

Danuta KOTNAROWSKA¹

DOMINUJĄCE NARAŻENIA EKSPLOATACYJNE POWODUJĄCE ZUŻYWANIE POWŁOK POLIMEROWYCH

W artykule rozważa się dominujące narażenia eksploatacyjne, takie jak: media agresywne, czynniki klimatyczne (promieniowanie ultrafioletowe), czynniki biologiczne oraz erozyjne. Opisano wpływ promieniowania ultrafioletowego, mikroorganizmów (grzybów) oraz cząstek erozyjnych na zużycie powłok polimerowych. Ponadto scharakteryzowano procesy, towarzyszące erozyjnemu oddziaływaniu na powłoki polimerowe twardych cząstek, powodujących: mikroskrawanie, ścieranie (zarysowanie) odkształcenie plastyczne, bądź zmęczeniowe wykruszanie fragmentów powłok.

DOMINATING OPERATIONAL HAZARDS INDUCING WEAR OF POLYMER COATINGS

The paper concerns dominating operational hazards like aggressive media as well climatic (UV radiation,) biological and erosive factors. Influence of UV radiation, microorganisms (fungi) and erosive particles on polymer coating wear is described. Moreover, processes are characterised which run together with erosive action of hard particles on polymer coating which induces microcutting, plastic deformation or fatigue chip ping of the coating.

WSTĘP

Podczas eksploatacji na powłoki polimerowe obiektów technicznych oddziałują różnego typu narażenia klimatyczne oraz środowiskowe, prowadzące do ich zużycia, a w końcowym etapie do uszkodzenia powłok. W momencie zaistnienia uszkodzenia powłoki podejmuje się decyzję o sposobie jej naprawy, poprzez renowację uszkodzonych 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, media agresywne oraz czynniki biologiczne (zwłaszcza w warunkach o zwiększonej wilgotności), a także erozyjne oddziaływanie twardych cząstek.

¹ Politechnika Radomska, Wydział Mechaniczny; 26-600 Radom; ul. Malczewskiego 29.
tel: + 48 48 361-76-70, 361-76-42, Fax: + 48 48 361-77-44, e-mail: d.kotnarowska@pr.radom.pl

Uderzenia twardych cząstek prowadzą do odkształcenia powłoki oraz podłoża, na przykład, w wyniku uderzeń gradu lub kamieni. Erozja stymuluje również stopniowe ścieranie (zarysowanie) powłoki, aż do całkowitego jej zdercia. Cyklicznie powtarzające się uderzenia twardych cząstek powodują zmęczeniowe wykruszanie fragmentów powłoki [12]. Destrukcja powłok w wyniku oddziaływania cząstek erozyjnych, w postaci zarysowań oraz ubytków powłoki, intensyfikuje korozyjne zużycie powłoki pod wpływem mediów agresywnych. Rozwój korozji podpowłokowej metalowego podłoża skutkuje pęcherzeniem powłoki oraz utratą jej adhezji [2, 10].

W rzeczywistości na powłoki oddziałują różnego typu czynniki jednocześnie, na przykład: ciepłe i korozyjne, wilgoć oraz promieniowanie słoneczne (klimat tropikalny), których wpływ na proces destrukcji powłok ma charakter synergiczny [1, 17].

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 przede wszystkim ich własności dekoracyjne [3, 4, 7, 9, 10, 13]. Przenikanie mediów agresywnych do wnętrza powłok polimerowych może powodować ponadto ich pęcznienie oraz pęcherzenie – w wyniku gromadzenia się mediów przy podłożu oraz na skutek rozwoju korozji podpowłokowej [11, 12, 17].

Pod wpływem narażeń środowiska eksploatacji w powłokach polimerowych zachodzą złożone procesy ich zużywania, prowadzące do utraty własności ochronnych powłok. Na przykład, promieniowanie ultrafioletowe lub oddziaływanie niewielkich naprężeń rozciągających przyczynia się do występowania charakterystycznego pęknięcia powłok polimerowych, zwanego srebrzystym. Obszary powłok, objęte pęknięciami srebrzystymi, w świetle odbitym mikroskopu optycznego wywołują charakterystyczne „srebrzyste” (pasmowe) refleksy świetlne, stąd nazwa tych pęknięć [9, 10, 17, 21].

