



UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNO-HUMANISTYCZNY
im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu

WYDZIAŁ MECHANICZNY

mgr inż. Dariusz Stanisławek

ROZPRAWA DOKTORSKA

Badania i ocena odporności renowacyjnych powłok lakierniczych nadwozi samochodowych na zarysowanie, ścieranie oraz erozję

Promotor:

Prof. dr hab. inż. Danuta Kotnarowska

Radom 2020

Docto hominí et erudíto vívere est cogítare

Dla człowieka uczonego i wykształconego żyć to myśleć

(Cyceron, „Rozprawy tuskulańskie”)

*Pragnę złożyć najserdeczniejsze wyrazy wdzięczności
Pani Profesor Danucie Kotnarowskiej
za opiekę naukową, za merytoryczne rady,
życzliwość i poświęcony mi czas,
pomoc okazaną na każdym etapie pracy i ogrom życzliwości,
które przyczyniły się do powstania mojej pracy doktorskiej.
Jestem bardzo wdzięczny za wsparcie,
którego doświadczyłem z Pani strony.*

SPIS TREŚCI	strona
WPROWADZENIE	7
1. Cel i program pracy	12
2. Analiza procesów destrukcji powłok lakierniczych nadwozi samochodowych	16
2.1. Rodzaje czynników eksploatacyjnych niszczących powłoki lakiernicze	16
2.2. Rodzaje destrukcji powłok lakierniczych nadwozi samochodowych	23
2.2.1. Destrukcja hydrolityczna powłok lakierniczych pod wpływem mediów agresywnych	23
2.2.2. Fotodestrukcja powłok lakierniczych pod wpływem promieniowania UV	26
2.2.3. Erozyjne (mechaniczne) zużywanie powłok lakierniczych	31
3. Materiały i metodyka badań powłok akrylowo-poliestrowych	38
3.1. Materiały i metoda wytwarzania powłok akrylowo-poliestrowych	38
3.2. Metodyka badań właściwości fizykochemicznych powłok akrylowo-poliestrowych	40
4. Wpływ rodzaju starzenia na destrukcję powłok akrylowo-poliestrowych	50
4.1. Wpływ starzenia klimatycznego na destrukcję powłok akrylowo-poliestrowych	51
4.2. Wpływ starzenia promieniowaniem UV na destrukcję powłok akrylowo-poliestrowych	57
4.3. Wpływ przyspieszonego starzenia w komorach klimatycznych na destrukcję powłok akrylowo- poliestrowych	63
5. Ocena właściwości powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie	70
5.1. Ocena właściwości niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych	70
5.1.1. Charakterystyki grubości powłok akrylowo- poliestrowych	70
5.1.2. Charakterystyki parametrów chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych	73
5.1.3. Charakterystyki połysku zwierciadlanego powłok akrylowo-poliestrowych	82
5.1.4. Charakterystyki twardości powłok akrylowo-poliestrowych	91
5.2. Ocena właściwości czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych	94
5.2.1. Charakterystyki grubości powłok akrylowo-poliestrowych	94
5.2.2. Charakterystyki chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych	97
5.2.3. Charakterystyki połysku zwierciadlanego powłok akrylowo-poliestrowych	106
5.2.4. Charakterystyki twardości powłok akrylowo- poliestrowych	115
5.3. Analiza porównawcza właściwości starzonych klimatycznie powłok akrylowo-poliestrowych o barwie niebieskiej i czerwonej	118
6. Ocena wpływu promieniowania ultrafioletowego na właściwości ochronno-dekoracyjne powłok akrylowo-poliestrowych	128
6.1. Ocena wpływu promieniowania ultrafioletowego na stan powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych	128
6.2. Ocena wpływu promieniowania ultrafioletowego na ścieralność powłok akrylowo-poliestrowych	134

7. Ocena odporności na zarysowanie i erozję powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie	137
7.1. Ocena odporności na zarysowanie powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie	137
7.2. Ocena odporności na erozję powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie	138
8. Badania wraz z analizą rodzaju zerwania połączenia powłok akrylowo-poliestrowych ze stalowym podłożem	141
8.1. Badanie metodą odrywową i ocena wpływu starzenia na adhezję powłok akrylowo-poliestrowych	143
8.2. Badanie metodą siatki nacięć i ocena wpływu starzenia na adhezję powłok akrylowo-poliestrowych	147
9. Ocena wpływu starzenia na zwilżalność i stan energetyczny powierzchni oraz barwę powłok akrylowo-poliestrowych	151
9.1. Metodyka badań zwilżalności powierzchni powłok	151
9.2. Ocena zwilżalności i energii powierzchniowej powłok akrylowo poliestrowych	154
9.3. Ocena barwy powłok akrylowo-poliestrowych	161
10. Ocena oddziaływania czynników eksploatacyjnych na stan powierzchni ochronno-dekoracyjnych powłok nadwozi samochodowych	163
11. ZAKOŃCZENIE	173
12. WNIOSKI	181
BIBLIOGRAFIA	184
ZAŁĄCZNIK	191
<i>„Charakterystyka czynników klimatycznych podczas badań starzeniowych powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej”</i>	
SPIS TABEL	204
SPIS RYSUNKÓW	207
WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ	217
STRESZCZENIE	218
ABSTRACT	219

WPROWADZENIE

Pokrywanie nadwozi samochodowych powłokami polimerowym (stanowiącymi 80% wszelkich stosowanych na świecie powłok ochronnych) jest powszechną i skuteczną metodą ochrony ich powierzchni przed niszczącym oddziaływaniem środowiska eksploatacji.

Ze względu na szereg zalet, powłoki polimerowe wykazują stałą tendencję rozwoju. Do najważniejszych walorów materiałów polimerowych, z których otrzymuje się powłoki ochronno-dekoracyjne nadwozi samochodowych należą: mały ciężar właściwy, właściwości adhezyjne powłoki podkładowej (względem powierzchni metalowego podłoża), odporność chemiczna (na czynniki atmosferyczne, media agresywne), właściwości izolacyjne (elektryczne, cieplne, akustyczne), właściwości antyadhezyjne (zapobiegające przyleganiu zanieczyszczeń).

Systemy powłok ochronno-dekoracyjnych, stosowanych w lakiernictwie samochodowym, składają się na ogół z trzech rodzajów powłok: podkładowej, pośredniej (zwanej popularnie bazą) i nawierzchniowej. Powłoka podkładowa ma zapewnić antykorozyjną ochronę stalowego podłoża. Powłoka pośrednia nadaje powłoce barwę oraz zapewnia jej szczelność i właściwości fizykochemiczne. Natomiast powłoka nawierzchniowa (otrzymywana z lakieru bezbarwnego) nadaje powłoce połysk i izoluje od destrukcyjnego oddziaływania czynników eksploatacyjnych.

Materiałem powszechnie stosowanym na nadwozia samochodowe jest blacha stalowa o grubości 0,6÷2,5 mm. Celem poprawy odporności na zużycie korozyjne blachy stalowe są coraz częściej powlekane elektrolitycznie powłokami cynkowymi o grubości 7÷10 µm.

Nadwozia samochodowe najczęściej są wykonywane z blachy stalowej (pokrytej warstwą cynkową), rzadziej z aluminium lub kompozytu polimerowego. Na powierzchnię nadwozia nakładane są systemy ochronno-dekoracyjnych powłok akrylowych o grubości w zakresie (80÷160) µm. Łączna grubość systemu powłok wytwarzanych w warsztacie lakierniczym może, łącznie z warstwą szpachlową, wynosić do 500 µm.

Pomimo postępu w dziedzinie technologii wytwarzania oraz aplikacji polimerowych materiałów powłokowych, wciąż istnieją problemy z długoterminową ochroną (za ich pomocą) urządzeń przed wpływami narażeń środowiska. Problemy stwarza także prognozowanie trwałości otrzymanych z nich powłok, czego głównym powodem jest brak teoretycznych podstaw prognozowania trwałości powłok polimerowych. Wynika on z faktu, że system ŚRODOWISKO - POWŁOKA - PODŁOŻE jest układem złożonym, którego elementy składowe i relacje między nimi ulegają ciągłym zmianom. Zmienia się bowiem zarówno agresywność

środowiska eksploatacji, jak również zmieniają się rodzaje materiałów, z których wykonywane są powłoki polimerowe i ich podłoże [14, 21, 36, 60, 62, 63, 71, 82, 83].

Opracowanie skutecznych metod prognozowania trwałości powszechnie stosowanych powłok polimerowych wymaga poznania relacji między elementami systemu ŚRODOWISKO - POWŁOKA – PODŁOŻE, a także poszukiwania proekologicznych technik przygotowania podłoża oraz materiałooszczędnych i ekologicznych technik nakładania materiałów lakierniczych. Ponadto istnieje konieczność ciągłego poszukiwania nowych materiałów lakierniczych (farb, lakierów, rozpuszczalników i rozcieńczalników), celem ograniczenia stosowania związków toksycznych w procesach ich wytwarzania. Zalicza się do nich kancerogenne pigmenty (minia ołowiana, ditlenek ołowiu, chromian ołowiu, czerwień i żółcień kadmowa), a także lotne związki organiczne (VOC), zwiększające rozmiary dziury ozonowej w stratosferze.

Nadwozie samochodu jest podczas eksploatacji poddawane oddziaływaniu czynników klimatycznych oraz środowiskowych, prowadzących do rozwoju na jego powierzchni korozji atmosferycznej, która ma charakter elektrochemiczny. Przyczyną rozwoju tego typu korozji jest oddziaływanie na stalowe nadwozie wilgotnego i zanieczyszczonego środowiska (powietrza, wody, gleby). Rozwój korozji elektrochemicznej skutkuje powstawaniem w powłoce przebieg korozyjnych oraz na jej powierzchni wykwitów korozyjnych. Korozja podpowłokowa przyczynia się również do pęcherzenia powłok, prowadzącego do utraty adhezji powłoki podkładowej do powierzchni blachy stalowej nadwozia, co w efekcie końcowym skutkuje jej perforacją.

Należy podkreślić, że roczne koszty korozji w Polsce szacowane są na 6÷8% PKB, który w 2018 roku wynosił 2 116,4 mld. zł (wg GUS]. W roku 2018 koszty korozji stanowiły zatem 126÷169 mld. zł. Uważa się, że 50% kosztów korozji środków transportu samochodowego wynika z powszechnego w Polsce stosowania soli do odmrażania jezdni [Rocznik Statystyczny GUS 2018].

Zużyciu korozijnemu nadwozia samochodu zapobiega się przede wszystkim poprzez stosowanie wielowarstwowych systemów powłok polimerowych, zapewniających zwiększenie ich właściwości barierowych. Właściwości barierowe takich systemów ograniczają migrację elektrolitów ze środowiska do stalowego podłoża, nie dopuszczając tym samym do rozwoju korozji podpowłokowej podłoża [45].

W miarę wydłużania okresu użytkowania dochodzi do trwałego uszkodzenia powłok polimerowych, w wyniku niszczącego oddziaływania środowiska eksploatacji. Uszkodzenie takie

definiuje się jako zdarzenie, polegające na przejściu powłoki ze stanu zdatności do stanu niezdatności, czyli do zużycia starzeniowego powłoki. Uszkodzenie związane jest z częściową lub pełną utratą, bądź znaczną zmianą takich właściwości obiektu, od których w istotny sposób zależy jego sprawność. W przypadku powłoki ochronnej będzie to, na przykład, utrata szczelności powłok, przyczyniająca się do: pęcherzenia, pękania, delaminacji międzywarstwowej, a także do utraty adhezji warstwy podkładowej do powierzchni podłoża [41, 98, 100].

Pojęcie starzenia powłoki polimerowej oznacza proces utraty jej własności użytkowych podczas eksploatacji. Intensywność zużywania starzeniowego zależy od charakteru czynników (narażeń) otoczenia oraz od odporności na nie powłoki. Właściwości użytkowe powłok zależą od ich charakterystyk technicznych, takich jak: wytrzymałość mechaniczna, chemoodporność, odporność na oddziaływanie czynników klimatycznych (promieniowanie słoneczne, wilgoć, opady) i środowiskowych (pyły, kwaśne deszcze, solanka, mikroorganizmy) [37, 45, 53].

Problemy oceny własności dekoracyjnych i ochronnych powłok oraz prognozowania ich trwałości powstają już na etapie projektowania, na przykład w momencie doboru materiałów lakierniczych do malowania urządzeń technicznych. Oceniając właściwości powłoki nie zawsze można rozgraniczyć charakterystyki ujmujące jej własności techniczne (elastyczność, adhezja, wytrzymałość) oraz jej stan (połysk, kredowanie, naprężenia termiczne, kraterzy korozyjne). Zbiór pierwszych charakterystyk decyduje o trwałości eksploatacyjnej powłoki, zaś drugi – charakteryzuje uszkodzenia podczas eksploatacji.

Racjonalne podejście do działalności technicznej implikuje między innymi wytwarzanie urządzeń technicznych o wysokiej niezawodności, co wymaga stosowania powłok ochronnych o optymalnej trwałości eksploatacyjnej. Należy podkreślić, że dotychczas nie została opracowana uniwersalna metoda prognozowania trwałości powłok ochronnych. Wynika to z braku wystarczającego zbioru informacji o kinetyce zużywania powłok w różnych warunkach eksploatacji. Ponadto, zauważa się konieczność opracowania matematycznych podstaw prognozowania trwałości powłok na podstawie modelowych badań przyspieszonych [54, 70, 72, 94, 96].

Na trwałość polimerowej powłoki ochronnej wpływają: warunki eksploatacji, rodzaj podłoża, metoda przygotowania podłoża, rodzaj materiału powłoki, liczba warstw powłoki, technologia jej nanoszenia i suszenia lub utwardzania. Konieczność badania kinetyki destrukcji powłok polimerowych pod wpływem czynników otoczenia wynika z faktu, że nie jest ona jeszcze w sposób wystarczający poznana. Przyczyną tego jest złożoność procesów destrukcji, ponieważ

na powłoki jednocześnie oddziałują różnego typu czynniki, na przykład: erozyjno-korozyjne, wilgoć oraz promieniowanie słoneczne, klimat (tropikalny, morski), których synergiczny wpływ na procesy starzeniowe powłok nie jest również w pełni zbadany [41].

Ustalenie kinetyki procesów starzeniowych powłok wymaga prowadzenia badań niekonwencjonalnych [1, 5, 16, 20, 27, 43, 54, 55, 92], pozwalających na ocenę zmian chemicznych i fizycznych w strukturze warstw powierzchniowych powłok, zachodzących pod wpływem czynników eksploatacyjnych.

W niniejszej pracy do oceny tych zmian posłużyły badania stanu powierzchni powłok, wykonane za pomocą: skaningowego mikroskopu elektronowego (Hitachi SU-70), mikroskopu interferometrycznego (Talsurf CCI firmy Taylor Hobson), a także spektrofotometru (Konica Minolta CM-700d), stosowanego do oceny barwy powłok.

Zwiększenie odporności powłok na oddziaływanie czynników eksploatacyjnych, w tym promieniowania ultrafioletowego, uzyskuje się wprowadzając do ich struktury różnego typu dodatki, a w szczególności nanocząstki, na przykład: tritlenku aluminium [23], tritlenku żelaza [30], ditlenku tytanu [1, 2, 20, 85, 97] czy ditlenku krzemu [14, 16, 58, 60, 61, 63 ÷ 65, 82, 84]. Nanocząstki skutecznie wypełniają istniejące w polimerowym materiale powłokowym nano oraz mikropory, zwiększając szczelność powłok, co ogranicza migrację mediów agresywnych [30, 85]. Najczęściej stosuje się modyfikację powłok nanoziarnami ditlenku krzemu (zwanego krzemionką) o udziale masowym od 3,5% [42] do 18% [63]. Podkreślenia wymaga fakt, że dodatek nanonapełniaczy do składu powłoki tylko w nieznaczny sposób wpływa na zmniejszenie jej przezroczystości. Celowe jest zatem wprowadzanie nanonapełniaczy do powłok nawierzchniowych, powodujące zwiększenie trwałości eksploatacyjnej ochronno-dekoracyjnych systemów powłok polimerowych [41].

Oddziaływanie czynników środowiska eksploatacji w postaci mediów agresywnych i cząstek erozyjnych, w połączeniu z czynnikami klimatycznymi (promieniowaniem ultrafioletowym i wilgocią), ma istotny wpływ na stan warstw powierzchniowych powłok polimerowych [45, 69]. Media agresywne absorbowane do wnętrza powłok lakierniczych powodują ich pęcznienie, pękanie, oraz zużycie korozyjne. Oddziaływanie ciepła natomiast skutkuje pękaniem powłok, a także utratą ich adhezji do podłoża [41, 43, 54].

Promieniowanie ultrafioletowe stymuluje powstawanie na powierzchni powłok pęknięć srebrzystych oraz zwiększa chropowatość powierzchni, co w efekcie wywołuje utratę połysku i zmianę barwy powłok. Jest ono zatem główną przyczyną obniżenia dekoracyjności powłok [13, 26, 35, 40, 49, 75, 77, 104].

Uderzanie cząstek erozyjnych prowadzi natomiast do: ubytku fragmentów powłok, ścierania (zarysowania), bądź do odkształcenia powłoki i podłoża w miejscach kontaktu tych cząstek z powłoką [41, 46, 52, 56, 80, 102].

Rosnące obecnie wymagania, związane z ochroną środowiska, wymuszają wielopłaszczyznowy rozwój lakiernictwa samochodowego, ukierunkowany na poszukiwanie materiałów „przyjaznych dla środowiska naturalnego”. Zgodnie bowiem z Dyrektywą 2004/42/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 21 kwietnia 2004 roku należy ograniczyć stosowanie lotnych związków organicznych (VOC), zawartych w rozpuszczalnikach organicznych, w niektórych farbach i lakierach oraz w produktach stosowanych podczas renowacji powłok lakierniczych nadwozi samochodowych.

Należy zaakcentować, że zasób wiadomości z zakresu własności fizykochemicznych ochronno-dekoracyjnych powłok polimerowych, stanowiących podstawę zwiększania ich trwałości eksploatacyjnej, jest nieustannie aktualizowany i poszerzany przez licznych badaczy, zajmujących się tą tematyką. Ponadto, permanentne wprowadzanie na rynek farb materiałów nowej generacji (nanonapełniaczy, nanopigmentów) wymusza wykonywanie badań (zwłaszcza przyspieszonych) powłok wytworzonych z udziałem nanododatków, celem oceny ich własności ochronnych oraz dekoracyjnych [11, 23, 38, 52, 61, 71, 72, 84].

Obecnie wytwarzane są również tak zwane powłoki inteligentne (polimerowe) samonaprawiające uszkodzenia, powstające w ich strukturze pod wpływem czynników eksploatacyjnych [66].

W ostatnim dziesięcioleciu receptura farb i lakierów niezawierających VOC, ulega zmianie średnio co 5 lat. Zatem prowadzenie badań eksploatacyjnych reprezentatywnej próby powłok lakierniczych nie ma podstaw merytorycznych, ponieważ są to badania długotrwałe, mogące trwać nawet 10÷15 lat. Dlatego istnieje konieczność wykonywania badań przyspieszonych powłok nowej generacji, umożliwiających prognozowanie ich trwałości eksploatacyjnej w założonych warunkach eksploatacji [12, 21, 38, 44, 72].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań właściwości fizykochemicznych systemów powłok akrylowych (stosowanych w renowacyjnym malowaniu nadwozi samochodowych), które poddano starzeniu na stacji klimatycznej w okresie dwu lat. Przeprowadzono również badania ich przyspieszonego starzenia w komorach klimatycznych, mające na celu skrócenie badań właściwości fizykochemicznych, determinujących trwałość eksploatacyjną powłok.

1. Cel i program pracy

Nadrzędnym celem niniejszej dysertacji było, zgodnie z jej tytułem, zbadanie i ocena odporności renowacyjnych powłok lakierniczych nadwozi samochodowych na oddziaływanie czynników klimatycznych oraz środowiskowych, w szczególności powodujących ich: zarysowanie, ścieranie oraz erozję.

Dążąc do osiągnięcia nadrzędnego celu pracy zrealizowano poniższe etapy (cele cząstkowe):

1. Dokonano przeglądu rodzajów czynników eksploatacyjnych (czynników klimatycznych i środowiskowych) niszczących powłoki lakiernicze. Na podstawie badań własnych oraz literatury stwierdzono, że dominującym czynnikiem niszczącym warstwy powierzchniowe powłok jest promieniowanie ultrafioletowe (UV), którego źródłem jest promieniowanie słoneczne. Dlatego promieniowanie ultrafioletowe zastosowano jako główny czynnik starzeniowy podczas przyspieszonych badań powłok w komorach klimatycznych. Przeprowadzono również analizę procesów destrukcji powłok lakierniczych nadwozi samochodowych pod wpływem dominujących czynników środowiskowych, jakimi są media agresywne (kwaśne deszcze, solanka) oraz cząstki erozyjne (kamienie, żwir, grad) (rozdz.2).
2. Wybrano do badań powłoki akrylowo-poliestrowe, które są obecnie powszechnie stosowane w renowacyjnym lakiernictwie samochodowym. Na powierzchnię próbek stalowych nałożono kolejno: akrylową powłokę podkładową, poliesterową warstwę pośrednią (nadającą powłoce barwę niebieską lub czerwoną), oraz powłokę nawierzchniową, wytworzoną z bezbarwnego lakieru akrylowego (rozdz. 3.1).
3. Opracowano metodykę wielokryterialnych badań właściwości fizykochemicznych powłok akrylowo-poliestrowych, wraz z doбором do tego celu aparatury badawczej (rozdz. 3.2); Ocenie podlegały następujące właściwości powłok: grubość, twardość (ołówkowa i wg Buchholza), chropowatość powierzchni (na podstawie parametrów Ra, Rz, Rt), kąt zwilżania wodą (lub diiodometanem), wytrzymałość połączenia adhezyjnego (metodą odrywową), adhezja (na podstawie siatki nacięć) oraz odporność na ścieranie, zarysowanie i erozję, właściwości dekoracyjne powłok, jak połysk zwierciadlany oraz barwa. Przeprowadzono badania starzeniowe powłok umieszczonych na stacji klimatycznej (w okresie dwu lat), jak również badania przyspieszonego starzenia powłok w komorach klimatycznych (UV, QUV i Discovery My-600) (rozdz. 3.2).
4. Dokonano analizy destrukcji (z zastosowaniem SEM) powierzchniowych warstw powłok pod wpływem czynników klimatycznych i środowiskowych. Przeanalizowano powłoki

starzone w naturalnych warunkach środowiskowych na stacji klimatycznej oraz powłoki poddane starzeniu przyspieszonemu w komorach klimatycznych (pod wpływem UV lub/i wilgoci lub/i szoków cieplnych) (rozdz. 4).

5. Zbadano właściwości powłok zarówno przed starzeniem klimatycznym, jak i po każdym sześciomiesięcznym cyklu ich starzenia. Badania starzeniowe powłok na stacji klimatycznej kontynuowano w okresie dwu lat.

Wyznaczono przebieg charakterystyk, opisujących właściwości powłok w zależności od długości okresu ich starzenia. Każdą z uzyskanych charakterystyk właściwości powłok opisano funkcją wielomianową (rozdz. 5).

6. Oceniono stan powłok akrylowo-poliestrowych starzonych promieniowaniem UV na podstawie wyników badań: morfologii (z zastosowaniem SEM), chropowatości i topografii (za pomocą mikroskopu interferometrycznego), połysku ich powierzchni oraz twardości i grubości, a także struktury chemicznej za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego EDS, w który wyposażony był SEM (rozdz. 6.1).

7. Wykonano ocenę odporności powłok niestarzonych i starzonych na zarysowanie (rylcem z półokrągłą końcówką wykonaną z węgla wolframu), a także na zarysowanie ołówkiem o znanej twardości (od 6B do 9H), podczas badań tzw. twardości ołówkowej (rozdz. 7.1).

8. Wykonano ocenę odporności na erozyjne oddziaływanie swobodnie spadających z wysokości 1 m cząstek elektrokorundu (o rozmiarach $0,6 \div 0,7$ mm) na powłoki (nachylone pod kątem 45°), niestarzone a także starzone na stacji klimatycznej (rozdz. 7.2).

Ponadto dokonano oceny wpływu promieniowania UV na ścieralność powłok (rozdz. 6.2).

9. Przeprowadzono badania wytrzymałości połączenia adhezyjnego powłok ze stalowym podłożem metodą odrywową; Oceniono wpływ starzenia powłok na stacji klimatycznej na ich adhezję do podłoża oraz przeanalizowano uzyskane rodzaje zerwania połączenia powłok z podłożem (rozdz. 8.1 i 8.2).

Poza tym, dokonano analizy i oceny wpływu starzenia klimatycznego, a także promieniowania UV na adhezję (przyczepność) powłok do stalowego podłoża, identyfikowaną na podstawie siatki nacięć (rozdz. 8.3).

10. Oceniono wpływ starzenia na kąt zwilżania powierzchni powłok cieczami pomiarowymi (wodą lub diiodometanem); Określono stan energetyczny powierzchni starzonych powłok,

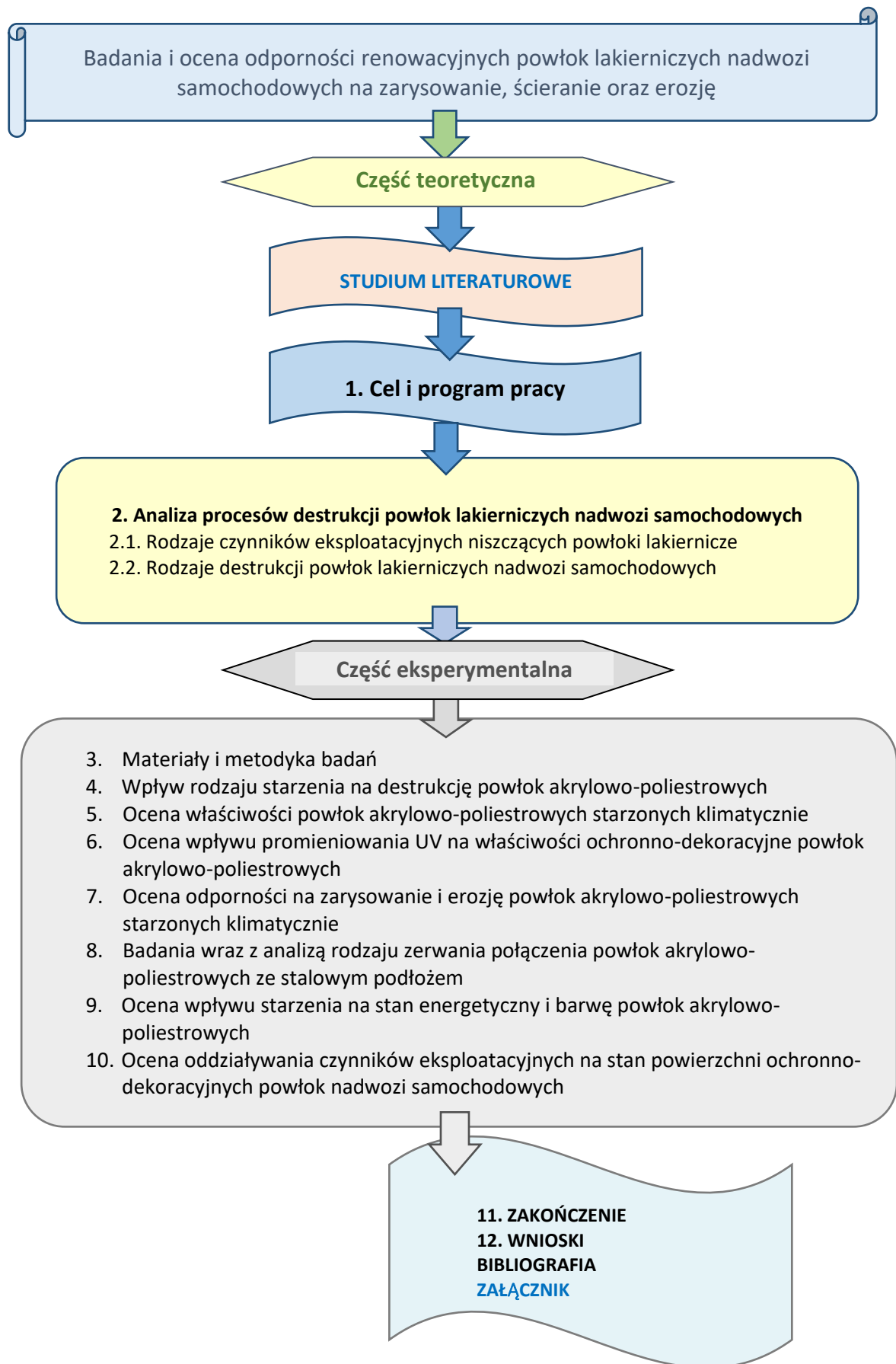
wyznaczając swobodną energię powierzchniową (SEP) oraz jej składowe: dyspersyjną i polarną (rozdz. 9).

11. Zbadano z zastosowaniem spektrofotometru barwę powłok starzonych na stacji klimatycznej oraz pod wpływem promieniowania UV (w badaniach przyspieszonych). Obliczono także współczynnik (ΔE) zmiany barwy powłok pod wpływem starzenia (rozdz. 9).

12. Przedstawiono ocenę stanu powłok lakierniczych wybranych elementów nadwozi samochodowych, użytkowanych w naturalnych warunkach eksploatacji (rozdz. 10).

13. Podsumowano uzyskane wyniki badań właściwości powłok akrylowo-poliestrowych, starzonych na stacji klimatycznej, a także podczas badań przyspieszonych, przeprowadzonych w specjalistycznych komorach klimatycznych, oraz sformułowano wnioski z nich wynikające (rozdz. 11).

Pracę zakończono wnioskami uogólniającymi (rozdz. 12).



Rys. 1.1. Program dysertacji

2. Analiza procesów destrukcji powłok lakierniczych nadwozi samochodowych

- 2.1. Rodzaje czynników eksploatacyjnych niszczących powłoki lakiernicze
- 2.2. Rodzaje destrukcji powłok lakierniczych nadwozi samochodowych
 - 2.2.1. Destrukcja hydrolityczna powłok lakierniczych pod wpływem mediów agresywnych
 - 2.2.2. Fotodestrukcja powłok lakierniczych pod wpływem promieniowania UV
 - 2.2.3. Erozyjne (mechaniczne) zużywanie powłok lakierniczych

2.1. Rodzaje czynników eksploatacyjnych niszczących powłoki lakiernicze

W wielu przypadkach powłoka decyduje o niezawodnym użytkowaniu obiektu technicznego. Przykładem tego jest katastrofa wahadłowca Columbia (1.02.2003), spowodowana uszkodzeniem powłoki ceramicznej, chroniącej jego poszycie.

Między innymi z powyższego zdarzenia wynika konieczność badania oraz prognozowania niezawodności (szczególnie w aspekcie trwałości eksploatacyjnej) powłok nowej generacji, a także powłok użytkowanych w nowych warunkach [3, 12, 58, 66, 71- 74, 78].

Problematyka badania niezawodności (trwałości eksploatacyjnej) polimerowych powłok lakierniczych ma charakter interdyscyplinarny, bowiem zajmuje się nią wiele dziedzin nauk podstawowych oraz pokrewnych, do których zalicza się: inżynierię materiałową, inżynierię powierzchni, tribologię i metrologię.

Miarą trwałości powłok jest okres czasu, w którym zachowują one własności użytkowe, czyli własności ochronne, dekoracyjne bądź specjalne, takie jak: antybakteryjne, antygraffiti, elektroizolacyjne, elektroprzewodzące, przeciwpiorostowe, przeciwpślizgowe, czy też zmniejszające tarcie.

Z funkcjami użytkowymi powłok związane są ich charakterystyki techniczne, do których zalicza się: wytrzymałość mechaniczną, chemoodporność, termoodporność, odporność na przebicie, odporność na oddziaływanie czynników starzeniowych (klimatycznych i środowiskowych) [41].

Własności ochronne i dekoracyjne powłok, decydujące o ich trwałości eksploatacyjnej, kształtowane są już podczas projektowania obiektu technicznego, na przykład w momencie doboru materiałów lakierniczych. Na trwałość powłoki ochronnej, stanowiącej element systemu środowisko eksploatacji - powłoka polimerowa - metalowe podłoże, wpływają: stan powłoki i podłoża, a także rodzaj i intensywność oddziaływania czynników eksploatacyjnych.

Powłoki lakiernicze nadwozi samochodów ulegają przede wszystkim uszkodzeniu (zużyciu eksploatacyjnemu) w wyniku: rozwoju korozji podpowłokowej, erozji a także na skutek

destrukcji powierzchniowej warstwy powłoki, szczególnie pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. Rozwój korozji na podłożu metalowym przyczynia się do gromadzenia się na nim produktów korozji, których rosnąca objętość powoduje odrywanie powłoki od podłoża, a nawet jej przebicie [9, 17, 90]. Powstające w wyniku korozji biologicznej produkty gazowe także mogą doprowadzić do przebicia powłoki [22, 62, 71, 106].

Wśród czynników korozyjnych dominują: kwaśne deszcze oraz solanka (wodny roztwór chlorku sodu, służący w okresie zimowym do odmrażania jezdni), a także mgła solna – charakterystyczna dla klimatu morskiego. Kwaśne deszcze ($\text{pH} \leq 5,6$) zawierają kwasy, powstałe w wyniku reakcji wody z gazowymi zanieczyszczeniami powietrza, takimi jak: ditlenek siarki, siarkowodór, tlenki azotu, chlorowodór. Zanieczyszczenia te emitowane są do atmosfery podczas: spalania paliw (w przemyśle, transporcie i w gospodarstwach domowych), produkcji przemysłowej, a także na skutek wyładowań atmosferycznych oraz wybuchów wulkanów.

Uderzanie twardych cząstek w powłokę lakierniczą powoduje jej zużywanie w wyniku: zarysowań, odkształceń plastycznych, a także erozyjnego ubytku powłoki. Zachodzi ono na skutek oddziaływania na powłokę takich twardych cząstek, jak: kamienie, piasek, pył, grad, czy grudki ziemi [25, 47, 55, 60, 88, 102].

Erozyjne zużywanie powłok lakierniczych nadwozi samochodów obserwuje się przede wszystkim w przypadku obiektów użytkowanych na obszarach wiejskich oraz na budowach.

Czynnik klimatyczny, jakim jest promieniowanie ultrafioletowe powoduje silną destrukcję warstwy powierzchniowej powłok lakierniczych. Przyczynia się ono do powstawania na jej powierzchni nierozdzielczych pęknięć srebrzystych, które, rozwijając się w miarę upływu okresu starzenia, łączą się z sobą i w efekcie końcowym mogą tworzyć pęknięcia rozdzielcze. Pęknięcia srebrzyste są skupiskiem nano- oraz mikroporów [40, 67]. W świetle odbitym mikroskopu optycznego wyzwalają charakterystyczne srebrzyste odbłaski, od których wywodzi się ich nazwa.

Generowanie w strukturze powłok lakierniczych różnego typu porów spowodowane jest nie tylko promieniowaniem UV, ale również oddziaływaniem mediów agresywnych oraz cząstek erozyjnych. Podczas dalszego użytkowania obszary powłok o zwiększonej porowatości absorbują wilgoć oraz media agresywne, które intensyfikują rozwój procesów destrukcji powłok, a także ich metalowego podłoża, w wyniku rozwoju korozji podpowłokowej [9, 87, 103].

Czynniki eksploatacyjne oddziałujące na powłoki polimerowe powodują także wzrost chropowatości ich powierzchni, stwarzając w jej mikrozagłębieniach warunki do rozwoju mikroorganizmów (wirusów, bakterii, glonów, grzybów). Pod wpływem produktów przemiany materii mikroorganizmów na powierzchni powłok rozwija się korozja, prowadząca do ich miejscowych wytrawień oraz przebarwień [22, 106].

Zwiększona chropowatość powierzchni powłok lakierniczych nadwozi samochodów w efekcie końcowym skutkuje obniżeniem ich połysku oraz zmianą barwy [33, 37, 38, 47, 48]. Natomiast w powstałych na powierzchni powłok mikrozagłębieniach akumulują się różnego typu zanieczyszczenia nieorganiczne w postaci pyłu i kurzu, a także organiczne (mikroorganizmy), które są trudno usuwalne podczas mycia nadwozia samochodu. Poza tym, struktura i geometria profilu chropowatości powierzchni mają wpływ na intensywność wnikania mediów agresywnych w powierzchniowe warstwy powłoki, co dzieje się w przypadku, gdy wartość kąta zwilżania powłoki przez te media $\Theta_c < 90^\circ$ [86].

Destrukcję powłok lakierniczych intensyfikuje ciepło, oddziałujące synergicznie z innymi narażeniami eksploatacyjnymi. Należy podkreślić, że użytkowanie powłok w środowisku o naprzemiennie ujemnej oraz dodatniej temperaturze przyczynia się do ich pękania, zaś użytkowanie w środowisku o dodatniej temperaturze, powyżej temperatury zeszklenia polimeru powłokotwórczego, prowadzi do zrywania połączeń adhezyjnych powłok z podłożem, a w odpowiednio wysokiej temperaturze zachodzi rozkład cieplny składników powłok [38, 42, 92, 99].

Badania trwałości eksploatacyjnej powłok polimerowych w naturalnych warunkach użytkowania są badaniami długotrwałymi. Na przykład, ustalanie oczekiwanej trwałości powłok, przeznaczonych do eksploatacji w ciągu 10 do 15 lat, wymaga prowadzenia badań reprezentatywnej próby powłok w okresie 20 i więcej lat, aż do uzyskania stanu niezdatności całego ich zbioru.

Dlatego do prognozowania trwałości zarówno powłok nowej generacji, jak i powłok dotychczas stosowanych w przypadku ich nowych zastosowań, konieczne jest prowadzenie badań przyspieszonych. Przyspieszenie oddziaływania otoczenia odbywa się poprzez zwiększenie natężenia czynników, wpływających niszcząco na materiał powłokowy, na przykład w wyniku: podwyższenia natężenia promieniowania UV i/lub temperatury, i/lub wilgotności. Podstawowym założeniem badań przyspieszonych jest zachowanie charakteru wszystkich naturalnie występujących procesów niszczenia w powłoce i w warstwie

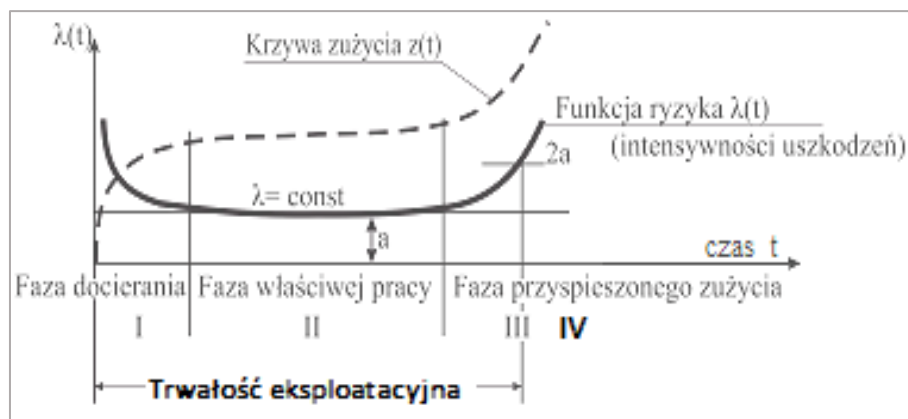
powierzchniowej, mimo ich przyspieszenia w wyniku zintensyfikowanego oddziaływania sztucznie wytworzonych czynników otoczenia [41].

Celem badań przyspieszonych (laboratoryjnych) jest poznanie podstawowych procesów fizykochemicznych, wywołujących uszkodzenia powłok podczas ich użytkowania, a także wyznaczenie zależności intensywności uszkodzeń od intensywności poszczególnych sztucznie wytworzonych wymuszeń eksploatacyjnych. Wymaga to zdefiniowania zarówno stanu zdatności i niezdatności powłok, jak również pojęcia ich uszkodzenia [41].

Według teorii niezawodności przyjmuje się, że jeżeli obiekt techniczny (element, powłoka polimerowa) spełnia odpowiednie wymagania, zgodne z jego przeznaczeniem, to znajduje się w stanie zdatności. Zdarzenie polegające na przejściu ze stanu zdatności do stanu niezdatności nazywa się uszkodzeniem. Uszkodzeniem zaś jest częściowa lub pełna utrata bądź znaczna zmiana takich własności obiektu, które w istotny sposób obniżają jego sprawność lub też prowadzą do jej pełnej utraty.

Do wyznaczania trwałości eksploatacyjnej powłok polimerowych może posłużyć krzywa „wannowa” $\lambda(t)$ intensywności uszkodzeń, zwyczajowo zwana „krzywą życia obiektu technicznego”. Zgodnie z przebiegiem funkcji intensywności ujawniania się uszkodzeń (rys. 2.1) obszar eksploatacji powłoki ochronnej można podzielić na cztery charakterystyczne przedziały [41]:

- 1) przedział I dotyczący okresu wstępnej eksploatacji, w którym ujawniają się uszkodzenia spowodowane nieprawidłowym przygotowaniem podłoża, jak również wadami technologicznymi powłok;
- 2) przedział II obejmujący obszar normalnej eksploatacji, w którym występują uszkodzenia technologiczne, takie jak w przedziale I, oraz nieliczne uszkodzenia, których przyczyną jest starzenie materiału powłokowego;
- 3) przedział III odnoszący się do obszaru eksploatacji, w którym progresywnie wzrasta liczność uszkodzeń typu starzeniowego;
- 4) przedział IV obejmujący obszar eksploatacji, w którym lawinowo ujawniają się uszkodzenia typu starzeniowego.



Rys. 2.1. Charakterystyka $\lambda(t)$ intensywności ujawniania się uszkodzeń eksploatacyjnych powłoki polimerowej [41]

Poszukiwana, technicznie i ekonomicznie uzasadniona, trwałość powłoki ochronnej T_e powinna zatem, poza fazą I, obejmować zakres charakteryzujący się niską, ustabilizowaną intensywnością uszkodzeń, jak również stałymi (niskimi) kosztami napraw, to jest fazy II i III, przedstawione na rysunku 2.1. Charakterystyki stanu zdolności powłoki uzyskuje się w wyniku badań w naturalnych warunkach eksploatacji, bądź w wyniku badań przyspieszonych.

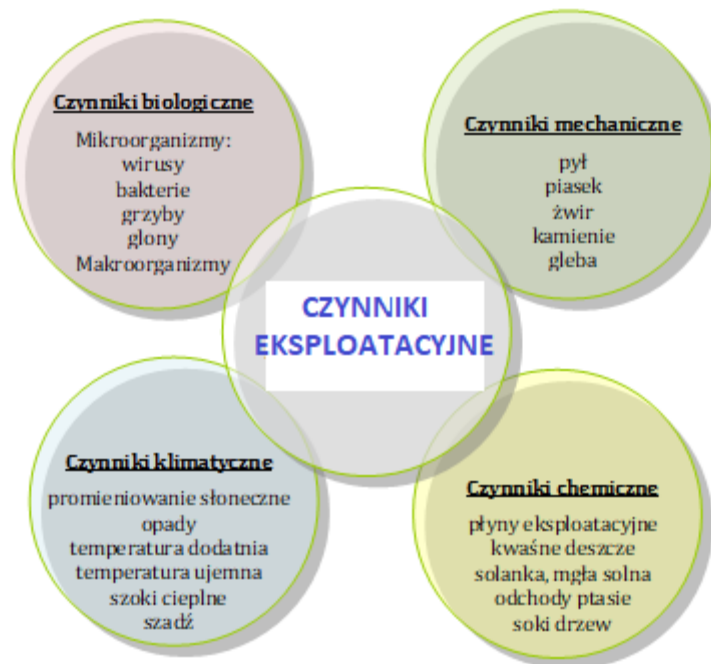
Na podstawie badań przyspieszonych można prognozować rzeczywistą trwałość eksploatacyjną powłoki w naturalnych warunkach eksploatacji, z zastosowaniem zależności (2.1):

$$T = f(t) t_k \quad (2.1)$$

gdzie:

$f(t) = q$ – współczynnik korekcyjny, ustalany na podstawie badań powłok w naturalnych warunkach eksploatacji;
 t_k – trwałość powłoki w badaniach przyspieszonych.

Na rysunku 2.2 opisano dominujące czynniki eksploatacyjne, przyczyniające się do destrukcji (zużywania) powłok lakierniczych nadwozi samochodowych. Należą do nich następujące (wcześniej wymienione) czynniki, jak: promieniowanie słoneczne (w ultrafioletowym i podczerwonym zakresie widma), media agresywne (kwaśne deszcze, solanka, mgła solna, smoła, odchody ptasie, soki drzew), ciepło (zwłaszcza szoki cieplne), a także cząstki erozyjne (w postaci: piasku, pyłu, gradu, grudek ziemi i kamieni). Każdy z wymienionych czynników może doprowadzić do uszkodzenia powłok, powodując charakterystyczną dla niego destrukcję (zużywanie) [41].



Rys. 2.2. Czynniki eksploatacyjne (klimatyczne i środowiskowe) powodujące destrukcję powłok lakierniczych nadwozi samochodowych [41]

Trwałość eksploatacyjna powłok polimerowych zależy od ich: chemoodporności, termoodporności, odporności na starzenie, odporności na media agresywne oraz czynniki biologiczne, odporności na oddziaływanie czynników mechanicznych, a także uwarunkowana jest szczelnością powłok oraz trwałością połączeń adhezyjnych powłok z podłożem [41]. Odporność powłok polimerowych można zwiększać, modyfikując ich skład za pomocą nanonapełniaczy [11, 14, 16, 23, 30, 50, 61].

Przyczynami uszkodzeń polimerowych powłok ochronnych, poza ich destrukcją pod wpływem czynników środowiska, są również wady technologiczne, generowane podczas procesu ich wytwarzania. Do wad technologicznych powłok zalicza się: porowatość, marszczenie, zacieki, przebarwienia.

O jakości powłok decyduje również stan podłoża przed procesem ich nakładania, determinowany chropowatością jego powierzchni, a także jego czystością chemiczną oraz fizyczną. Zanieczyszczenia znajdujące się na podłożu utrudniają bowiem pełne oddziaływanie sił adhezji między nim a powłoką polimerową, powodując jej odwarstwianie (delaminację) [17, 68, 105, 107÷109].

Narażenia eksploatacyjne takie, jak: media agresywne, szoki cieplne oraz promieniowanie ultrafioletowe, przyczyniają się do wzrostu porowatości powłok, co prowadzi do powstawania

w ich strukturze kapilar, przewodzących czynniki korozyjne do metalowego podłoża. W efekcie końcowym dochodzi do rozwoju procesów korozyjnych podłoża, powodujących pęcherzenie oraz delaminację powłok[70].

Czynniki środowiska eksploatacji przyczyniają się także do pęknięcia powłok, przy czym promieniowanie ultrafioletowe, a także naprężenia rozciągające, prowadzą do ich specyficznego pęknięcia, zwanego srebrzystym [40, 67].

Należy podkreślić, że w rzeczywistości istnieje synergizm oddziaływania czynników otoczenia, intensyfikujący rozwój procesów destrukcji powłok [41].

Trwałość eksploatacyjna T powłok polimerowych zależy od odporności powłok na oddziaływanie czynników otoczenia, co opisuje wzór 2.2:

$$T=f(C_i), \quad (2.2.)$$

gdzie:

C_i - odporność powłok na oddziaływanie i -tego czynnika eksploatacji.

$i = 1, 2, \dots, n$

Chcąc kształtować trwałość eksploatacyjną powłok polimerowych należy zdać sobie sprawę ze złożoności procesów ich zużywania pod wpływem czynników otoczenia, bowiem jednocześnie oddziałują na nie zarówno substancje chemiczne, jak również: promieniowanie ultrafioletowe, ciepło, wilgoć, cząstki erozyjne, mikroorganizmy oraz makroorganizmy (gryzonie) [21, 38, 47, 96].

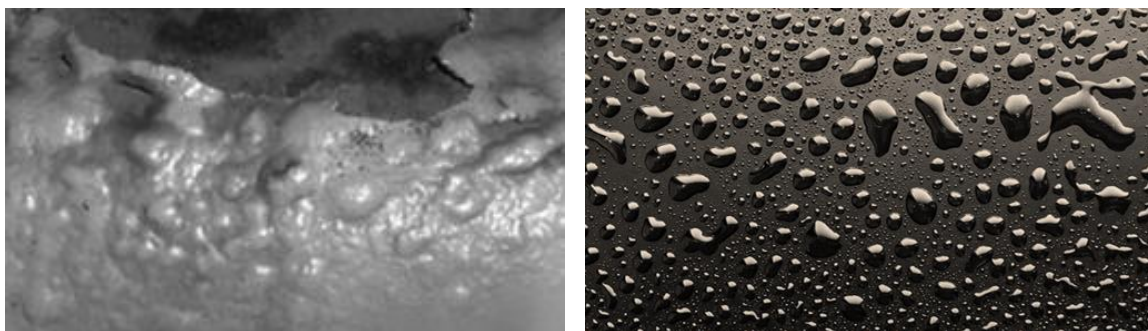
2.2. Rodzaje destrukcji powłok lakierniczych nadwozi samochodowych

W zależności od czynnika przyczyniającego się do destrukcji polimeru wyróżnia się: fotodestrukcję (pod wpływem promieniowania UV), destrukcję termiczną (pod wpływem ciepła), destrukcję mechaniczną (pod wpływem cząstek erozyjnych), destrukcję utleniającą (pod wpływem tlenu) oraz destrukcję hydrolityczną (pod wpływem wody, kwasów, zasad). Wszystkie powyższe procesy destrukcji powłok polimerowych mogą zachodzić jednocześnie w procesie użytkowania, w warunkach oddziaływania czynników klimatycznych i środowiskowych [38].

2.2.1. Destrukcja hydrolityczna powłok lakierniczych pod wpływem mediów agresywnych

Media agresywne, oddziałujące na powłoki w procesie ich użytkowania, przyczyniają się, przede wszystkim, do zużywania korozyjnego układu powłoka - metalowe podłoże [3, 17].

