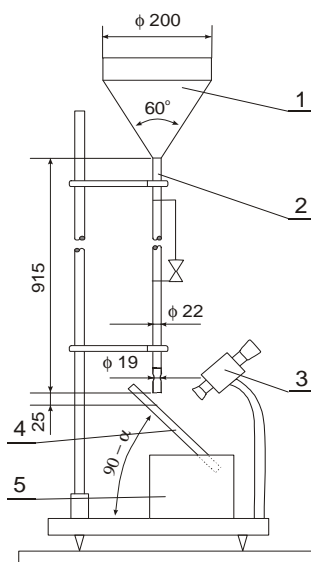
Lp.	Rodzaj powłoki	Twardość Buchholza H	Parametr Ra, [ $\mu\text{m}$ ]	Połysk dla kąta padania światła [GU]		
				20°	60°	85°
1.	PUR	80	0,24	55,0	85,9	65,0
2.	PUR/Nanobyk-3610	83	0,16	59,4	86,3	77,2
3.	PUR/Nanobyk-3650	87	0,41	28,2	71,7	77,1
4.	PUR/Nanosil	90	0,49	4,2	35,2	63,1

Tabela 2. Parametry powłok poliuretanowych niemodyfikowanych oraz modyfikowanych nanonapełniaczem, starzonych w ciągu dwu lat

Lp.	Rodzaj powłoki	Twardość Buchholza H	Parametr Ra, [μm]	Połysk dla kąta padania światła [GU]		
				20°	60°	85°
1.	PUR	88	0,30	2,7	32,4	88,9
2.	PUR/Nanobyk-3610	90	0,22	7,4	48,3	84,1
3.	PUR/Nanobyk-3650	91	0,52	4,0	37,1	71,9
4.	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 zużycia powłok wykorzystano aparat zalecany w polskiej normie PN-76/C-81516.



Rys. 2. Urządzenie do badania zużycia erozyjnego powłoki polimerowej: 1-pojemnik na materiał erozyjny, 2-rura transportująca materiał erozyjny, 3-mikroskop; 4-uchwyt obrotowy do mocowania próbki metalowej z powłoką polimerową; 5-pojemnik zbierający przesypany materiał erozyjny

Do oceny odporności powłok polimerowych na zużycie erozyjne przyjęto kryterium **S** wyrażające stosunek całkowitej masy cząstek erozyjnych **M**, powodujących zużycie powłoki w badanym obszarze (odslonięcie 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/ $\mu\text{m}$ ];

$M$  – masa cząstek erozyjnych, [kg];

$G$  – średnia grubość badanej powłoki, [ $\mu\text{m}$ ].

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.



Rys. 3. Morfologia elektrokorundu granulowanego 99A (powiększono 40 x)

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 (poddanych uprzednio oddziaływaniu czynników klimatycznych w ciągu dwu lat) można stwierdzić, że ich modyfikacja ma znaczący wpływ na zmianę odporności erozyjnej powłok poliuretanowych. Liczbowe wartości wyników badań odporności erozyjnej: trójwarstwowych powłok poliuretanowych (PUR) (niemodyfikowanych oraz modyfikowanych) oraz ich warstwy nawierzchniowej (niemodyfikowanej oraz modyfikowanej) zostały zamieszczone w tabeli 3 oraz w tabeli 4.