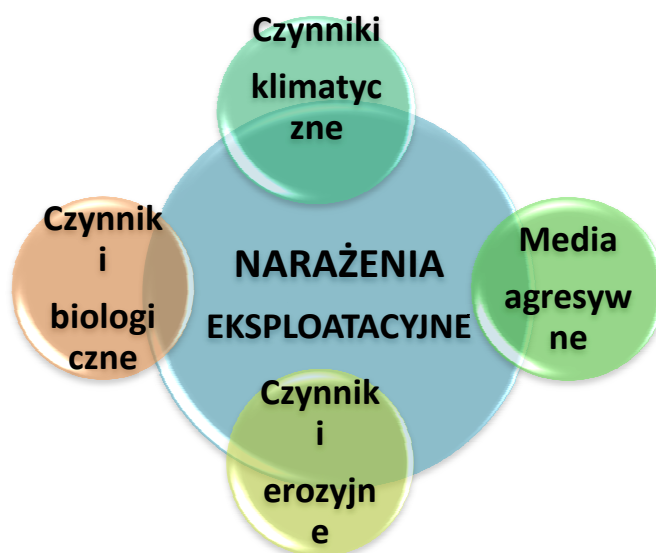
Kształt pęknięć powłok polimerowych, generowanych pod wpływem narażeń eksploatacyjnych, a także ich rozmiary, zależą od rodzaju oddziałujących na powłoki narażeń [17]. Wprowadzenie do struktury powłok napełniaczy (nanocząstek) poprawia ich odporność na zużycie, pod wpływem czynników eksploatacyjnych [15, 16, 19].

Podstawowym kryterium spełniania przez powłokę polimerową funkcji ochronnej względem podłoża jest jej szczelność, określna stopniem porowatości. Pory w powłokach powstają podczas procesu ich konstituowania, a także w wyniku zachodzenia w ich strukturze procesów starzeniowych, pod wpływem promieniowania UV oraz mediów agresywnych [17, 18, 32].

Ocena zmian w strukturze polimeru powłokotwórczego, zachodzących pod wpływem narażeń eksploatacyjnych wymaga prowadzenia niekonwencjonalnych badań powłok polimerowych. Do badań tych zalicza się: badania spektroskopowe w podczerwieni, badania za pomocą mikroskopów elektronowych, badania rentgenograficzne oraz badania z wykorzystaniem spektrometrii masowej [2, 3, 6, 17, 29]. Natomiast do oceny porowatości (nanoporowatości i mikroporowatości) powłok polimerowych stosowane są badania porozymetryczne, na przykład, metodą porozymetrii rtęciowej lub azotowej [17, 31, 32].

2. RODZAJE NARAŻEŃ EKSPLOATACYJNYCH ODDZIAŁUJĄCYCH NA POWŁOKI LAKIERNICZE

Dominujące narażenia eksploatacyjne powodujące zużywanie powłok polimerowych, to: czynniki klimatyczne (promieniowanie słoneczne, wilgoć, ciepło), media agresywne, cząstki erozyjne, czynniki biologiczne (wirusy, bakterie, grzyby, gryzonie) (rys. 1). Media agresywne są jednym z groźniejszych narażeń niszczących powłoki polimerowe. Powodują one destrukcję chemiczną powłok w wyniku: ługowania, hydrolizy, bądź utleniania. Zużycie to objawia się pogorszeniem własności dekoracyjnych (w postaci zmiany barwy, a także zanikania połysku) oraz obniżeniem efektywności ochronnej powłok na skutek: pękania, delaminacji warstwowej, pęcherzenia, wzrostu liczności oraz objętości porów, utraty adhezji do podłoża (rys. 2) [9, 11, 12, 17, 18, 21 - 25, 28].