Ponadto, w wyniku absorpcji mediów agresywnych do wnętrza powłok oraz na skutek gromadzenia się ich przy podłożu, powłoki polimerowe ulegają pęcherzeniu [39, 47]. Skutkuje to ich odwarstwianiem od podłoża w wyniku utraty z nim adhezji (rys. 2.3 i 2.4).



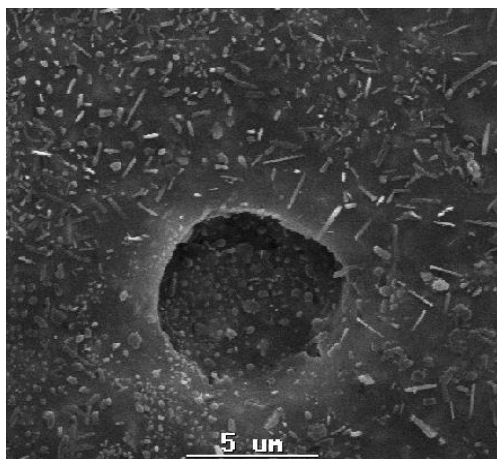
Rys. 2.3. Pęcherzenie powłoki lakierniczej nadwozia samochodu spowodowane korozją podpowłokową



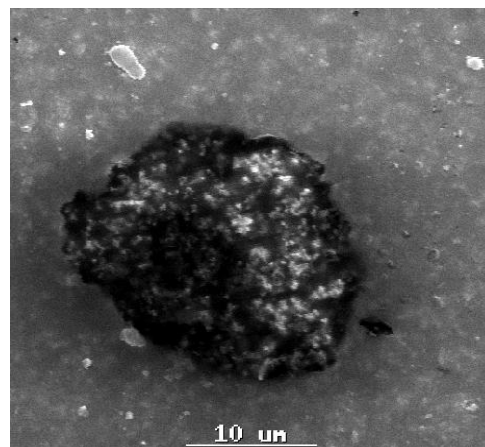
Rys. 2.4. Perforacja blachy stalowej nadwozia samochodu spowodowana korozją podpowłokową

Znaczną destrukcję powłok powoduje oddziaływanie kwaśnego deszczu, którego bezpośredni kontakt z powłoką lakierniczą skutkuje, na ogół już w początkowym etapie jego

oddziaływania, utratą własności dekoracyjnych w postaci miejscowych przebarwień oraz zmniejszenia połysku. W kolejnych etapach następuje również pogorszenie własności ochronnych powłok ze względu na powstawanie w nich porów oraz kraterów (rys.2.5). W wyniku rozwijających się w strukturze powłok procesów starzeniowych obserwowano ponadto ich pęcherzenie (rys.2.6), a także pękanie (rys.2.7) pod wpływem generowanych w powłokach naprężeń [38÷40].



a)

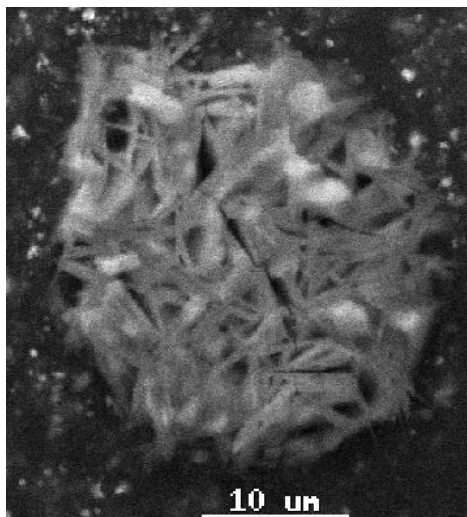


b)

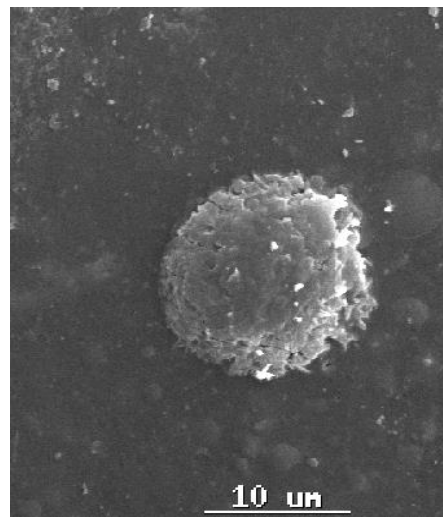
Rys. 2.5. Destrakcja powłok epoksydowych pod wpływem oddziaływania mediów agresywnych:

a) wodnego 3% roztworu kwasu siarkowego w okresie 720 h,

b) wodnego 20% roztworu wodorotlenku potasu w okresie 360 h [39]

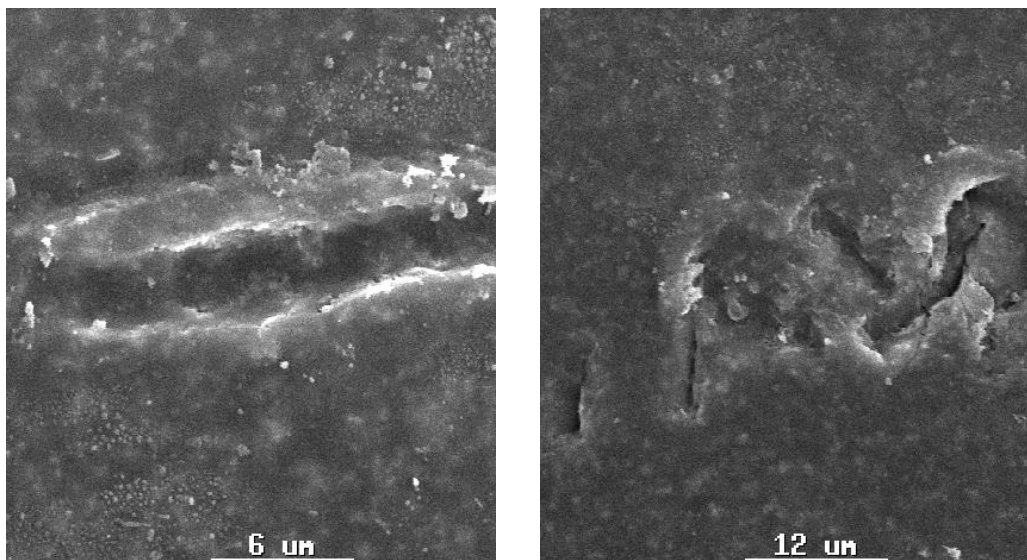


10 µm



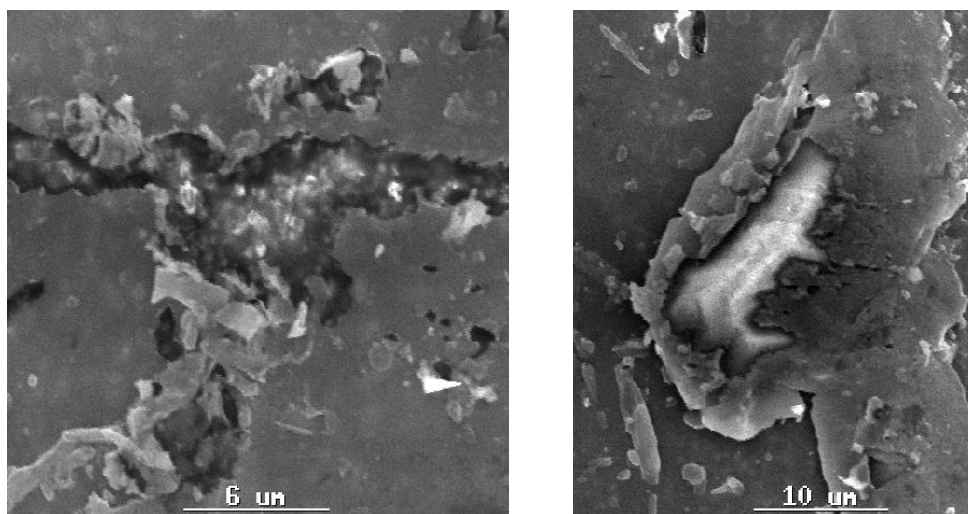
10 µm

Rys. 2.6. Pęcherzenie powłok epoksydowych pod wpływem oddziaływania wodnego 20% roztworu kwasu siarkowego w okresie 720 h [39]

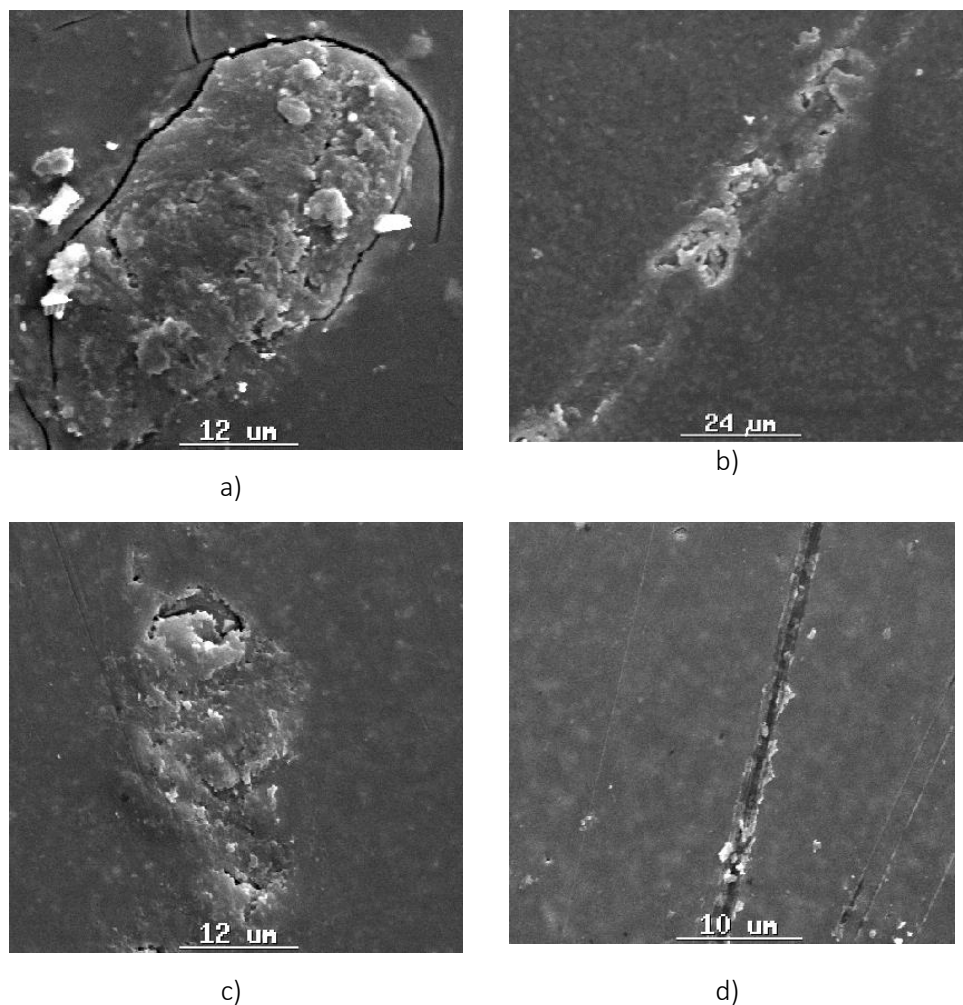


Rys. 2.7. Rozwój pęknięć powierzchniowych powłok epoksydowych starzonych pod wpływem wodnego 3% roztworu kwasu siarkowego w okresie 240 h [39]

Odminną destrukcję powłok epoksydowych uzyskano w wyniku oddziaływania na powłoki wodnych roztworów wodorotlenku potasu (rys.2.8) lub chlorku sodu (rys.2.9).



Rys. 2.8. Pękanie powłok epoksydowych pod wpływem oddziaływania wodnego 20% roztworu wodorotlenku potasu w okresie 720 h [38]



Rys. 2.9. Destrukcja powłok epoksydowych pod wpływem oddziaływania wodnego 20% roztworu chlorku sodu w okresie 360 h (a), 720 h (b), 1080 h (c), 1320 h (d) [38]

2.2.2. Fotodestrukcja powłok lakierniczych pod wpływem promieniowania UV

Wśród czynników klimatycznych, destrukcyjnie oddziałujących na powłoki polimerowe, dominuje promieniowanie ultrafioletowe (UV), którego źródłem jest Słońce. Do powierzchni Ziemi dociera przede wszystkim promieniowanie UV-A, o długości fali 315÷400 nm, stanowiące 97% promieniowania ultrafioletowego emitowanego przez Słońce. Promieniowanie to wywołuje fotoutlenianie powierzchniowych warstw powłok polimerowych, będące procesem o charakterze rodnikowym, któremu sprzyja występowanie w powłokach defektów strukturalnych w postaci porów i/lub pęknięć.

Zmiany starzeniowe w strukturze chemicznej polimerowego tworzywa powłokotwórczego, znajdują odbicie w przebiegu charakterystyk FTIR [1, 2, 20, 27, 42] oraz DSC [16, 42].

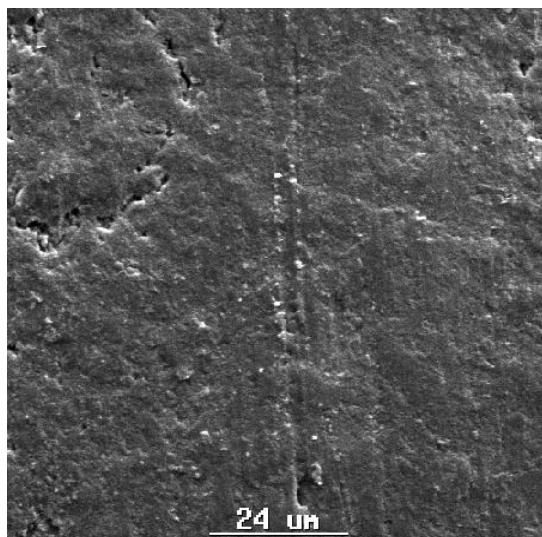
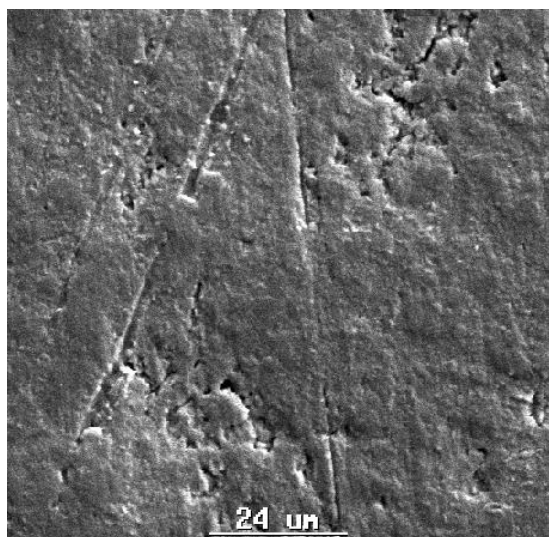
Utlenione subwarstwy tych powłok wykazują zwiększoną kruchość, co przyczynia się do wykruszania ich fragmentów i powstawania zagłębień w powłokach, skutkującego wzrostem chropowatości powierzchni [38].

Pod wpływem promieniowania ultrafioletowego może zachodzić pękanie łańcuchów polimerowych (fotoliza), przyczyniające się do degradacji powłok. Promieniowanie UV w wielu przypadkach powoduje również dodatkowe sieciowanie polimeru powłokotwórczego, generujące w powłoce naprężenia, co prowadzi do jej pękania i/lub pęcherzenia. Cząsteczki tworzywa polimerowego ulegają fotolizie (degradacji) w momencie, gdy energia zaabsorbowanego kwantu promieniowania ultrafioletowego przewyższy energię dysocjacji wiązania chemicznego polimeru powłokotwórczego [5, 15, 35, 49, 67].

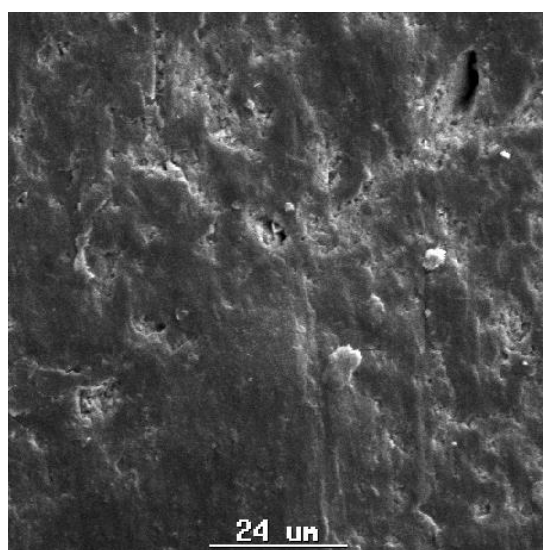
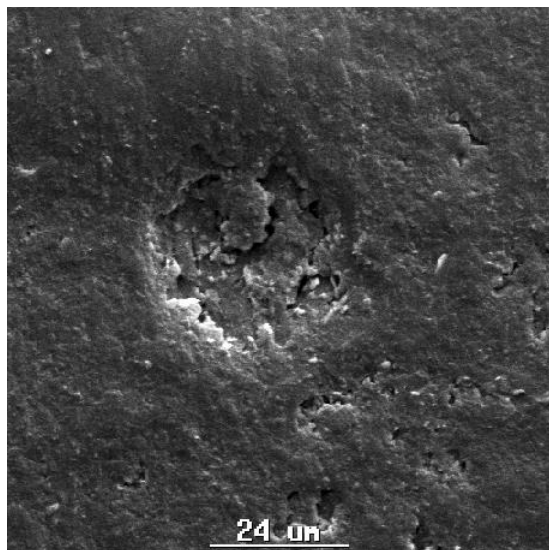
W wyniku zwiększania usieciowania polimeru powłokotwórczego, jak również w efekcie pękania łańcuchów polimerowych, obserwuje się pogorszenie takich właściwości mechanicznych jak: elastyczność, udarność, odporność na ścieranie i zarysowanie, odporność erozyjna [1, 15, 54].

W pierwszym etapie starzenia pod wpływem czynników eksploatacyjnych, w tym promieniowania ultrafioletowego, obserwowane jest na ogół pogorszenie własności dekoracyjnych powłok polimerowych, co objawia się zmianą ich barwy, jak również obniżeniem połysku. W kolejnych etapach zmniejsza się ich skuteczność ochronna, ze względu na prowadzącą do uszkodzeń powłok destrukcję fizyczną polimeru powłokowego. Najczęściej są to uszkodzenia na skutek: pękania, delaminacji warstw, pęcherzenia, rozwoju porów, a także w wyniku utraty połączeń adhezyjnych powłoki podkładowej z powierzchnią podłoża [21, 35, 47, 87].

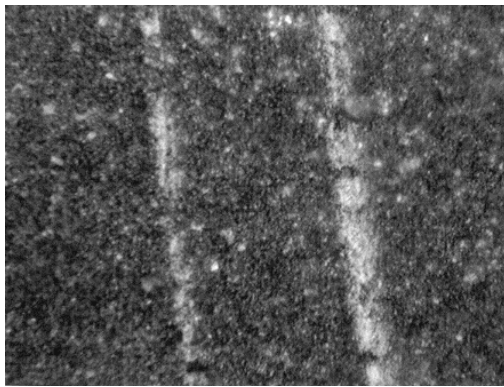
Oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego na powierzchnię powłok polimerowych powoduje powstawanie pęknięć srebrzystych, które mogą rozwijać się zarówno na ich powierzchni, jak i w głąb powłoki. Tego typu pęknięcia zaobserwowano na powierzchni powłok epoksydowych, poddanych starzeniu klimatycznemu w okresie 3 lat. Zdjęcia powłok, uzyskane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), udokumentowały wystąpienie na ich powierzchni pęknięć srebrzystych. Układały się one w równoległe pasma, których szerokość wynosiła $1\div 4\text{ }\mu\text{m}$. Pęknięcia te miały kształt szczeliny, o trójkątnym przekroju poprzecznym, których głębokość mieściła się w przedziale $0,1\div 1\text{ }\mu\text{m}$. Zaobserwowano również występowanie pęknięć o głębokości rzędu kilku mikrometrów [40].



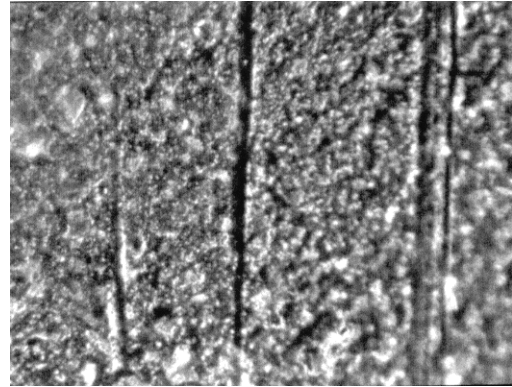
Rys. 2.10. Powierzchniowe pęknięcia srebrzyste powłok lakierniczych poddanych starzeniu klimatycznemu w okresie 3 lat (SEM) [38]



Rys. 2.11. Destrukcja warstwy powierzchniowej powłok lakierniczych poddanych starzeniu klimatycznemu w okresie 3 lat (SEM) [38]

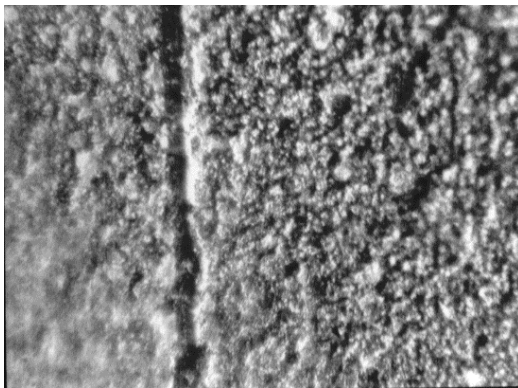


72 h

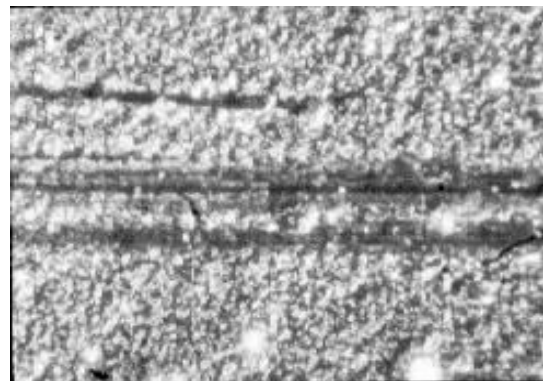


576 h

Rys. 2.12. Fotodestrukcja powłok epoksydowych w postaci pęknięć srebrzystych na skutek starzenia promieniowaniem UV w okresie 72 h i 576 h (fotografie wykonano za pomocą mikroskopu optycznego Neophot przy powiększeniu 400x) [40]



840 h

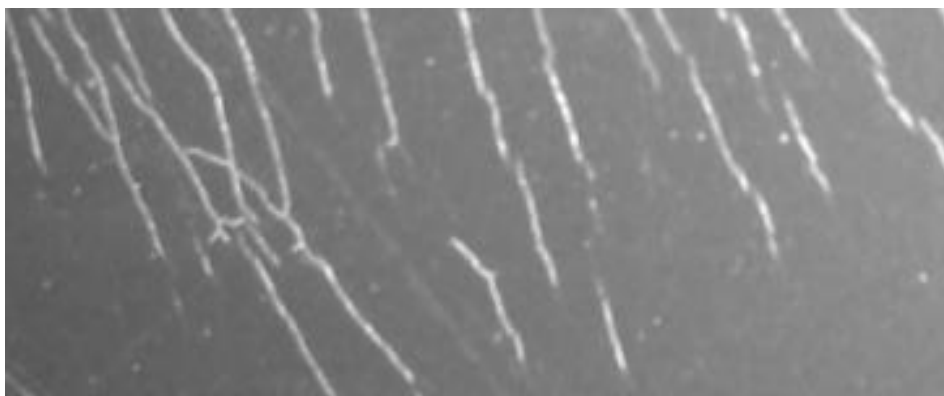


1008 h

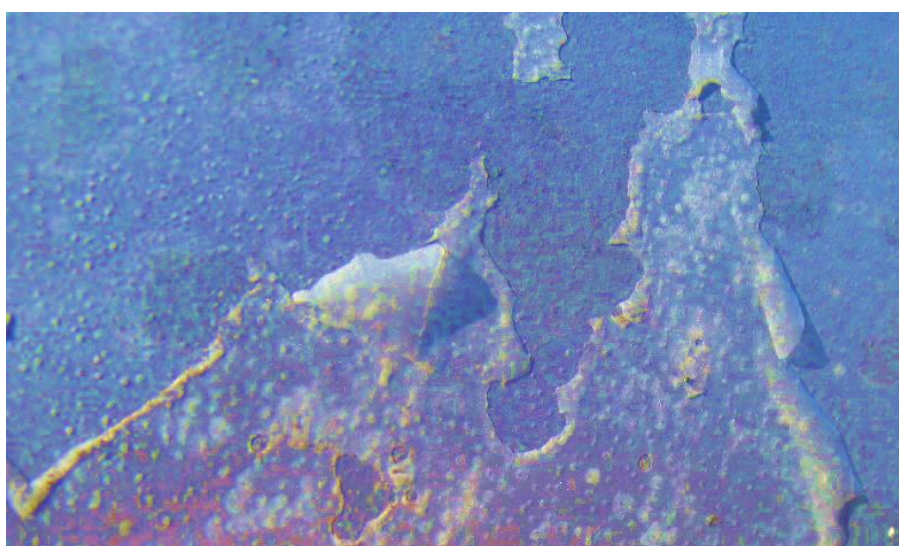
Rys. 2.13. Powierzchniowe pęknięcia srebrzyste powłok epoksydowych poddanych starzeniu promieniowaniem UV w okresie 840 h i 1008 h (fotografie wykonano za pomocą mikroskopu optycznego Neophot przy powiększeniu 400x) [40]



Rys. 2.14. Utrata własności dekoracyjnych powłoki lakierniczej starzonej klimatycznie (1) w postaci utraty połysku i zmiany barwy (wyblaknięcie), w porównaniu z powłoką niestarzoną (2) [38]



Rys. 2.15. Rozwój pęknięć w warstwie nawierzchniowej powłoki lakierniczej pod wpływem promieniowania ultrafioletowego [38]



Rys. 2.16. Delaminacja nawierzchniowej warstwy powłoki polimerowej starzonej klimatycznie w okresie 20 lat

2.2.3. Erozyjne (mechaniczne) zużywanie powłok lakierniczych

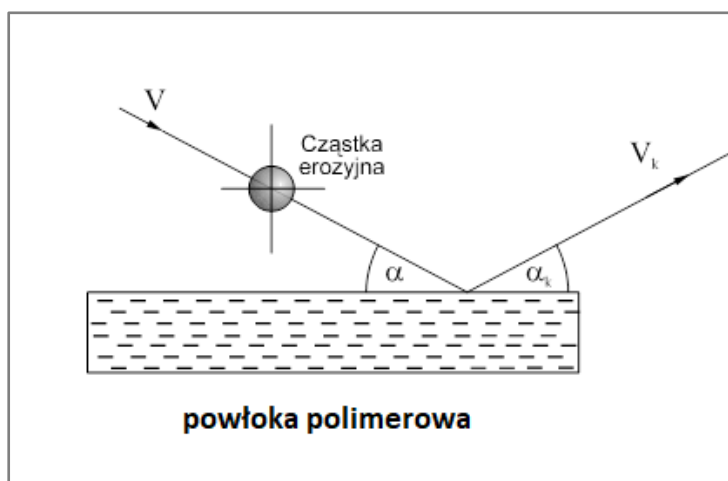
Jak już wspomniano, konieczność badania kinetyki zużywania erozyjnego powłok polimerowych pod wpływem uderzeń twardych cząstek wynika z faktu, że proces ten jest dotychczas niewystarczająco poznany. W badaniach kinetyki zużywania erozyjnego powłok polimerowych powinno się również uwzględniać stopień ich destrukcji pod wpływem czynników otoczenia, przyczyniający się do obniżenia ich własności wytrzymałościowych, w szczególności spowodowanego wzrostem porowatości powłok [25, 40, 48, 91].

Intensywność zużywania erozyjnego powłok jest oczywiście uwarunkowana nie tylko ich rodzajem oraz makro- i mikrostrukturą, ale także rodzajem i natężeniem czynników eksploatacyjnych [41, 54].

Proces erozyjnego zużywania powłok polimerowych zachodzi w wyniku uderzeń w powierzchnię pokrytych nimi elementów twardych cząstek, w postaci: kamieni, grudek ziemi, ziaren piasku i pyłu, a także gradu. Powodują one zużywanie powierzchni powłok, prowadzące do ubytków materiału, na ogół w strefie przypowierzchniowej [25, 41, 55, 102]. Synergiczne oddziaływanie różnego typu czynników eksploatacyjnych na powłoki polimerowe sprzyja wzrostowi intensywności ich zużywania erozyjnego [48, 102].

Erozyjne oddziaływanie twardych cząstek skutkuje: ścieraniem, zdzieraniem, zarysowywaniem oraz wykruszaniem fragmentów powłok, a także deformacją powłok wraz podłożem – w miejscach uderzeń cząstek erozyjnych. Jest to proces złożony, a jego kinetyka i efekty zależą od: rodzaju materiału cząstek erozyjnych, ich parametrów geometrycznych oraz prędkości i kąta padania (rys. 2.17), a także od współczynnika tarcia w skojarzeniu tarciovym powłoka - cząstka erozyjna [41, 80, 102].

Erozja jest dominującym procesem zużywania w przypadku powłok polimerowych, chroniących powierzchnię elementów maszyn: rolniczych, budowlanych oraz górniczych. Zachodzi ona pod wpływem uderzeń twardych cząstek, charakterystycznych dla danego środowiska eksploatacji.



Rys. 2.17. Kąt padania α i kąt odbicia α_k oraz prędkość padania v i prędkość odbicia v_k cząstki erozyjnej

Współczynnik tarcia uderzeniowego w przypadku układu powłoka polimerowa - cząstka erozyjna można opisać wzorem 2.3 [80]:

$$f = (v \cos \alpha - v_k \cos \alpha_k) : (v \sin \alpha - v_k \sin \alpha_k), \quad (2.3)$$

gdzie:

- v – prędkość padania cząstki erozyjnej,
- v_k – prędkość odbicia cząstki erozyjnej,
- α – kąt padania cząstki erozyjnej,
- α_k – kąt odbicia cząstki erozyjnej.

Wartość prędkości v_k cząstki erozyjnej odbitej od powłoki polimerowej oraz wartość jej kąta odbicia α_k zależą od charakteru zderzenia, czyli od tego, czy jest to zderzenie sprężyste, czy niesprężyste.

Charakter oddziaływania cząstki erozyjnej na powierzchnię powłoki polimerowej (to znaczy, czy zachodzi poślizg, czy mikroskrawanie) uwarunkowany jest wartością kąta jej padania (α) oraz prędkością cząstki (v) w chwili uderzenia. W procesie erozyjnego zużywania polimeru istotną rolę odgrywa także wartość współczynnika tarcia, ponieważ ma on wpływ na wartość naprężeń zmęczeniowych zużywanego materiału [41, 54, 80].

Jeśli naprężenia, powstałe w materiale powłoki w wyniku zderzenia, nie przekroczą granicy sprężystości tworzywa polimerowego, to trwałe odkształcenia powłoki są nieznaczne. Przekroczenie granicy plastyczności charakteryzuje się wzrostem trwałych odkształceń powłoki w wyniku zmęczenia jej materiału, co w efekcie powoduje powstawanie mikropęknięć. Rozwój mikropęknięć oraz ich koalescencja przyczyniają się do wykruszania składników powłoki (tworzywa powłokotwórczego, napelniaczy, pigmentów) [41, 45, 102].

Poprawę odporności powłoki polimerowej na uderzanie cząstek erozyjnych można uzyskać poprzez modyfikację ich składu napełniaczami niemetalowymi (w postaci: włókien węglowych lub szklanych, kulek lub mikrosfer szklanych) lub metalowymi (płatki aluminium lub cynku). Pod wpływem tych napełniaczy zmieniają się bowiem takie własności mechaniczne powłoki, jak: twardość, wytrzymałość na zerwanie i rozciąganie, wydłużenie względne, współczynnik tarcia cząstki erozyjnej po powłoce [40, 45, 80, 102].

Kąt padania cząstek erozyjnych na powierzchnię powłoki polimerowej determinuje typ erozji (ścinająca, deformacyjna), która dominuje w danych warunkach. W przypadku kąta padania $\alpha < 45^\circ$ przeważa erozja ścinająca. Odporność na erozję ścinającą zwiększa się w wyniku użycia materiału powłokowego o wysokiej twardości [41, 80].

Dla wartości kąta padania (α) cząstek erozyjnych $\alpha < 45^\circ$ intensywność zużycia powłoki polimerowej jest większa, niż w przypadku $\alpha > 45^\circ$. Można to uzasadnić oddziaływaniem sił stycznych, które rosną wraz ze zmniejszaniem wartości tego kąta. Skutkiem oddziaływania sił stycznych jest mikroskrawanie powłok, jak również obserwuje się ich odrywanie od podłoża.

Przy kącie padania cząstek erozyjnych $\alpha > 45^\circ$ przeważa erozja deformacyjna, którą dla małych prędkości cząstek ($v < 10$ m/s) można obniżyć, wprowadzając do składu powłok napełniacze nieorganiczne (np. korund), zwiększające ich twardość [55, 102].

Poza kątem padania cząstki erozyjnej, na kinetykę intensywności zużycia erozyjnego powłok polimerowych ma wpływ ich grubość [41, 54, 102].

O odporności na ścieranie elementów polimerowych (w tym powłok polimerowych) decyduje wartość współczynnika Q [80] (2.4):

$$Q \approx \frac{HR_m \epsilon_b}{f}, \quad (2.4)$$

gdzie:

- H – twardość,
- R_m – wytrzymałość na rozciąganie,
- ϵ_b – wydłużenie względne przy zerwaniu,
- f – współczynnik tarcia cząstki erozyjnej po powłoce.

W wyniku zużywania erozyjnego powłoki polimerowej zachodzi ubytek jej masy, który jest proporcjonalny do gęstości materiału powłoki oraz prędkości padania cząstek erozyjnych [25] (2.5):

$$\Delta U \sim k \rho v^2, \quad (2.5)$$

gdzie:

- ρ – gęstość materiału powłoki,
- v – prędkość padania cząstek erozyjnych,
- k – współczynnik charakteryzujący rodzaj materiału powłoki.

Do dominujących czynników mechanicznych, powodujących destrukcję polimerowych powłok lakierniczych, należy oddziaływanie różnego typu cząstek erozyjnych, a także oddziaływanie szczotek stosowanych podczas mycia nadwozia samochodu w myjniach automatycznych.

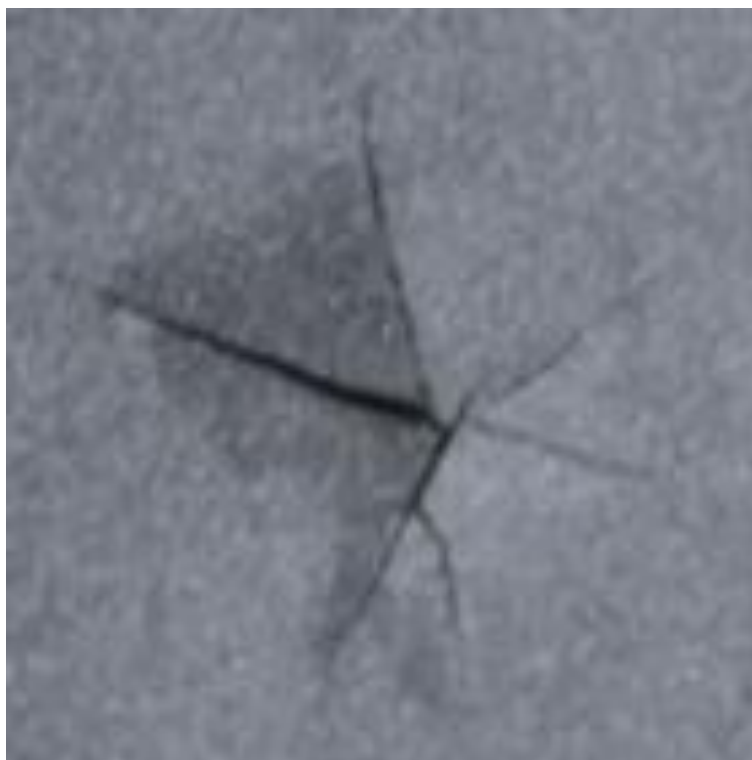
Jak już wcześniej zauważono, powłoki lakiernicze nadwozi samochodów użytkowane w naturalnych warunkach eksploatacji narażone są na erozyjne oddziaływanie twardych cząstek, charakterystycznych dla danego środowiska eksploatacji. Skutkuje to destrukcją powłok w postaci: odwarstwiania powłoki od podłoża, ścierania, zarysowania, jak również przyczynia się do pęknięcia oraz prowadzi do odkształcania powłoki wraz z podłożem, czego przykłady zaprezentowano na rysunkach 2.18÷2.22.



Rys. 2.18. Zarysowanie powłoki lakierniczej



Rys. 2.19. Zdarcie powłoki lakierniczej nadwozia samochodu w obszarach jej erozyjnego zużycia pod wpływem uderzeń ziaren żwiru



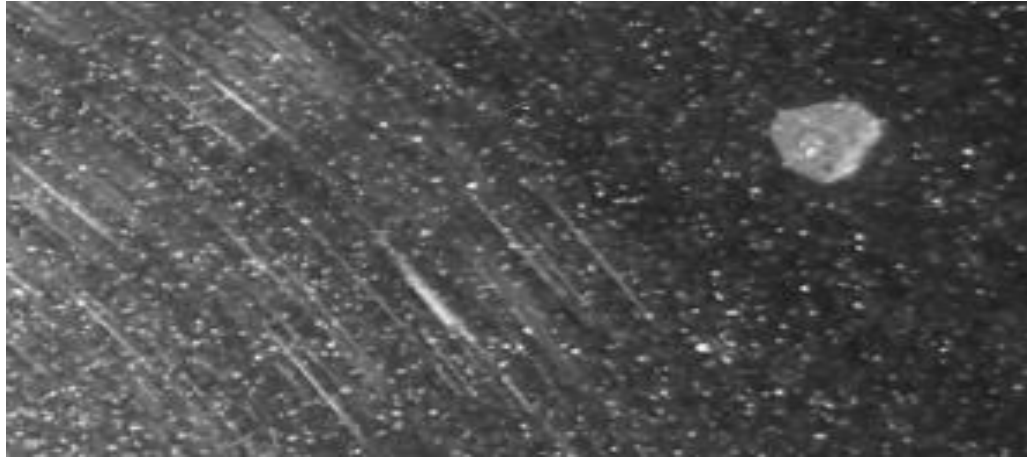
Rys. 2.20. Delaminacja i spękanie powłoki lakierniczej nadwozia samochodu na skutek uderzenia kamienia

Do znacznej destrukcji powłok wraz z ich podłożem może dochodzić pod wpływem opadów gradu. Erozyjne oddziaływanie cząstek gradu prowadzi do powstawania ubytków powłoki, a także przyczynia się do odkształcenia powłoki oraz jej podłoża, co zobrazowano rysunkiem 2.21.



Rys. 2.21. Odkształcenie powłoki lakierniczej nadwozia samochodu w wyniku uderzeń gradu

Zużycie mechaniczne powłok lakierniczych w postaci zarysowania ich powierzchni może również wystąpić podczas mycia w myjni automatycznej. Prowadzi to w efekcie końcowym do utraty połysku powłok (rys. 2.22).



Rys. 2.22. Zarysowanie powłoki lakierniczej nadwozia samochodu szczotkami (podczas mycia automatycznego) oraz ubytek erozyjny powłoki spowodowany uderzeniem kamienia

Podsumowanie

Powierzchnia powłok polimerowych narażona jest na bezpośrednie oddziaływanie: czynników klimatycznych, biologicznych, mediów agresywnych oraz cząstek erozyjnych. Dlatego na jej obszarze bierze swój początek większość procesów destrukcji powłok lakierniczych, zwłaszcza powodujących obniżenie ich własności dekoracyjnych. Progresywne obniżenie właściwości dekoracyjnych powłok lakierniczych obserwuje się w wyniku oddziaływania promieniowania ultrafioletowego. Pod jego wpływem występuje fotodestrukcja powłok w postaci kredowania, a także pęknięć srebrzystych.

Proces kredowania powłok występuje w przypadku systemów powłok lakierniczych, nieposiadających warstwy nawierzchniowej (wykonanej z przezroczystego, bezbarwnego lakieru, odpornego na oddziaływanie UV), używanych do niedawna jako warstwy ochronne nadwozi samochodów dostawczych. Kredowanie powłok skutkuje zwiększeniem chropowatości ich powierzchni, co przyczynia się do wzrostu podatności powłok lakierniczych na korozję mikrobiologiczną.

Oddziaływanie cząstek erozyjnych prowadzi natomiast nie tylko do destrukcji powierzchni powłok, ale również całych systemów powłokowych. Erozyjne zużycie powłok lakierniczych

objawia się: zderciem, zarysowaniem powłok, ubytkiem ich fragmentów, a także deformacją powłok wraz podłożem – w miejscach kontaktu z cząstkami erozyjnymi.

Czynniki eksploatacyjne (wraz upływem okresu ich oddziaływania) przyczyniają się do zwiększającej się destrukcji powłok, co skutkuje obniżaniem ich właściwości ochronnych w wyniku zmniejszania szczelności powłok oraz ich delaminacji od podłoża.

Przyczyną zmniejszenia szczelności powłok, w miarę upływu okresu starzenia, jest wzrost ich porowatości, jak również rosnąca podatność na pękanie. Delaminacja powłok od podłoża uwarunkowana jest przede wszystkim rozwojem korozji podpowłokowej oraz korozji biologicznej, a także pęcherzeniem powłok, występującym w wyniku oddziaływania mediów agresywnych.

Oddziaływanie czynników klimatycznych oraz środowiskowych wywołuje także zwiększenie chropowatości powierzchni powłok lakierniczych. Należy podkreślić, że wraz ze wzrostem chropowatości powierzchni powłok rośnie ich zwilżalność wodą i związana z tym podatność na wnikanie w głąb powłoki roztworów wodnych (kwasów, zasad i soli), co skutkuje rozwojem korozji elektrochemicznej stalowego podłoża. Ponadto, zwiększona chropowatość powierzchni powłok, powoduje zanikanie ich połysku, jak również przyczynia się do zmiany barwy (blaknięcia, miejscowych przebarwień), powodując pogorszenie własności dekoracyjnych powłok. W dalszym etapie użytkowania, w niszach mikronierówności na powierzchni powłok, może dochodzić do rozwoju korozji mikrobiologicznej, co doprowadza do utraty ich szczelności oraz adhezji do podłoża, jak również do dalszego pogorszenia własności dekoracyjnych. W efekcie końcowym skutkuje to obniżeniem trwałości eksploatacyjnej powłok lakierniczych nadwozi samochodów.

3. Materiały i metodyka badań powłok akrylowo-poliestrowych

3.1. Materiały i metoda wytwarzania powłok akrylowo-poliestrowych

3.2. Metodyka badań właściwości fizykochemicznych powłok akrylowo-poliestrowych

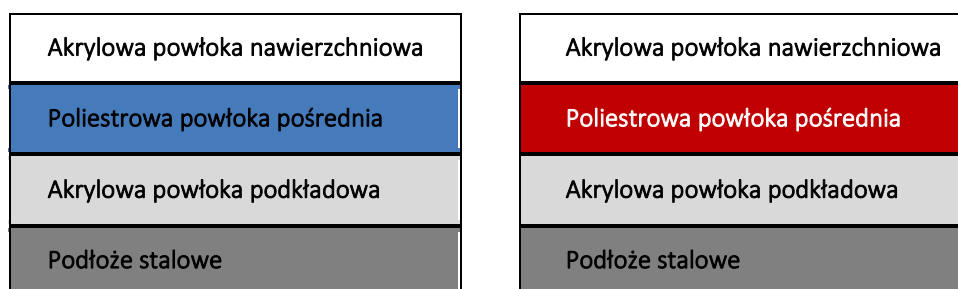
3.1. Materiały i metoda wytwarzania powłok akrylowo-poliestrowych

Badaniom poddano systemy powłok akrylowych, które są powszechnie stosowane w zakładach naprawczych podczas renowacji uszkodzonych powłok ochronno-dekoracyjnych nadwozi samochodowych. Badano próbki powłok naniesione na powierzchnię płytek stalowych o wymiarach (160 x 80 x 2) mm. Płytki wycięto z blachy, otrzymanej ze stali konstrukcyjnej, uspokojonej S 235 JRG 2 (wg PN-EN 10025-1:2007). Przed naniesieniem warstwy podkładowej, powierzchnię płytek stalowych czyszczono papierem ściernym (o gradacji P80), a następnie odtłuszczano rozpuszczalnikiem ekstrakcyjnym.

Próbki systemów powłokowych uzyskano nanosząc na powierzchnię płytek stalowych (metodą natrysku pneumatycznego) kolejno trzy rodzaje dwuwarstwowych powłok polimerowych: akrylową powłokę podkładową (barwy szarej), poliestrową powłokę pośrednią (nadającą systemowi powłokowemu barwę niebieską lub czerwoną) oraz przezroczystą (bezbarną) akrylową powłokę nawierzchniową (rys. 3.1 i 3.2). Powłoka pośrednia o barwie czerwonej była pigmentowana czerwienią żelazową, którą stanowiły nanocząstki tritlenku żelaza (Fe_2O_3). Natomiast powłoka pośrednia o barwie niebieskiej zawierała ultramarynę ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$), będącą pigmentem mineralnym, w którego skład wchodzi glinokrzemiany sodu (połączone z siarką) o wymiarach ziarna $d \leq 20 \mu\text{m}$. Średnia grubość całego systemu powłokowego (niestarzonego) o barwie niebieskiej wynosiła $139 \pm 1 \mu\text{m}$, zaś powłok o barwie czerwonej $138 \pm 1 \mu\text{m}$.



Rys. 3.1. Próbki badanych powłok akrylowo-poliestrowych (niebieskiej i czerwonej) nałożone na płytki stalowe (160 x 80 x 2) mm



Rys. 3.2. Struktura badanych powłok akrylowo-poliestrowych

Przed rozpoczęciem badań systemy powłokowe aklimatyzowano w okresie 20 dni, w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$ (PN-EN 23270: 1993).

W badaniach zastosowano 50 próbek o barwie niebieskiej oraz 50 próbek o barwie czerwonej, naniesionych na powierzchnię płytek stalowych o wymiarach (160 x 80 x 2) mm.

Jedynie płytki stalowe zastosowane w badaniach ścieralności powłok (rozdz. 6.2) za pomocą aparatu T-07 miały inne wymiary, wynoszące 30x30x2 mm.

3.2. Metodyka badań właściwości fizykochemicznych powłok akrylowo-poliestrowych

Wykorzystane w pracy metody badań normowych właściwości fizykochemicznych powłok, wraz z aparaturą badawczą przedstawiono w tabeli 3.1, zaś w tabeli 3.2. zawarto zastosowane metody niekonwencjonalnych badań właściwości fizykochemicznych powłok akrylowo- poliestrowych.

Tabela 3.1. Metody normowych badań właściwości fizykochemicznych powłok akrylowo- poliestrowych

Rodzaj metody badań ----- Numer normy	Aparatura	Numer rysunku
Metoda badania grubości powłok PN-EN ISO 2808:2008	Czujnik Mega-Check FE (firmy List-magnetik)	3.3
Metoda badania twardości powłok metodą ołówkową PN-EN ISO 15184:2013-04	Zestaw ołówków 6B÷9H oraz przrząd do wyznaczenia twardości metodą ołówkową	3.4
Metoda badania twardości wg Buchholza PN-EN ISO 2815:2004	Twardościomierz (wg Buchholza) (firmy Erichsen)	3.5
Metoda badania struktury geometrycznej powierzchni powłok PN-M-04251:1987; PN-EN ISO 8501-1:2008	Tester Hommel T500 (firmy Hommelwerke)	3.6
Metoda badania adhezji powłok PN-EN ISO 4624:2016-05	Aparat PosiTest AT Digital (firmy DeFelsko Corporation)	3.7
Ocena odporności powłok na zarysowanie PN-EN ISO 1518-1:2011	Elcometer 3000/3 Clemen (firmy Elcometer)	3.8
Metoda badania połysku powłok polimerowych PN-EN ISO 2813:2001	Połyskomierz NOVO-GLOSS (firmy Elcometer)	3.9

Tabela 3.2. Metody niekonwencjonalnych badań właściwości fizykochemicznych powłok akrylowo- poliestrowych

Rodzaj metody badań	Aparatura	Numer rysunku
Badanie struktury i topografii powierzchni powłok	Mikroskop interferometryczny Talysurf CCI (firmy Taylor Hobson)	3.5
Badania mikroskopowe powierzchni powłok	Mikroskop metalograficzny Optek 2601 (firmy Polskie Zakłady Optyczne); Mikroskop optyczny Studar Lab Met (firmy Polskie Zakłady Optyczne)	3.6
Badania SEM powierzchni powłok	Skaningowy mikroskop elektronowy z emisją polową (model SU-70 firmy Hitachi)	3.7
Metoda badania kąta zwilżania powłok cieczą pomiarową	Miernik kąta zwilżania Goniometr 190 CA (firmy Rame-Hart Instrument)	3.13
Przyspieszone starzenie powłok w komorze klimatycznej	Komora klimatyczna QUV (firmy Q-Lab Corporation)	4.26
	Komora klimatyczna Discovery 600 (firmy Angelanton)	4.27
Badanie barwy powłok	Spektrofotometr CM-700d (firmy Konica Minolta)	3.14

Metoda badania grubości powłok

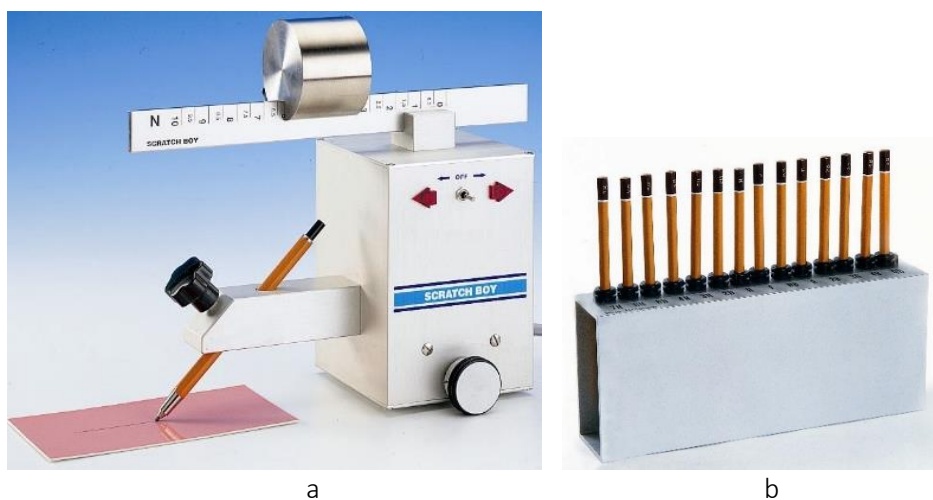
Do pomiaru grubości (wg PN-EN ISO 2808:2008) wszystkich powłok nieprzewodzących (wykonanych z: lakierów, farb, tworzyw sztucznych i emalii) na stali służy przyrząd Elcometer 456C. Po dotknięciu do badanej powłoki końcówki przyrządu pomiarowego, odczyt grubości powłoki wyświetlany jest na jego ekranie (rys. 3.3). Zalecane jest wykonanie minimum dziesięciu pomiarów. Zakres pomiarowy grubościomierza wynosi $0 < G \leq 5 \text{ mm}$.