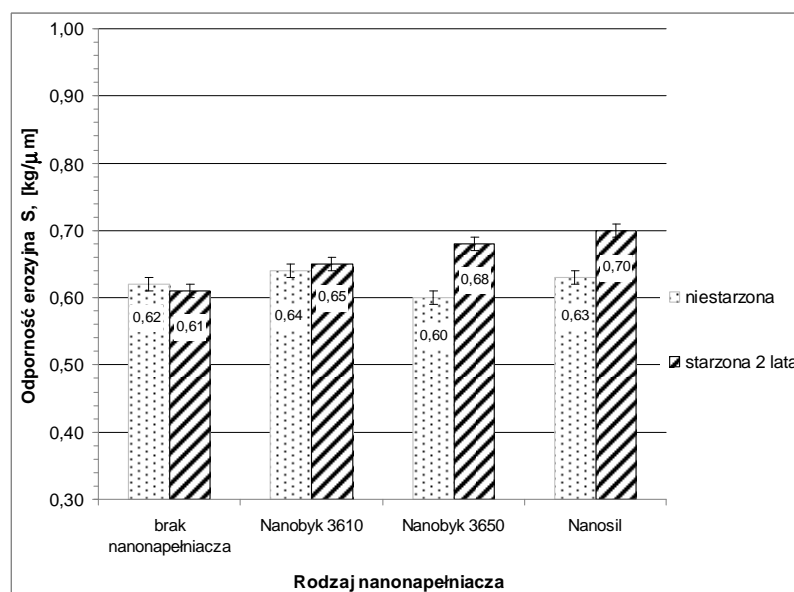
Tab. 3. Odporność erozyjna trójwarstwowych powłok poliuretanowych niemodyfikowanych i modyfikowanych

Lp.	Rodzaj powłoki	Odporność erozyjna S, [kg/μm]	
		Niestarzona	Starzona
1.	Powłoka niemodyfikowana	0,62	0,61
2.	Powłoka modyfikowana Nanobyk-3610	0,64	0,65
3.	Powłoka modyfikowana Nanobyk-3650	0,60	0,68
4.	Powłoka modyfikowana Nanosil	0,63	0,70

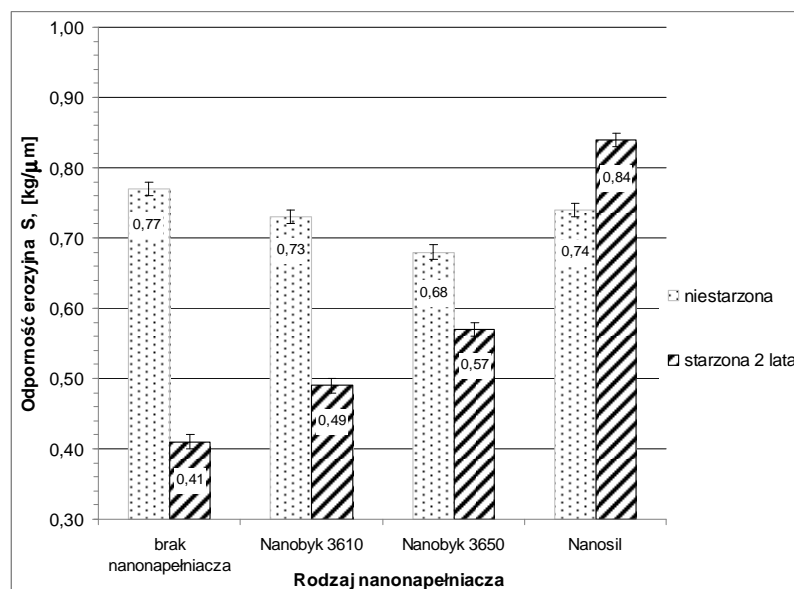
Tab. 4. Odporność erozyjna warstwy powierzchniowej powłok poliuretanowych niemodyfikowanych i modyfikowanych

Lp.	Rodzaj warstwy powierzchniowej	Odporność erozyjna S, [kg/μm]	
		Niestarzona	Starzona
1.	Warstwa niemodyfikowana	0,77	0,41
2.	Warstwa modyfikowana Nanobyk-3610	0,73	0,49
3.	Warstwa modyfikowana Nanobyk-3650	0,68	0,57
4.	Warstwa modyfikowana Nanosil	0,74	0,84

Na rysunkach 4 i 5 zaprezentowane zostały wyniki pomiarów odporności erozyjnej S trójwarstwowych powłok poliuretanowych (niemodyfikowanych oraz modyfikowanych) oraz ich warstwy powierzchniowej.