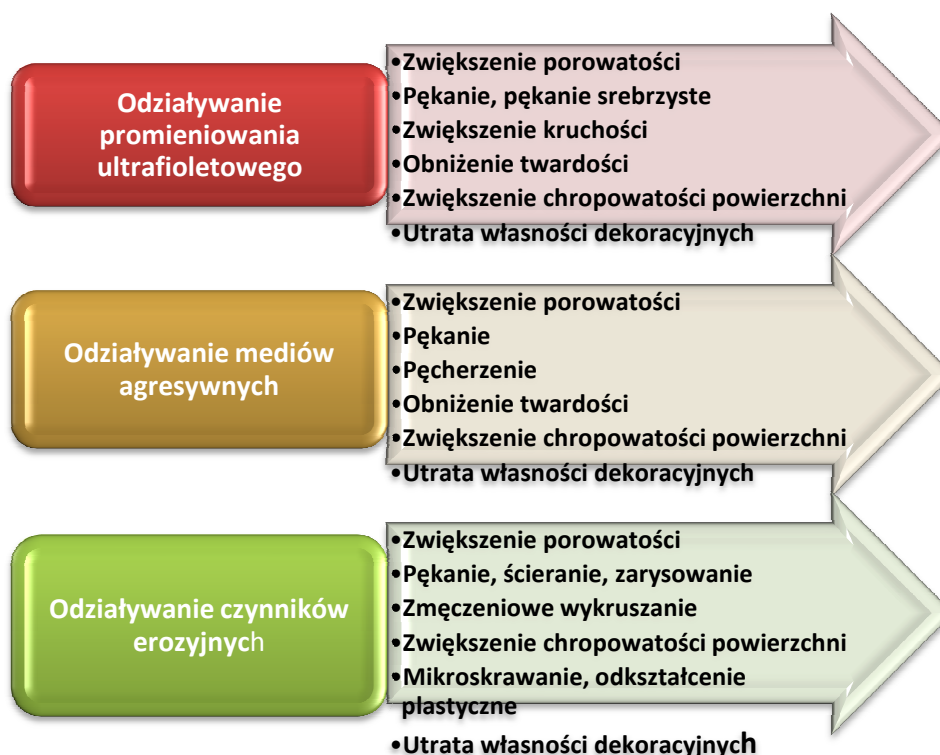
Rys. 1. Rodzaje narażeń eksploatacyjnych powodujących destrukcję powłok polimerowych

Skutki wpływu substancji agresywnych zwiększają się, jeśli materiał polimerowy został poddany również oddziaływaniu innych czynników eksploatacyjnych, takich jak: ciepło, obciążenia mechaniczne, w tym uderzanie cząstek erozyjnych (gradu, piasku, grudek ziemi, kamieni) [6, 17].

Media agresywne, a także promieniowanie ultrafioletowe przyczyniają się do generowania porów w strukturze powłok polimerowych. Autorka stwierdziła największy przyrost powierzchni właściwej porów (ponad trzykrotny) dla starzenia powłok epoksydowych w ciągu 1320 godzin, wodnym 20% roztworem chlorku sodu lub kwasu siarkowego. Dla starzenia pod wpływem wodnego 20% roztworu wodorotlenku potasu lub

w wyniku oddziaływania promieniowania ultrafioletowego, uzyskano natomiast mniejszy przyrost powierzchni właściwej porów, to jest średnio o 20% [18].

Rodzaje destrukcji powłok lakierniczych pod wpływem dominujących narażeń eksploatacyjnych, takich jak: promieniowanie ultrafioletowe (UV), media agresywne, cząstki erozyjne, przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Rodzaje destrukcji powłok lakierniczych pod wpływem dominujących narażeń eksploatacyjnych, takich jak: promieniowanie ultrafioletowe, media agresywne, cząstki erozyjne

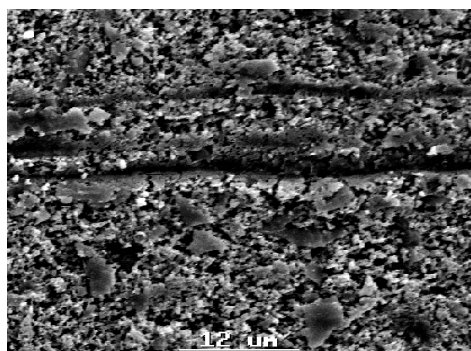
2.1. Wpływ promieniowania ultrafioletowego na zużycie powłok polimerowych

Promieniowanie ultrafioletowe jest czynnikiem, który silnie wpływa na intensyfikację procesów zużywania powierzchni powłok polimerowych. Powstające pod jego wpływem defekty strukturalne, takie jak: mikropory, mikropęknięcia, pęknięcia srebrzyste powodują obniżenie własności wytrzymałościowych powłok, w tym odporności na erozyjne oddziaływanie twardych cząstek [12, 15 - 17].

Pęknięcia srebrzyste są rezultatem generowania w strukturze powłok polimerowych porów (nanoporów i mikroporów), mikrofibryli oraz zdefektowanych makrocząsteczek, zorientowanych w kierunku oddziaływania miejscowych sił odkształcających [21].