Rys. 3.3. Metoda pomiaru grubości powłok lakierniczych przyrządem Elcometer 456C

Metoda ołówkowa badania twardości powłok lakierniczych

W badaniach twardości powłok polimerowych metodą ołówkową stosowane są zestawy ołówków, o twardości od 6B do 9H. Ołówki mocowane są w wózkach z napędem ręcznym lub elektrycznym, co zapewnia stabilizację warunków pomiaru twardości powłok. Pomiaru twardości ołówkowej dokonuje się, przesuwając po powierzchni powłoki wózek z ołówkiem (usytuowanym do badanej powierzchni pod kątem 45°), rozpoczynając od najmniejszego, podając jako wynik twardość ołówka, który jako ostatni nie pozostawia rysy na powłoce (rys. 3.4).



Rys. 3.4. Urządzenie do pomiaru twardości ołówkowej powłok lakierniczych (a) wraz z zestawem ołówków (b)

Metoda badania twardości powłok polimerowych wg Buchholza

Procedury badań twardości powłok polimerowych metodą Buchholza zostały opisane w normie PN-EN ISO 2815:2004 (Farby i lakiery. Próba wciskania według Buchholza). Badania te wykonywane są za pomocą przyrządu, przedstawionego na rysunku 3.5.



Rys. 3.5. Przyrząd do badania twardości powłok polimerowych metodą Buchholza

Metoda badania twardości powłok polimerowych metodą Buchholza polega na wciskaniu próbnika w postaci krążka, w kształcie dwóch ściętych stożków, złączonych podstawami (wykonanego z utwardzonej stali narzędziowej). Masa próbnika wraz z obciążnikiem wynosi 500 ± 5 g. Pomiar długości śladu, który powstał na powłoce po trzydziestosekundowym grawitacyjnym wciskaniu w nią próbnika, wykonuje się za pomocą podświetlanej lupy o 20-krotnym powiększeniu (z podziałką 0,1 mm). Długość śladu, powstałego na powłoce polimerowej, jest odwrotnie proporcjonalna do jej twardości wg Buchholza, którą odczytuje się z tabeli.

Metoda badania chropowatości powierzchni powłok

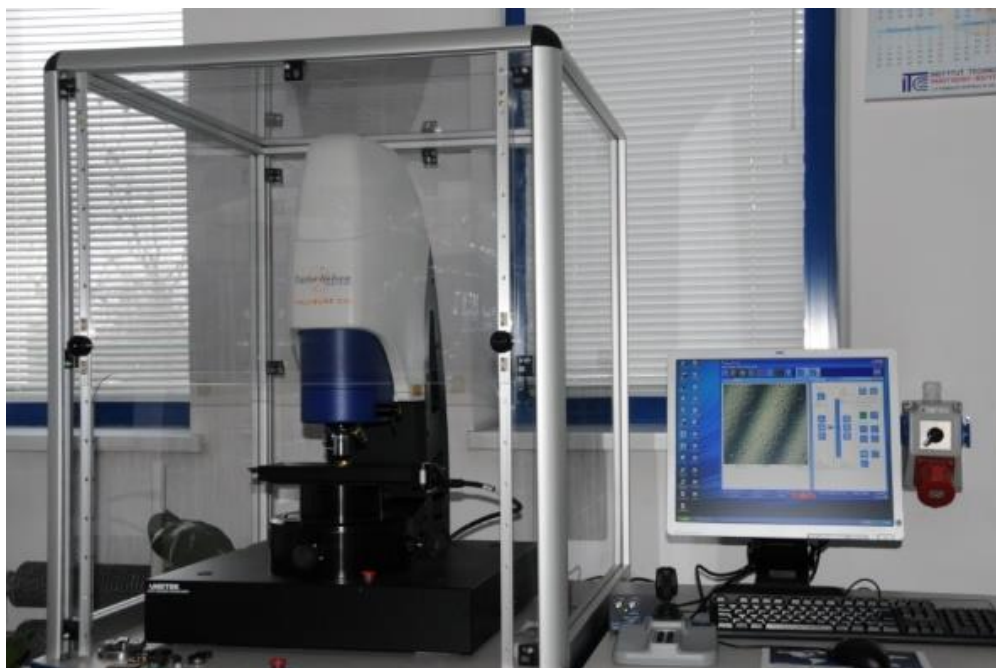
W badaniach chropowatości powierzchni powłok polimerowych (wg PN-M-04251:1987, PN- N ISO 8501-1:2008) korzystano z testera chropowatości Hommel T500 (rys. 3.6).



Rys. 3.6. Pomiar chropowatości powierzchni powłok polimerowych za pomocą Testera Hommel T500

Badanie struktury geometrycznej i topografii powierzchni powłok

Do badań struktury geometrycznej oraz topografii powierzchni powłok posłużył mikroskop interferometryczny Talysurf CCI umożliwiający pomiar: chropowatości i falistości metodą optyczną. Mikroskop działa na zasadzie interferometru światła białego, z obiektywem mikroskopowym, zwiększającym zakres pionowy (rys. 3.7).



Rys. 3.7. Mikroskop interferometryczny Talysurf CCI

Badania mikroskopowe powierzchni powłok

W badaniach powierzchni powłok polimerowych zastosowano następujące mikroskopy:

- 1) mikroskop metalograficzny Optek 2601 (rys. 3.8a),
- 2) mikroskop Studar Lab MET (rys. 3.8b)
- 3) skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) SU-70 (rys. 3.9).



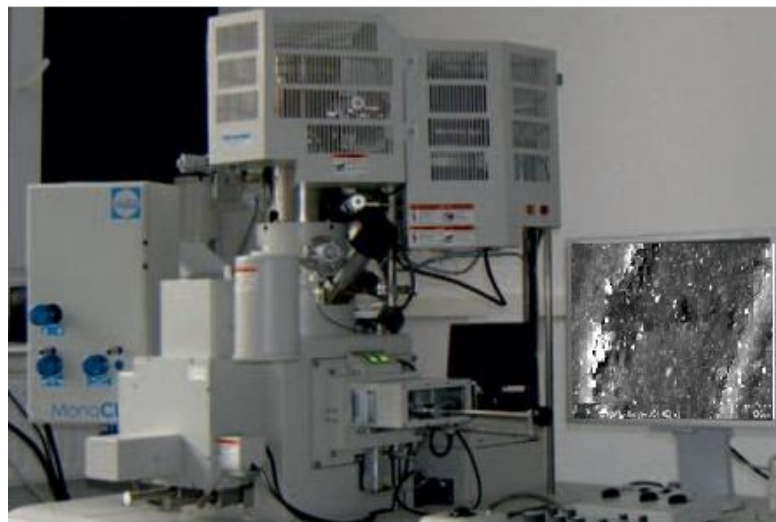
a



b

Rys. 3.8. Mikroskop metalograficzny Optek 2601 (a) oraz mikroskop Studar Lab MET (b)

W badaniach morfologii powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy SU-70. Mikroskop charakteryzuje się wysoką rozdzielczością (do 1nm). Wyposażony jest w dwa detektory elektronów wtórnych (SE) oraz detektor elektronów wstecznie rozproszonych (BSE), który pozwala obrazować (z wysoką czułością) kontrast atomowy i różnice gęstości materiału. Mikroskop ponadto zawiera detektor promieniowania charakterystycznego EDX oraz układ do katodoluminescencji GATAN Mono CL3. Dzięki takiej konfiguracji mikroskop pozwala na prowadzenie kompleksowych badań korelacji między mikrostrukturą, składem chemicznym i właściwościami optycznymi powłok polimerowych (rys. 3.9).



Rys. 3.9. Skaningowy mikroskop elektronowy SU-70

Parametry skaningowego mikroskopu elektronowego SU-70 :

- 1) źródło elektronów z emisją polową (typu Schottkyego);
- 2) dwa detektory elektronów wtórnych (SE): górny tzw. "in lens";
oraz dolny podkreślający topografię;
- 3) detektor półprzewodnikowy elektronów rozproszonych wstecznie (BSE), umożliwiający
obrazowanie z kontrastem składu chemicznego i różnicy gęstości materiału;
- 4) tryb STEM pozwalający na obrazowanie w trybie mikroskopii transmisyjnej jasnego
i ciemnego pola;
- 5) napięcia przyspieszające (AV): 0,5 - 30 kV;
- 6) maksymalne rozmiary średnicy podłoża: 12,7 mm;
- 7) nominalna rozdzielczość obrazu: 0,8 nm;
- 8) dodatkowy detektor EDX;

9) układ do katodoluminescencji GATAN Mono.

Metoda badania adhezji powłok polimerowych do stalowego podłoża

Badania adhezji powłok polimerowych metodą odrywową (PN-EN ISO 4624:2016-05) zostały wykonywane są za pomocą aparatu PostiTest AT Digital (rys. 3.10a).



Rys. 3.10. Aparat PostiTest AT Digital do badań adhezji powłok polimerowych metodą odrywową

Metoda ta polega na pomiarze siły (prostopadłej do podłoża) potrzebnej do oderwania fragmentu powłoki (o określonej powierzchni) za pomocą specjalnego przyrządu (rys.3.10b) o napędzie: mechanicznym, hydraulicznym lub pneumatycznym.

Z zastosowaniem tej metody można badać powłoki naniesione na różnego rodzaju podłoża (metalowe, betonowe, drewniane).

Metoda badania odporności powłok polimerowych na zarysowanie

Badania odporności powłok polimerowych na zarysowanie przeprowadzono zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 1518-1:2011 (Farby i lakiery – Oznaczenie odporności na zarysowanie – Część 1: Metoda stałego obciążenia). Badania te polegają na wyznaczeniu (w znormalizowanych warunkach) najmniejszego obciążenia rylca, powodującego zarysowanie powłoki sięgające do metalowego podłoża. Zetknięcie końcówki z podłożem sygnalizowane jest przepływem prądu elektrycznego pomiędzy nimi. Badanie wykonuje się za pomocą aparatu Elcometer 3000/3 Clemen (rys. 3.11), wyposażonego w przesuwny uchwyt płytki stalowej, napędzany silnikiem o stałej prędkości obrotowej. Zaokrąglona końcówka rylca (o średnicy 1 mm), powodującego zarysowanie powłoki, wykonana została z węgla wolframu. Rylec usytuowano prostopadle do powierzchni próbki, a maksymalna masa obciążnika rylca wynosiła 2 kg. Natomiast prędkość przesuwania uchwytu z badaną próbką wynosiła 30÷40 mm/s. Oceniana rysa powinna mieć charakter ciągłej linii, o długości 60 mm.



Rys. 3.11. Aparat Elcometer 3000/3 Clemen do badania odporności na zarysowanie powłok polimerowych

Obciążenie, przy którym następuje zarysowanie powłoki do podłoża wyznacza się przy pomocy detektora, sygnalizującego kontakt elektryczny rylca z podłożem. Zatem w badaniach tych powinny być używane próbki powłok polimerowych nieprzewodzące prądu elektrycznego, które powinny być naniesione na płytki (np. stalowe), wykonane z materiałów przewodzących prąd elektryczny.

Metoda badania połysku powłok polimerowych

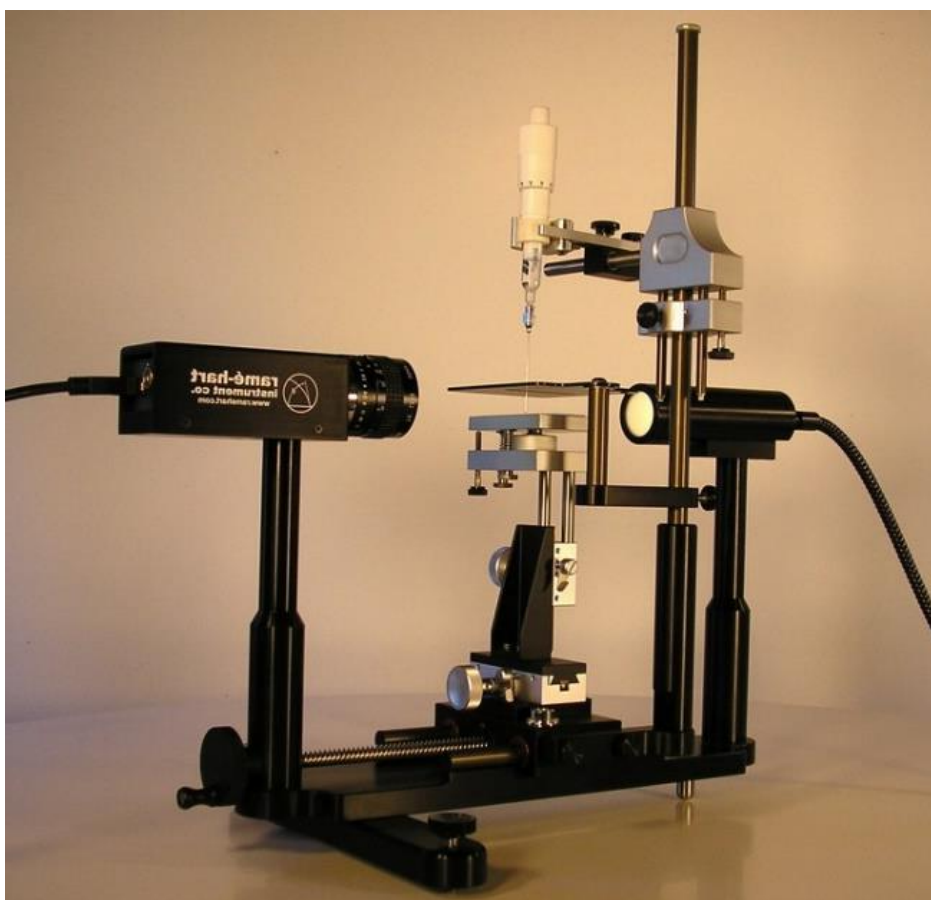
W badaniach połysku powierzchni powłok polimerowych zastosowano połyskomierz NOVO-GLOSS Elcometer 402 (rys. 3.12).



Rys. 3.12. Badanie połysku lustrzanego powłok polimerowych za pomocą połyskomierza NOVO-GLOSS Elcometer 402

Metoda badania kąta zwilżania powierzchni powłok cieczą

Do oceny kąta zwilżania powłok cieczą stosowane są goniometry (rys. 3.13).



Rys. 3.13. Miernik kąta zwilżania - Goniometr 190 CA

Metoda oceny barwy powłok

Do oceny barwy powłok używane są spektrofotometry. W badaniach powłok akrylowo-poliestrowych zastosowano spektrofotometr CM-700d (rys. 3.14).



Rys. 3.14. Spektrofotometr (przenośny) CM-700d do badania barwy powłok

4. Wpływ rodzaju starzenia na destrukcję powłok akrylowo-poliestrowych

- 4.1. Wpływ starzenia klimatycznego na destrukcję powłok akrylowo-poliestrowych
- 4.2. Wpływ starzenia promieniowaniem ultrafioletowym na destrukcję powłok akrylowo-poliestrowych
- 4.3. Wpływ przyspieszonego starzenia w komorach klimatycznych na destrukcję powłok akrylowo-poliestrowych

Badania morfologii oraz składu chemicznego warstw powierzchniowych powłok akrylowo-poliestrowych przeprowadzono przy użyciu:

- 1) skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) z emisją polową model SU-70 (firmy Hitachi), wyposażonego w działo elektronowe z emiterym termicznym typu Schottky'ego.
- 2) mikroanalizatora rentgenowskiego typu EDS firmy Thermo Scientific; umożliwiającego jakościową oraz ilościową ocenę pierwiastków, zawartych w badanej próbce, na podstawie analizy uzyskanego widma rentgenowskiego.

Parametry badań z zastosowaniem SEM były następujące:

- o napięcie przyspieszające: 15kV;
- o rodzaj próżni: wysoka (detektor SE;)
- o odległość pracy: 15 mm (analizy EDS);
- o powiększenie: od 100x do 20 000x.

Analizę EDS (ilościową i jakościową) wykonano na powierzchni próbki, w obszarze (200 x 200) μm . Dla każdej próbki wykonano po trzy analizy EDS.

Przed przystąpieniem do badań mikroskopowych (z zastosowaniem SEM) próbek powłok akrylowo-poliestrowych, na powierzchnię powłok napyłono ciekłą (przewodzącą) warstwę węglową, za pomocą napyłarki SCD 050 Sputter Coater (firmy BAL-TEC).

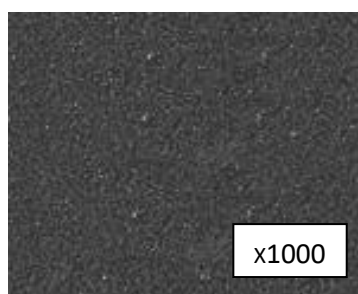
4.1. Wpływ starzenia klimatycznego na destrukcję powłok akrylowo-poliestrowych

Powłoki akrylowo-poliestrowe starzono w naturalnych warunkach klimatycznych na stacji klimatycznej Instytutu Eksploatacji Pojazdów i Maszyn UTH w Radomiu (rys.4.1). Maksymalny okres starzenia wynosił 2 lata.

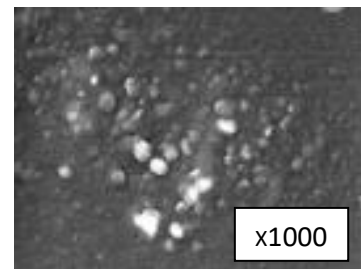
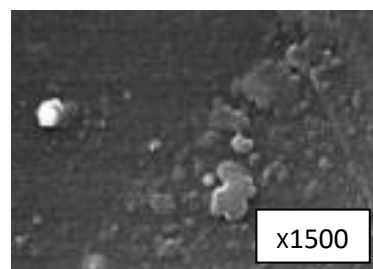
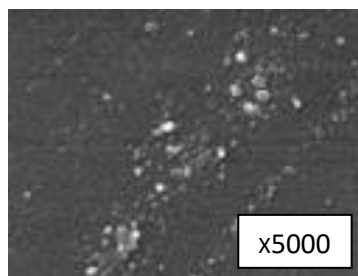


Rys. 4.1. Powłoki akrylowo-poliestrowe usytuowane na stojakach na stacji klimatycznej

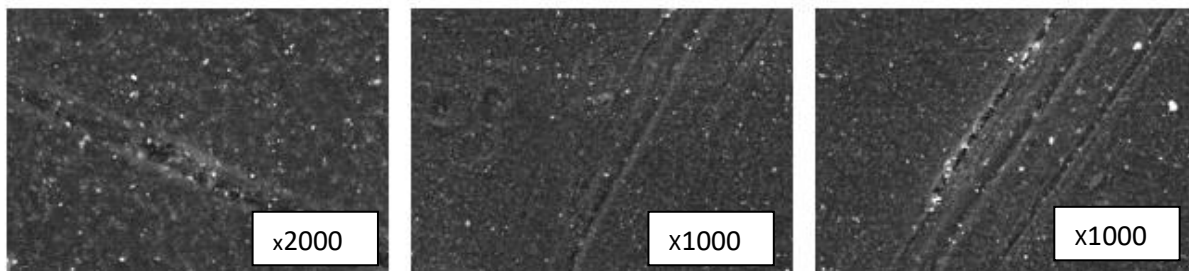
Morfologię powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych, starzonych klimatycznie w okresie dwu lat, zbadaną za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawiono na rysunkach 4.2÷4.5. Stwierdzono wykruszanie składników powłok z ich powierzchni (rys. 4. 2), jak również: pękanie (rys. 4.3), powstawanie kraterów (rys. 4. 4) oraz wytrawień (rys. 4. 5).



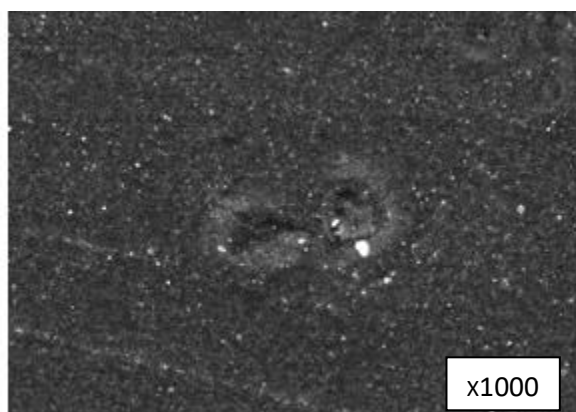
Morfologia powierzchni powłoki akrylowo-poliestrowej niestarzanej



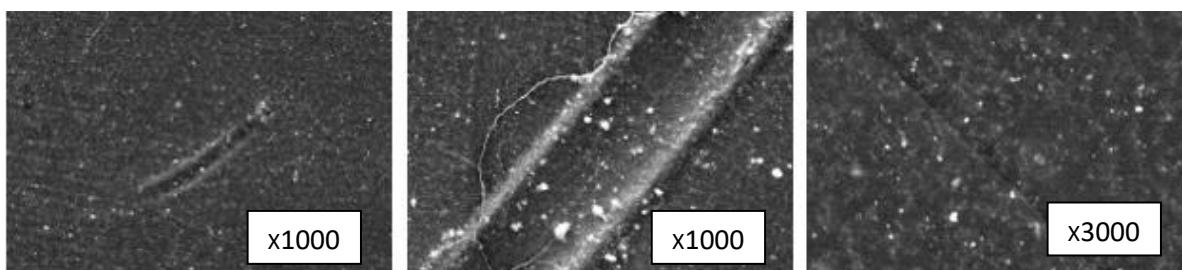
Rys. 4.2. Wykruszanie składników z powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie dwu lat (SEM)



Rys. 4.3. Pękanie (w tym srebrzyste) powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie dwu lat (SEM)

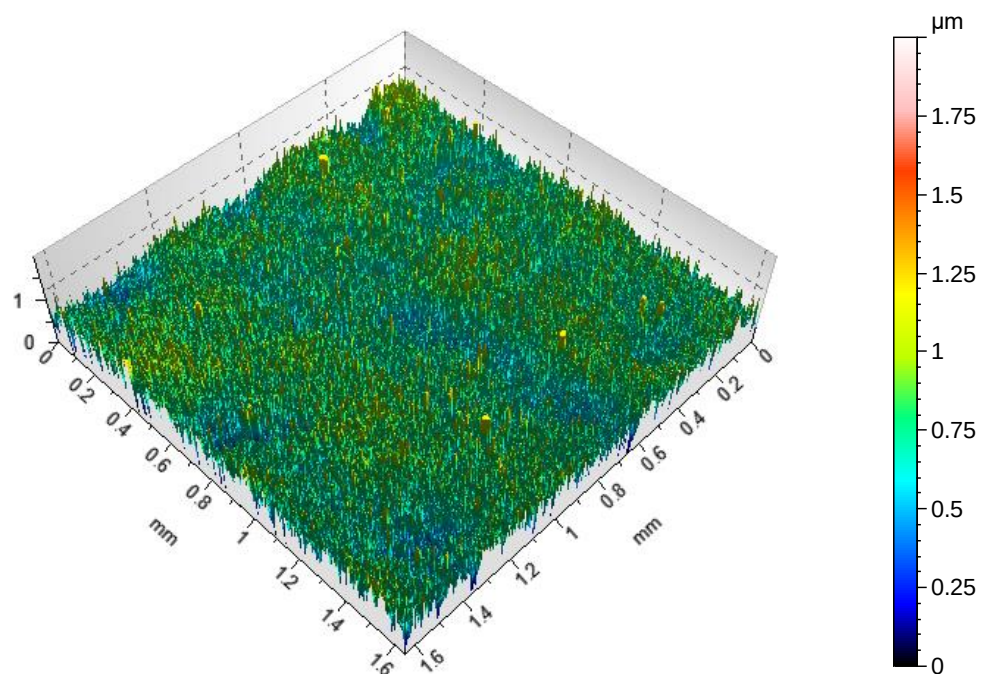


Rys. 4.4. Powstawanie kraterów w powłokach akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie dwu lat (SEM)

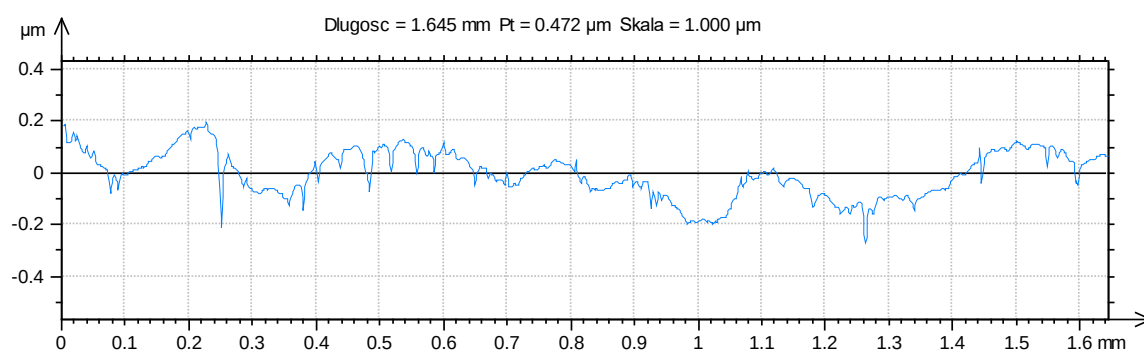


Rys. 4.5. Powstawanie wytrawień w powłokach akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie dwu lat (SEM)

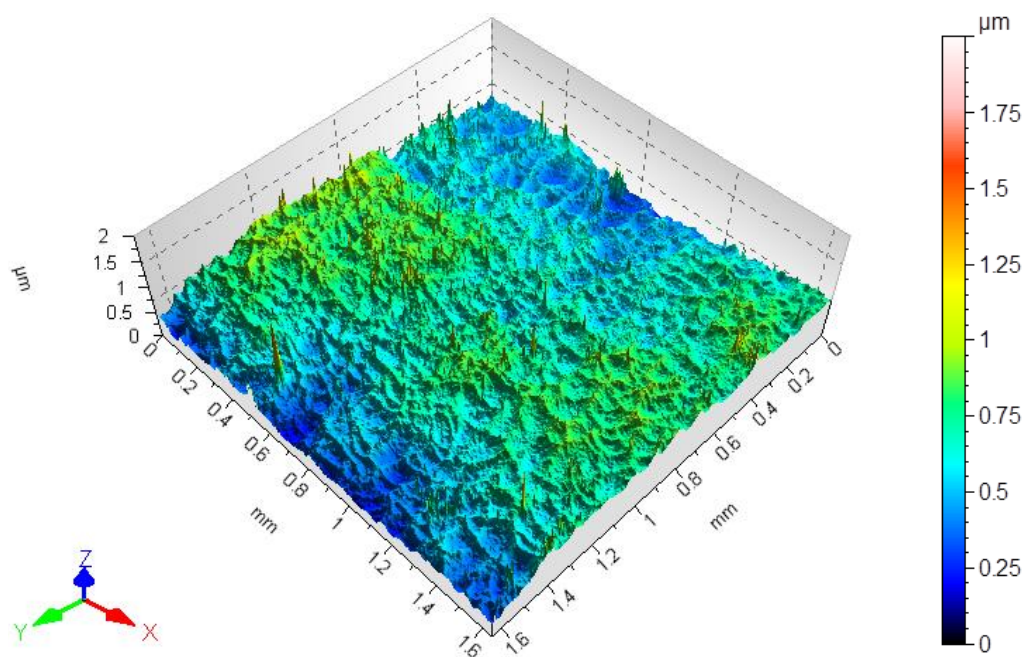
Topografię powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych oraz ich profile chropowatości powierzchni, zbadane za pomocą mikroskopu interferometrycznego Talysurf CCI, przedstawiono na rysunkach 4.6÷4.13. W porównaniu ze stanem powierzchni powłoki niestarzonej (rys. 4.6 i 4.7) topografia powierzchni powłok starzonych klimatycznie oraz ich profile chropowatości powierzchni uległy znacznej zmianie (rys. 4.8÷4.13).



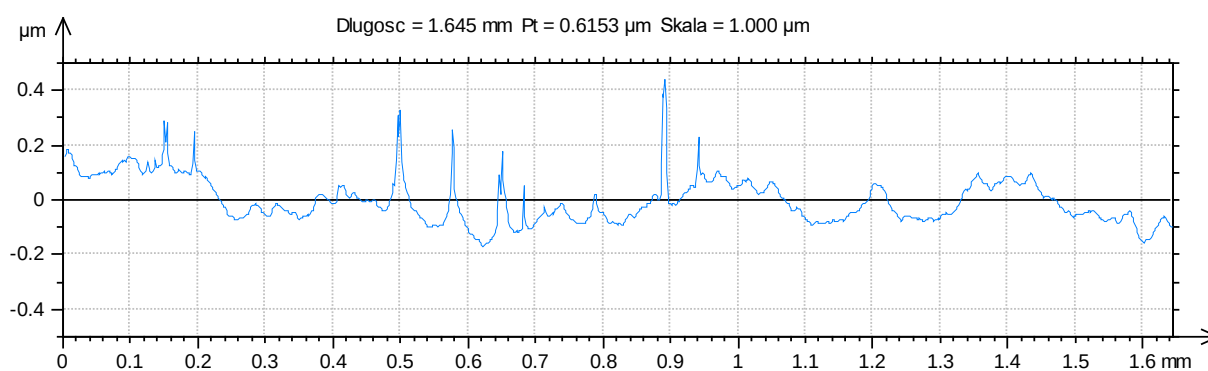
Rys. 4.6. Topografia powierzchni powłoki akrylowej niestarzonej



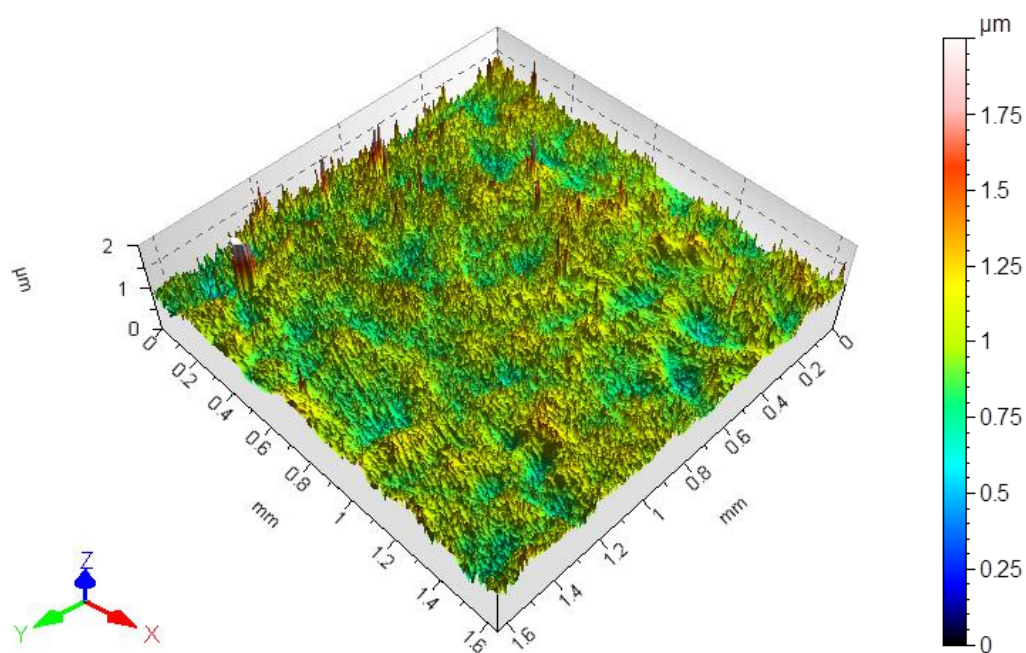
Rys. 4.7. Profil chropowatości powierzchni powłoki akrylowej niestarzonej



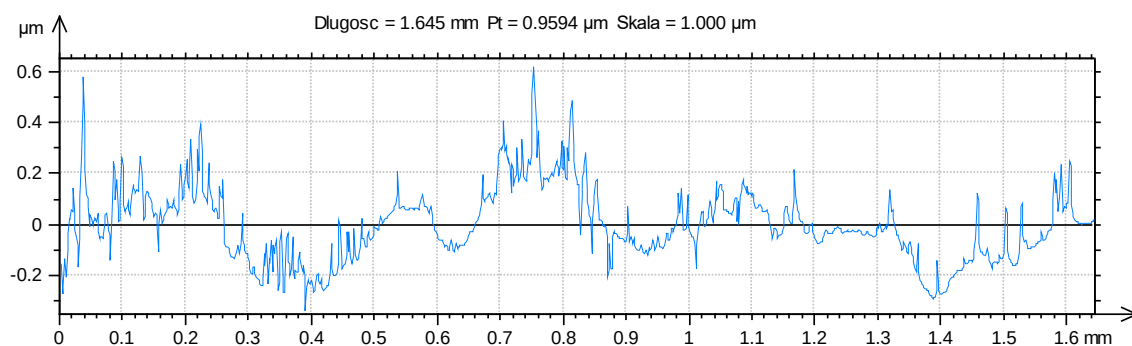
Rys. 4.8. Topografia powierzchni powłoki akrylowej starzonej na stacji klimatycznej w okresie 0,5 roku



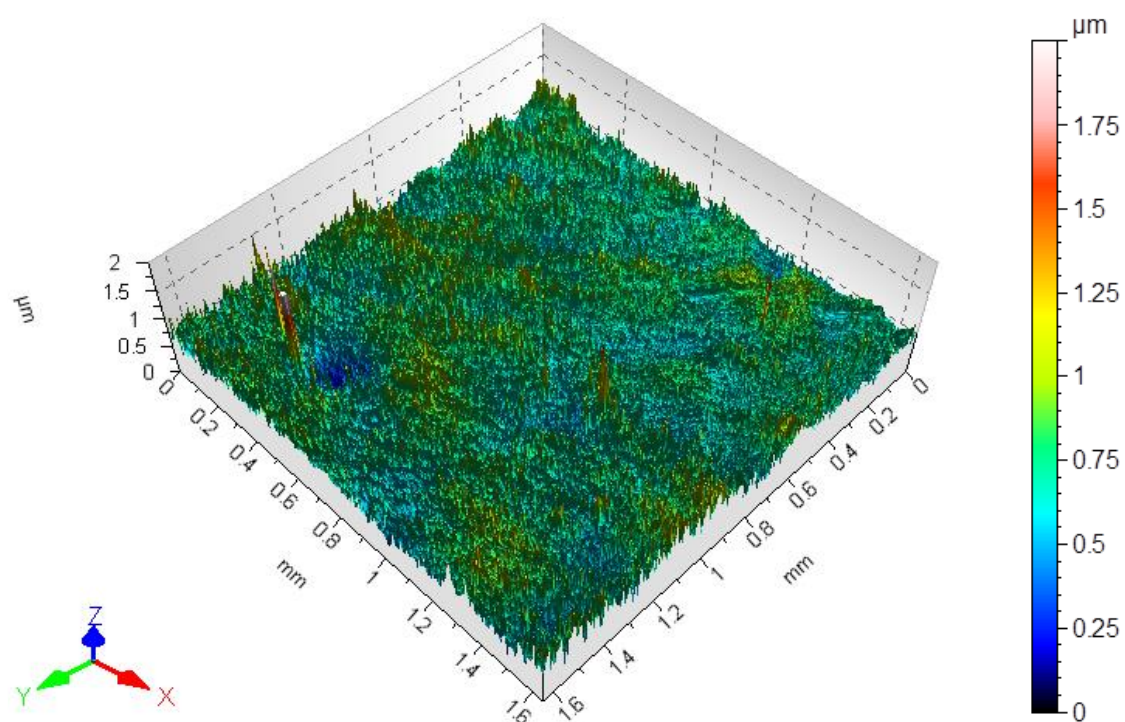
Rys. 4.9. Profil chropowatości powierzchni powłoki akrylowej starzonej na stacji klimatycznej w okresie 0,5 roku



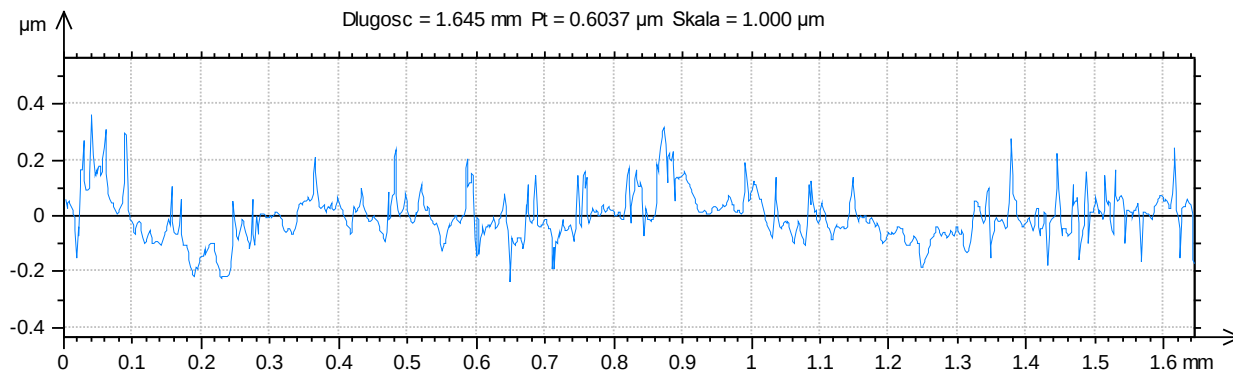
Rys. 4.10. Topografia powierzchni powłoki akrylowej starzonej na stacji klimatycznej w okresie 1,5 roku



Rys. 4.11. Profil chropowatości powierzchni powłoki akrylowej starzonej na stacji klimatycznej w okresie 1,5 roku



Rys. 4.12. Topografia powierzchni powłoki akrylowej starzonej na stacji klimatycznej w okresie dwu lat



Rys. 4.13. Profil chropowatości powierzchni powłoki akrylowej starzonej na stacji klimatycznej w okresie dwu lat

4.2. Wpływ starzenia promieniowaniem ultrafioletowym na destrukcję powłok akrylowo-poliestrowych

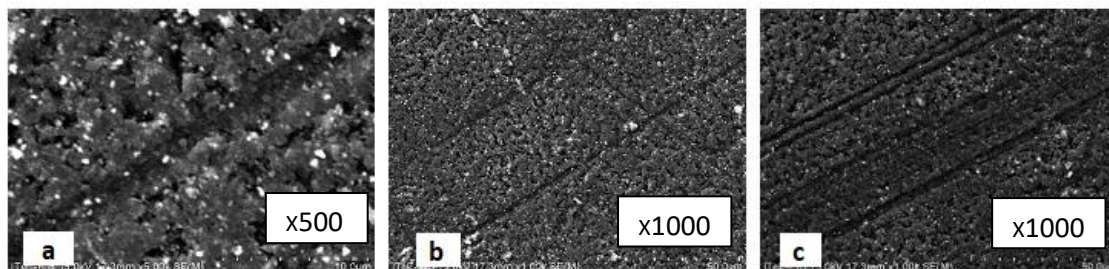
W przeprowadzonych w komorze UV (rys. 4.14), trwających 1368 godzin, badaniach przyspieszonego starzenia powłok akrylowo-poliestrowych pod wpływem promieniowania ultrafioletowego zastosowano dwie lampy LRF 250 E40, bez osłon szklanych, każda z nich o mocy 250 W. Lampy te emitowały promieniowanie elektromagnetyczne, o długości fali zawierającej się w przedziale 300÷460 nm, obejmującym zakres promieniowania słonecznego UV-A (315÷400 nm). Próbkki powłok akrylowo-poliestrowych umieszczono w odległości 300 mm od źródła promieniowania UV.



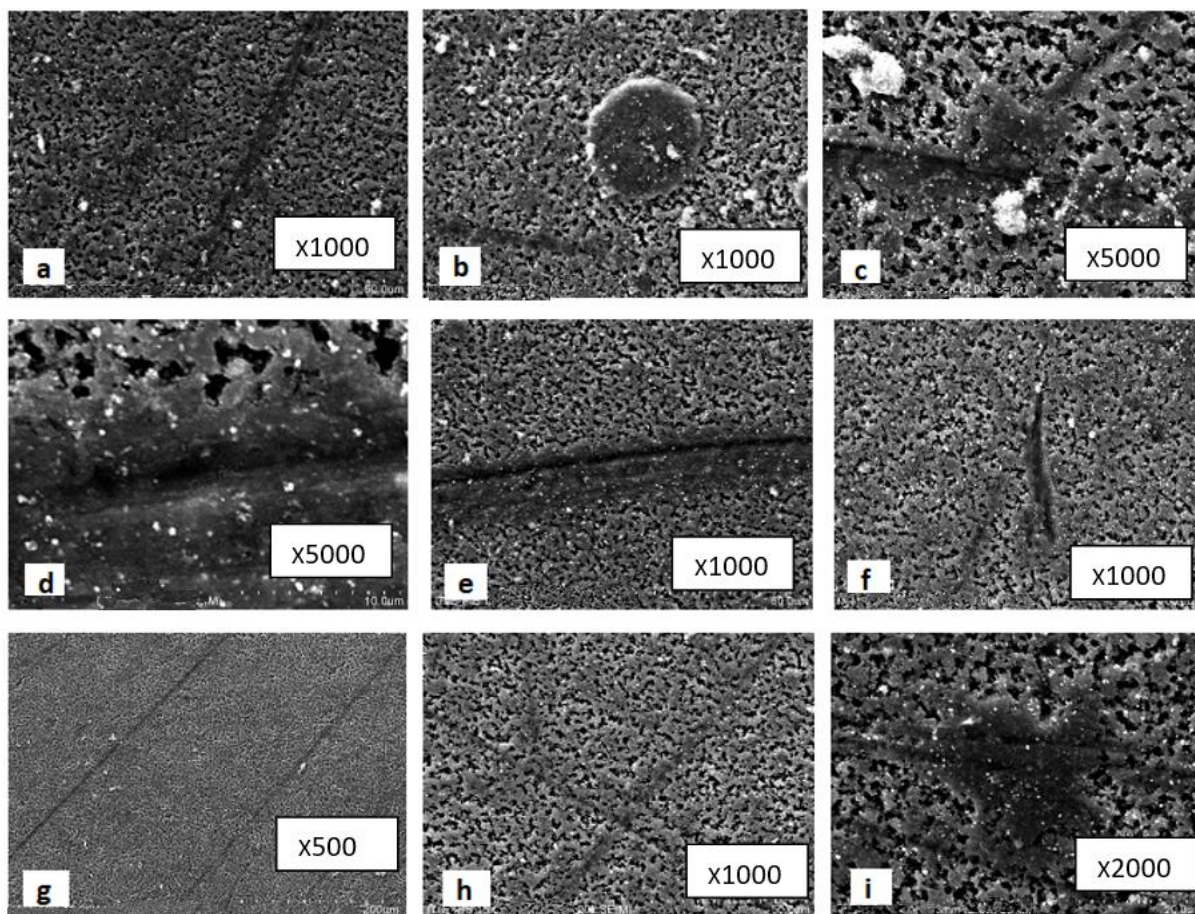
Rys. 4.14. Starzenie powłok akrylowo-poliestrowych w komorze UV

Wyniki badań morfologii powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych po ich przyspieszonym starzeniu, wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego udokumentowały różnego typu destrukcję, wywołaną oddziaływaniem promieniowania UV (rys. 4.15÷4.18). Starzenie powłok w okresie 360 h (rys. 4.15) spowodowało powstawanie w powłokach nawierzchniowych wytrawień w postaci równoległych pasm, którymi prawdopodobnie są pęknięcia srebrzyste. Stwierdzono ponadto wykruszanie niewielkich fragmentów powłok z jej powierzchni.

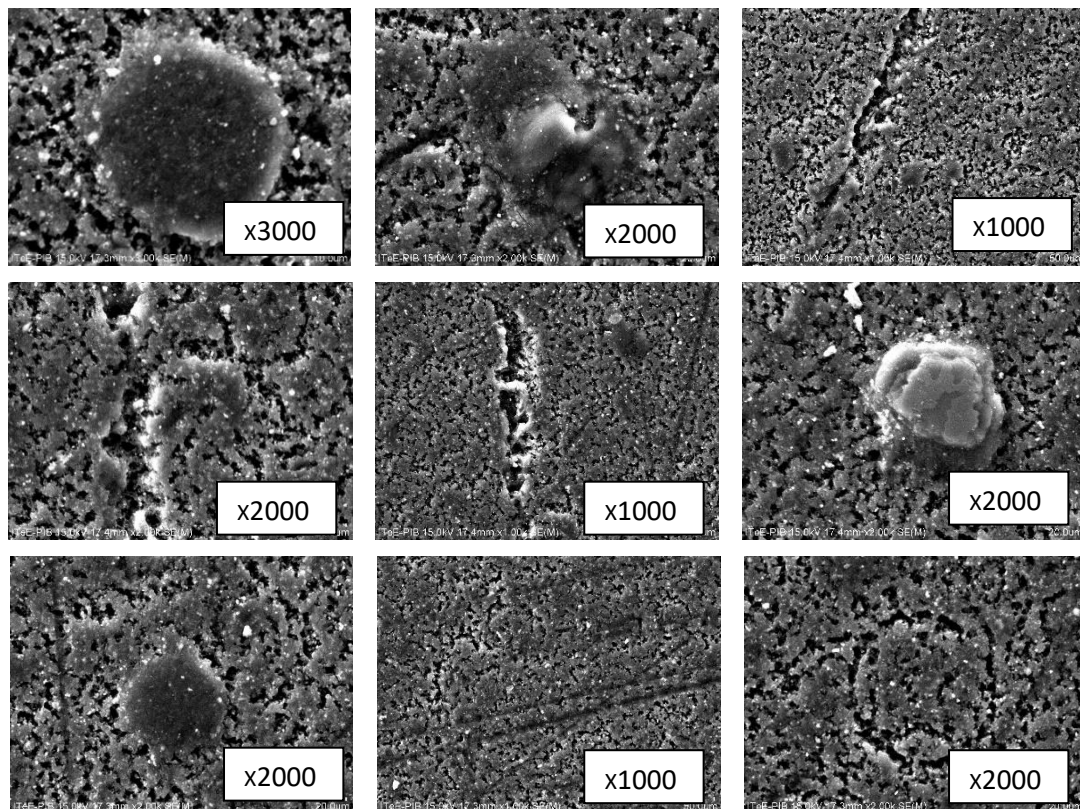
Po dłuższym okresie starzenia powłok promieniowaniem UV wykuszane fragmenty powłok miały większe rozmiary. Ponadto obserwowano również powstawanie głębokich pęknięć w powłoce nawierzchniowej (rys. 4.16÷4.18).