Rys. 4. Odporność erozyjna trójwarstwowych powłok poliuretanowych niemodyfikowanych i modyfikowanych



Rys. 5. Odporność erozyjna warstwy nawierzchniowej powłoki poliuretanowej 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.
2. Zaobserwowano wzrost odporności erozyjnej trójwarstwowych powłok poliuretanowych starzonych, modyfikowanych (każdym z trzech rodzajów nanonapełniacza), w porównaniu z powłoką niestarzoną. Prawdopodobnie miała na to wpływ zwiększona twardość tych powłok.
3. Natomiast dla powłok starzonych, nawierzchniowa warstwa powłoki poliuretanowej również wykazała większą odporność erozyjną, niż nawierzchniowa warstwa powłoki poliuretanowej, niemodyfikowanej (każdym z trzech rodzajów nanonapełniacza).
4. Najmniejszą odporność erozyjną uzyskano dla nawierzchniowej warstwy powłoki poliuretanowej niemodyfikowanej, starzonej. Ponadto rodzaj nanonapełniacza miał istotny wpływ na wartość odporności erozyjnej powłoki, osiągając najwyższą odporność dla modyfikacji „Nanosilem”. Warstwa nawierzchniowa powłoki poliuretanowej (PUR) starzonej z tym dodatkiem, charakteryzowała się większą odpornością erozyjną S o ponad 100%, w porównaniu z nawierzchniową warstwą powłoki poliuretanowej niemodyfikowanej starzonej, oraz o 9% większą odpornością erozyjną S w porównaniu z nawierzchniową warstwą powłoki poliuretanowej niemodyfikowanej, niestarzonej.

## 5. BIBLIOGRAFIA

- [1] 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.
- [2] Kotnarowska D.: *Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation*. Progress in Organic Coatings 1999, Vol. 37, p. 149÷159.
- [3] Kotnarowska D.: *Influence of mechanical factors on surface state of acrylic coatings with nanofillers*, Material Science, Vol. 14, No. 4, 2008.
- [4] Kotnarowska D.: *Effect of nanofillers on wear resistance of polymer coatings*. Solid State Phenomena 2009, Vol. 144, p. 285÷290.
- [5] Kotnarowska D.: *Erozja powłok polimerowych*. Monografia, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2009.
- [6] Bitter J.G.A.: *A study of erosion phenomena. Part I*, Wear 6, 1963.
- [7] Finnie I.: *Erosion of surfaces by solid particles*, Wear 3, 1960.
- [8] Bitter J.G.A.: *A study of erosion phenomena. Part II*, Wear 6, 1963.
- [9] Barkoula N.-M.: *Review processes and influencing parameters of the solid particle erosion of polymers and their composites*, Journal of Materials Science 37, 2002.
- [10] Finnie I.: *Some reflections on the past and future of erosion*, Wear 186/187, 1995.
- [11] Patnaik A., Satapathy A., Chand N., Barkoula N.-M., Biswas S.: *Solid particle erosion wear characteristics of fiber and particulate filled polymer composites: A review*, Wear 268, 2010.
- [12] 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.
- [13] Yusoh Y., Jin J., Song M.: *Subsurface mechanical properties of polyurethane/organoclay nanocomposite thin films studied by nanoindentation*, Progress in Organic Coatings 67, 2010.
- [14] 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.
- [15] Wang Y., Lim S., Luo J.L., Xu Z.H.: *Tribological and corrosion behaviors of Al2O3/polimer nanocomposite coatings*, Wear 260, 2006.
- [16] 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.
- [17] Kotnarowska D., Wojtyniak M.: *Effect of nanofillers on polymeric coating performance*. Inżynieria Powierzchni 2008, Nr 3.
- [18] Kotnarowska D.: *Influence of mechanical factors on surface state of acrylic coatings with nanofillers*. Material Science. Volume 14, No. 4, 2008.
- [19] Wang Z.Y. et al.: *Effect of ZnO nanoparticles on anti-aging properties of polyurethane coatings*, Chinese Science Bulletin, Volume 54, No. 19, 2009.
- [20] Zhou R., Lu D.H., Jiang Y.H., Li Q.N.: *Mechanical properties and erosion wear resistance of polyurethane matrix composites*, Wear 259, 2005.