Wyróżnia się trzy rodzaje pęknięć srebrzystych: powierzchniowe, wewnętrzne i u wierzchołka pęknięcia głównego. Pęknięcia powierzchniowe mają długość około 10 mm oraz znacznie mniejszą szerokość, bo w zakresie (0,1 – 1,0) μm . Są one w kształcie trójkątnych rowków i mogą rozwijać się w głąb materiału, osiągając głębokość wynoszącą dziesiątki milimetrów (rys. 3). Pęknięcia srebrzyste powstają również pod wpływem niewielkich naprężeń rozciągających, które są inicjowane w kierunku prostopadłym do kierunku rozciągania [21].

Na podstawie przeprowadzonych badań mikroskopowych (za pomocą mikroskopu optycznego) Autorka stwierdziła, że na powierzchni powłok epoksydowych, poddanych oddziaływaniu promieniowania UV powstały pęknięcia srebrzyste. Na powierzchni pęknięć wystąpiły, bowiem, błyszczące srebrzyste efekty interferencyjne, obserwowane w świetle odbitym mikroskopu optycznego [17].



Rys. 3. Destrukcja powierzchni powłoki epoksydowej starzonej promieniowaniem UV, w ciągu 1440 h (badanie wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego - SEM)[17]

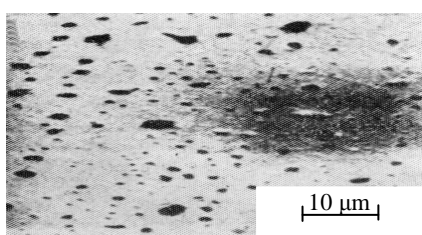
Destrukcja powłok epoksydowych pod wpływem starzenia przyczynia się do obniżenia własności wytrzymałościowych powłok. Na przykład, starzenie promieniowaniem UV powoduje obniżenie wytrzymałości na rozciąganie średnio o 50%, zaś starzenie wodnym 5% roztworem chlorku sodu skutkuje zmniejszeniem wytrzymałości na rozciąganie o około 70% (dla starzenia w ciągu 240 h). Przyczyny silniejszego osłabienia powłok pod wpływem chlorku sodu należy upatrywać w destrukcji struktury powłok w całej ich objętości (na skutek absorpcji tego medium). Oddziaływanie promieniowania UV w pierwszym okresie starzenia powoduje natomiast – jedynie niszczenie warstw, znajdujących się na powierzchni powłok [8, 14, 17].

2.2. Wpływ czynników biologicznych na zużycie powłok polimerowych

Powłoki polimerowe i podłoże metalowe, nimi zabezpieczane, ulegają również korozji biologicznej. Korozja biologiczna powłok organicznych powodowana jest przez mikroorganizmy, takie jak: wirusy, bakterie, grzyby, glony i nosi nazwę korozji mikrobiologicznej. Zapobieganie korozji mikrobiologicznej polega na stosowaniu

materiałów polimerowych (farb, folii), zawierających w swym składzie mikrobiocydy (np. srebro), hamujące rozwój mikroorganizmów [33, 34].

Pod wpływem rozwijających się na powierzchni powłoki grzybów (np. *Nigrospora sphaerica*) powstają na niej lokalne wżery (rys. 4) oraz wytrawienia w postaci rowków (rys. 5). W pierwszym etapie oddziaływania mikroorganizmów na powłokę traci ona połysk i zmienia barwę. Proces korozji mikrobiologicznej postępuje na ogół od powierzchni powłoki ku jej podłożu (rys. 4). Jeśli natomiast powłoka zostanie nałożona na podłoże zanieczyszczone mikroorganizmami (np. podczas jej renowacji), destrukcja powłoki przebiega w kierunku od podłoża do powierzchni powłoki (rys. 6) [33, 36].

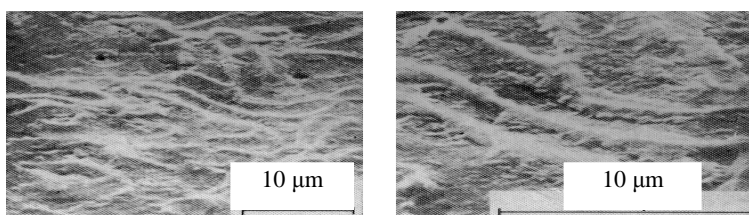


Rys. 4.
Korozja mikrobiologiczna powłoki otrzymanej z polichlorku winylu, pod wpływem grzyba *Nigrospora sphaerica* (po 4 tygodniach badań) [36]

Można wyróżnić dwie grupy objawów zużycia biologicznego materiałów, takie jak: objawy morfologiczne oraz objawy w postaci zmian własności fizyko-chemicznych.