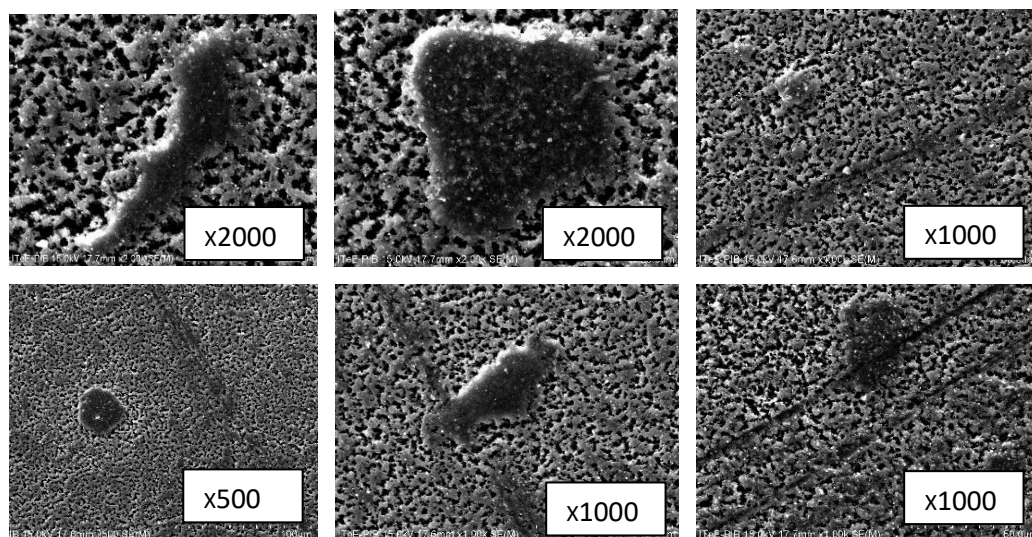
Rys. 4.15. Morfologia powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych po ich starzeniu promieniowaniem UV w okresie 360 h



Rys. 4.16. Morfologia powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych po ich starzeniu promieniowaniem UV w okresie 744 h



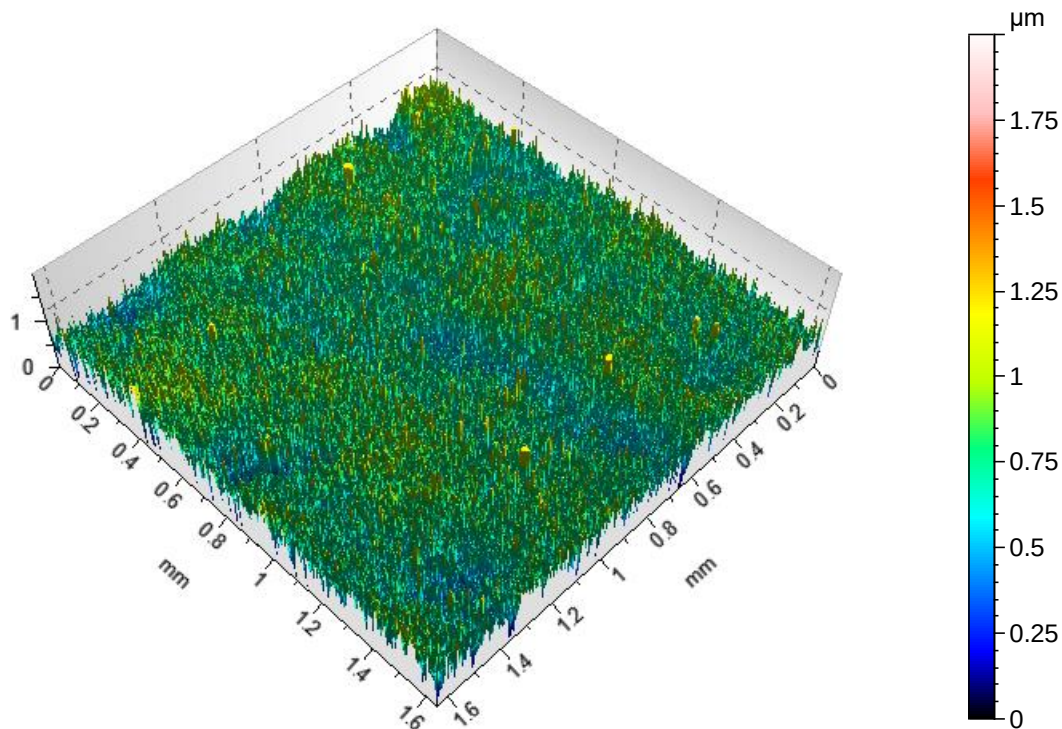
Rys. 4.17. Morfologia powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych po ich starzeniu promieniowaniem UV w okresie 1008 h



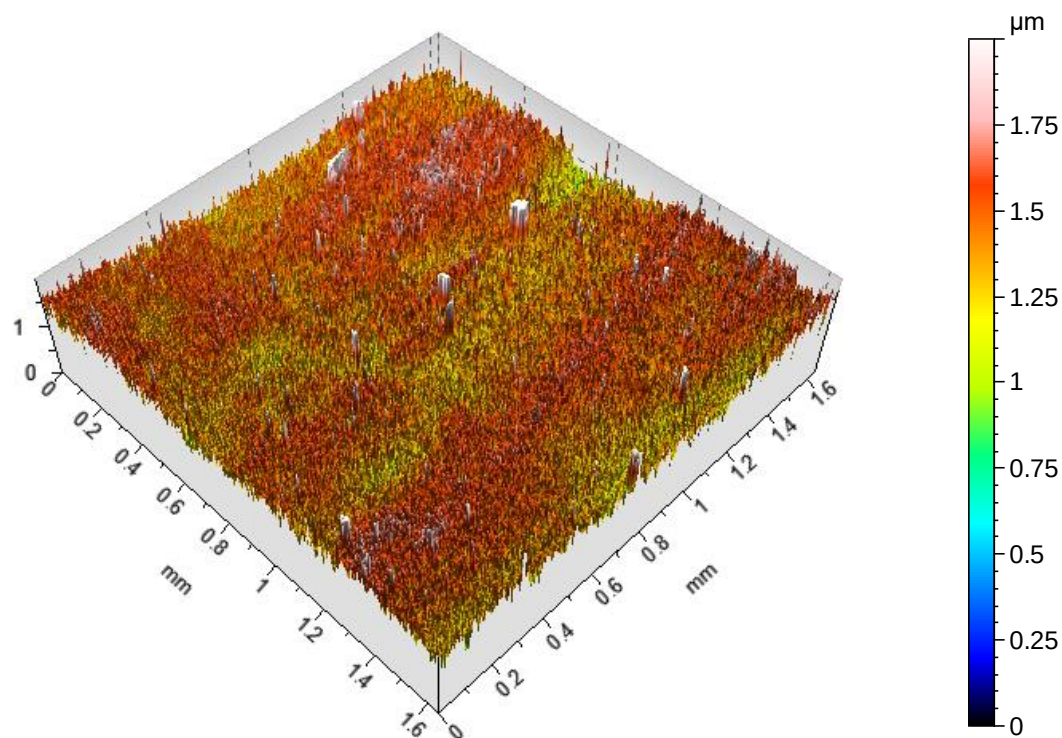
Rys. 4.18. Morfologia powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych po ich starzeniu promieniowaniem UV w okresie 1368 h

Badania przestrzennego ukształtowania powłok akrylowych, wykonane za pomocą mikroskopu interferometrycznego Talysurf CCI (firmy Taylor Hobson), udowodniły znaczącą zmianę topografii ich powierzchni po starzeniu promieniowaniem UV (rys. 4.19÷4.20), w odniesieniu do topografii powłoki niestarzonej (rys. 4.6).

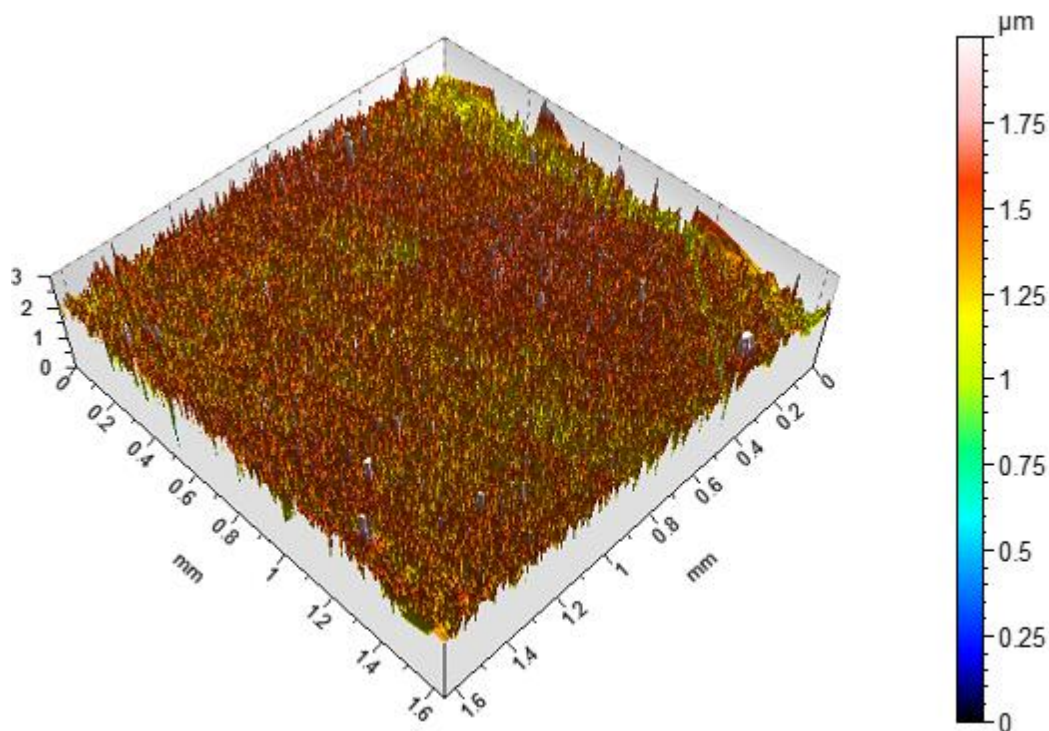
Porównując topografię powierzchni z ukształtowaniem terenu, można stwierdzić, że topografia powłoki niestarzonej miała charakter „nizinny” (rys. 4.19), przechodząc stopniowo przez wyżyny – po starzeniu promieniowaniem UV w okresie 360 h (rys. 4.20), do „górskiego” – po starzeniu w okresie 1368 h (4.21).



Rys. 4.19. Topografia powierzchni powłoki akrylowej niestarzonej

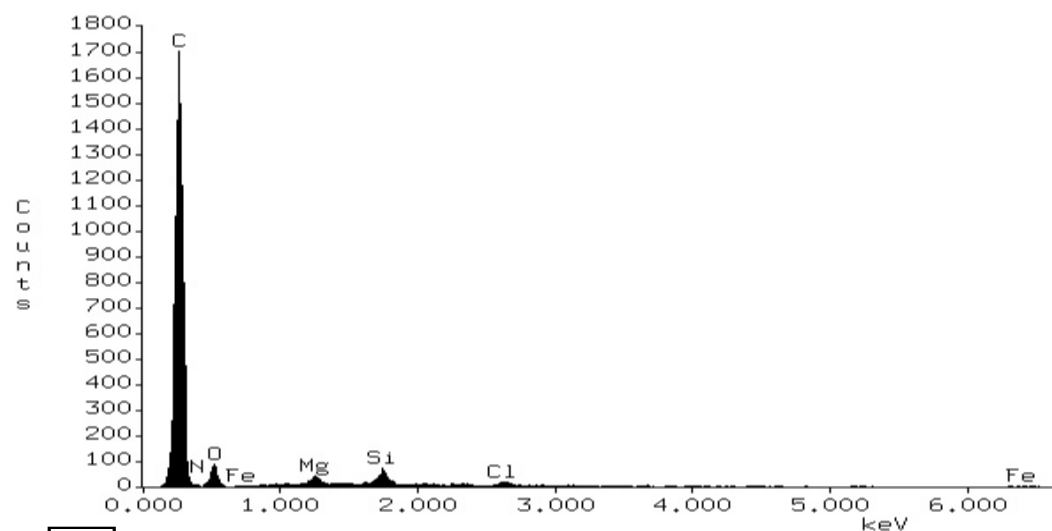


Rys. 4.20. Topografia powierzchni powłoki akrylowej starzonej UV w okresie 360 h

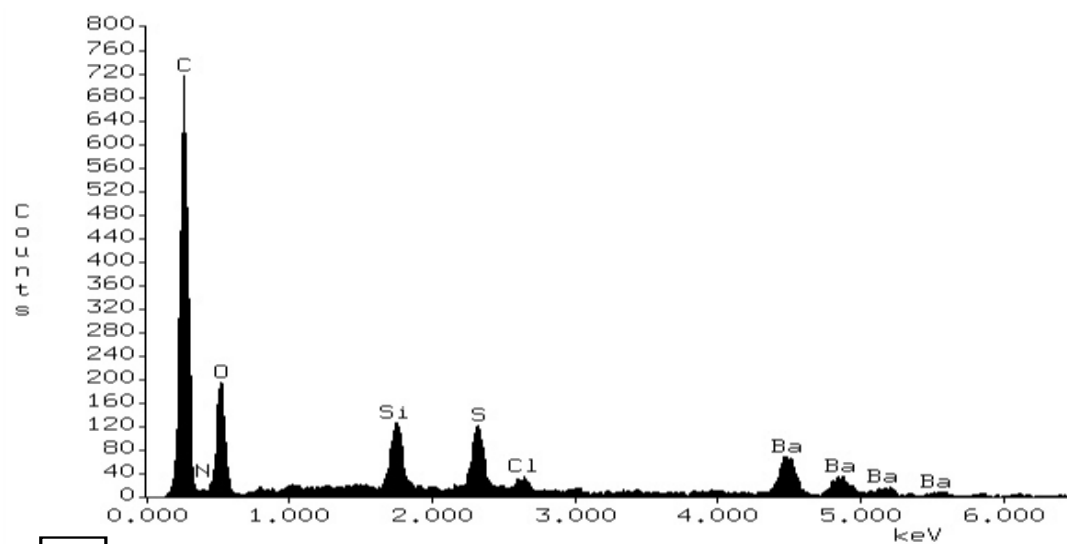


Rys. 4.21. Topografia powierzchni powłoki akrylowej starzonej UV w okresie 1368 h

Badania nawierzchniowej powłoki akrylowej metodą spektroskopii rentgenowskiej (wykonane za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego EDS, w który wyposażony był SEM Hitachi SU-70) udokumentowały zwiększenie w niej zawartości tlenu, co dowodzi rozwoju procesów utlenienia tworzywa akrylowego pod wpływem promieniowania UV (rys. 4.22).



a



b

Rys. 4.22. Widma rentgenowskie akrylowej warstwy nawierzchniowej niestarzanej (a) oraz starzonej promieniowaniem UV w okresie 1008 h (b) (EDS-SEM Hitachi SU-70)

4.3. Wpływ przyspieszonego starzenia w komorach klimatycznych na destrukcję powłok akrylowo-poliestrowych

Przyspieszone badania odporności powłok akrylowo-poliestrowych na oddziaływanie promieniowania UV wykonano w komorze QUV (rys. 4.23), zgodnie z normą PN-EN ISO 16474-3:2014-02 (Farby i lakiery -- Metody ekspozycji na laboratoryjne źródła światła -- Część 3: Lampy fluorescencyjne UV).



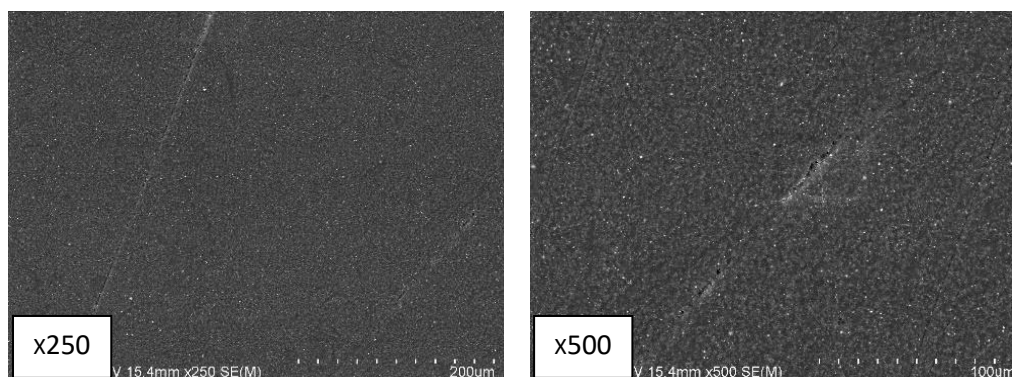
Rys. 4.23. Komora QUV do przyspieszonych badań powłok polimerowych

Komora do przyspieszonych badań starzeniowych QUV odtwarza warunki, charakterystyczne dla oddziaływania: promieniowania UV, deszczu i rosy. W ciągu kilku dni lub tygodni, komora QUV może wywołać uszkodzenia materiału, które powstają w ciągu miesięcy lub wielu lat w naturalnych warunkach atmosferycznych. W komorze tej poddaje się materiały wpływowi: zmiennych cykli promieniowania UV oraz wilgoci, w kontrolowanej podwyższonej temperaturze. Symulację promieniowania słonecznego uzyskuje się za pomocą specjalnych lamp fluoroscencyjnych UV. Do symulacji rosy i deszczu stosuje się skraplanie wody i/lub natrysk wodą.

Warunki badań:

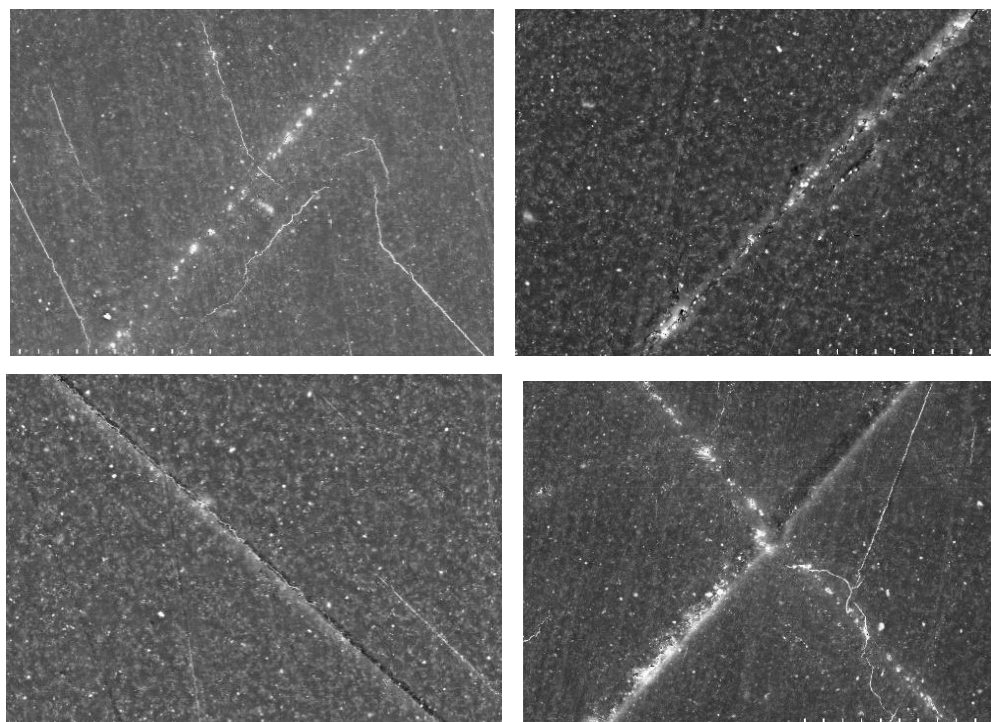
- 1) promieniowanie UVA (340 nm);
- 2) okres ekspozycji 66 dni (1584 h), łącznie 132 cykle;
- 3) jeden cykl obejmuje:
 - a) 8 h naświetlenia UV (w temperaturze 60°C),
 - b) 4 h kondensacji wilgoci (w temperaturze 50°C).

Badaniom w komorze QUV poddano następujące próbki powłok akrylowo-poliestrowych niebieskie oraz czerwone. Morfologię powierzchni powłok niestarczonych przedstawiono na rysunku 4.24.



Rys. 4.24. Morfologia powierzchni niestarczonych powłok akrylowo-poliestrowych

Starzenie powłok akrylowo-poliestrowych w specjalistycznej komorze QUV w okresie 66 dni (1584 h) spowodowało destrukcję powłok, przede wszystkim w postaci pęknięć srebrzystych (rys. 4.25). Podobne skutki obserwowano po starzeniu powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w okresie dwu lat (rys. 4.3), a także w wyniku starzenia w komorze UV w okresie powyżej 744 h (rys. 4.16÷4.18).



Rys. 4.25. Morfologia powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych starzonych w komorze QUV (świejące obszary stanowią pęknięcia srebrzyste) (SEM, x1000)

Próbki powłok akrylowo-poliestrowych po starzeniu w komorze QUV umieszczono w komorze klimatycznej Discovery 600 (rys. 4.26) i poddano testom TRW (Automotive Test Specification) zgodnie z TS 34034181_D00 (punkt 1.4).



Rys. 4.26. Komora Discovery 600 do przyspieszonych badań starzeniowych powłok polimerowych

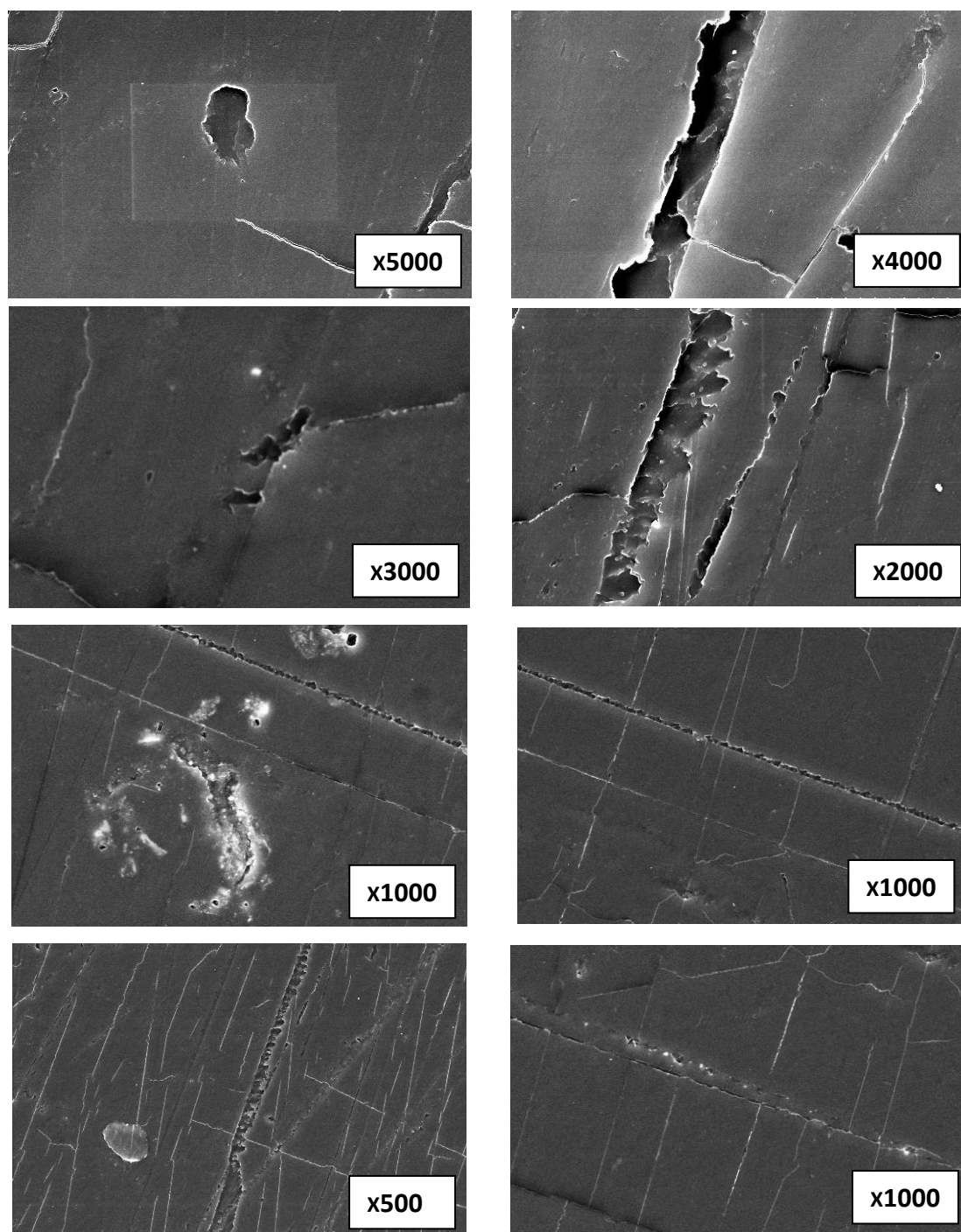
Próbki powłok poddano 150-godzinnemu cyklowi badań w środowisku o zmiennej temperaturze oraz wilgotności. Przebieg cyklu badań zawarto w tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Parametry cyklu badań powłok akrylowo-poliestrowych w komorze klimatycznej Discovery 600

Nr badania	Okres badań T, [h]	Temperatura T, [°C]	Wilgotność H, [%]
1	24	85±2,5	H≥90
2	24	85±2,5	H≤15
3	24	23±2,0	H=63±3
4	6	100±5,0	H≤15
5	6	5±5,0	
6	6	23±2,0	H=63±3
7	6	100±5,0	H≤15
8	6	5±5,0	
9	6	23±2,0	H=63±3
10	6	100±5,0	H≤15
11	6	5±5,0	
12	6	23±2,0	H=63±3
13	24	-35±5,0	

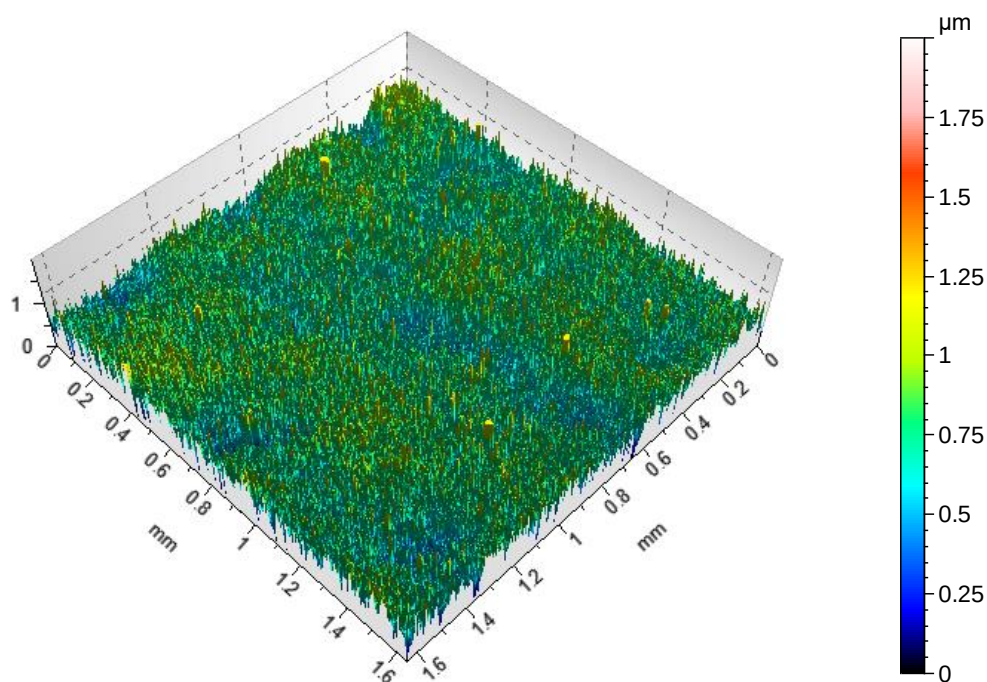
Poddanie powłok starzonych w komorze QUV kolejnemu starzeniu w komorze Discovery 600 przyczyniło się do zmiany charakteru destrukcji powłok, nieobserwowanego dotychczas

w wyniku starzenia powłok na stacji klimatycznej. W tym przypadku przyjęte warunki starzenia powłok były zbyt intensywne, stąd znaczna destrukcja badanych powłok (rys. 4.27).

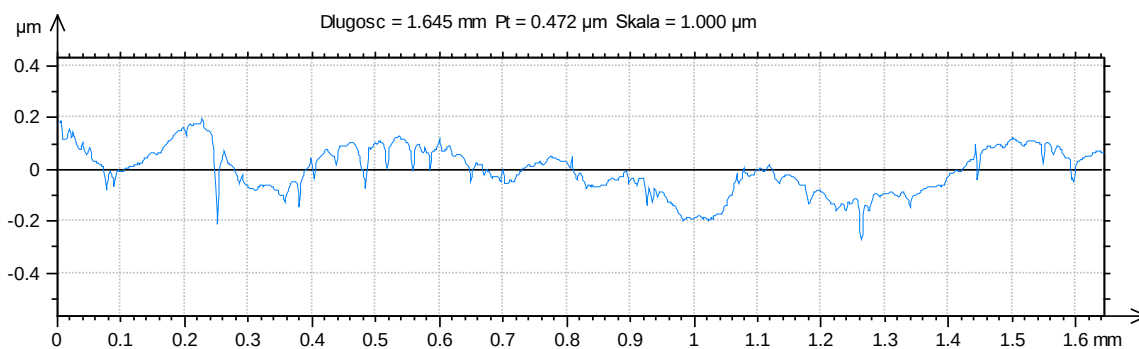


Rys. 4.27. Morfologia powierzchni powłoki starzonej w komorze Discovery 600 po uprzednim starzeniu w komorze QUV

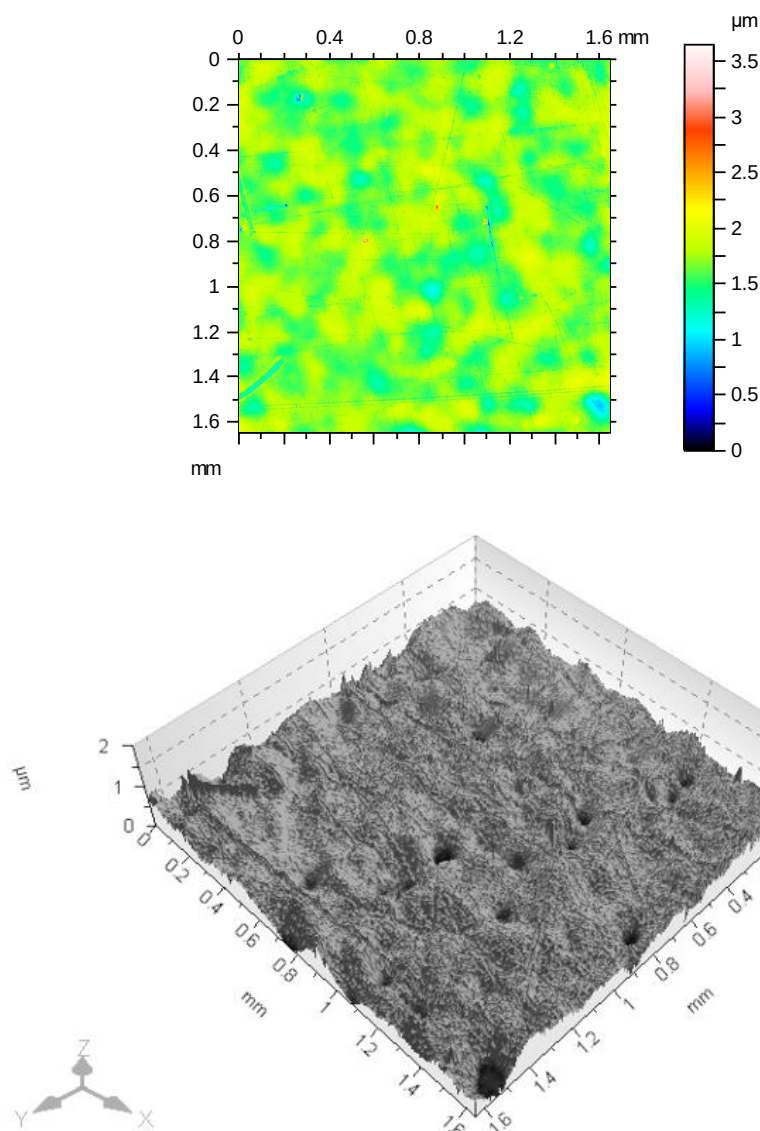
Starzenie powłok w komorach klimatycznych istotnie zmieniło topografię i chropowatość ich powierzchni (rys. 4.30÷4.32), w porównaniu z powłoką niestarszoną (rys. 4.28 i rys. 4.29).



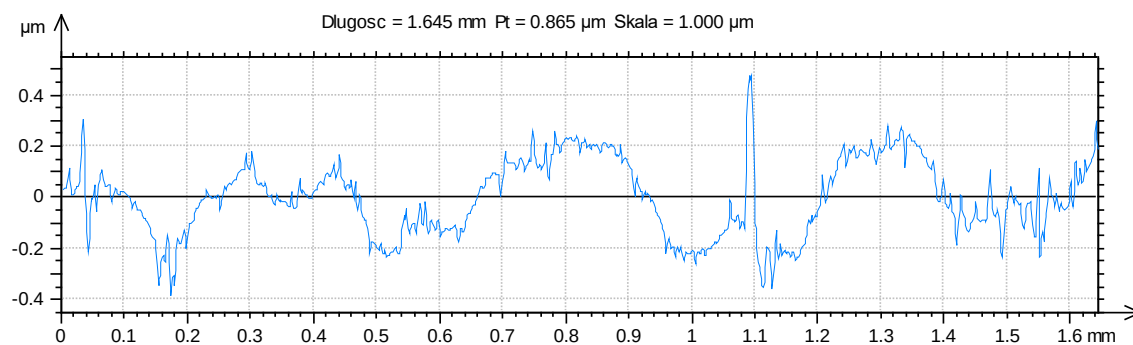
Rys. 4.28. Topografia powierzchni niestarzanej powłoki akrylowo-poliestrowej



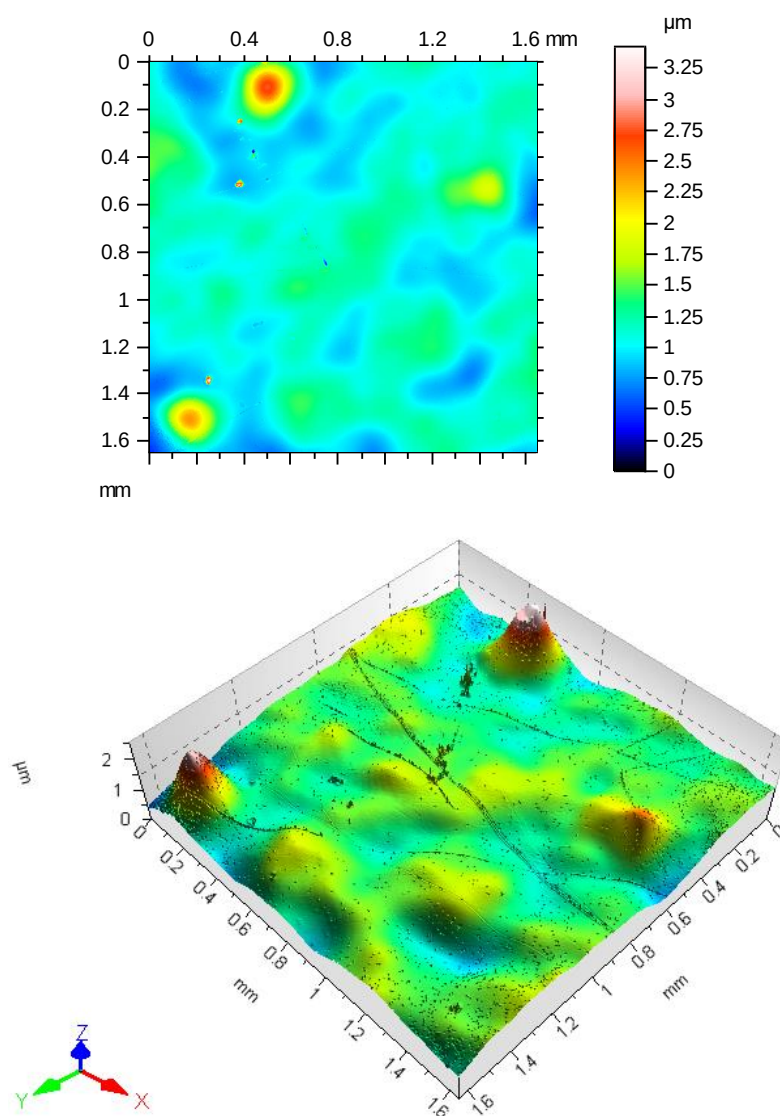
Rys. 4.29. Profil chropowatości powierzchni niestarzanej powłoki akrylowo-poliestrowej



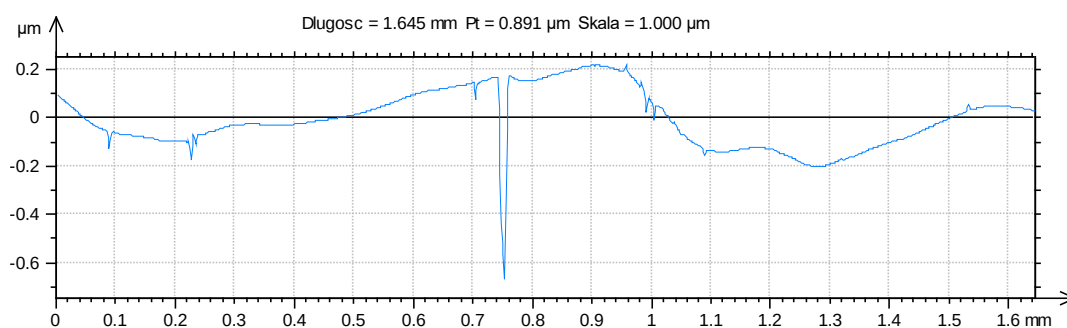
Rys. 4.30. Topografia powierzchni powłoki akrylowo-poliestrowej starzonej w komorze QUV



Rys. 4.31. Profil chropowatości powierzchni powłoki akrylowo-poliestrowej starzonej w komorze QUV



Rys. 4.32. Topografia powierzchni powłoki akrylowo-poliestrowej starzonej w komorze QUV oraz w komorze Discovery 600



Rys. 4.33. Profil chropowatości powierzchni powłoki akrylowo-poliestrowej starzonej w komorze QUV oraz w komorze Discovery 600

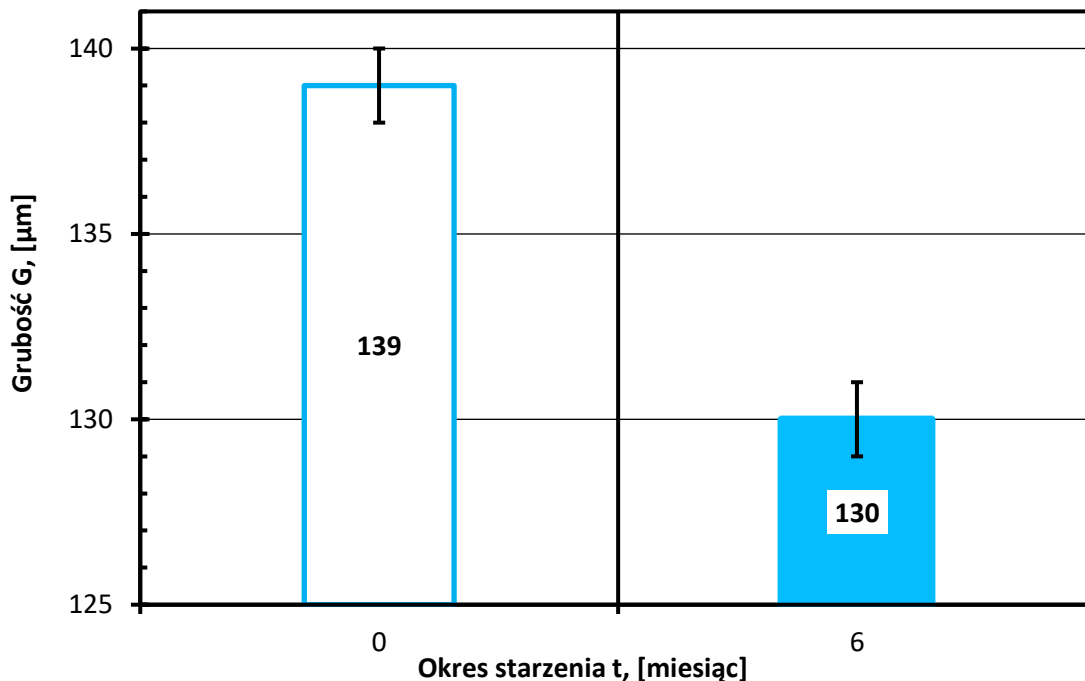
5. Ocena właściwości powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie

- 5.1. Ocena właściwości niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych
 - 5.1.1. Charakterystyki grubości powłok akrylowo-poliestrowych
 - 5.1.2. Charakterystyki parametrów chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych
 - 5.1.3. Charakterystyki połysku powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych
 - 5.1.4. Charakterystyki twardości powłok akrylowo-poliestrowych
- 5.2. Ocena właściwości czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych
 - 5.2.1. Charakterystyki grubości powłok akrylowo-poliestrowych
 - 5.2.2. Charakterystyki parametrów chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych
 - 5.2.3. Charakterystyki połysku powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych
 - 5.2.4. Charakterystyki twardości powłok akrylowo-poliestrowych
- 5.3. Analiza porównawcza właściwości starzonych klimatycznie powłok akrylowo-poliestrowych o barwie niebieskiej i czerwonej

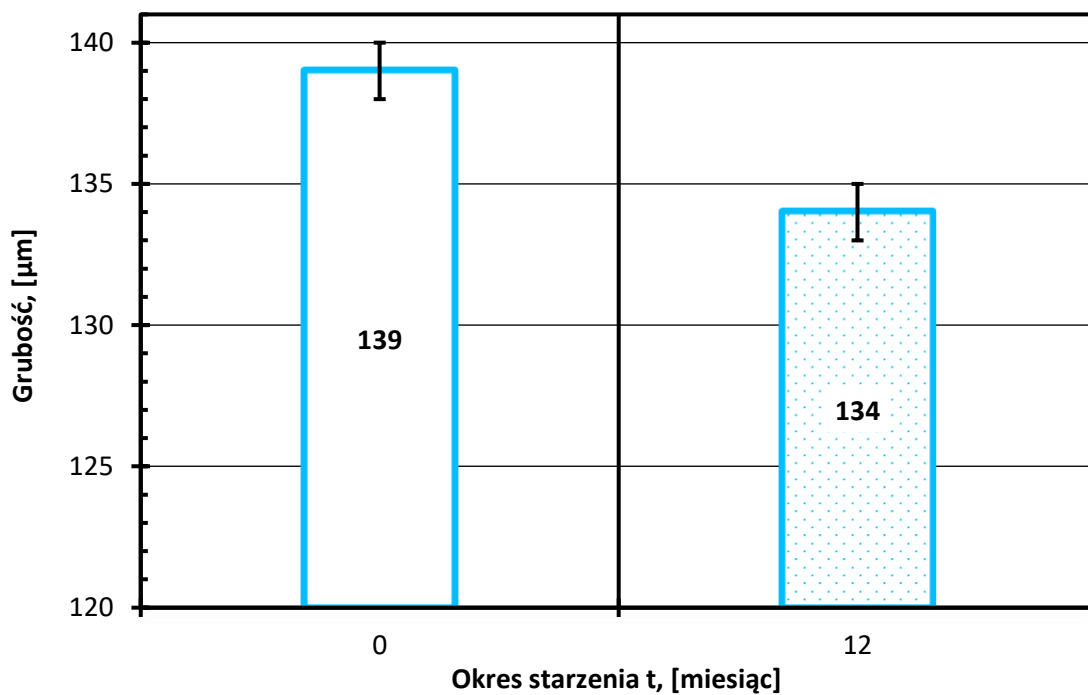
5.1. Ocena właściwości niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych

5.1.1. Charakterystyki grubości powłok akrylowo-poliestrowych

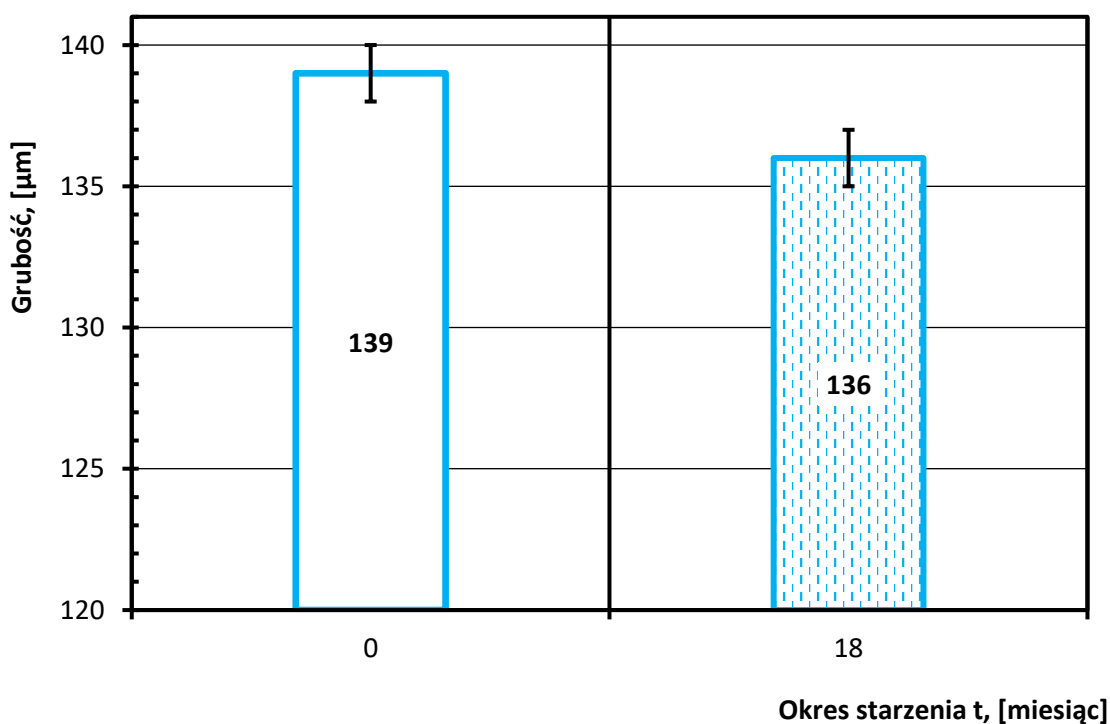
Wyniki pomiarów grubości niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych zawarto na rysunkach 5.1÷5.