Do grupy objawów morfologicznych zużycia powłoki pod wpływem mikroorganizmów zalicza się: przebarwienia i rozwój grzybów na powierzchni powłoki polimerowej (rys. 4 - 6) lub w farbie oraz spowodowane przez grzyby pęcherzenie powłoki, a także rozkład emulsji olejowo wodnych pod wpływem bakterii [35].

Do grupy objawów zużycia biologicznego w postaci zmian własności fizykochemicznych powłoki zalicza się obniżenie własności mechanicznych oraz zmiany własności chemicznych, na przykład, w wyniku rozkładu zmiękczacza w tworzywie polimerowym lub składników farb wodnych (emulsyjnych).



Rys. 5. Tworzenie rowkowatych struktur na powierzchni powłoki, otrzymanej z poliamidu (PA 6) przez grzyb *Nigrospora sphaerica* (po 28 dniach inkubacji) [36]

Oddziaływanie na powłokę polimerową grzybów powoduje różnego typu destrukcję powłoki, czego przykłady przedstawiono na rysunkach 4 - 6. Jeśli grzyby rozwijają się na podłożu, to może zachodzić zużycie powłoki w wyniku jej przebicia, wytworzonymi przez grzyby (np. *Botryodiplodia*) produktami przemiany materii (rys. 6).



Rys. 6. Przebicie powłoki polimerowej przez grzyb *Botryodiplodia*, rozwijający się pod powłoką [36]

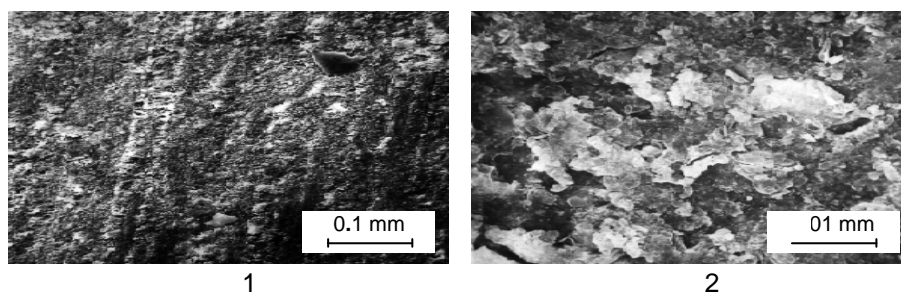
2.3. Uszkodzenia powłok polimerowych pod wpływem czynników erozyjnych

Pod wpływem uderzania twardych cząstek, w postaci: pyłu, piasku, kamieni, grudek ziemi o powierzchnię powłok, zachodzą procesy ich erozyjnego zużywania. Podobne zużycie pojawia się w wyniku hydroerozji, gdy twarde cząstki, zawieszone są w przepływających cieczach.

Podczas uderzania cząstek erozyjnych o powierzchnię powłoki zachodzi ich intruzja w powierzchniowe warstwy powłoki. Następnie, po przejściu przez tę cząstkę pewnej drogi tarcia, obserwuje się zużywanie powłoki na skutek jej mikroskrawania. Może również wystąpić odrywanie fragmentów powłoki, w wyniku lokalnego zmęczenia materiału, w miejscu kontaktu powłoki z czynnikiem erozyjnym [8, 12, 13, 16].

Charakter procesu erozyjnego zużywania istotnie zależy od fizykochemicznych właściwości powłoki, a także od: rodzaju materiału oraz kształtu cząstki erozyjnej, jej prędkości, jak również od kąta padania [8, 16, 20, 26, 27, 30, 31].

Podczas erozyjnego zużywania obserwuje się wielokrotne uderzanie twardych cząstek o powierzchnię powłoki – w warunkach ich sprężystego lub plastycznego kontaktu.



Rys. 7. Zużycie powierzchniowych warstw powłok epoksydowych, poddanych erozyjnemu oddziaływaniu cząstek elektrokorundu (dla $\alpha=45^\circ$) [16]

Szybkość zużywania powłoki stanowi kryterium odporności powłoki na erozyjne oddziaływanie czynników otoczenia. Odporność erozyjna powłok jest wprost proporcjonalna do modułu sprężystości, a odwrotnie proporcjonalna do naprężenia,

powodującego zerwanie powłoki (podczas próby rozciągania). Przy plastycznym kontakcie twardej cząstki z powierzchnią powłoki, zwiększenie twardości polimerowej warstwy powoduje obniżenie szybkości jej zużywania. Wraz ze wzrostem prędkości cząstek erozyjnych szybkość zużywania erozyjnego zwiększa się i zależność ta ma charakter nieliniowy [8, 16].

Szybkość zużywania erozyjnego powłok polimerowych zależy od kąta, pod jakim cząstki erozyjne uderzają o powierzchnię powłoki. Kąt padania (α) warunkuje bowiem głębokość intruzji cząstki w powierzchniowe warstwy powłoki [9, 15, 16, 17].

Istotny wpływ na szybkość zużywania erozyjnego powłok mają także czynniki otoczenia, które obniżają własności mechaniczne powłok polimerowych, takie jak: (twardość, moduł Younga - E, granica sprężystości oraz plastyczności) [9, 10, 16].

3. WNIOSKI

1. Wśród narażeń oddziałujących na powłoki polimerowe obiektów technicznych, użytkowanych w naturalnych warunkach eksploatacji, dominują: czynniki klimatyczne (promieniowanie ultrafioletowe i podczerwone, wilgoć), media agresywne (kwaśne deszcze, solanka, mgła solna, nawozy, płyny eksploatacyjne) oraz cząstki erozyjne (grad, kamienie, grudki ziemi, piasek, pył).

2. Najgroźniejszym czynnikiem klimatycznym, powodującym destrukcję chemiczną i fizyczną powłok polimerowych jest promieniowanie ultrafioletowe. Pod jego wpływem na powierzchni powłok generowane są specyficzne, dla tego typu starzenia, pęknięcia zwane srebrzystymi. Ponadto utlenione warstwy, znajdujące się na powierzchni powłok, charakteryzują się zwiększoną kruchością, co przyczynia się do zanikania spójności napełniaczy oraz pigmentów z polimerowym tworzywem powłokotwórczym. W następnym etapie, zachodzi ich uwalnianie z powierzchni powłok. Proces ten nazywany jest kredowaniem, które powoduje wzrost chropowatości powierzchni powłok. Wpływa to na utratę połysku i zmianę barwy powłok, co sprawia pogorszenie ich własności dekoracyjnych. Ponadto w niszach mikronierówności powierzchni mogą rozwijać się mikroorganizmy (wirusy, bakterie, grzyby), doprowadzając do destrukcji powłok pod wpływem korozji biologicznej.

3. Media agresywne wywołują pękanie oraz pęcznienie powłok polimerowych. Ponadto absorbowane przez powłoki media agresywne, gromadząc się przy podłożu, sprawiają pęcznienie powłok. Natomiast bezpośredni kontakt mediów z metalowym podłożem skutkuje rozwojem na jego powierzchni procesów korozyjnych. Prowadzi to do utraty adhezji powłok, w wyniku oddziaływania na nie powstających produktów korozji metalowego podłoża.

4. Uderzanie twardych cząstek (w postaci: pyłu, piasku, kamieni, grudek ziemi, gradu) o powłoki polimerowe powoduje ich zużywanie erozyjne. Jest to proces złożony, i jego kinetyka zależy od: rodzaju materiału cząstek, ich parametrów geometrycznych, prędkości oraz kąta padania cząstek erozyjnych, a także od współczynnika tarcia dla skojarzenia tarcowego powłoka-cząstka erozyjna. W przypadku zużywania erozyjnego obserwuje się: odwarstwianie powłok od podłoża, ścieranie (zarysowanie), odkształcanie powłoki oraz podłoża, pękanie lub ubytek powłok w obszarach ich kontaktu z cząstkami erozyjnymi. Wzrostowi intensywności zużywania erozyjnego powłok sprzyja występowanie szoków cieplnych, zbyt niskiej lub zbyt wysokiej temperatury (w porównaniu z optymalną

temperaturą eksploatacji), które powodują pękanie powłok lub zrywanie połączeń adhezyjnych powłok z podłożem.