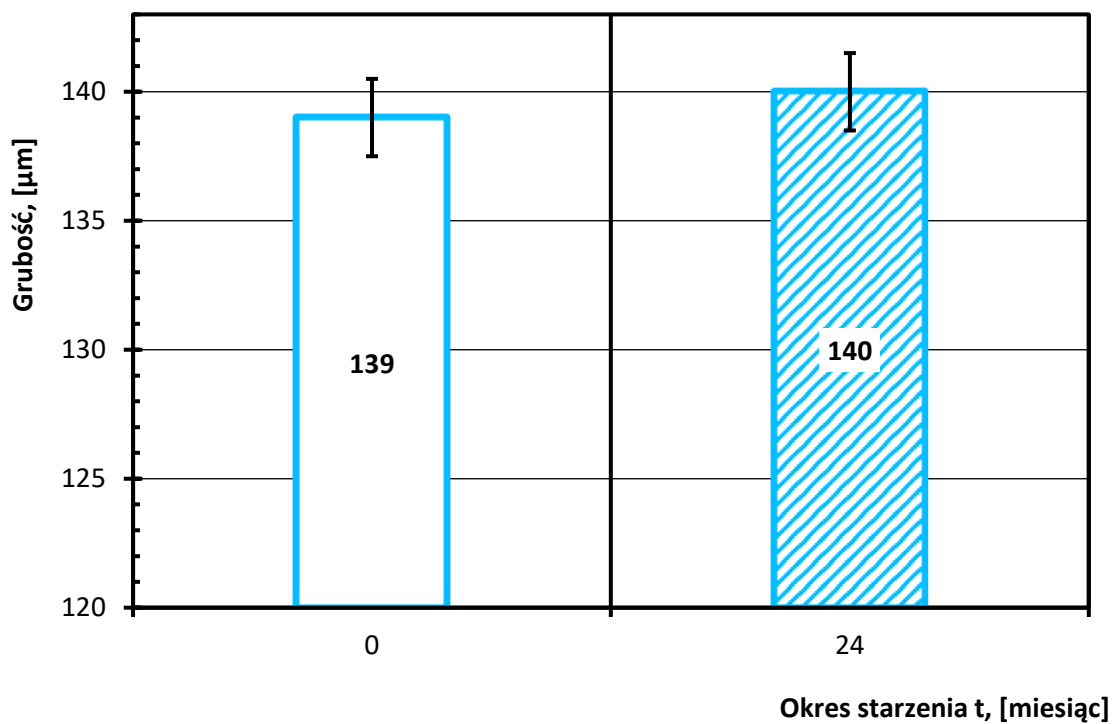
Rys. 5.1. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na grubość niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych



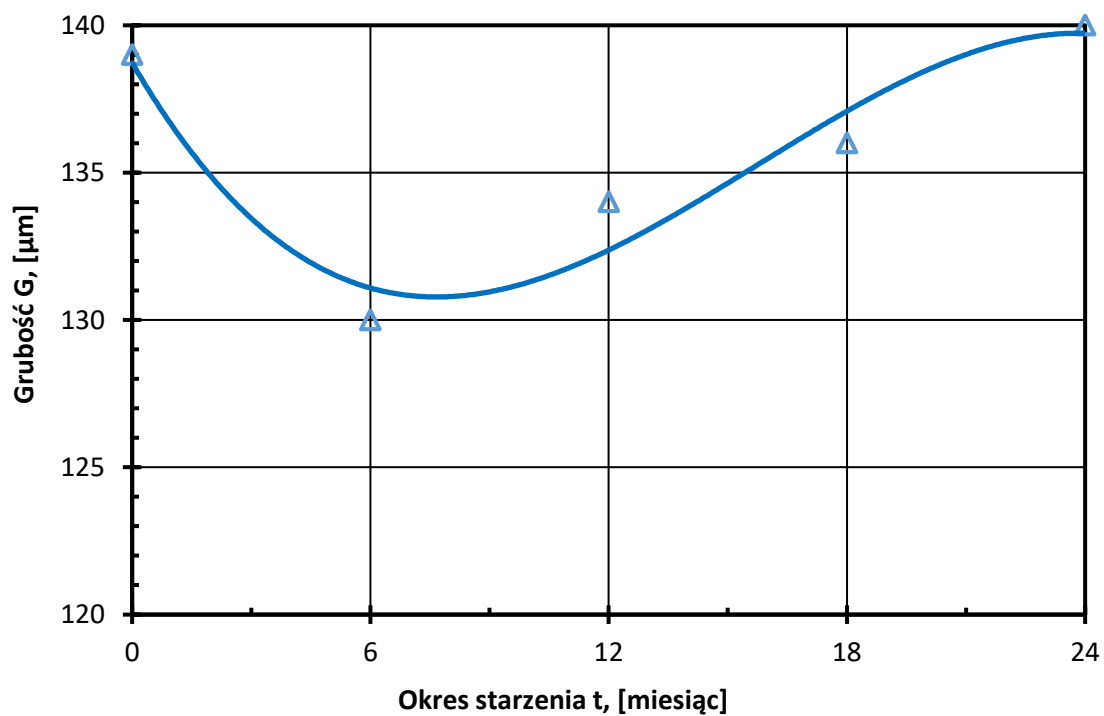
Rys. 5.2. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na grubość niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych



Rys. 5.3. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na grubość niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych



Rys. 5.4. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na grubość niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych



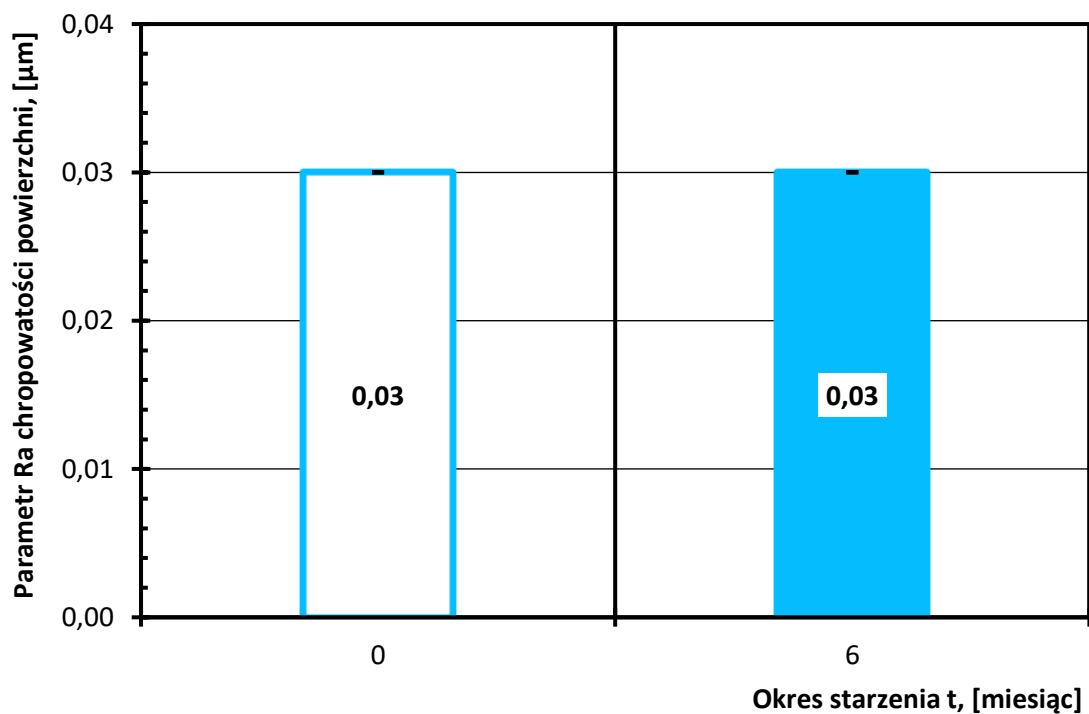
Rys. 5.5. Charakterystyka grubości powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy

Tabela 5.1. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki grubości niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.5)

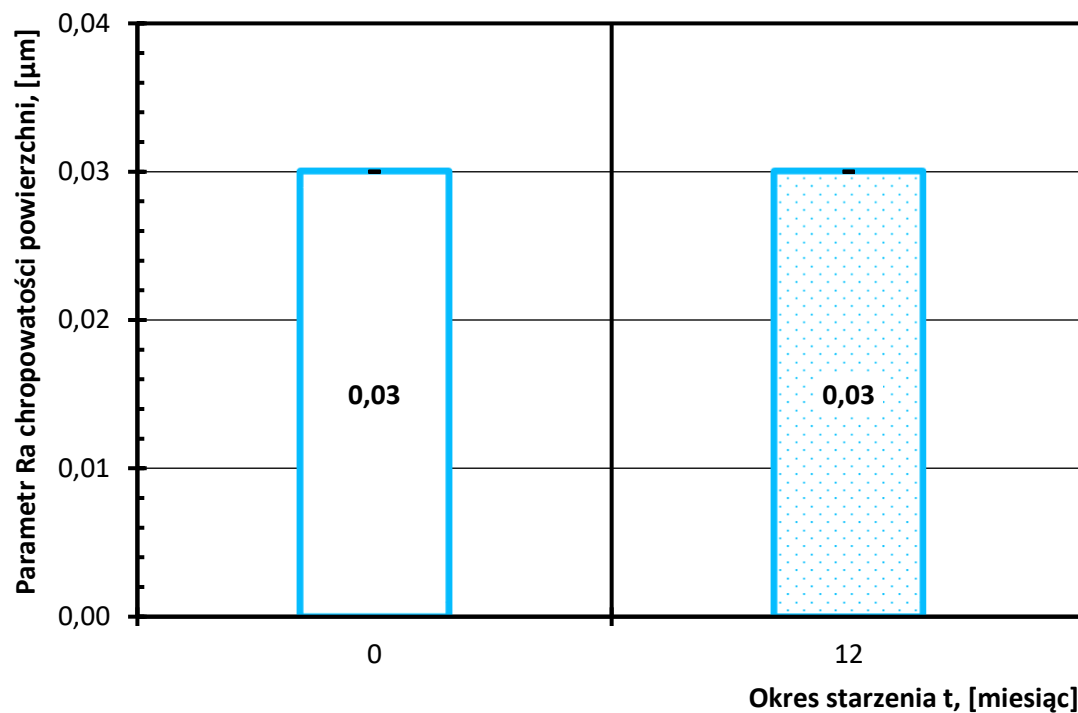
Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Grubość G	$y = -0,9167x^3 + 9,9643x^2 - 31,119x + 160,8$	0,9204

5.1.2. Charakterystyki parametrów chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych

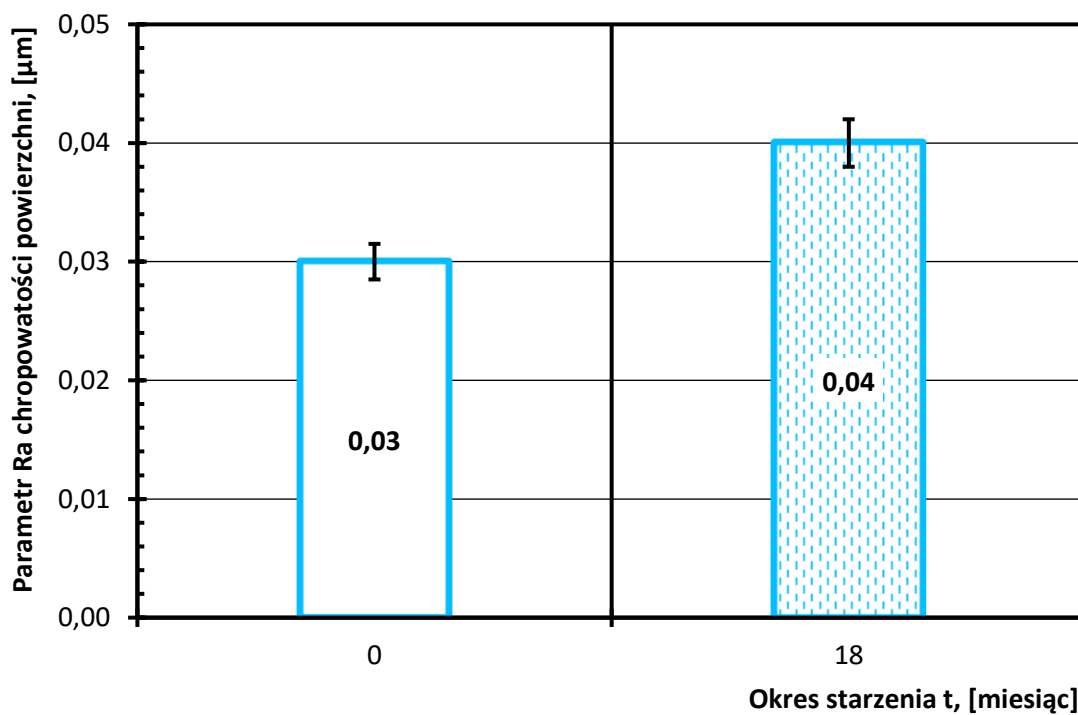
Wyniki pomiarów parametru R_a chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych zawarto na rysunkach 5.6÷5.10.



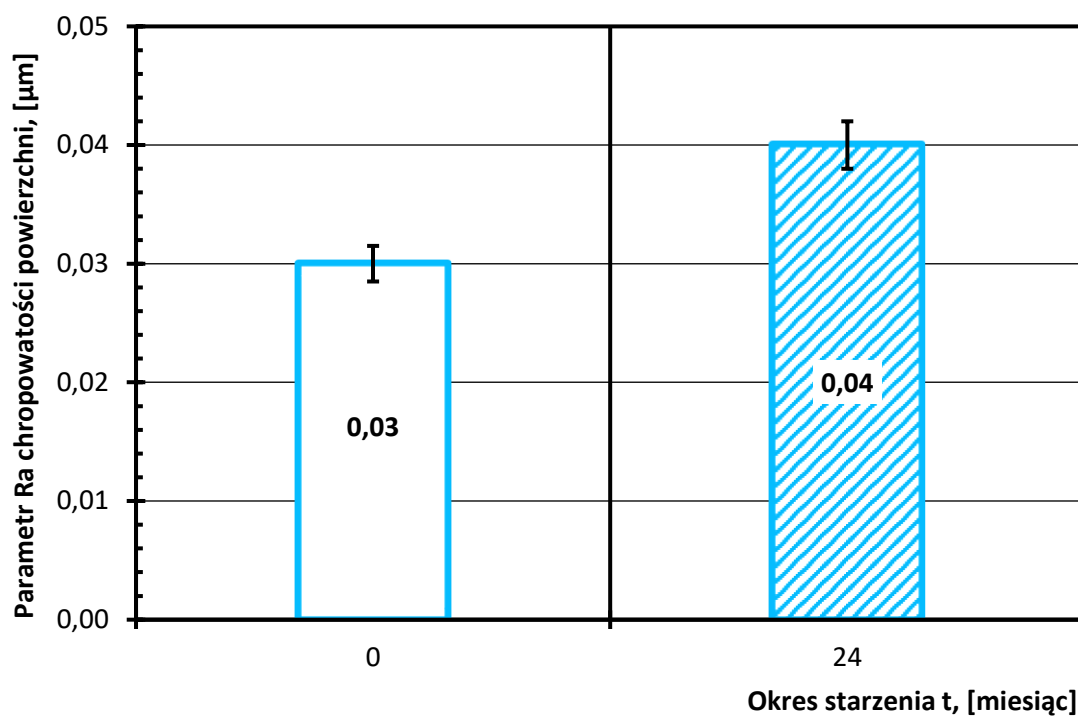
Rys. 5.6. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na parametr R_a chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych



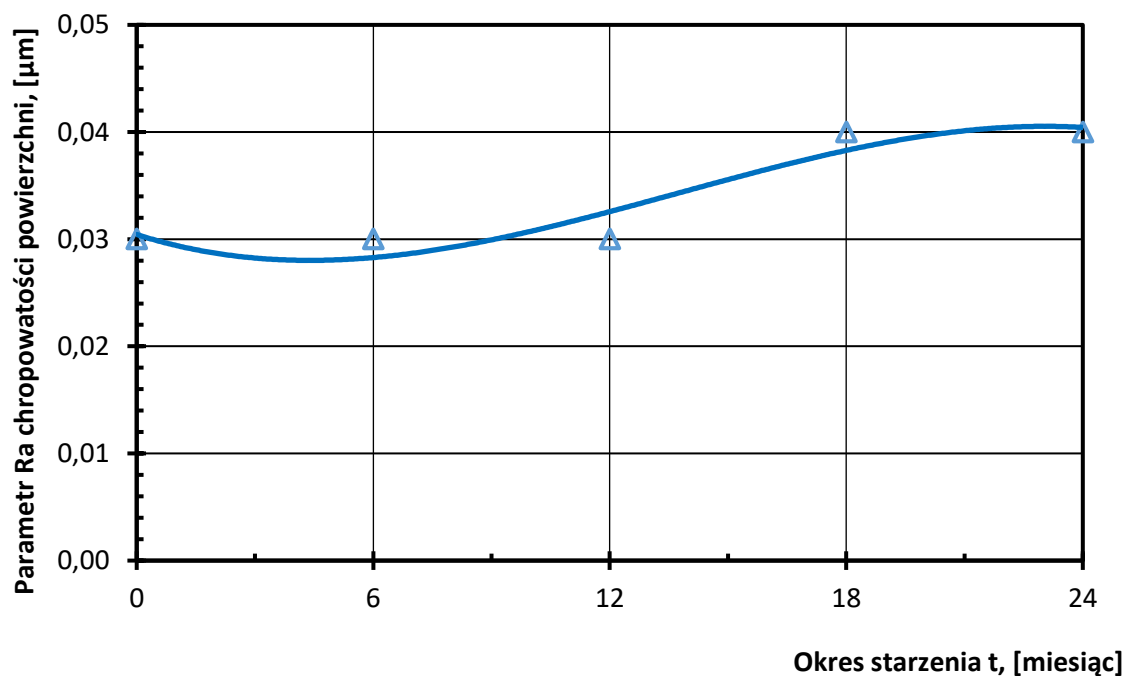
Rys. 5.7. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na parametr R_a chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych



Rys. 5.8. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na parametr R_a chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych



Rys. 5.9. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na parametr R_a chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych

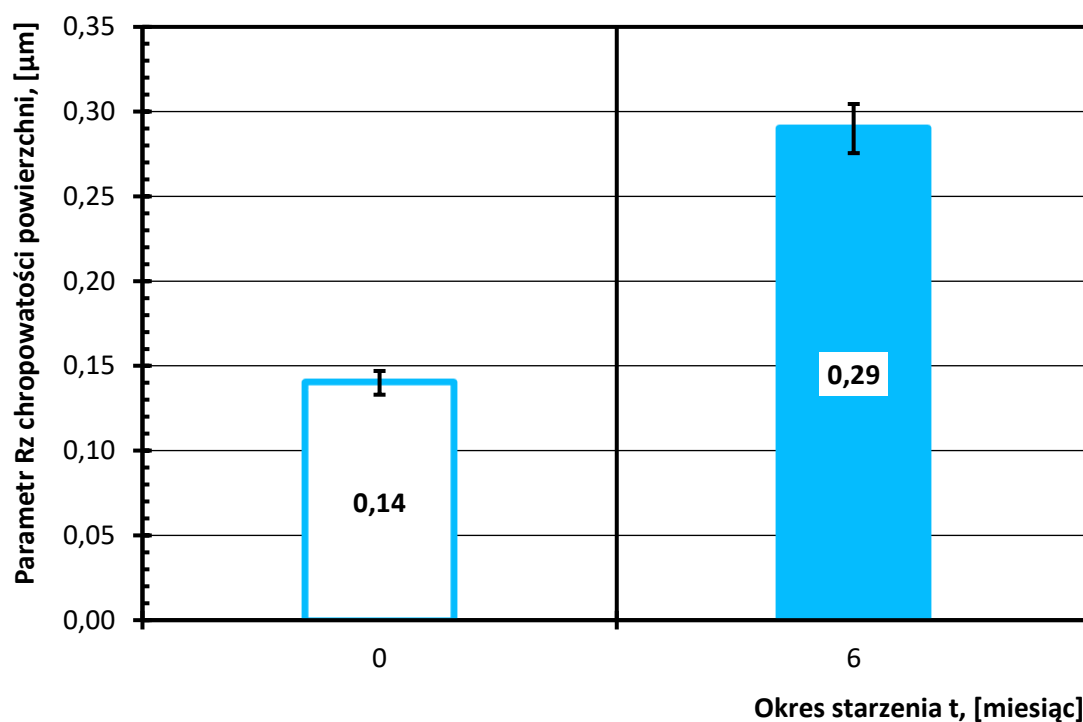


Rys. 5.10. Charakterystyka parametru R_a chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy

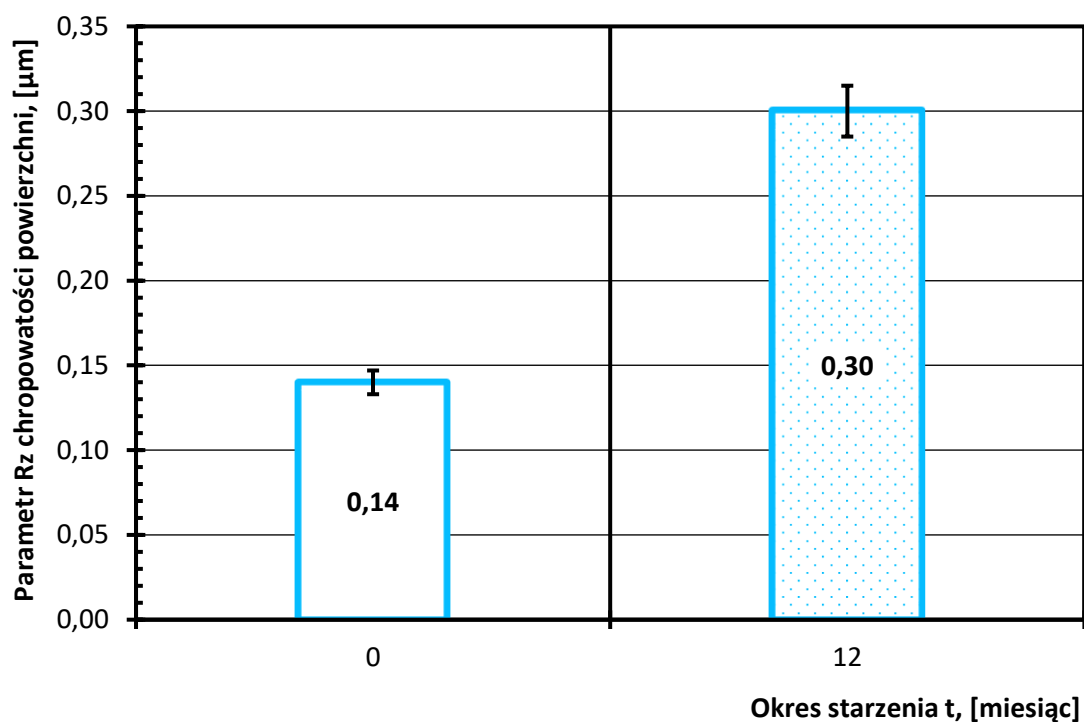
Tabela 5.2. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki parametru R_a chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.10)

Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Parametr R_a	$y = -0,0008x^3 + 0,0082x^2 - 0,021x + 0,044$	0,8929

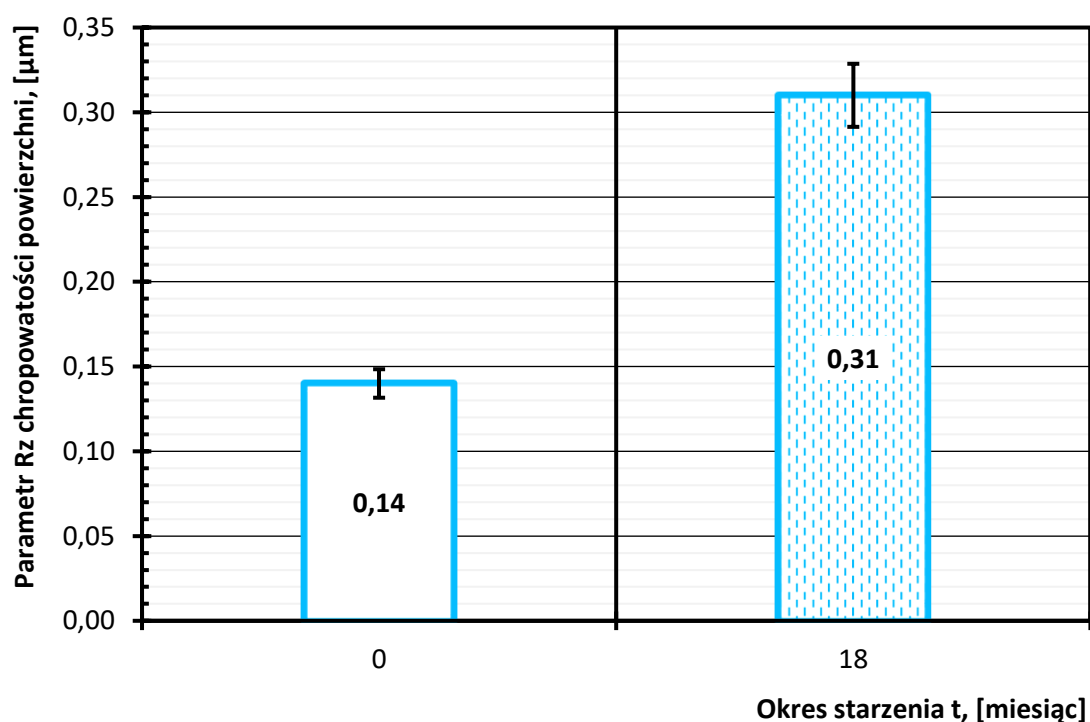
Wyniki pomiarów parametru R_z chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych zawarto na rysunkach 5.11÷5.15.



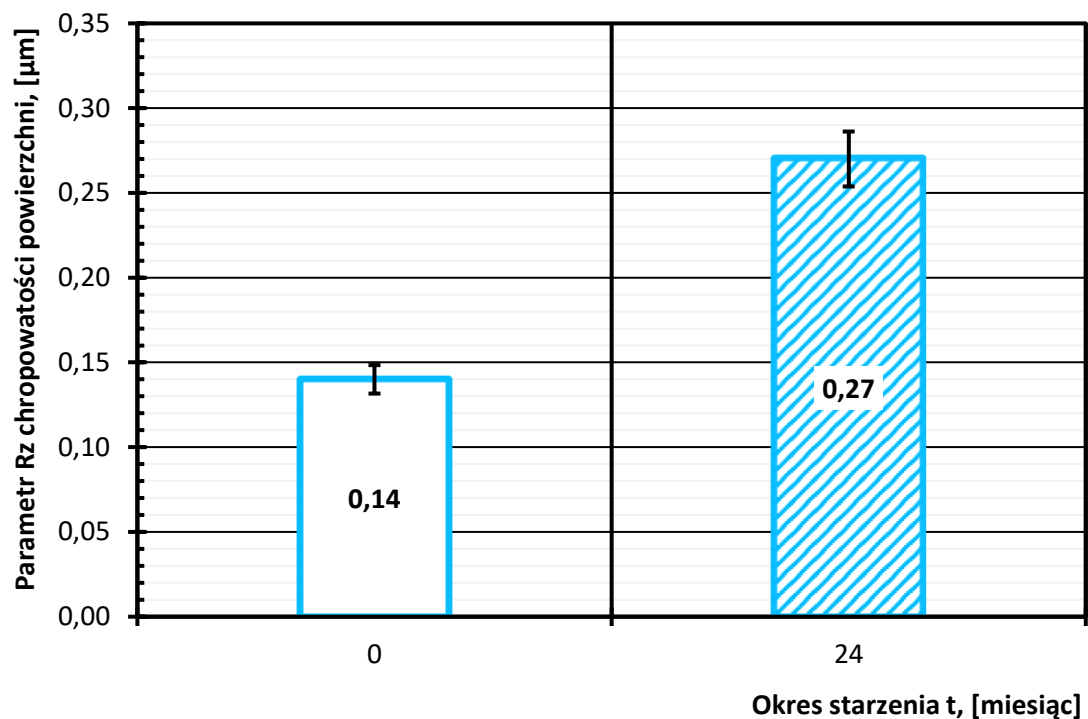
Rys. 5.11. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na parametr R_z chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych



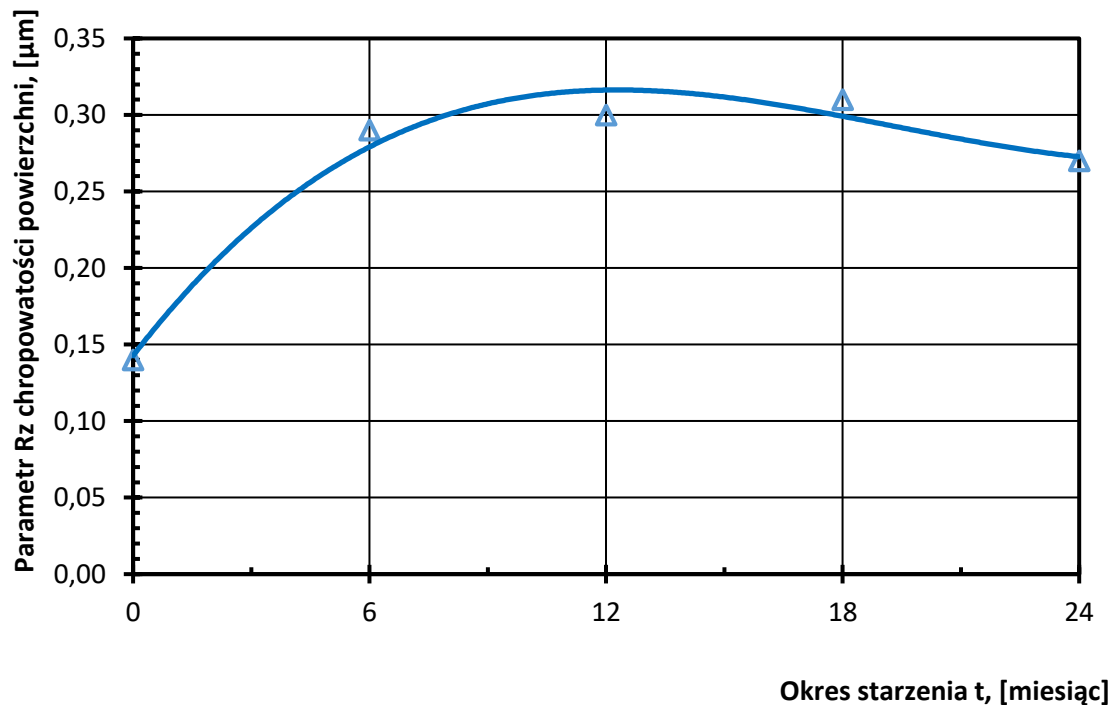
Rys. 5.12. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na parametr Rz chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych



Rys. 5.13. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na parametr Rz chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych



Rys. 5.14. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na parametr R_z chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych

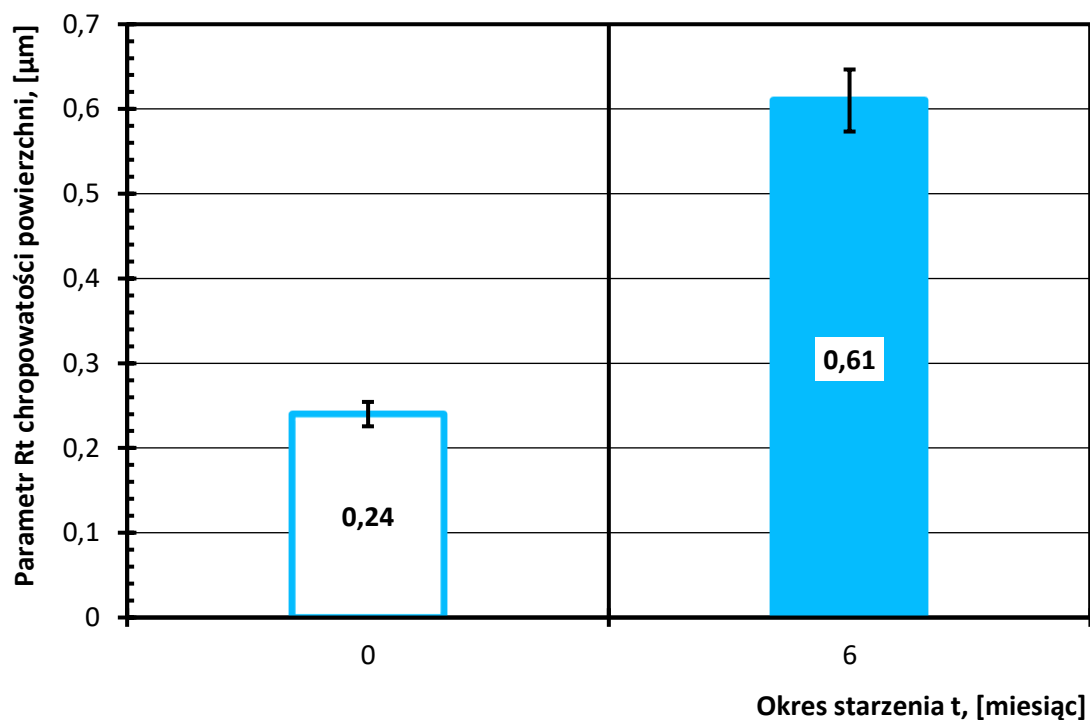


Rys. 5.15. Charakterystyka parametru R_z chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy

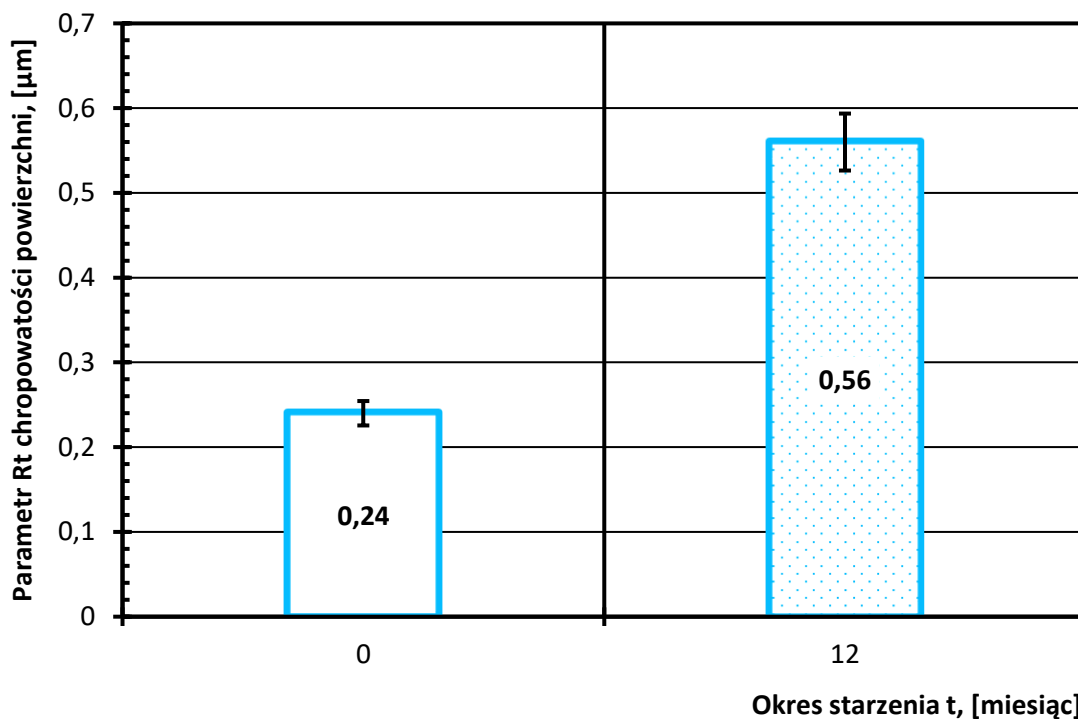
Tabela 5.3. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki parametru R_z chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.15)

Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Parametr R_z	$y = 0,0075x^3 - 0,0946x^2 + 0,3679x - 0,138$	0,9735

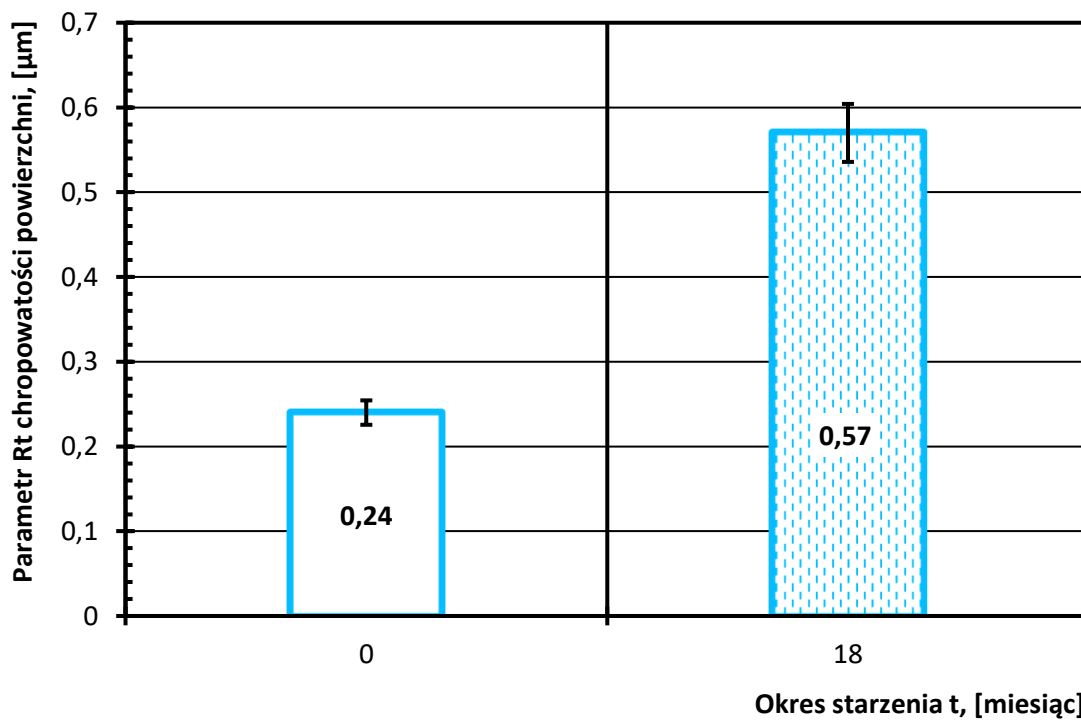
Wyniki pomiarów parametru R_t chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych zawarto na rysunkach 5.16÷5.20.



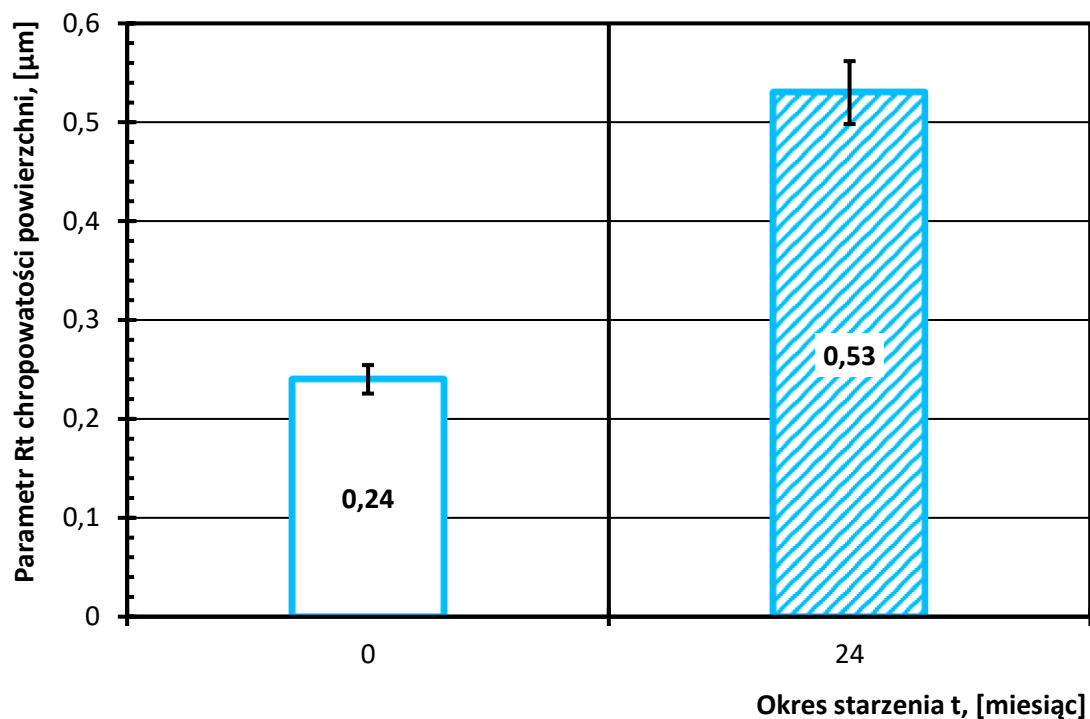
Rys. 5.16. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na parametr R_t chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych



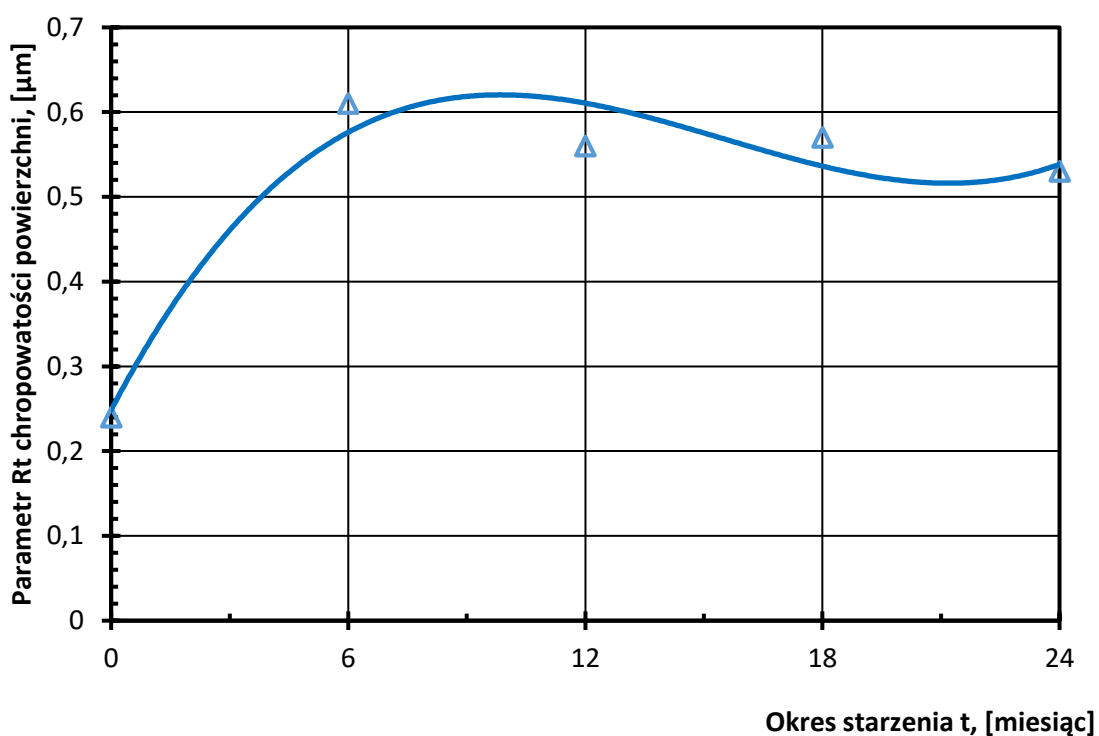
Rys. 5.17 Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na parametr Rt chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych



Rys. 5.18. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na parametr Rt chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych



Rys. 5.19. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na parametr R_t chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych



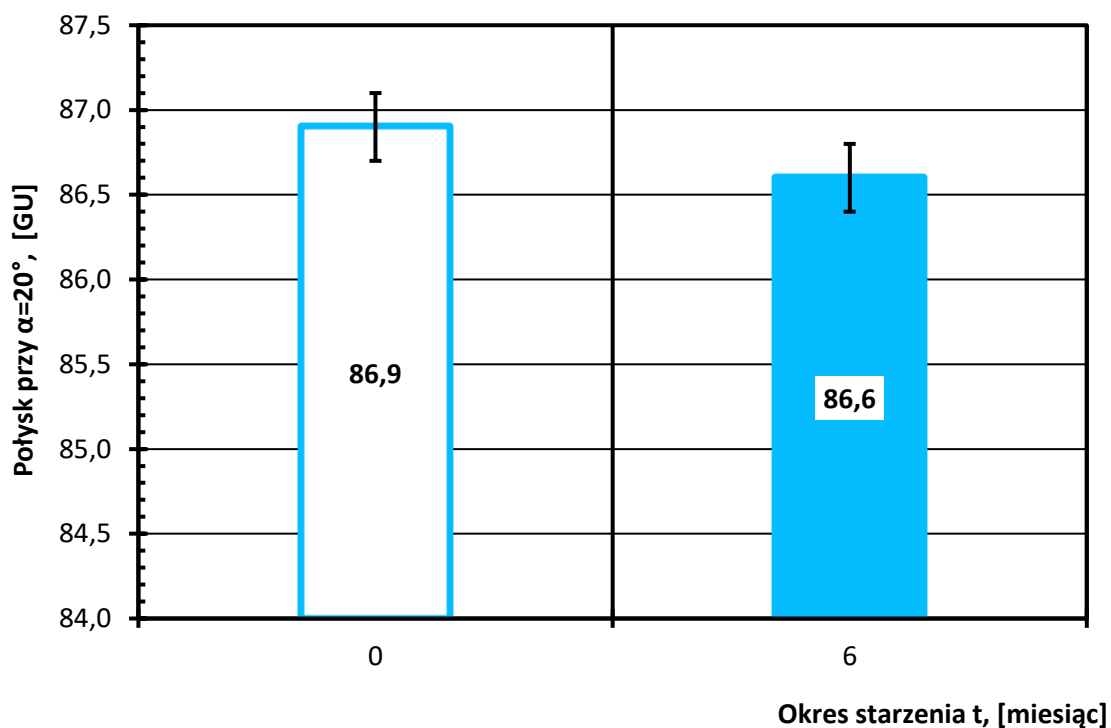
Rys. 5.20. Charakterystyka parametru R_t chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy

Tabela 5.4. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki parametru R_t chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.20)

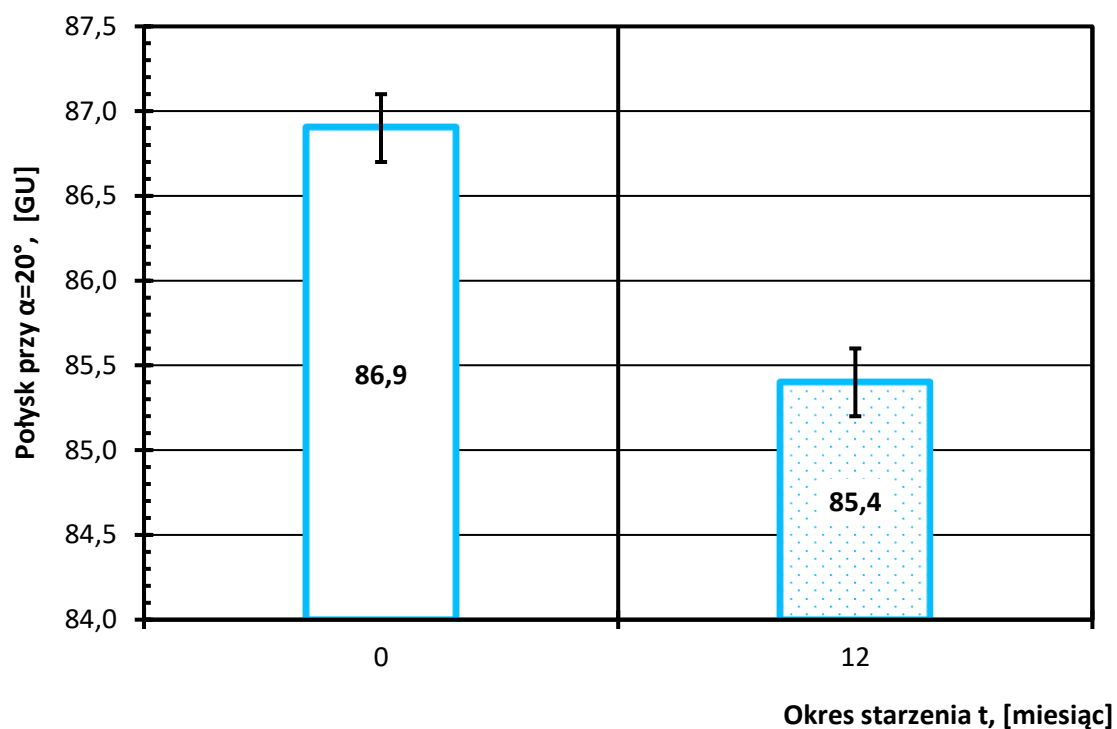
Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Parametr R_t	$y = 0,0308x^3 - 0,3318x^2 + 1,1074x - 0,558$	0,9442

5.1.3. Charakterystyki połysku zwierciadlanego powłok akrylowo-poliestrowych

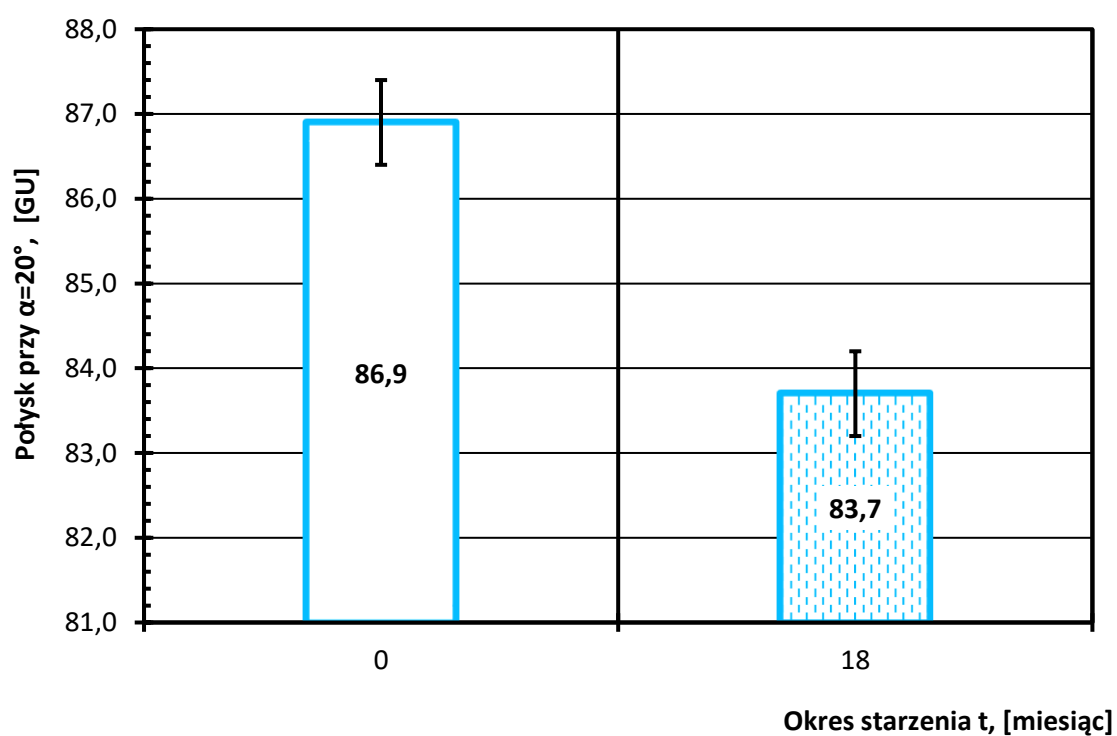
Wyniki pomiarów połysku powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$, zawarto na rysunkach 5.21÷5.25.



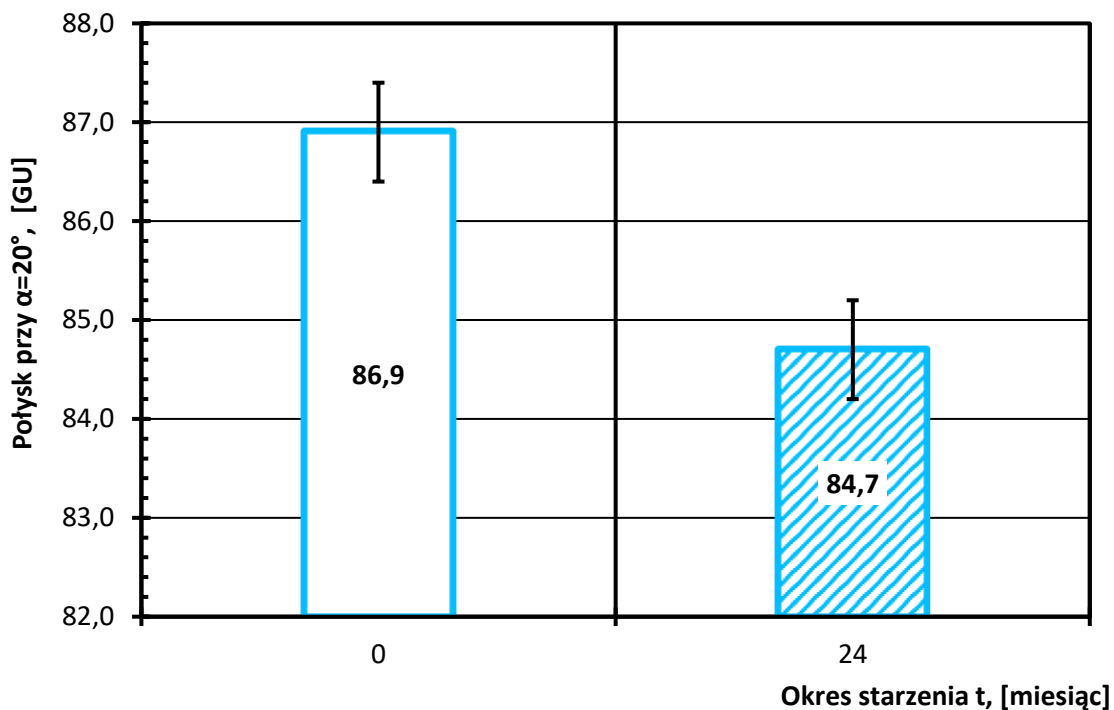
Rys. 5.21. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$



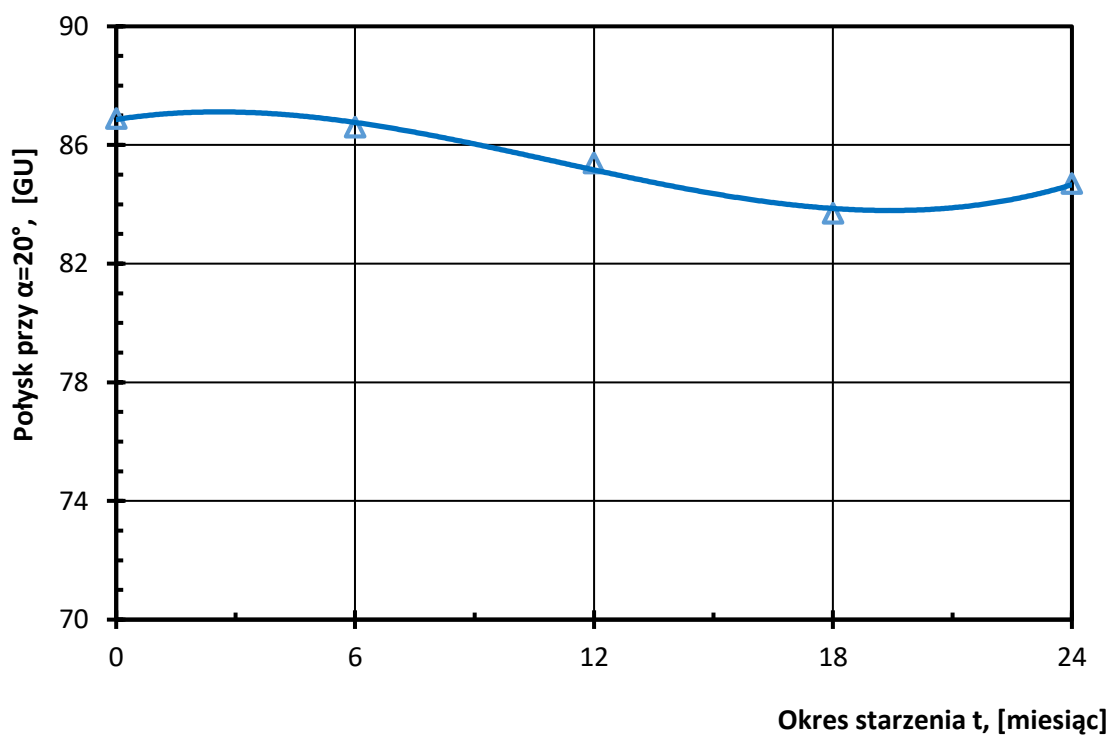
Rys. 5.22. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$



Rys. 5.23. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$



Rys. 5.24. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$

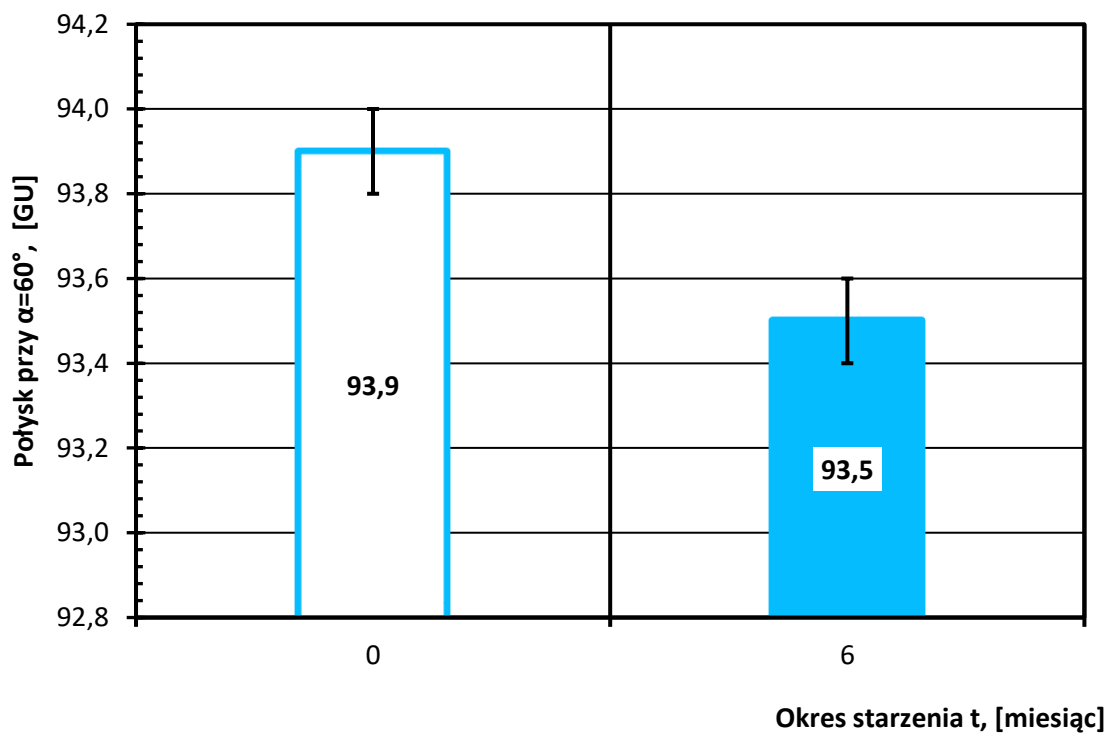


Rys. 5.25. Charakterystyka połysku powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$

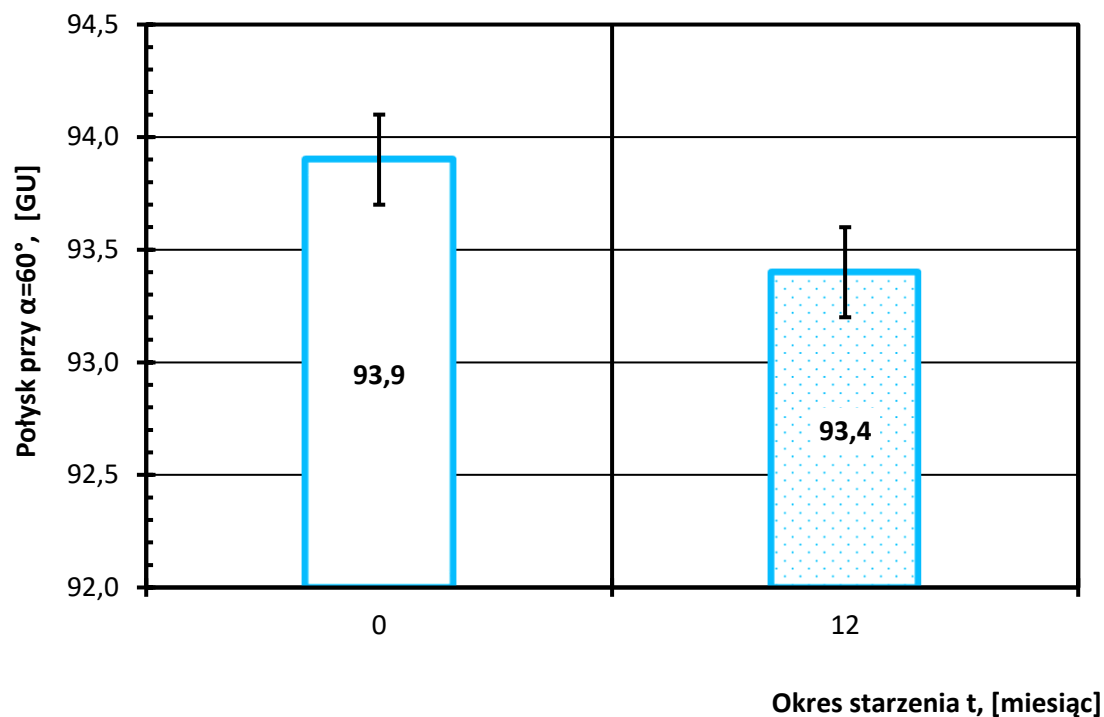
Tabela 5.5. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$ (rys. 5.25)

Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Połysk $\alpha=20^\circ$	$y = 0,3x^3 - 2,55x^2 + 5,45x + 83,66$	0,9841

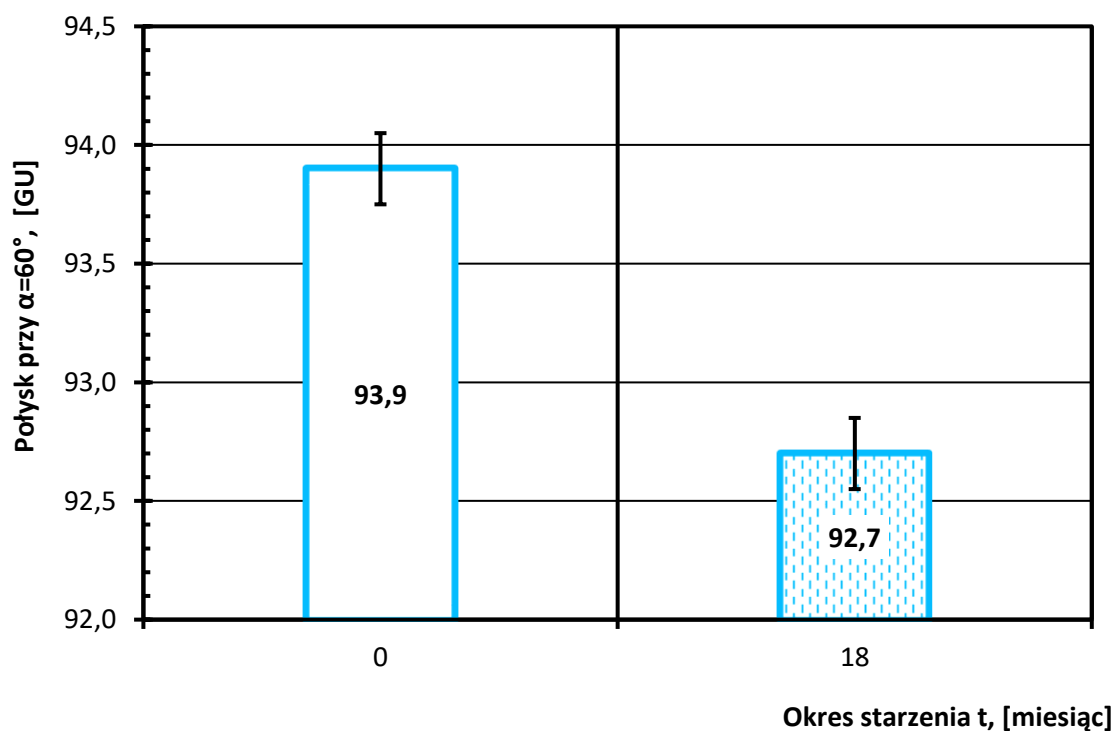
Wyniki pomiarów połysku powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$, zawarto na rysunkach 5.26÷5.30.



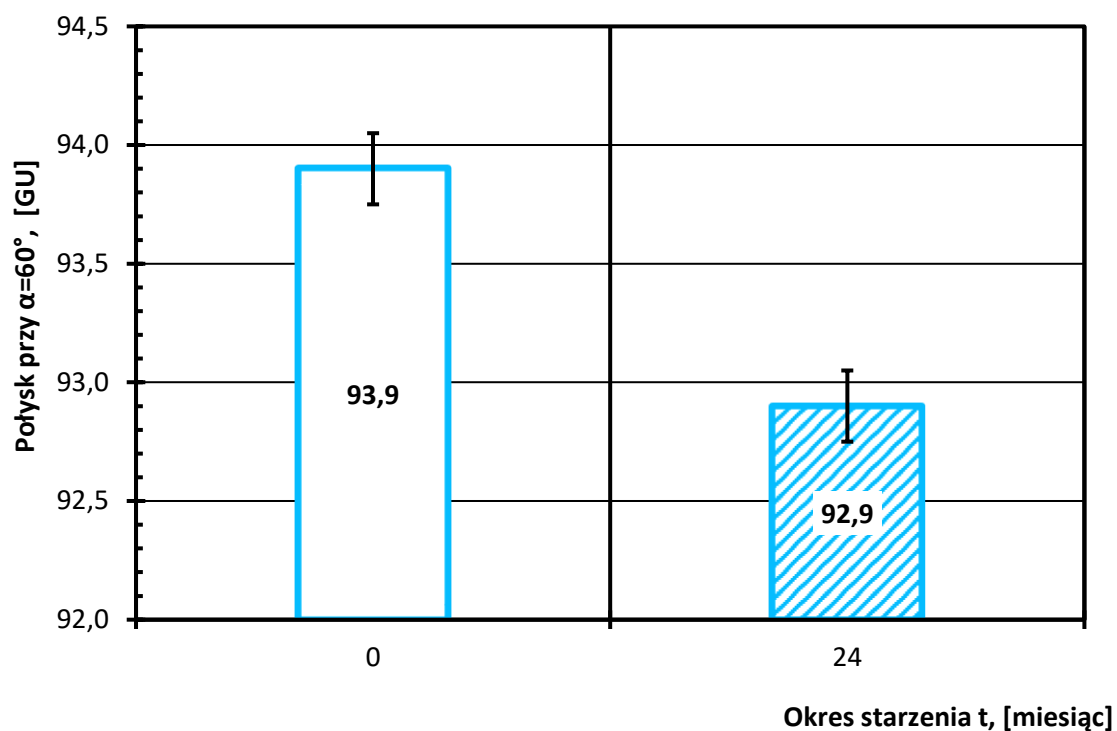
Rys. 5.26. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$



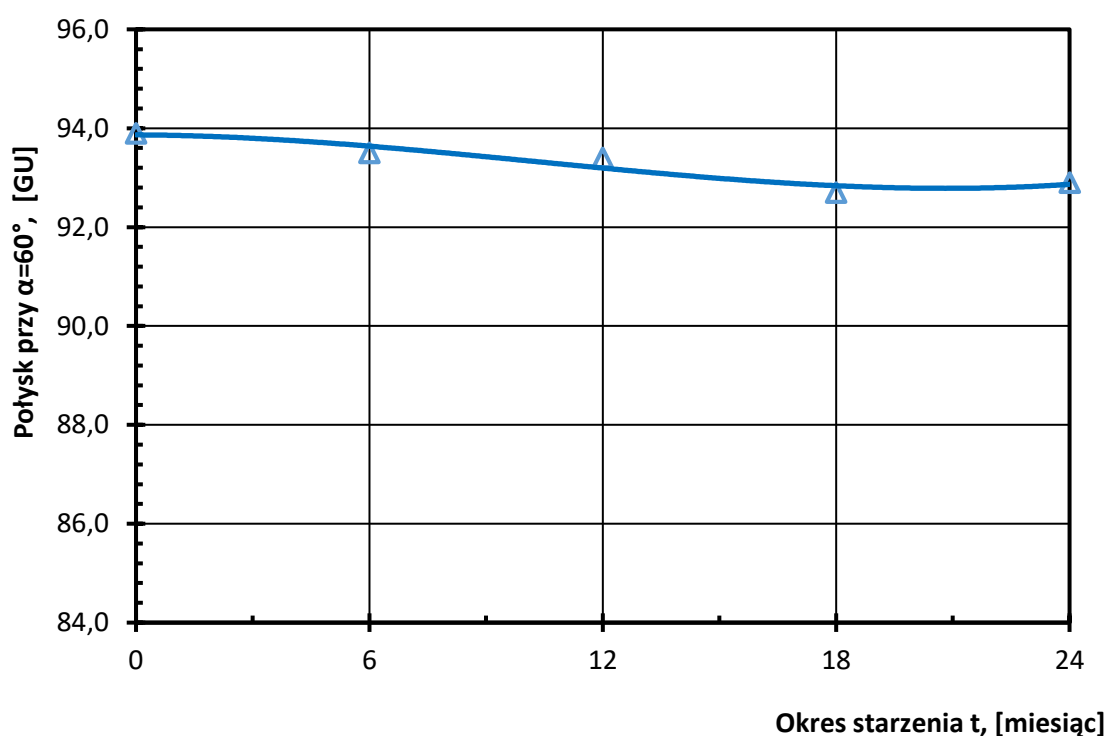
Rys. 5.27. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$



Rys. 5.28. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$



Rys. 5.29. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$

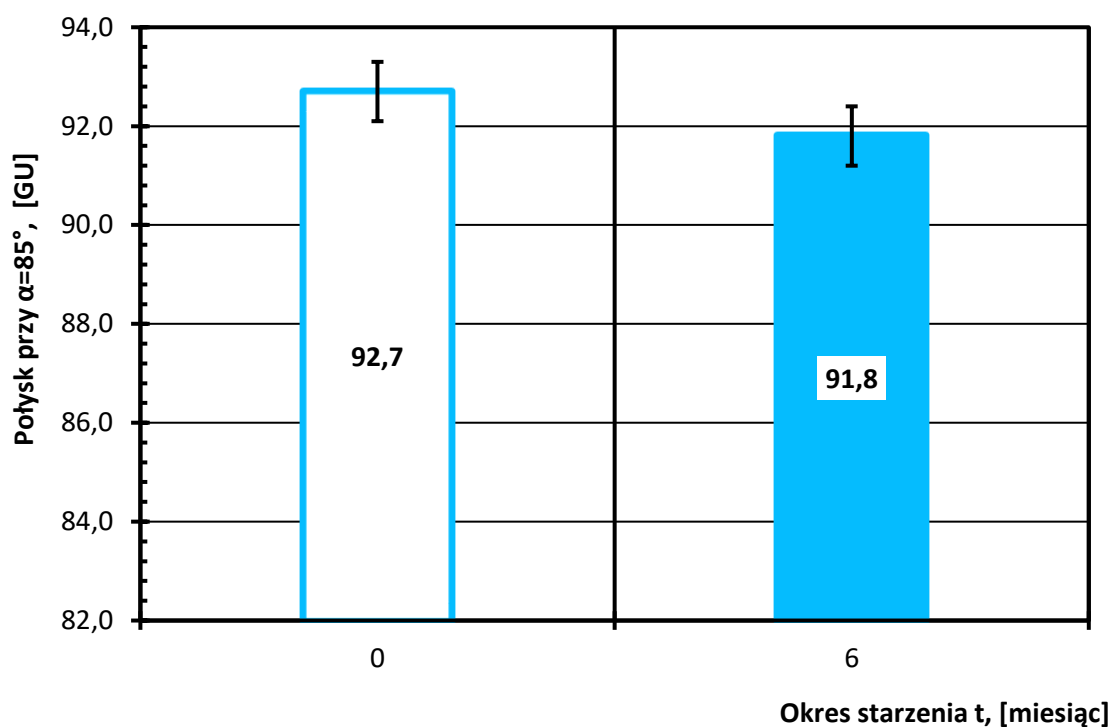


Rys. 5.30. Charakterystyka połysku powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$

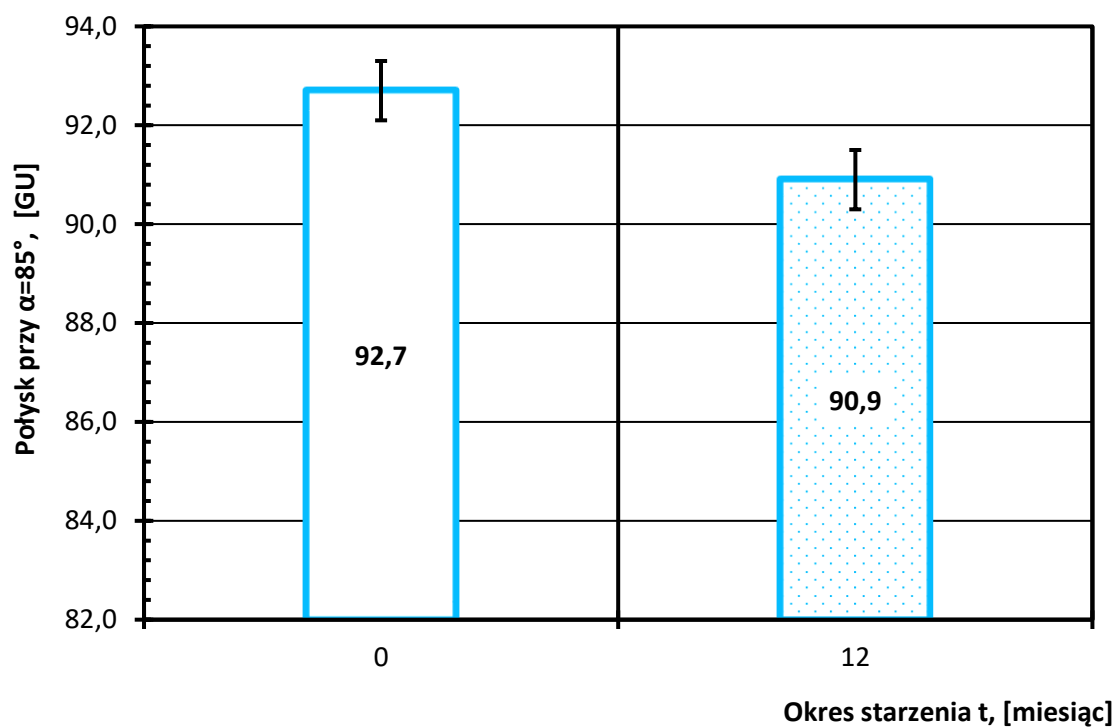
Tabela 5.6. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$ (rys. 5.30)

Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Połysk $\alpha=60^\circ$	$y = 0,05x^3 - 0,4071x^2 + 0,6429x + 93,58$	0,9113

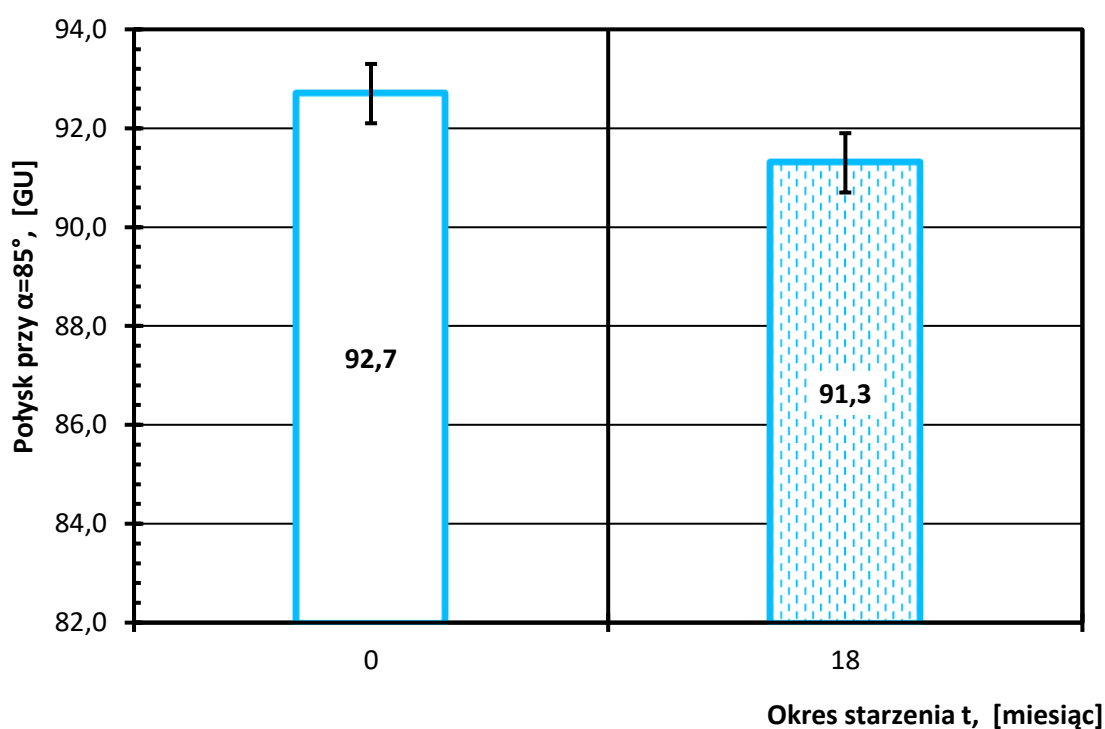
Wyniki pomiarów połysku powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$, zawarto na rysunkach 5.31÷35.



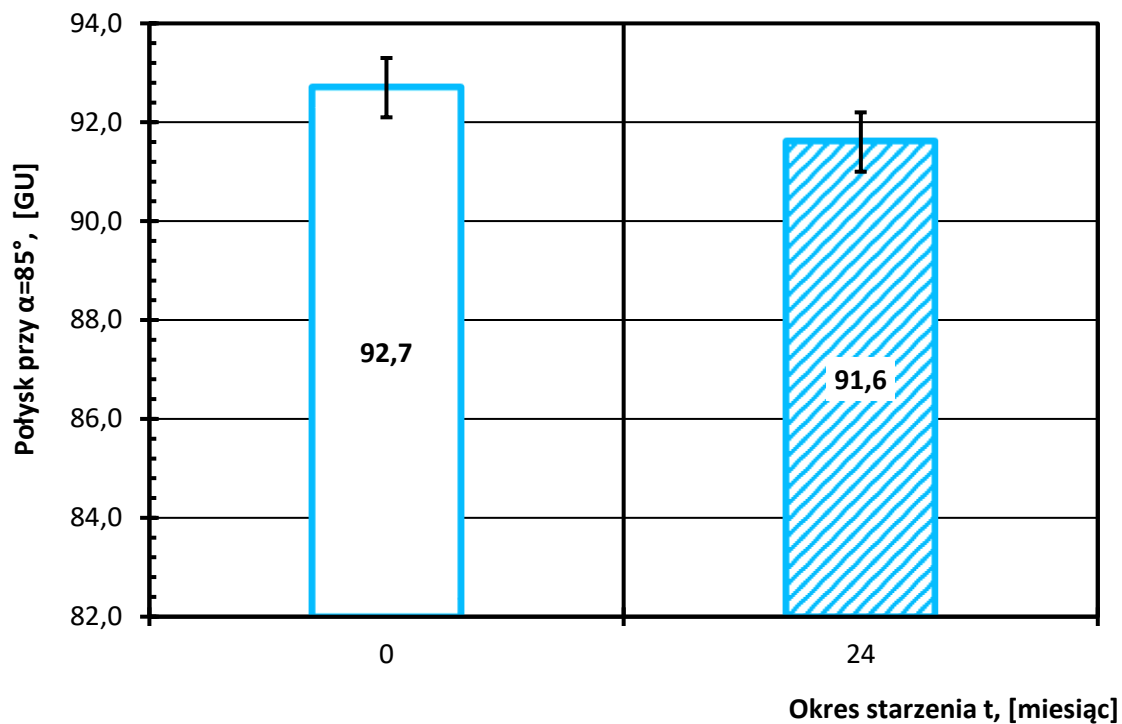
Rys. 5.31. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$



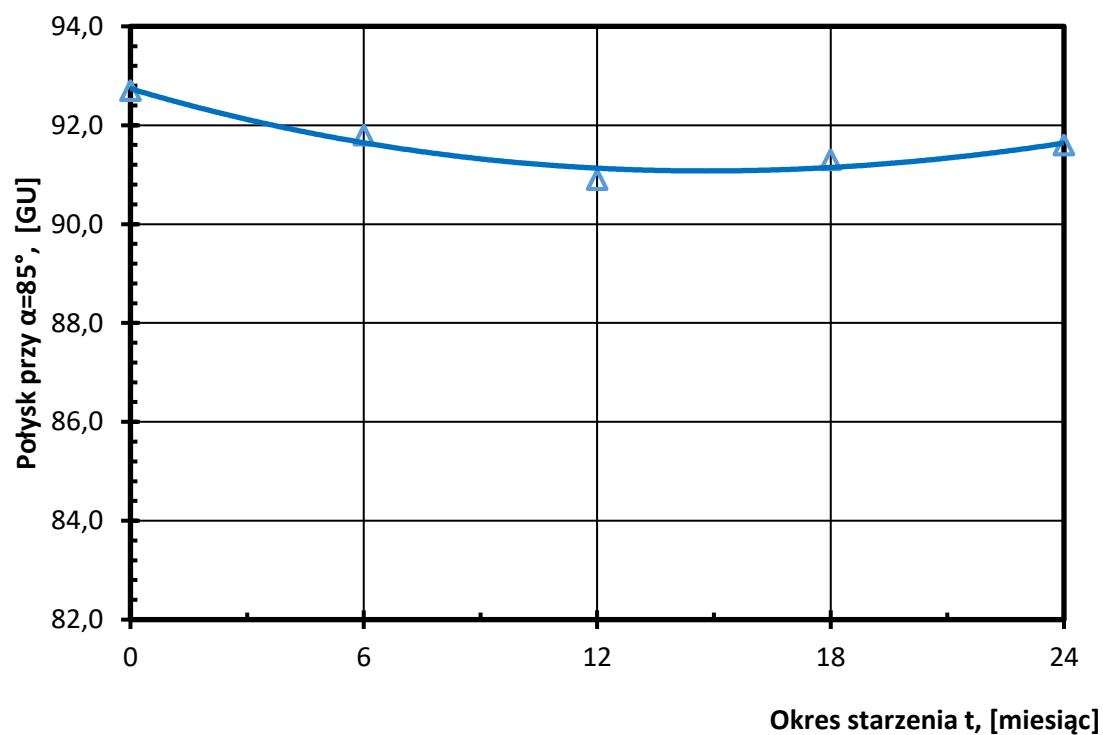
Rys. 5.32. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$



Rys. 5.33. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$



Rys. 5.34. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$



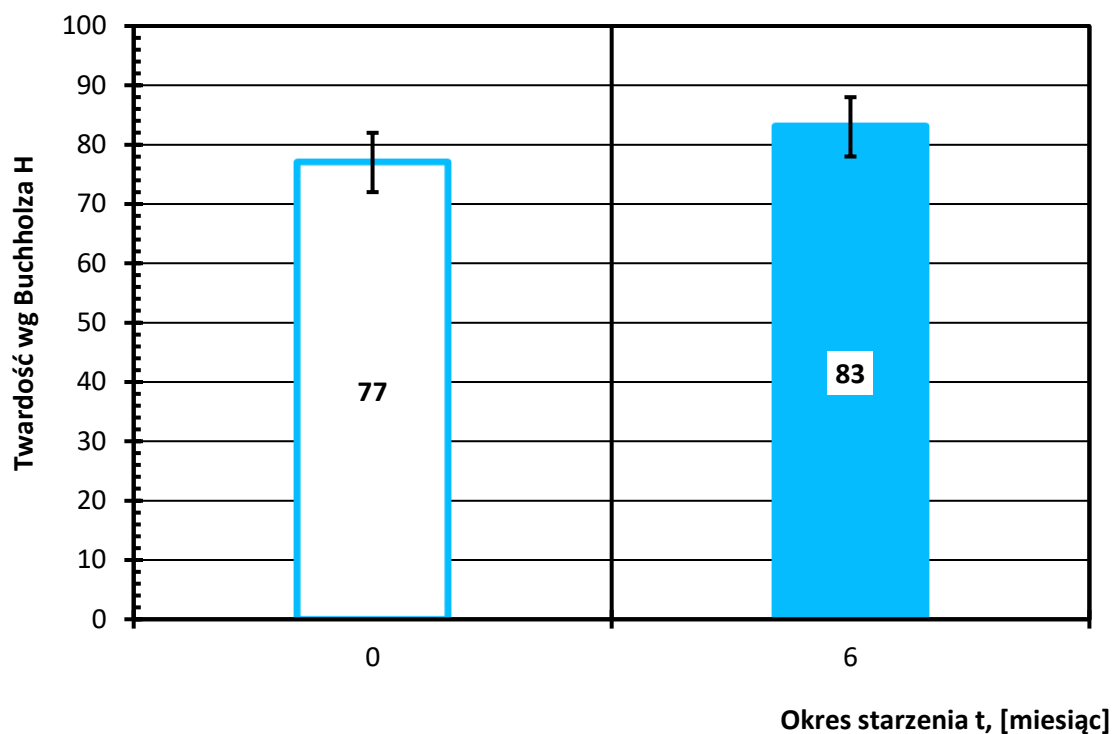
Rys. 5.35. Charakterystyka połysku powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$

Tabela 5.7. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$ (rys. 5.35)

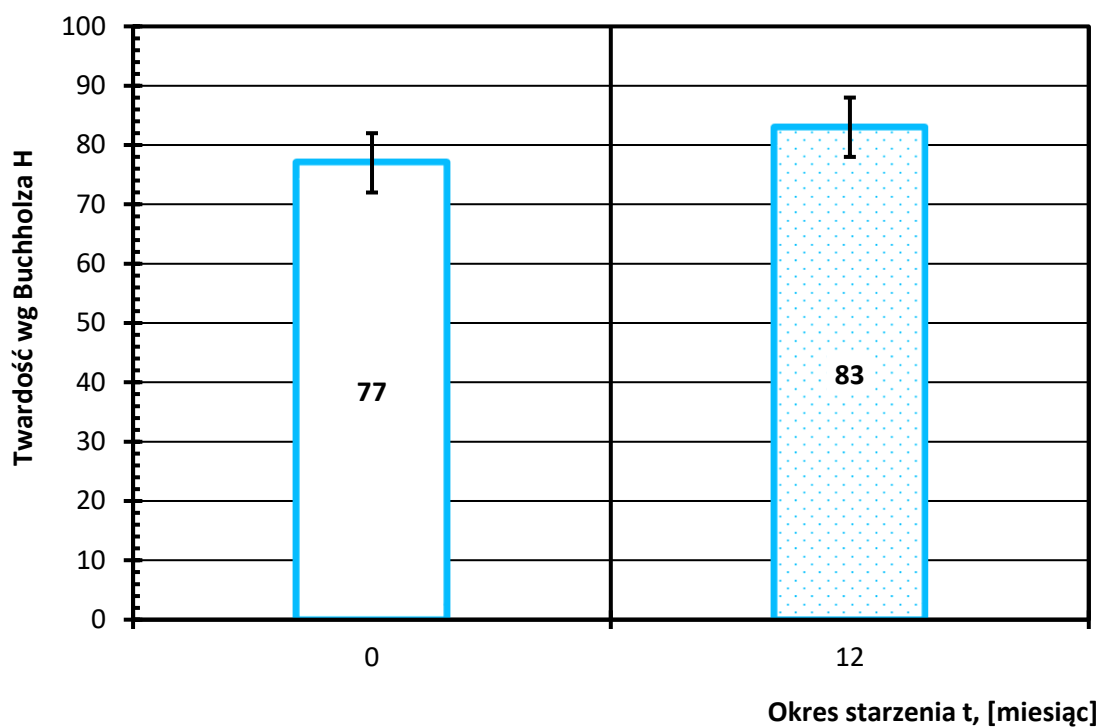
Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Połysk $\alpha=85^\circ$	$y = -0,0083x^3 + 0,3393x^2 - 2,0524x + 94,46$	0,9425

5.1.4. Charakterystyki twardości powłok akrylowo-poliestrowych

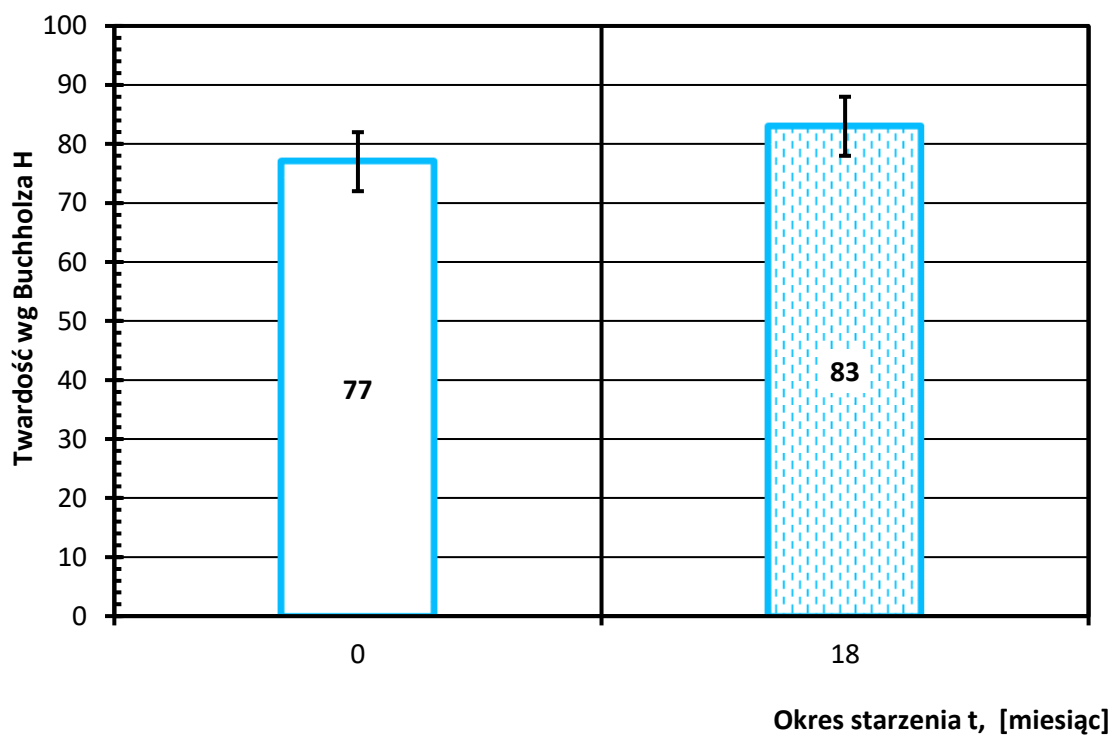
Wyniki pomiarów twardości (wg Buchholza) niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych zawarto na rysunkach 5.36÷40.



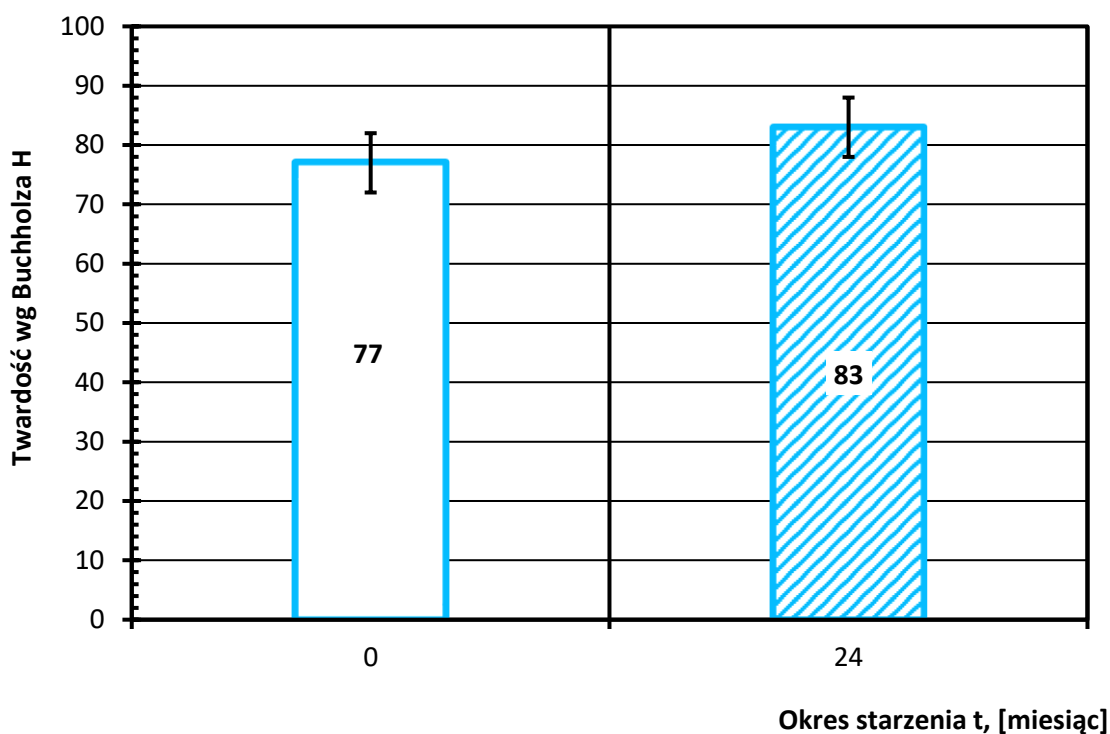
Rys. 5.36. Twardość wg Buchholza niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych na stacji klimatycznej w okresie 6 miesięcy



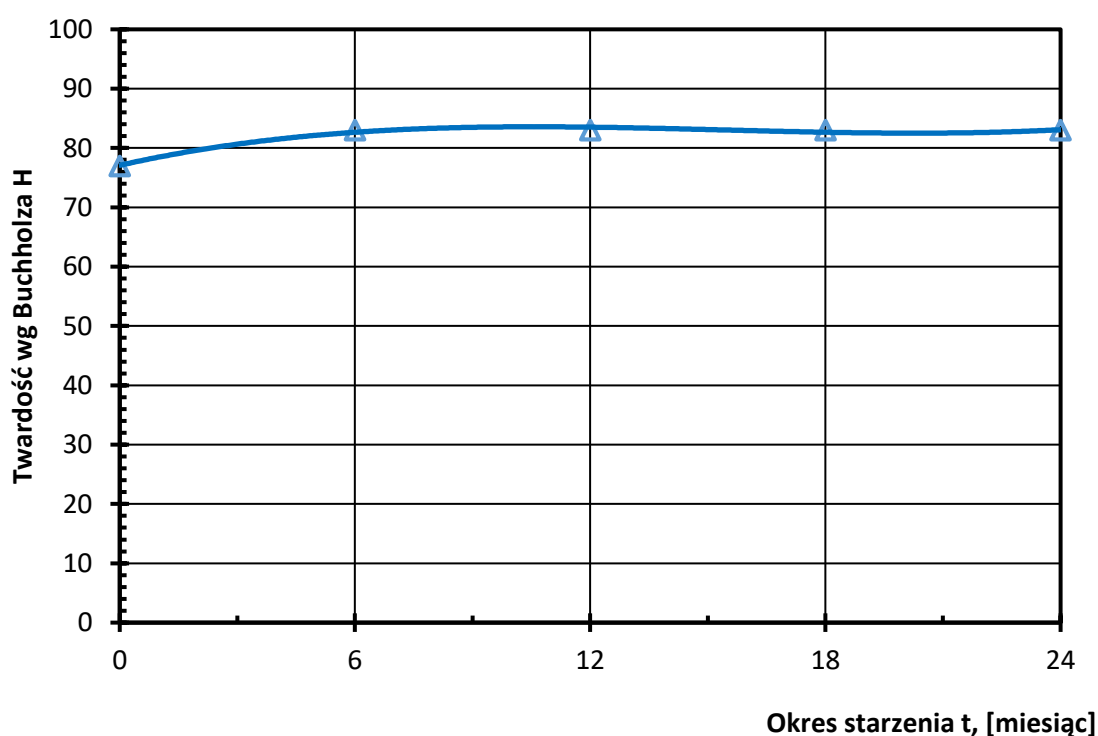
Rys. 5.37. Twardość wg Buchholza niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych na stacji klimatycznej w okresie 12 miesięcy



Rys. 5.38. Twardość wg Buchholza niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych na stacji klimatycznej w okresie 18 miesięcy



Rys. 5.39. Twardość wg Buchholza niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych na stacji klimatycznej w okresie 24 miesięcy



Rys. 5.40. Charakterystyka twardości wg Buchholza powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy

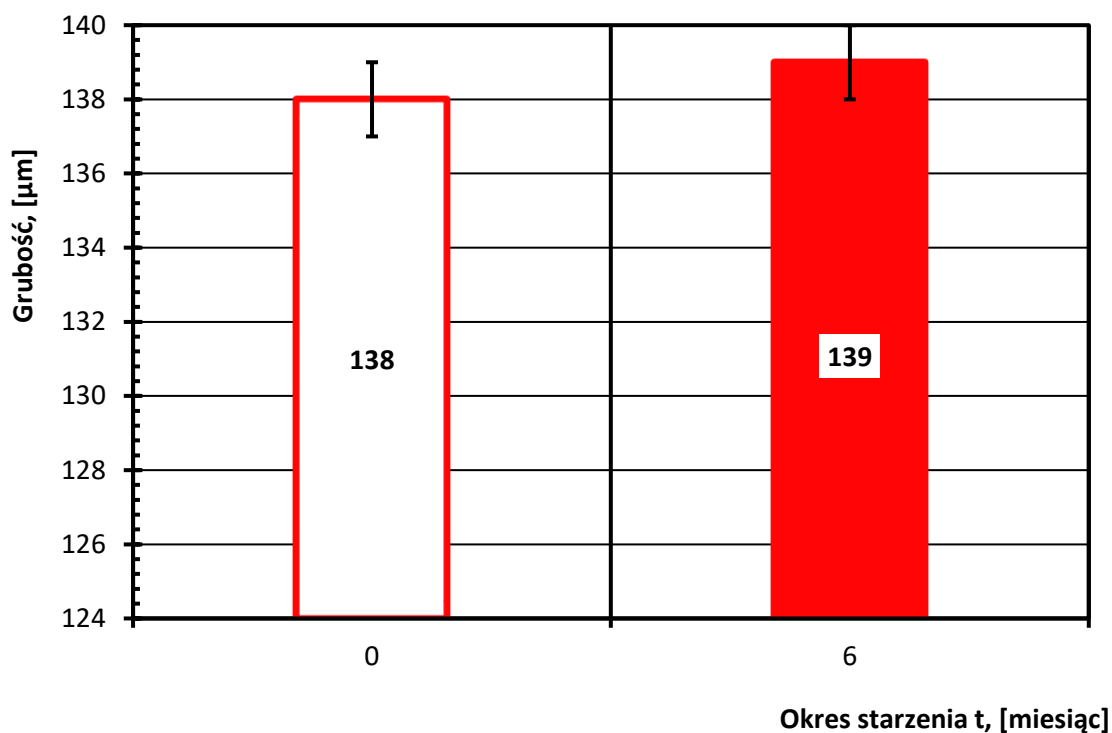
Tabela 5.8. Równania linii trendu i wartości współczynnika determinacji R^2 charakterystyki -twardości wg Buchholza niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.40)

Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Twardość wg Buchholza	$y = 0,5x^3 - 5,3571x^2 + 18,143x + 63,8$	0,9821

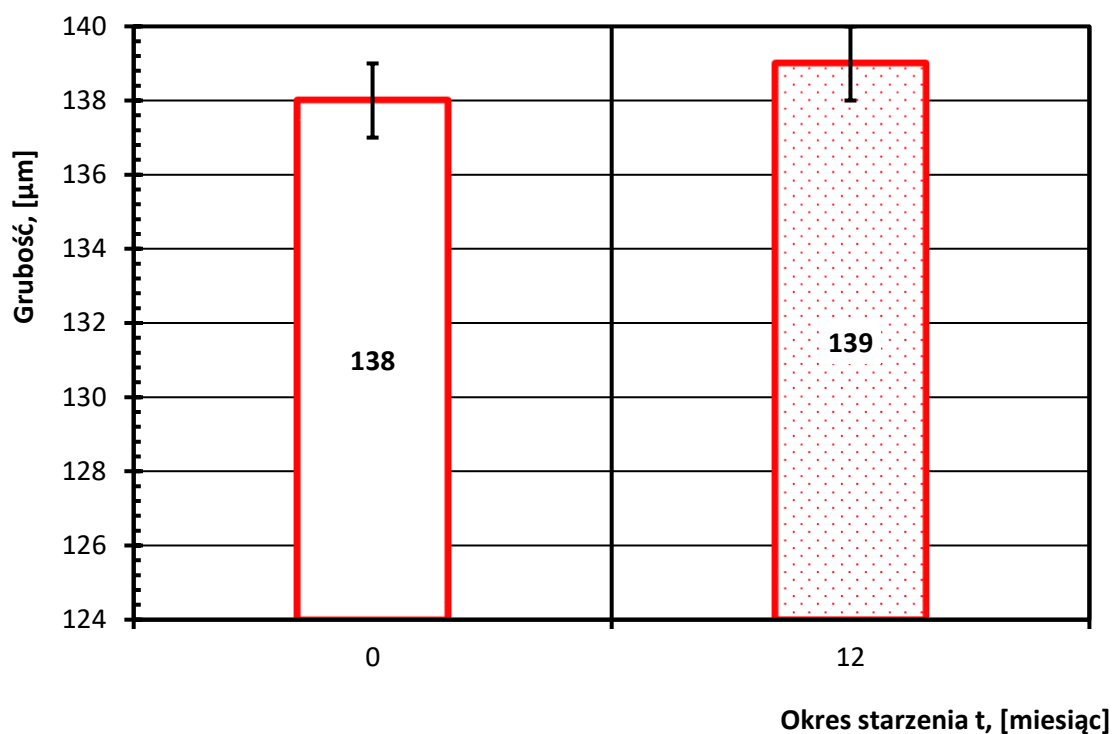
5.2. Ocena właściwości czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych

5.2.1. Charakterystyki grubości powłok akrylowo-poliestrowych

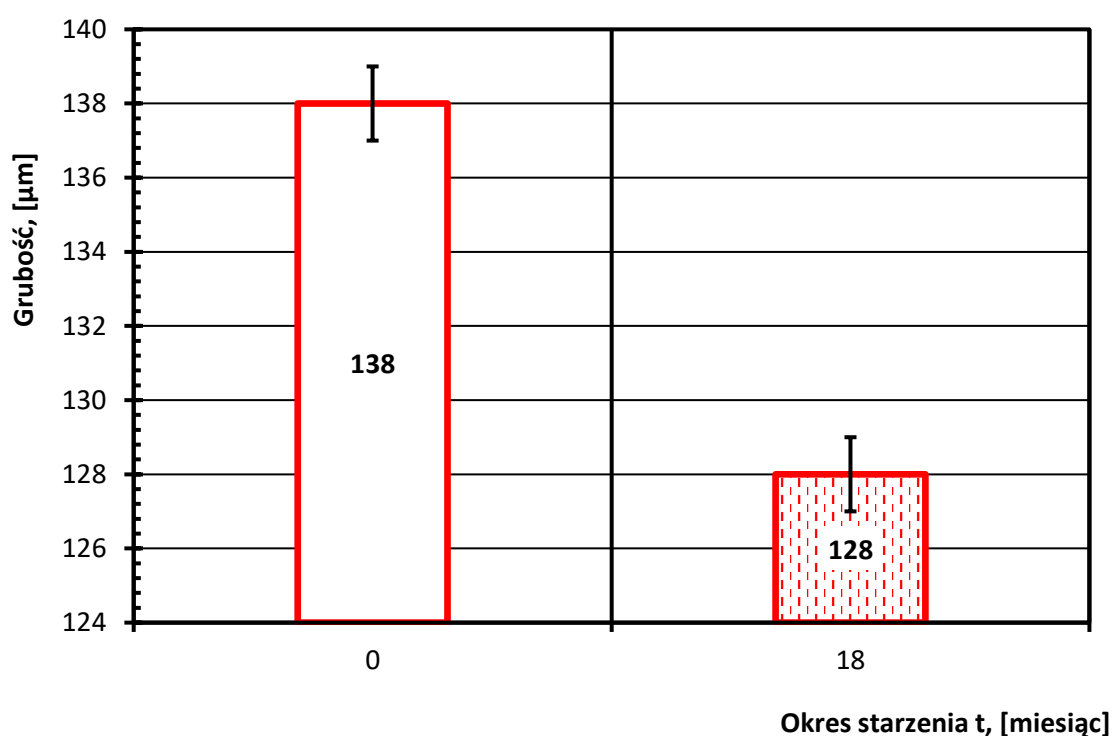
Wyniki pomiarów grubości czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych zawarto na rysunkach 5.41 ÷ 5.45