4. BIBLIOGRAFIA

- [1] Batchelor A.W., Stachowiak G.W.: Predicting synergism between corrosion and abrasive wear. *Wear* 1988, Vol. 123, p. 281 ÷ 291.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Decker C., Biry S.: Light stabilization of polymers by radiation-cured acrylic coatings. *Progress in Organic Coatings* 1996, Vol. 29, p. 81÷87.
- [5] Glaser M.A.: Tribology and tribochemistry for innovations in organic coatings. *Journal of Coatings Technology* 1995, Vol. 67, No. 842, p. 47÷48.
- [6] Kazicyna L.A., Kupletska N.B.: *Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych*. Warszawa, PWN, 1976.
- [7] Kotnarowska D.: Wpływ procesu starzenia na trwałość powłoki epoksydowej. Monografia Nr 12, Radom, Wydawnictwo WSI 1994, 206 s.
- [8] 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.
- [9] Kotnarowska D.: Wpływ czynników otoczenia na własności eksploatacyjne ochronnych powłok epoksydowych urządzeń technicznych. Monografia Nr 40, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 1999, 232 s.
- [10] 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.
- [11] Kotnarowska D.: Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation. *Progress in Organic Coatings* 1999, Vol. 37, p. 149÷159.
- [12] Kotnarowska D.: Rodzaje procesów zużywania powłok polimerowych. Monografia Nr 60, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2003, 212 s.
- [13] 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.
- [14] Kotnarowska D., Wojtyniak M.: *Metody badań jakości powłok ochronnych* Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2007, 236 s.
- [15] Kotnarowska D.: Effect of nanofillers on wear resistance of polymer coatings. *Solid State Phenomena* 2009, Vol. 144, p. 285÷290.
- [16] Kotnarowska D.: *Erozja powłok polimerowych*. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2009, 144 s.
- [17] Kotnarowska D.: *Powłoki ochronne*. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej. Radom 2010, 320 s. (Wydanie III, poprawione i rozszerzone)

- [18] 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.
- [19] Knowles T.: The new toolbox. Nanotechnology in paints and coatings. *European Coatings Journal* 2006, Vol. 3, p.16÷18.
- [20] Levy A.V.: Erosion and erosion-corrosion of metals. *Corrosion* 1995, Vol. 51, No. 11, p. 872÷883.
- [21] Narisava I.: Resistance of Polymer Materials. Ed. Chemistry, Moscow 1987 (in Russian).
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] Pommersheim J.M., Nguyen T., Zhang Z., Hubbard J.B.: Degradation of organic coatings on steel; mathematical models and predictions. *Progress in Organic Coatings* 1994, Vol. 25, p. 23÷41.
- [26] Rajesh J., Bijwe J., Tewari U.S., Venkataraman B.: Erosive wear behavior of various polyamides. *Wear* 2001, Vol. 249, p. 702÷714.
- [27] Ratner S.B., Styller E.E.: Characteristics of impact friction and wear of polymeric materials. *Wear* 1981, Vol. 73, p. 213÷234.
- [28] Rigby S. P., Fletcher R. S., Riley S. N.: Characterization of porous solids using integrated nitrogen sorption and mercury porosimetry. *Chemical Engineering Science*, 59(2004), p. 41-51.
- [29] Riley T.L., Prater T.J., Gerlock J.L., DeVries J.E., Schuetzle D.: Quantitative determination of paint additives with fast atom bombardment mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 1984, Vol. 56, No. 12, p. 2145÷2147.
- [30] Tilly G.P.: Erosion caused by airborne particles. *Wear* 1969, Vol. 14, p.63÷79.
- [31] Tilly G.P.: Sand erosion of metals and plastics: A brief review. *Wear* 1969, Vol. 14, p. 241÷248.
- [32] 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.
- [33] Тищенко Г.П., Тищенко А.П.: Бицидные покрытия. Лакокрасочные материалы и их применение 1993, Н. 4, с. 56÷58.
- [34] Толмачев И.А. и др.: Повышение биостойкости лакокрасочных покрытий. Лакокрасочные материалы и их применение 1996, Н. 2-3, с. 11÷14.
- [35] Zyska B.: Mikrobiologiczna korozja materiałów. WNT, Warszawa 1977.
- [36] Zyska B.: Problemy mikrobiologicznego rozkładu i mikrobiologicznej korozji materiałów. *Ochrona przed Korozją* 1994, nr 4, s. 82-86.