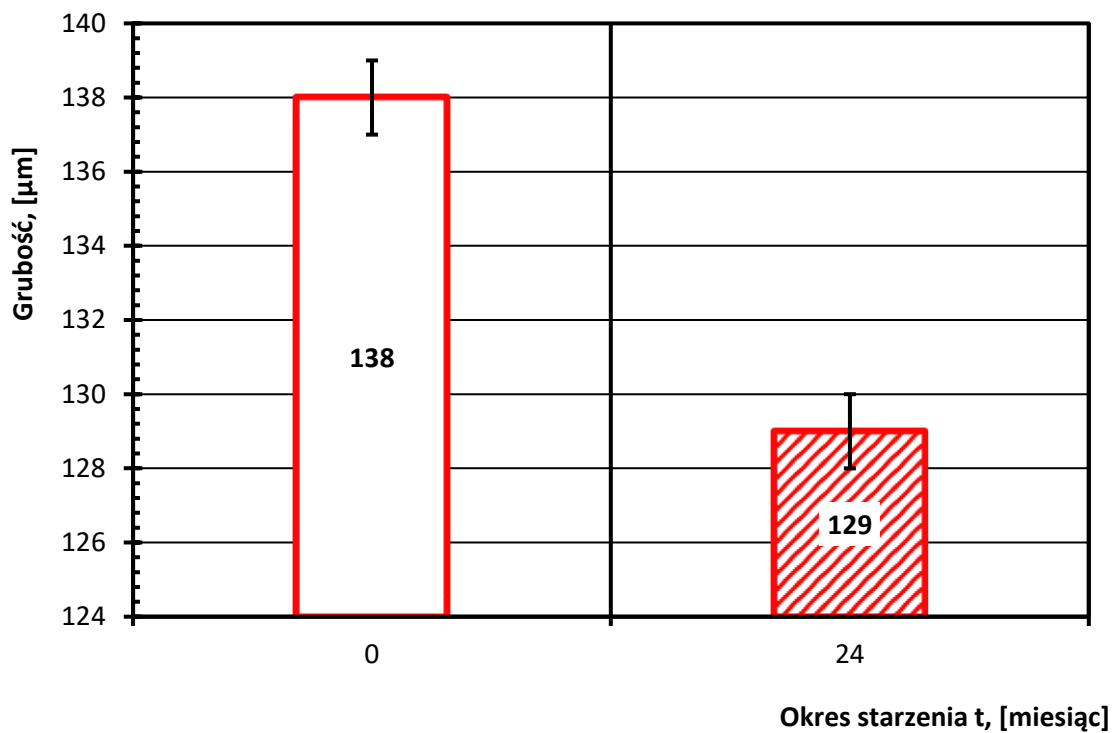
Rys. 5.41. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na grubość czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych



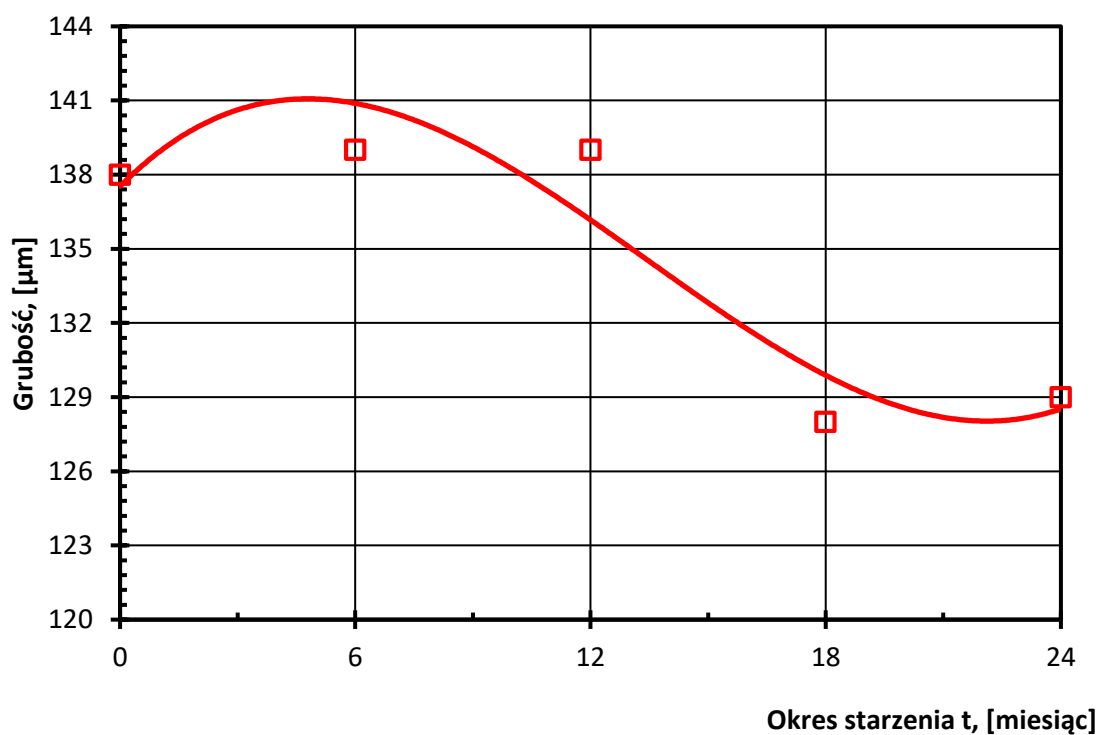
Rys. 5.42. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na grubość czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych



Rys. 5.43. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na grubość czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych



Rys. 5.44. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na grubość czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych



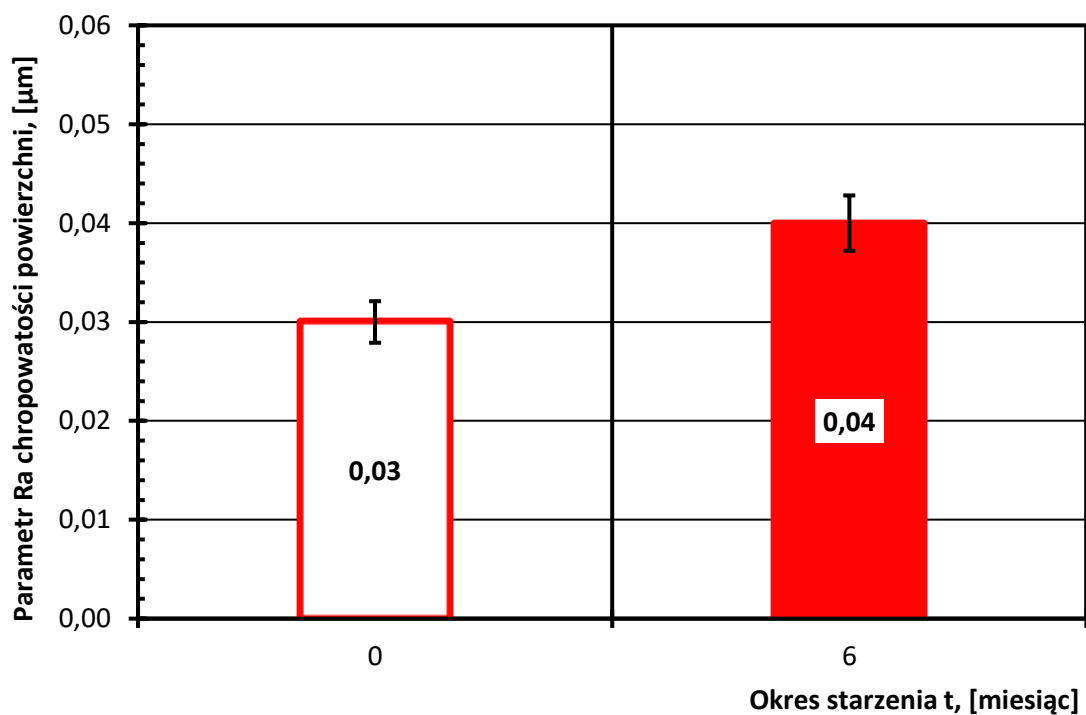
Rys. 5.45. Charakterystyka grubości powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy

Tabela 5.9. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki grubości czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.45)

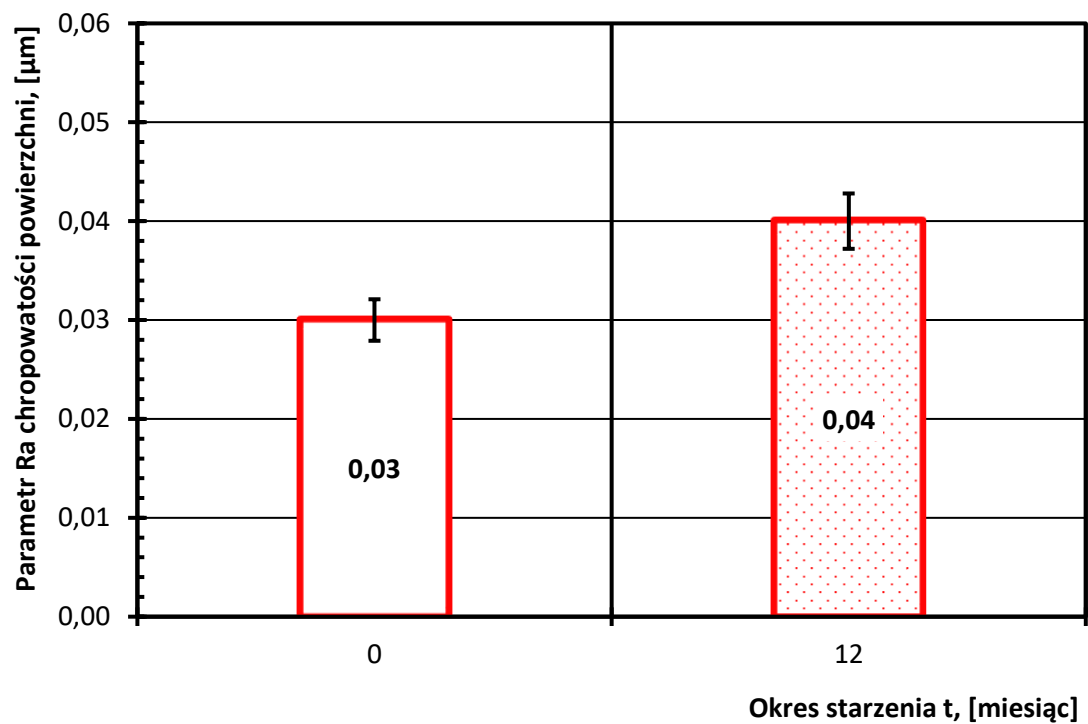
Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Grubość G	$y = 1,0833x^3 - 10,536x^2 + 27,381x + 119,6$	0,8757

5.2.2. Charakterystyki parametrów chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych

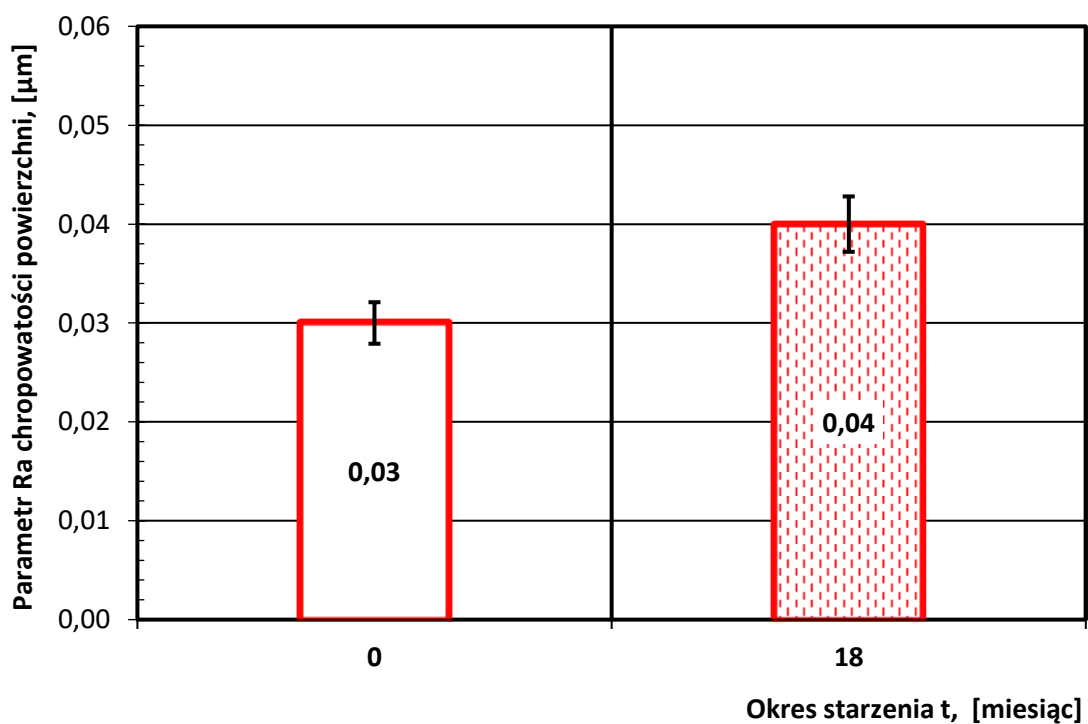
Wyniki pomiarów parametr R_a chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych zawarto na rysunkach 5.46÷50.



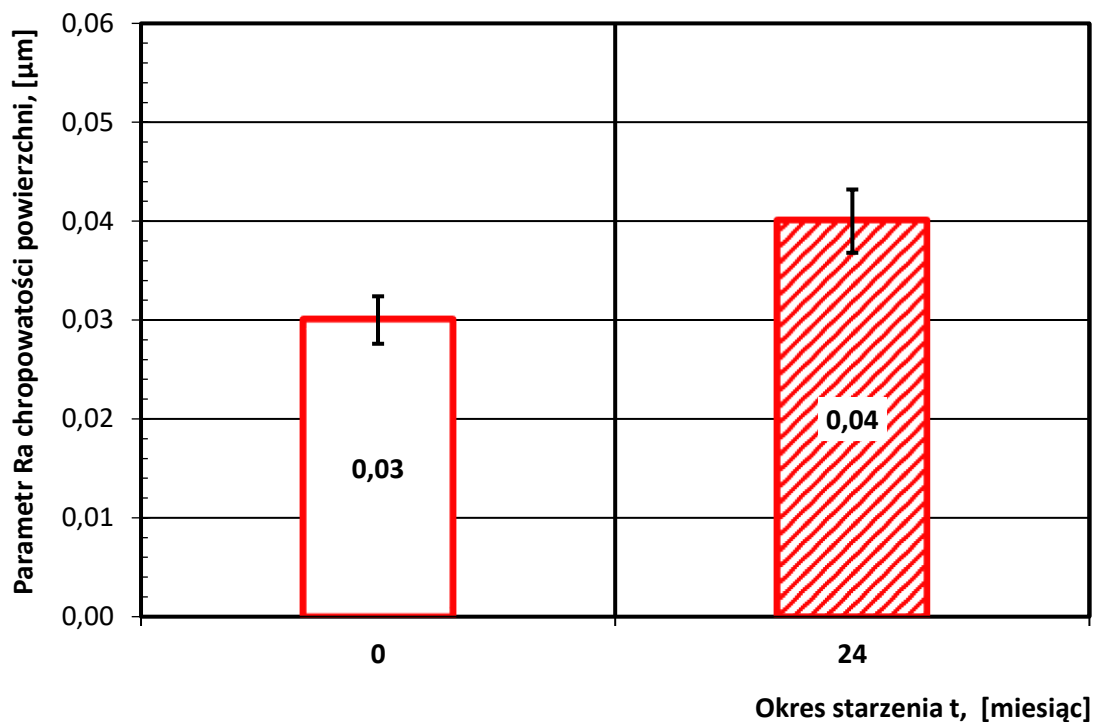
Rys. 5.46 Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na parametr R_a chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych



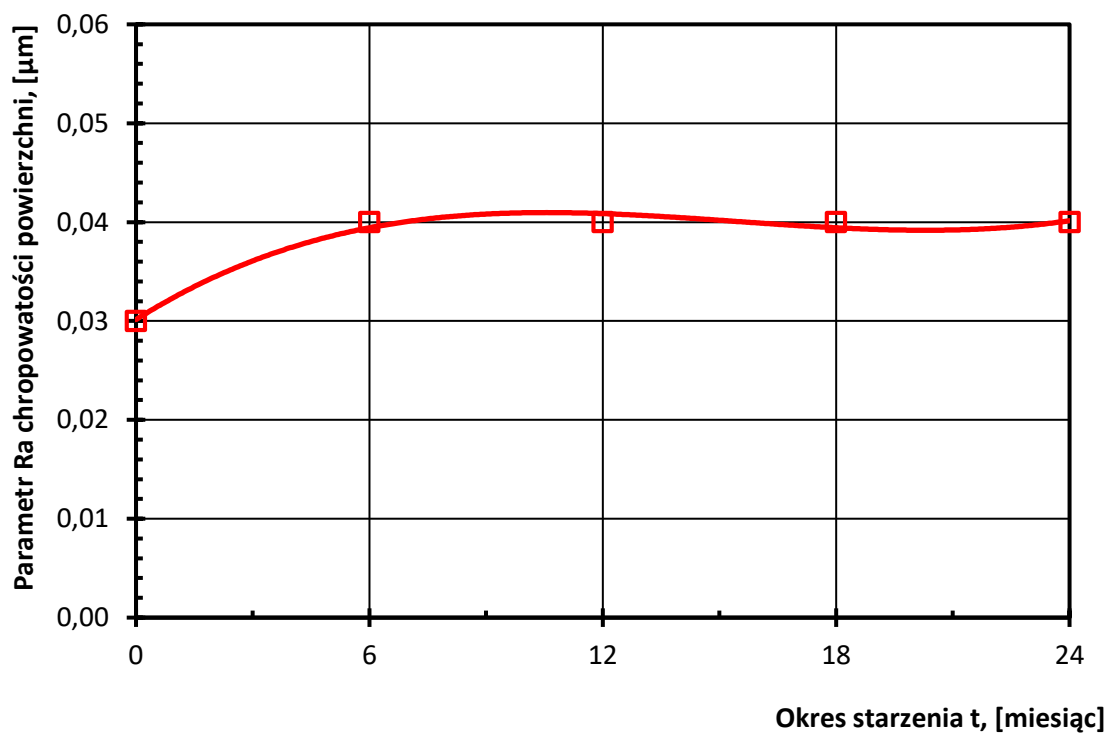
Rys. 5.47 Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na parametr Ra chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych



Rys. 5.48 Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na parametr Ra chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych



Rys. 5.49 Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na parametr R_a chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych

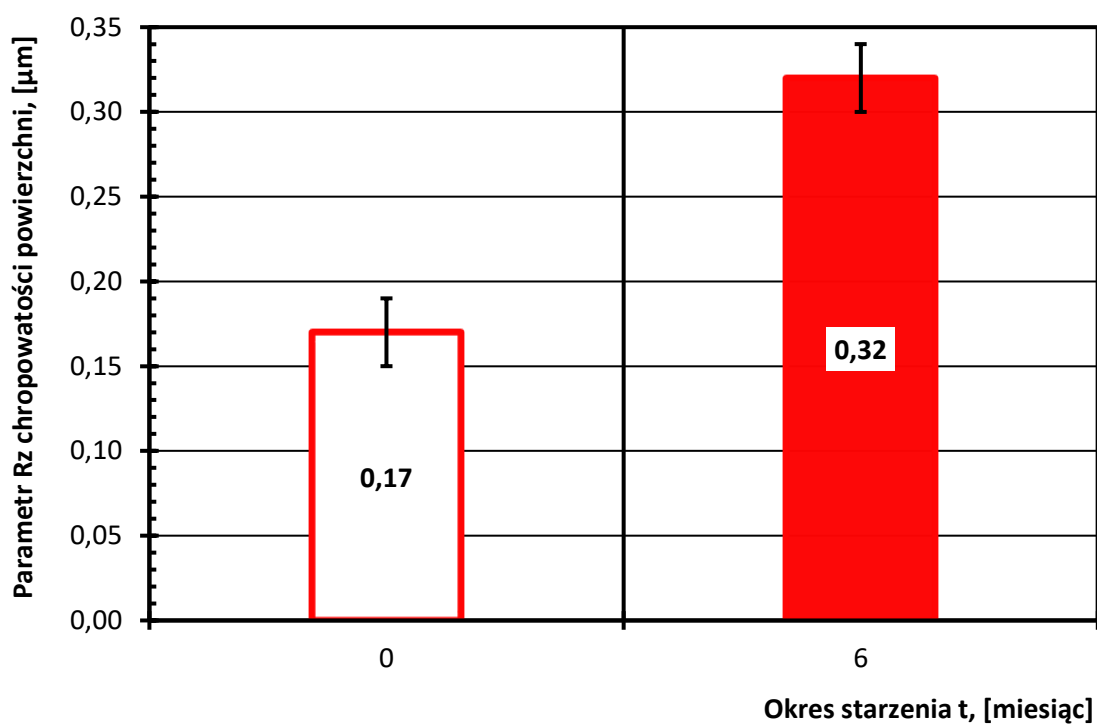


Rys. 5.50. Charakterystyka parametru R_a chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy

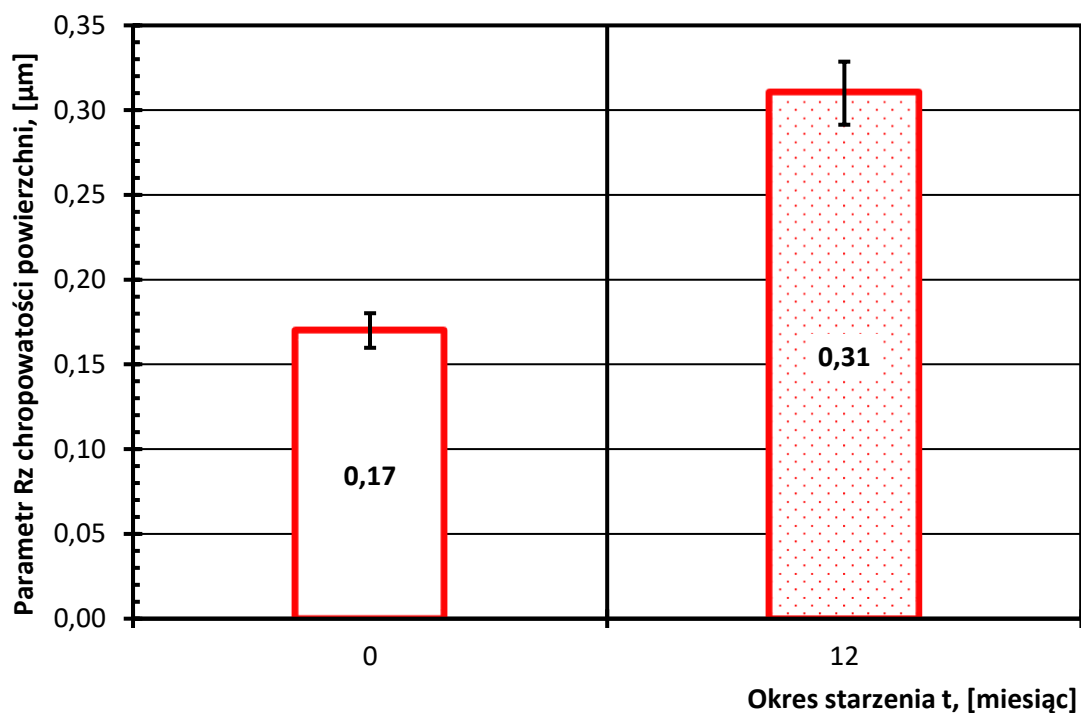
Tabela 5.10. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki parametr R_a chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.50)

Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Parametr R_a	$y = 0,0008x^3 - 0,0089x^2 + 0,0302x + 0,008$	0,9821

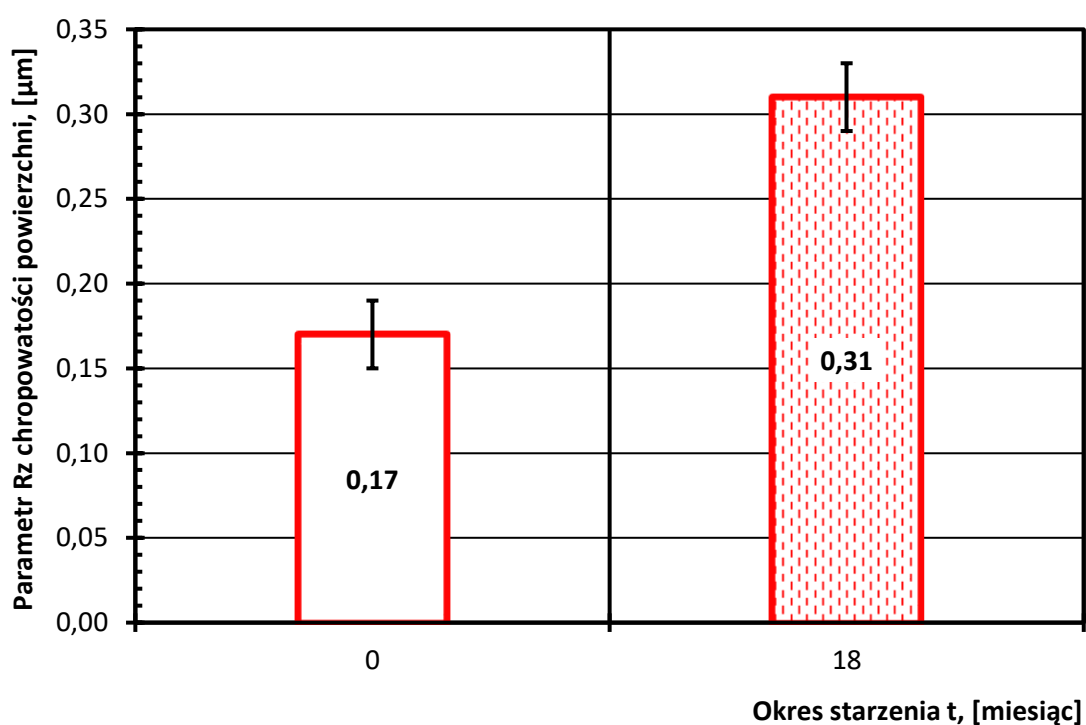
Wyniki pomiarów parametr R_z chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych zawarto na rysunkach 5.51÷55.



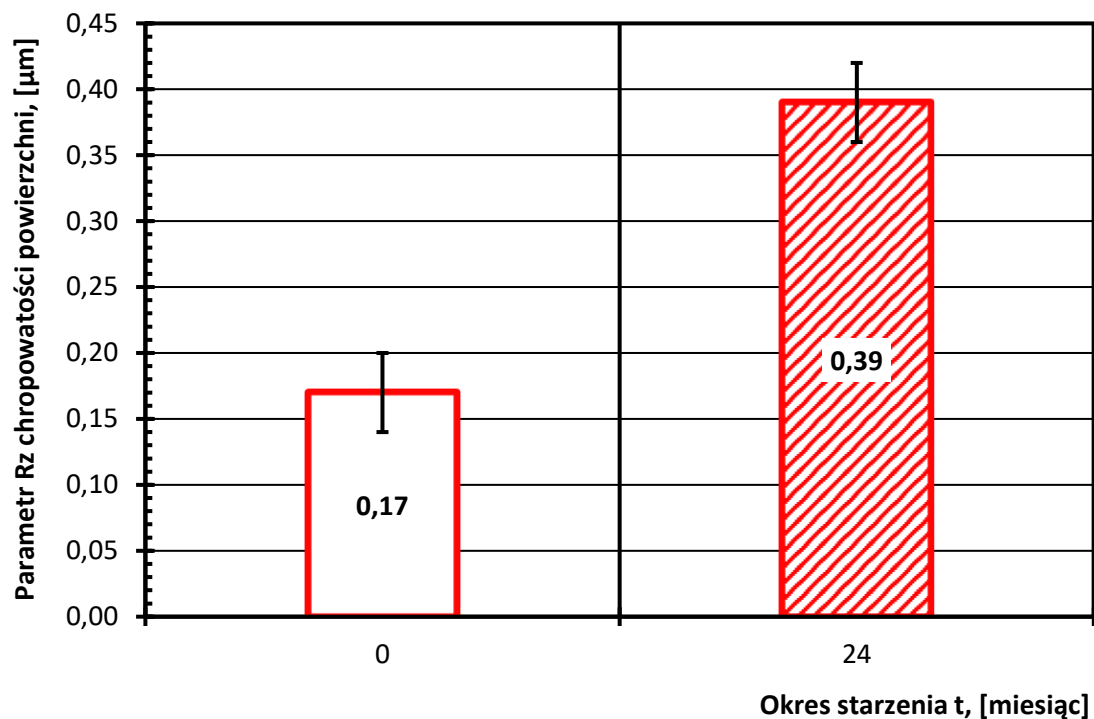
Rys. 5.51 Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na parametr R_z chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych



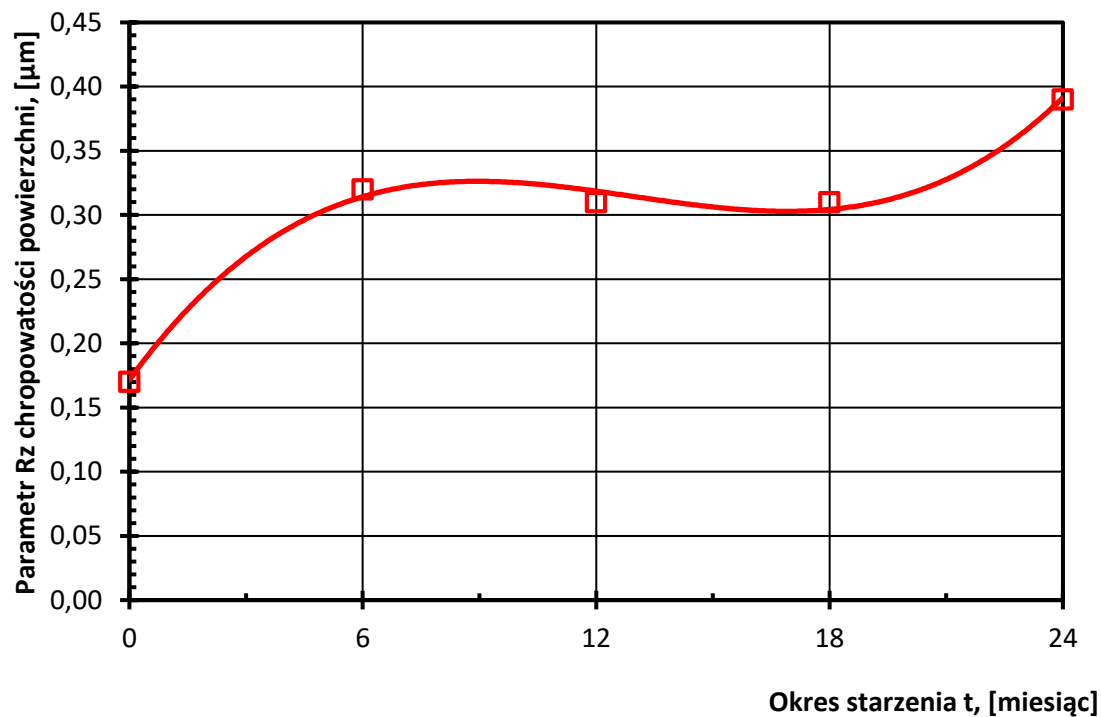
Rys. 5.52 Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na parametr Rz chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych



Rys. 5.53. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na parametr Rz chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych



Rys. 5.54 Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na parametr R_z chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych

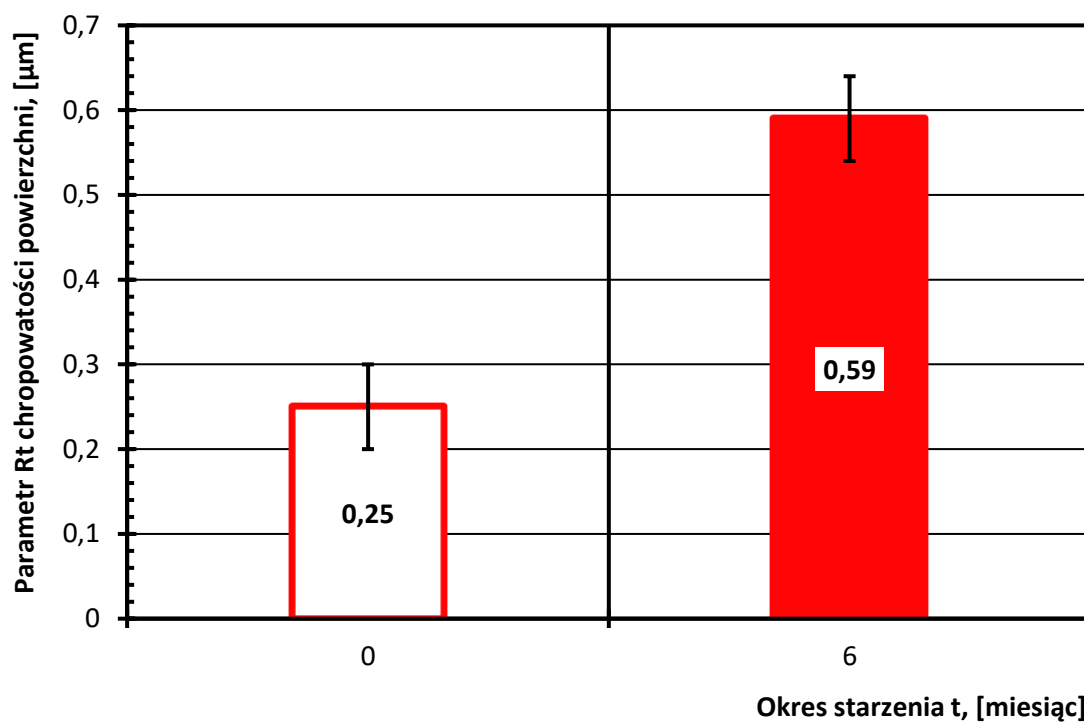


Rys. 5.55. Charakterystyka parametru R_z chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy

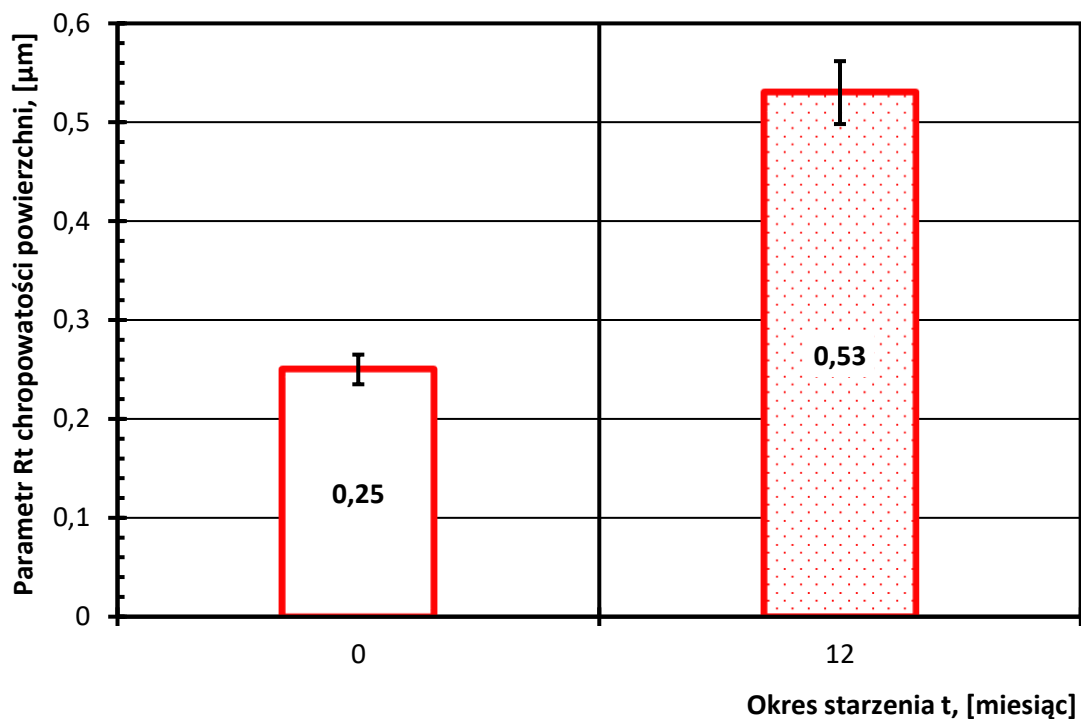
Tabela 5.11. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki parametr R_z chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.55)

Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Parametr R_z	$y = 0,02x^3 - 0,1893x^2 + 0,5707x - 0,23$	0,9944

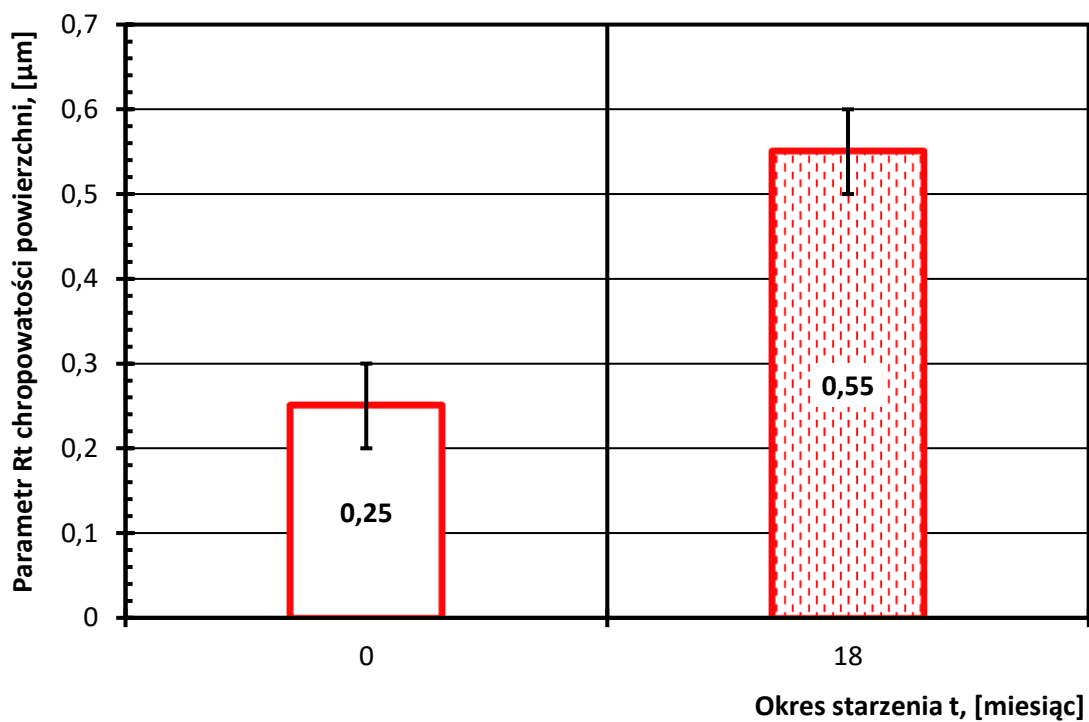
Wyniki pomiarów parametr R_t chropowatości czerwonych powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych zawarto na rysunkach 5.56÷60.



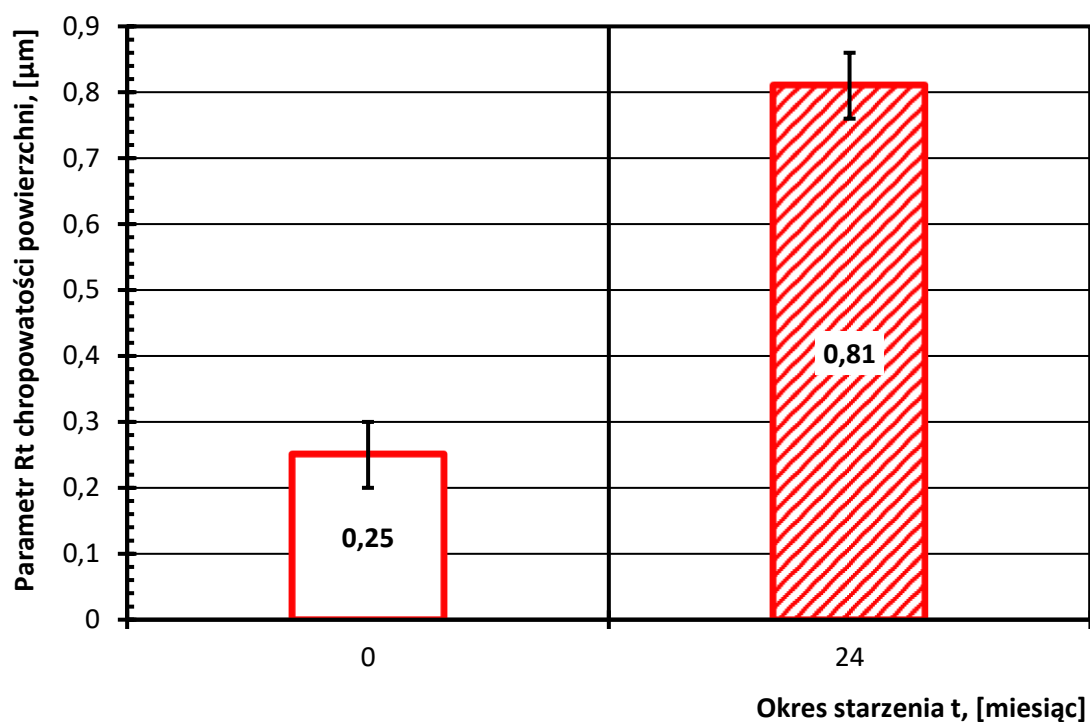
Rys. 5.56. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na parametr R_t chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych



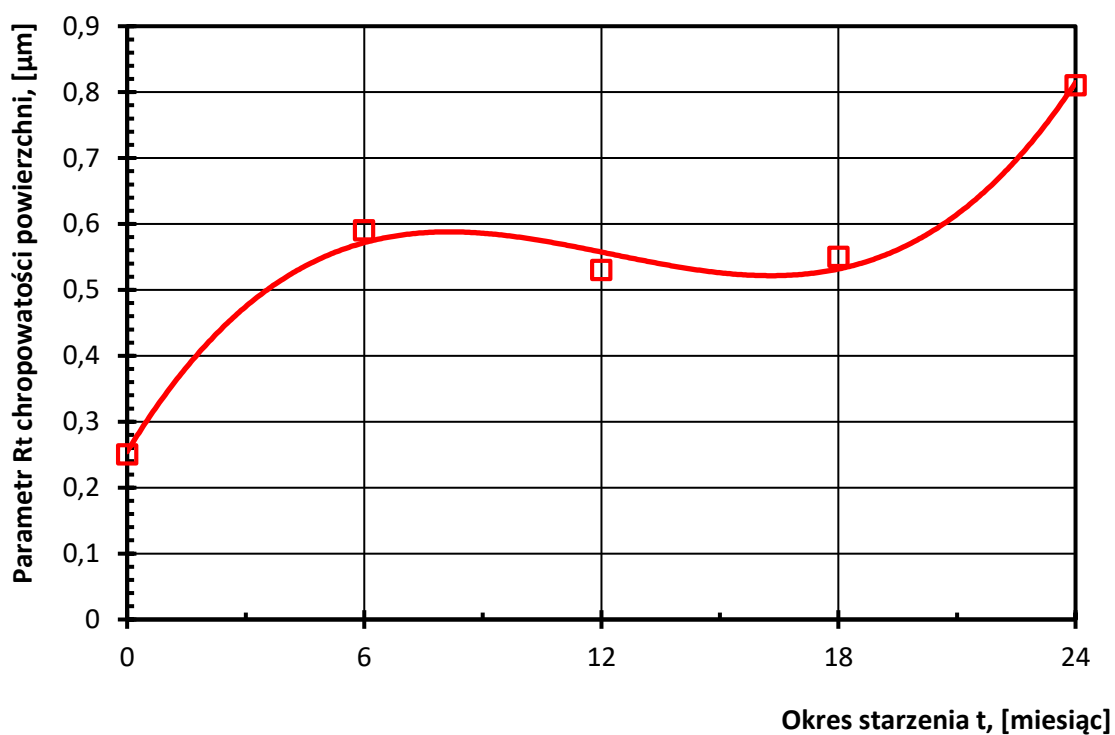
Rys. 5.57. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na parametr Rt chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych



Rys. 5.58. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na parametr Rt chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych



Rys. 5.59. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na parametr R_t chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych



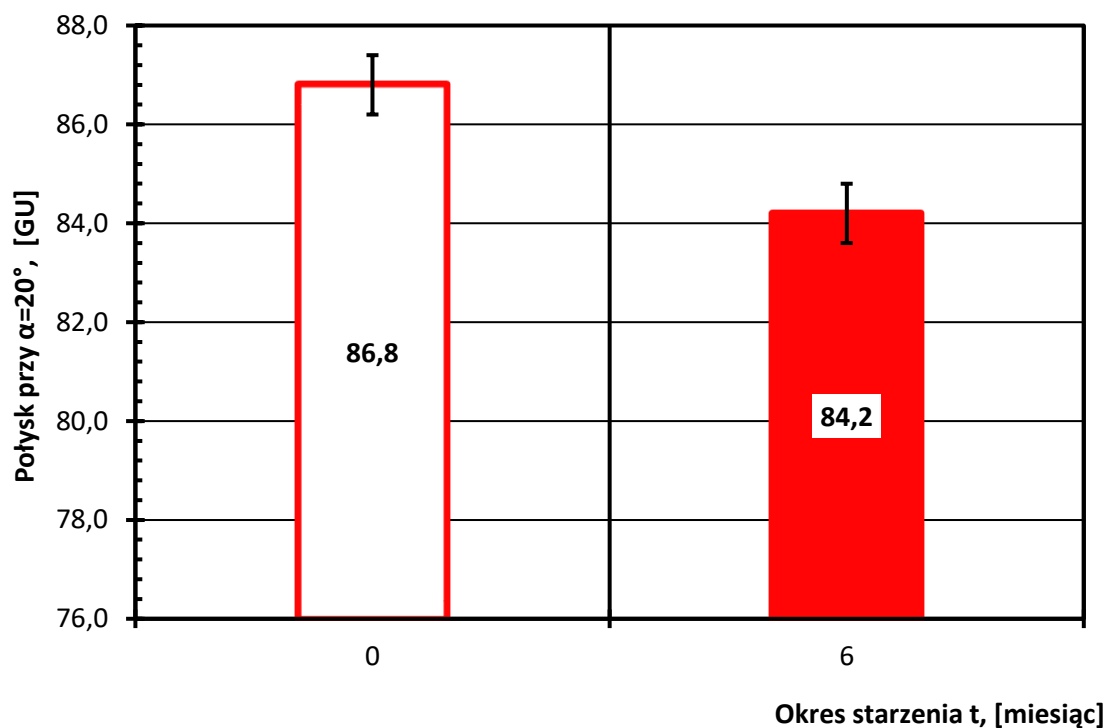
Rys. 5.60 Charakterystyka parametru R_t chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy

Tabela 5.12. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki parametr R_t chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.60)

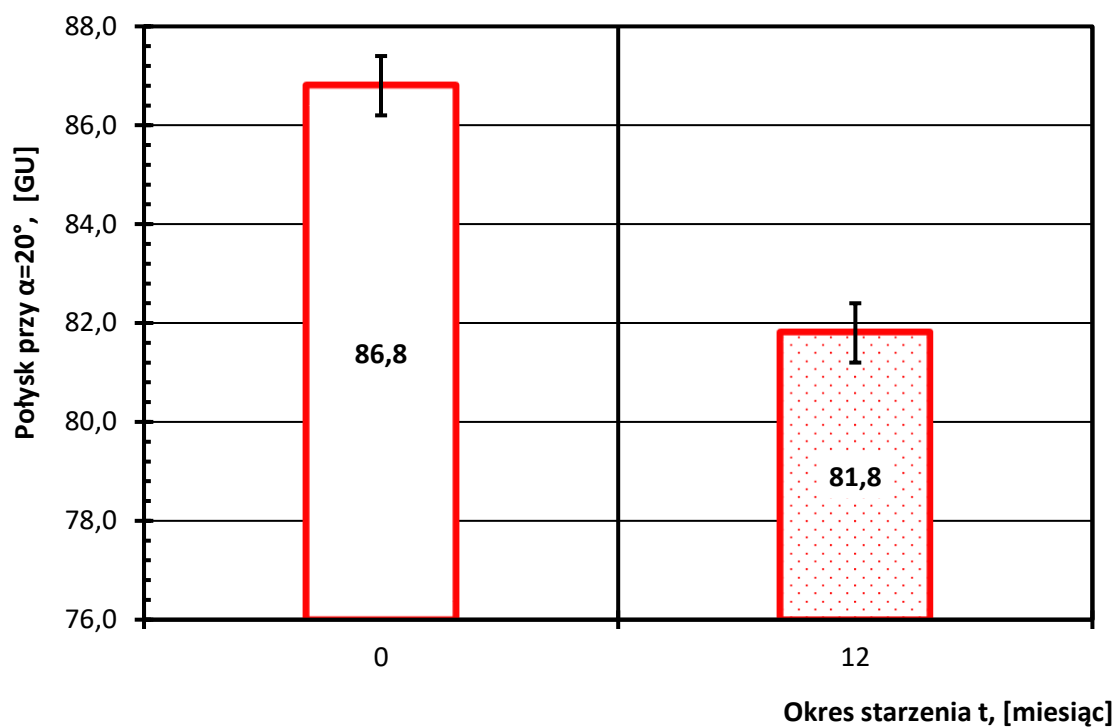
Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Parametr R_z	$y = 0,0533x^3 - 0,4857x^2 + 1,401x - 0,714$	0,9908

5.2.3. Charakterystyki połysku zwierciadlanego powłok akrylowo-poliestrowych

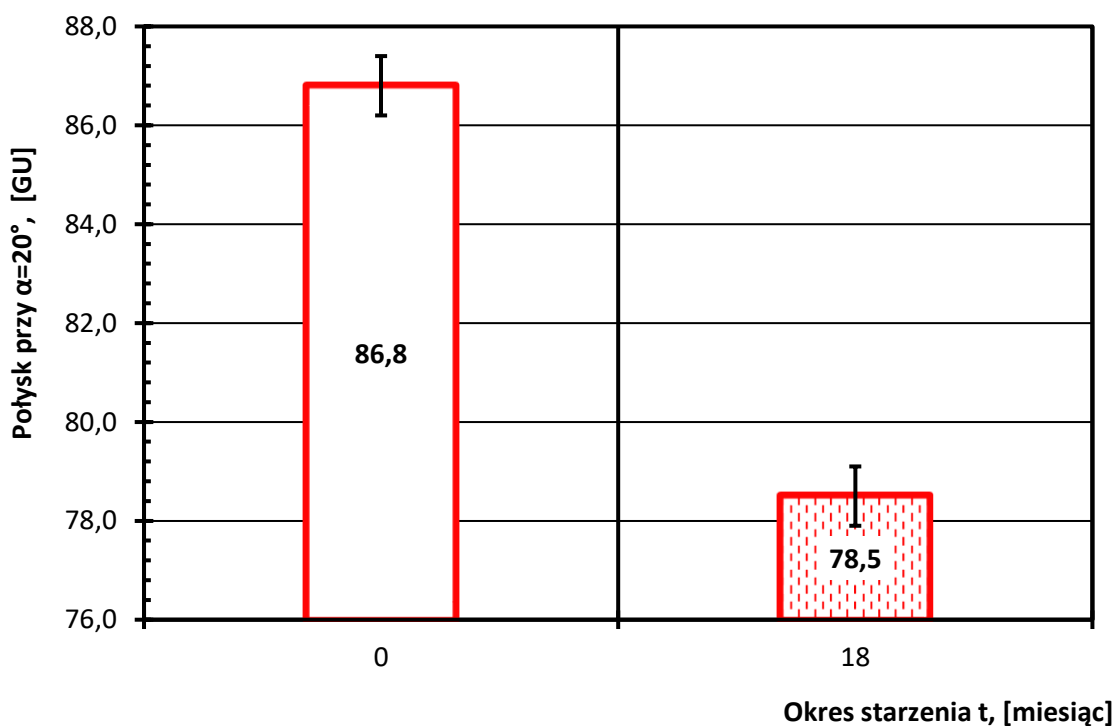
Wyniki pomiarów połysku powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$, zawarto na rysunkach 5.61÷65.



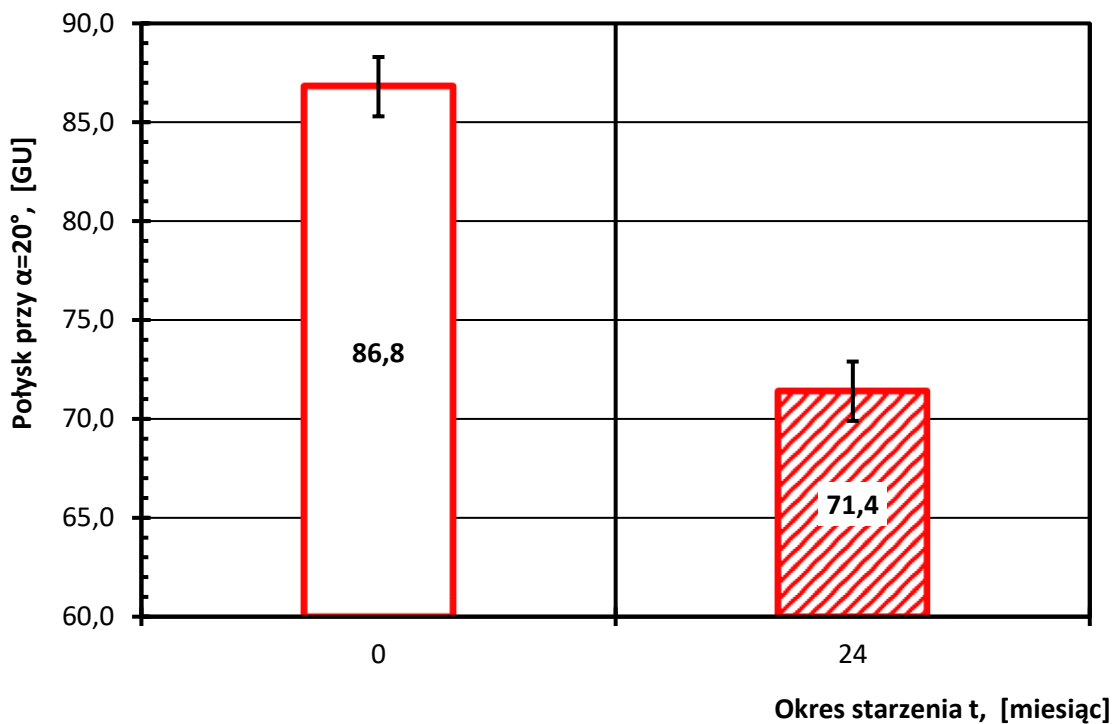
Rys. 5.61. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$



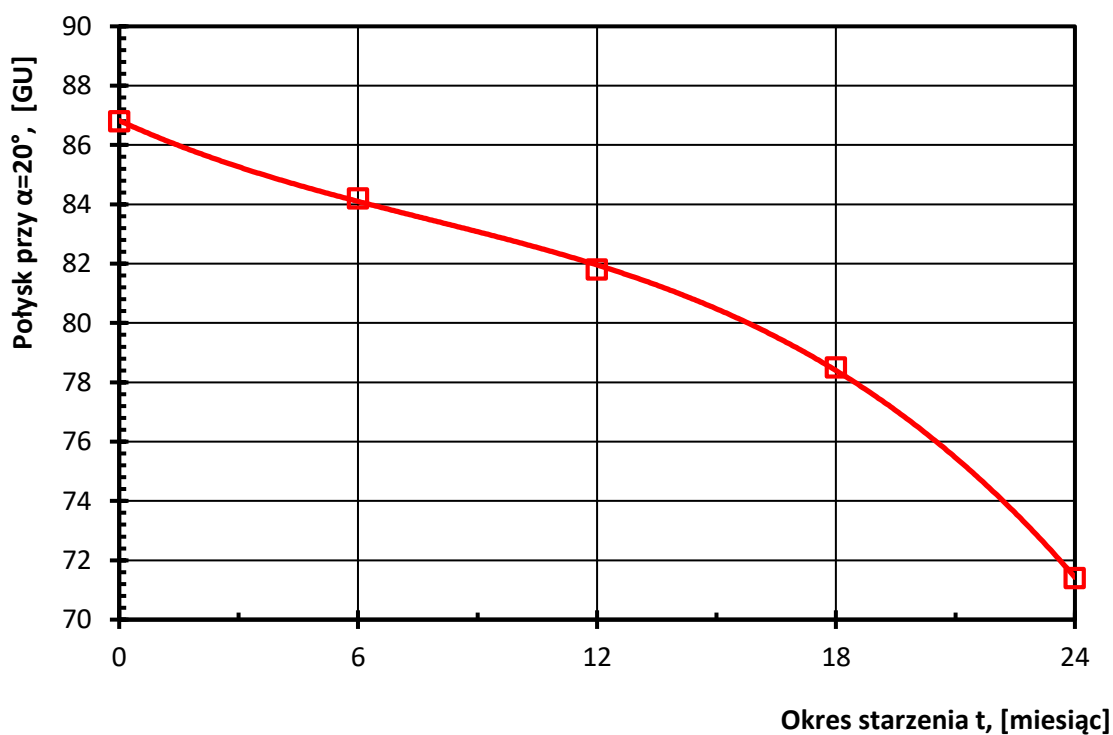
Rys. 5.62. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$



Rys. 5.63. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$



Rys. 5.64. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$

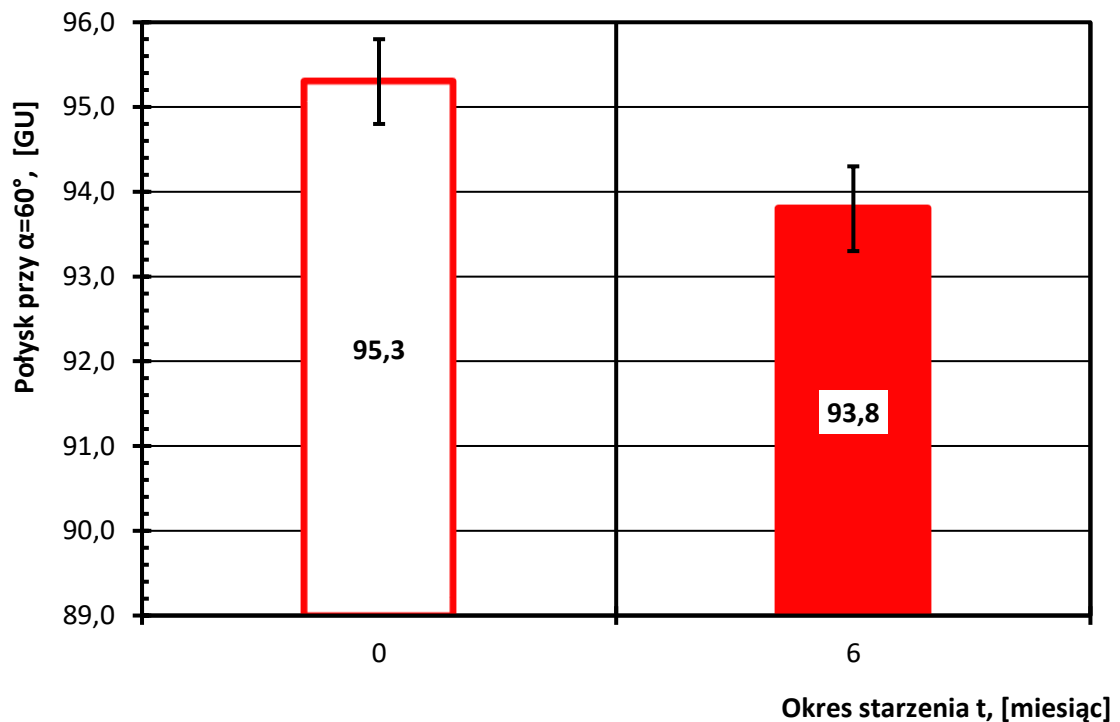


Rys. 5. 65. Charakterystyka połysku powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$

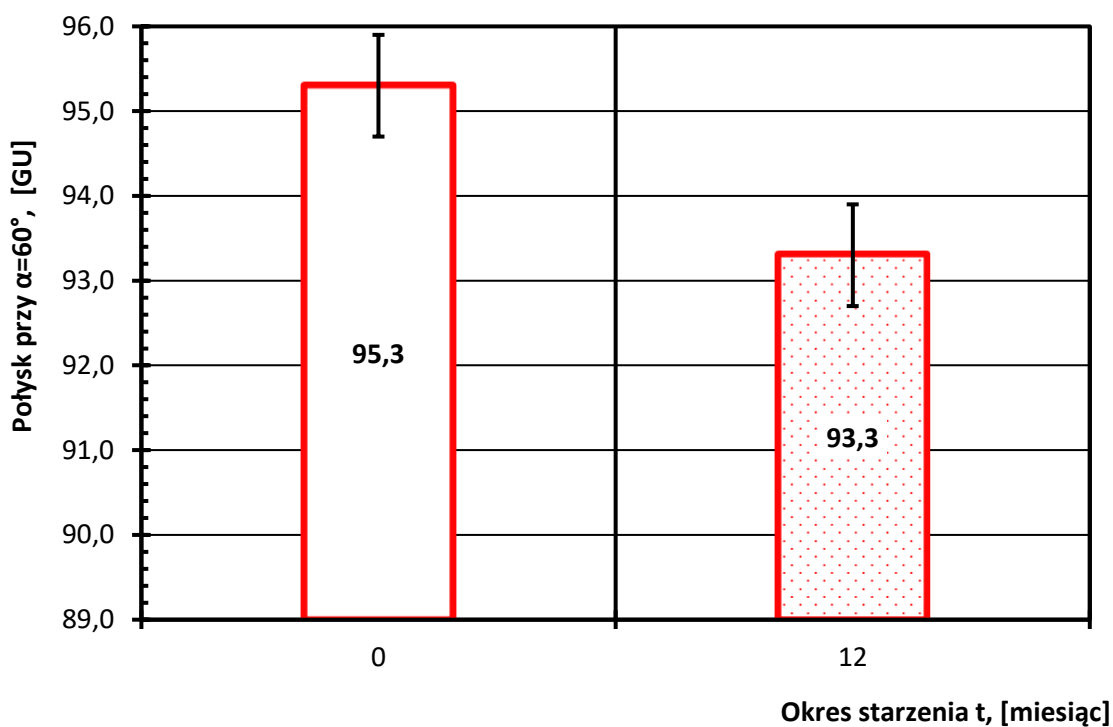
Tabela 5.13. Równania linii trendu i wartości współczynnika determinacji R^2 charakterystyki połysku przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$ czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.65)

Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Połysk $\alpha=20^\circ$	$y = -0,3333x^3 + 2,2929x^2 - 7,2738x + 92,14$	0,9997

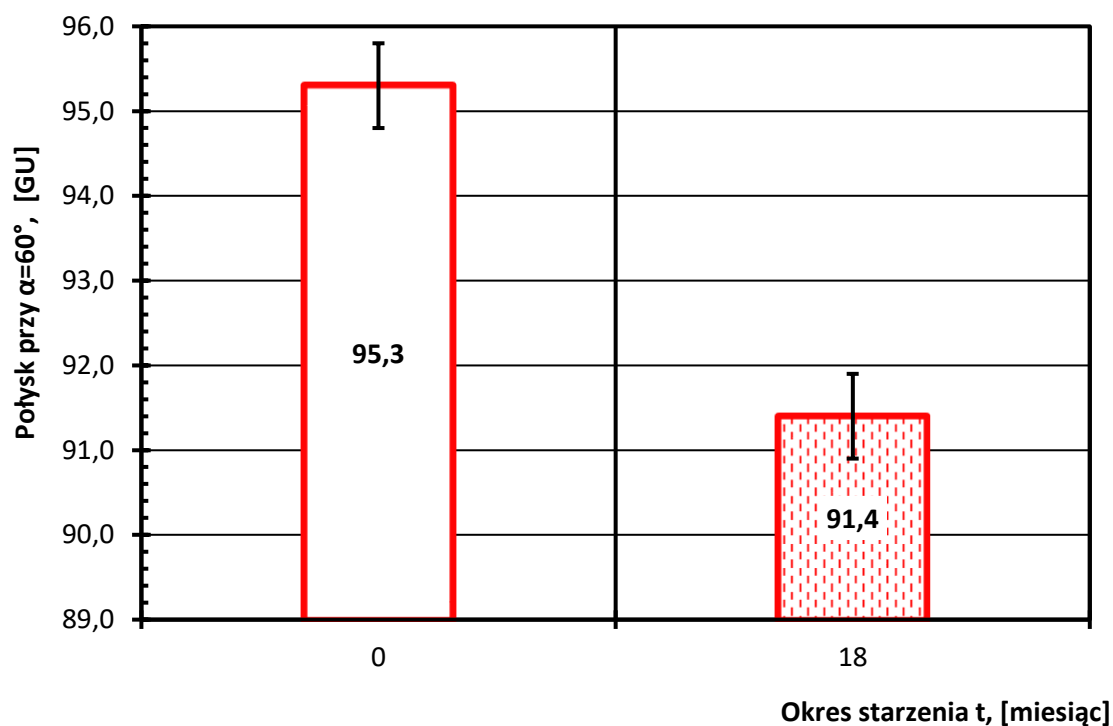
Wyniki pomiarów połysku powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$, zawarto na rysunkach 5.66÷70.



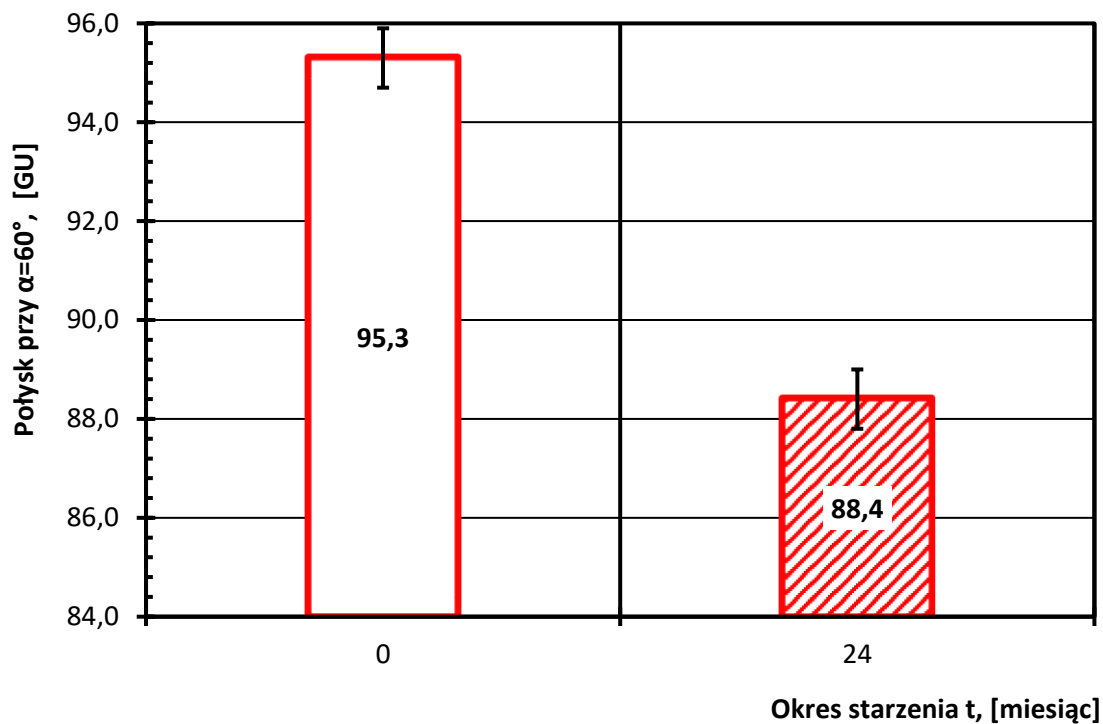
Rys. 5.66. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$



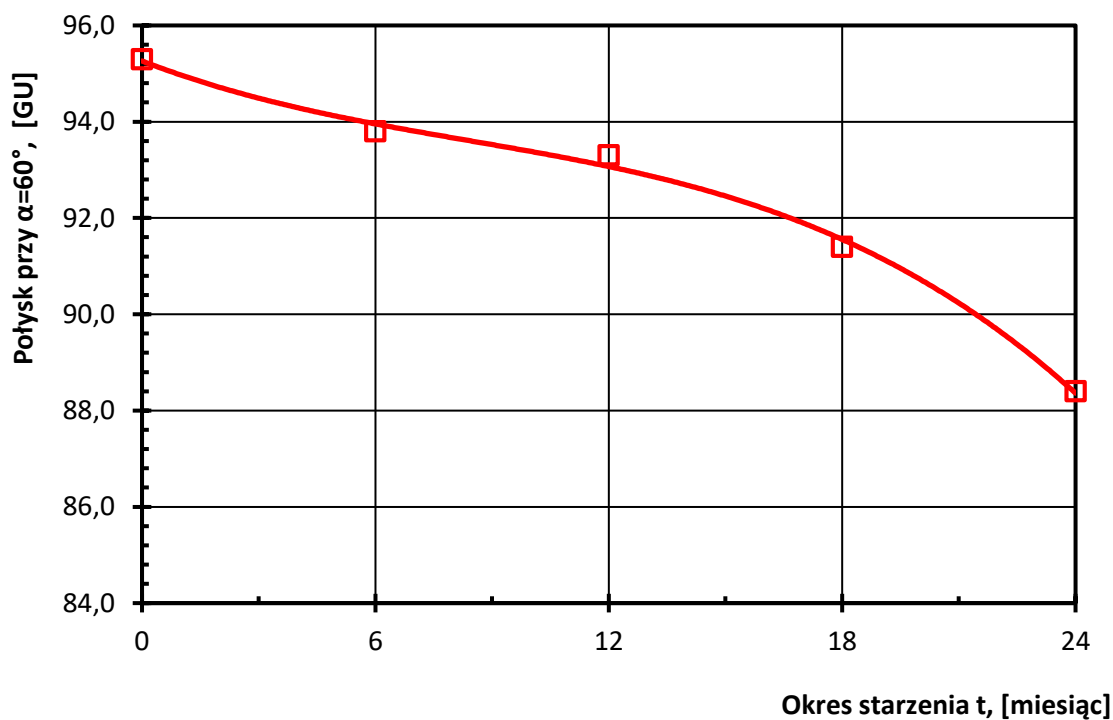
Rys. 5.67. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$



Rys. 5.68. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$



Rys. 5.69. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$

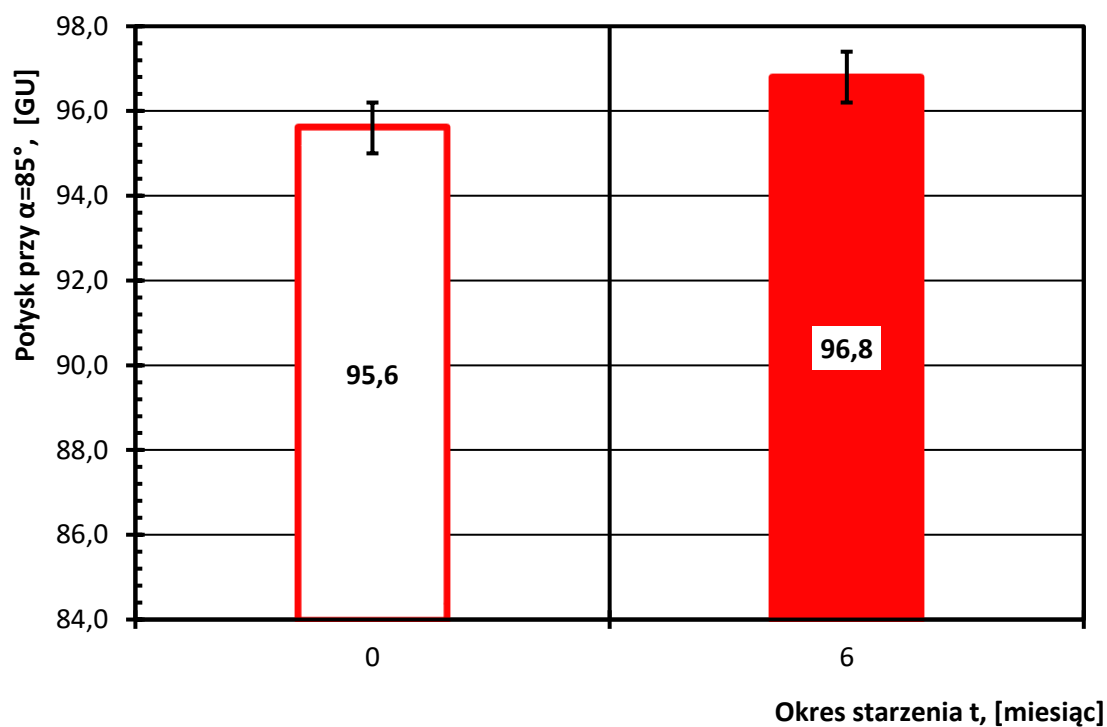


Rys. 5.70. Charakterystyka połysku powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$

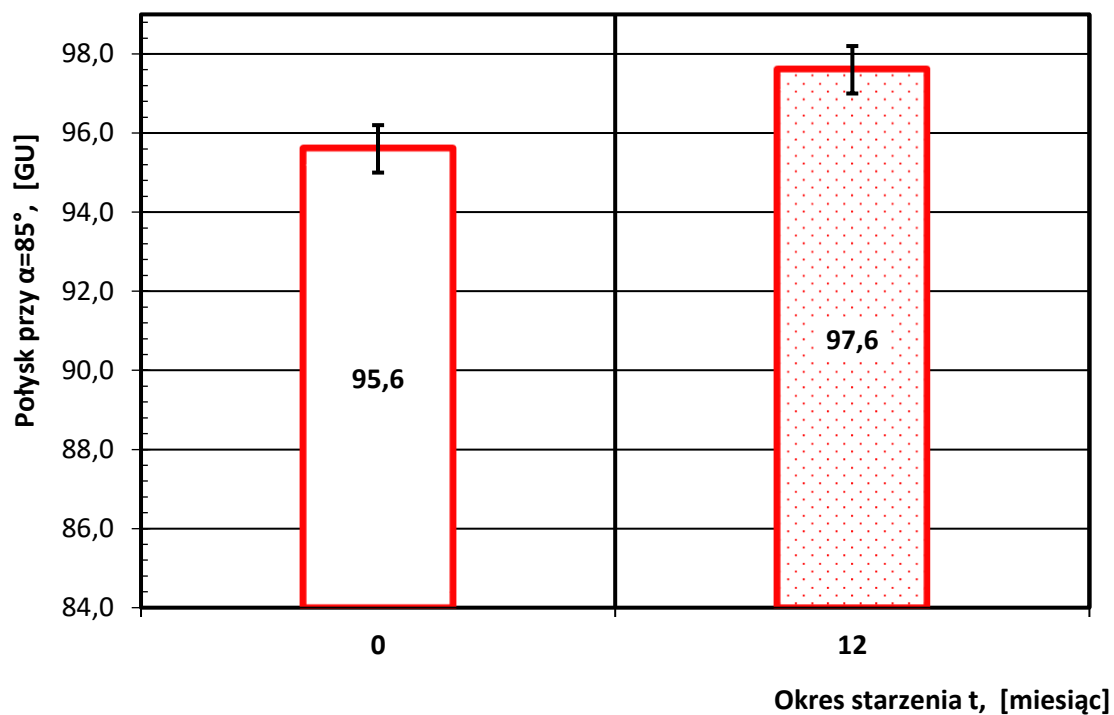
Tabela 5.14. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki połysku przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$ czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.70)

Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Połysk $\alpha=60^\circ$	$y = -0,175x^3 + 1,2607x^2 - 3,8643x + 98,04$	0,9963

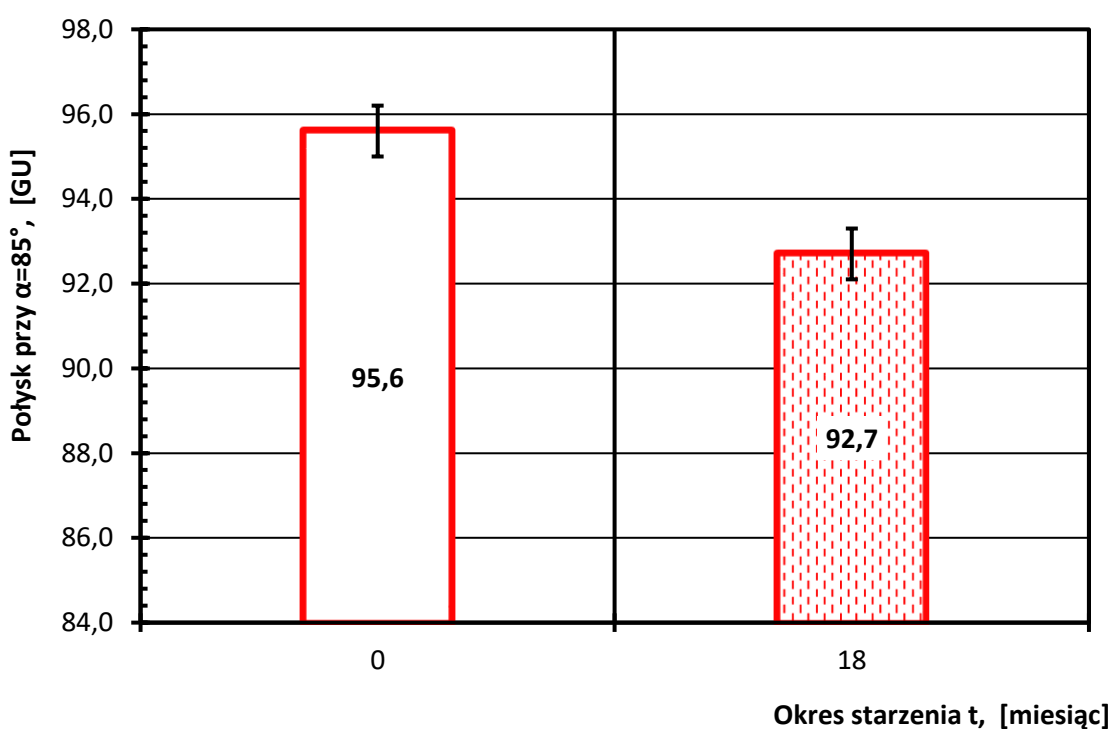
Wyniki pomiarów połysku powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$, zawarto na rysunkach 5.71÷75.



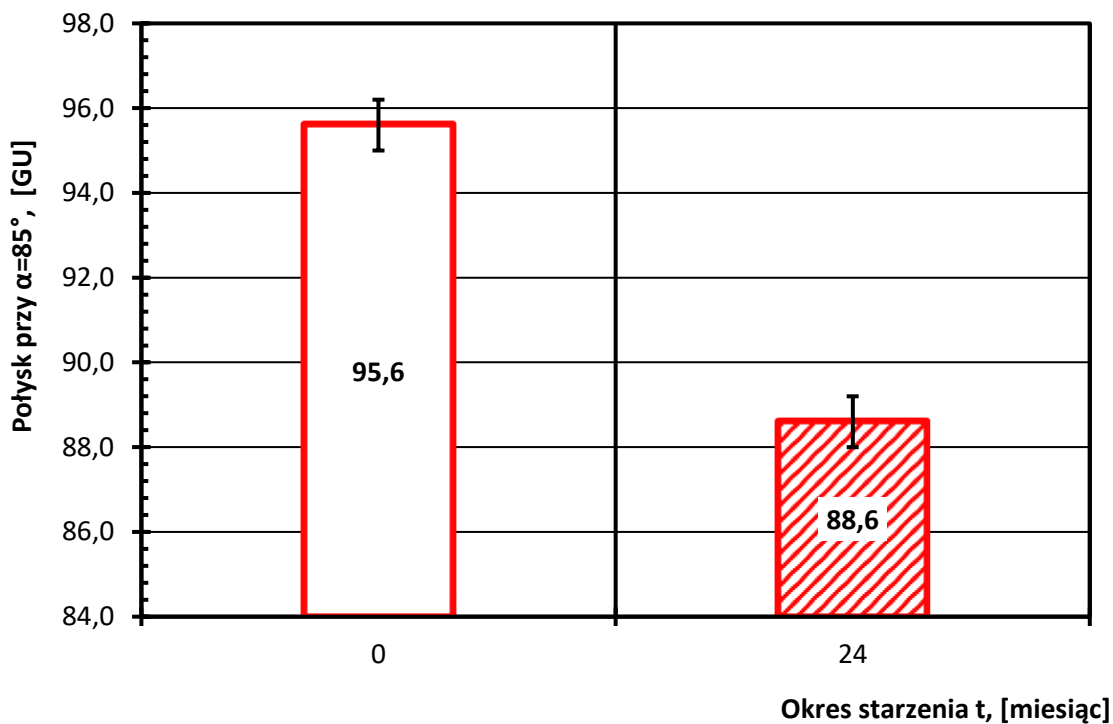
Rys. 5.71. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$



Rys. 5.72. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$



Rys. 5.73. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$



Rys. 5.74. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$



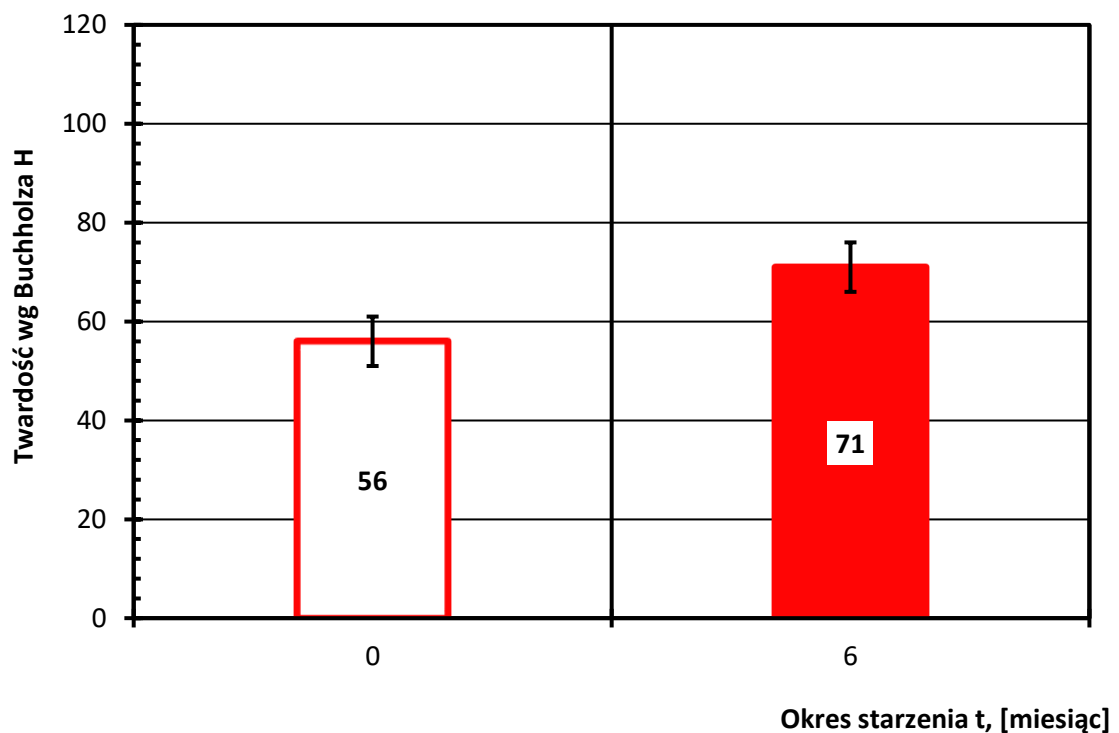
Rys. 5.75. Charakterystyka połysku powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$

Tabela 5.15. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki połysku przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$ czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.75)

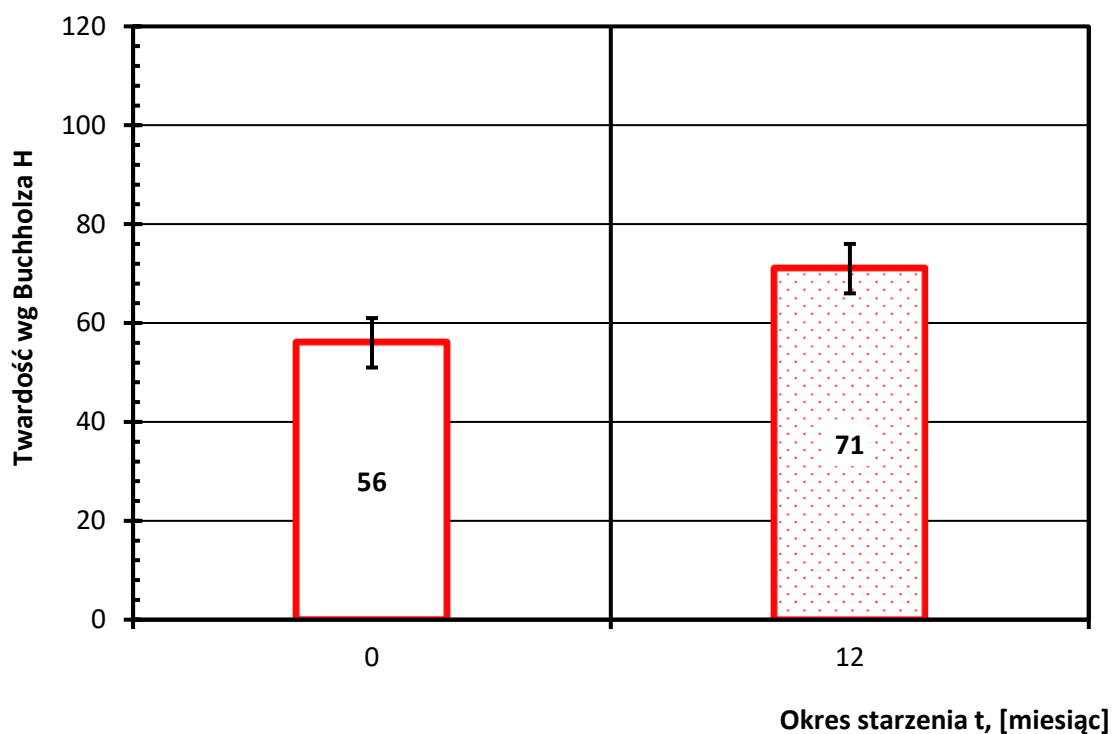
Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Połysk $\alpha=85^\circ$	$y = 0,1x^3 - 2,0643x^2 + 7,5357x + 89,86$	0,9631

5.2.4. Charakterystyki twardości powłok akrylowo-poliestrowych

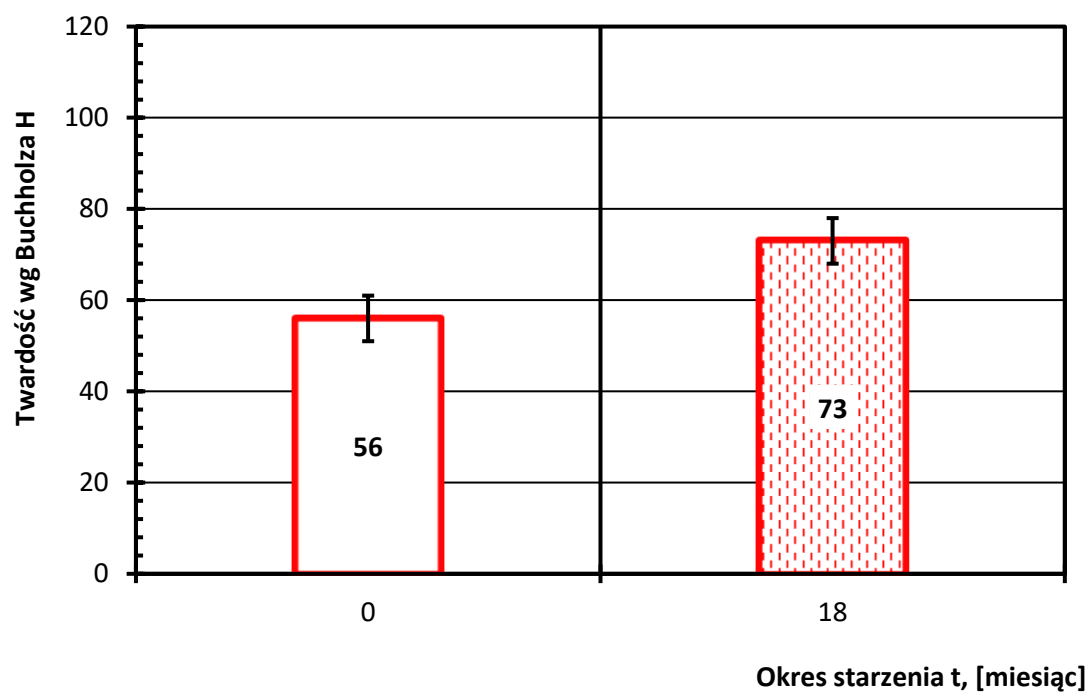
Wyniki pomiarów twardości (wg Buchholza) czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych zawarto na rysunkach 5.76÷80.



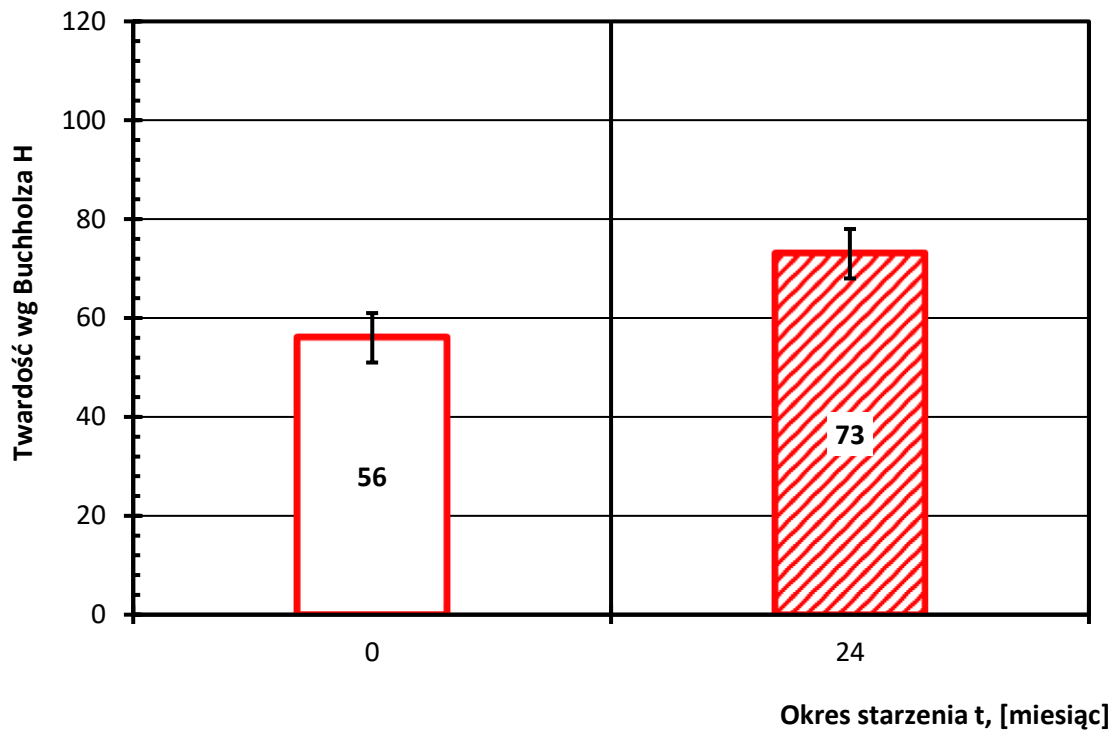
Rys. 5.76. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na twardość (wg Buchholza) czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych



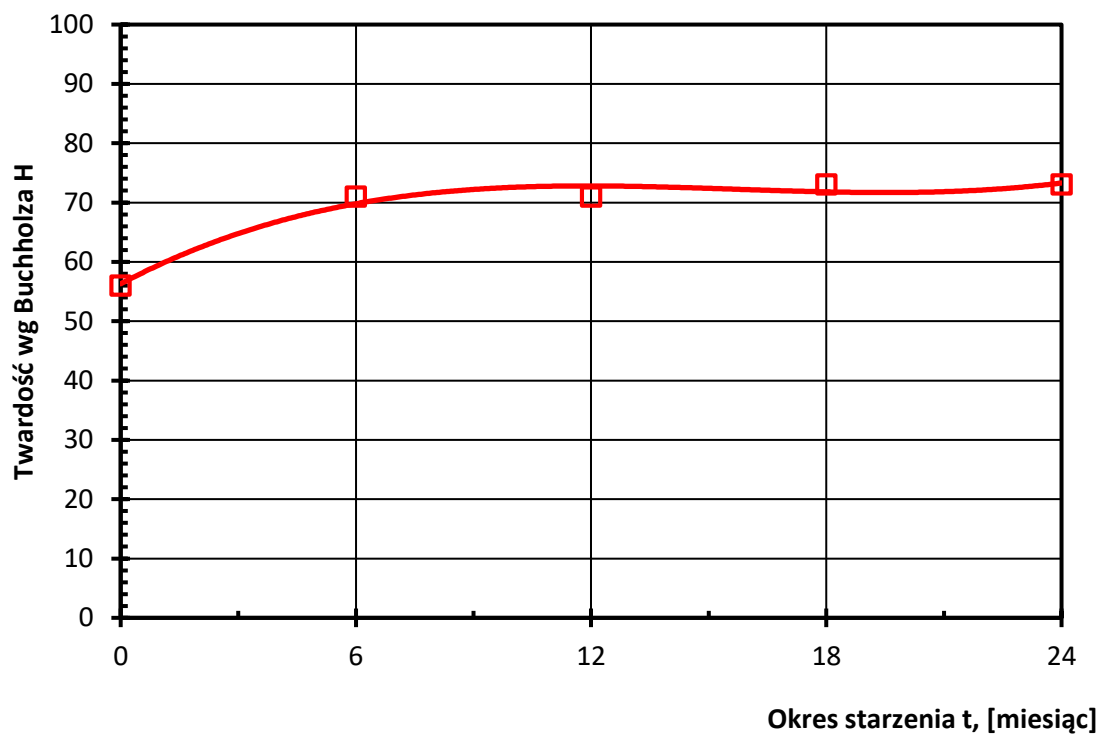
Rys. 5.77. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na twardość (wg Buchholza) czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych



Rys. 5.78. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na twardość (wg Buchholza) czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych



Rys. 5.79. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na twardość (wg Buchholza) czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych



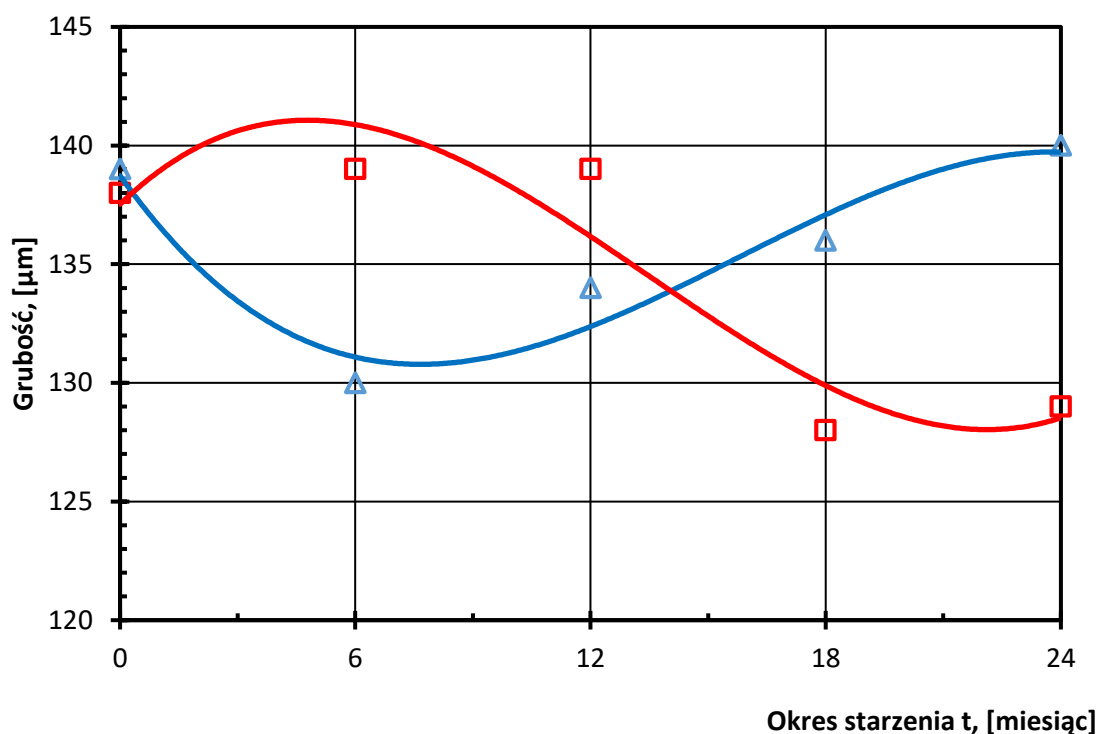
Rys.5.80. Charakterystyka twardości wg Buchholza powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy

Tabela 5.16. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki twardości wg Buchholza czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.80)

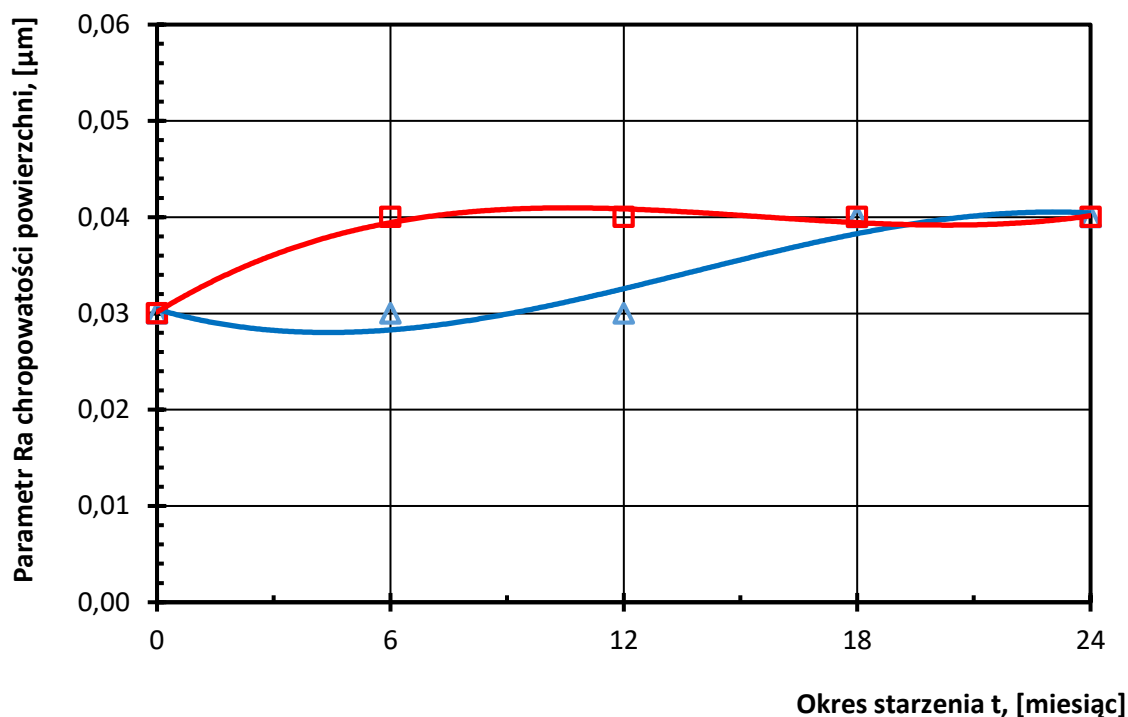
Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Twardość wg Buchholza	$y = 1,0833x^3 - 11,75x^2 + 41,167x + 25,8$	0,9698

5.3. Analiza porównawcza właściwości starzonych klimatycznie powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich i czerwonych

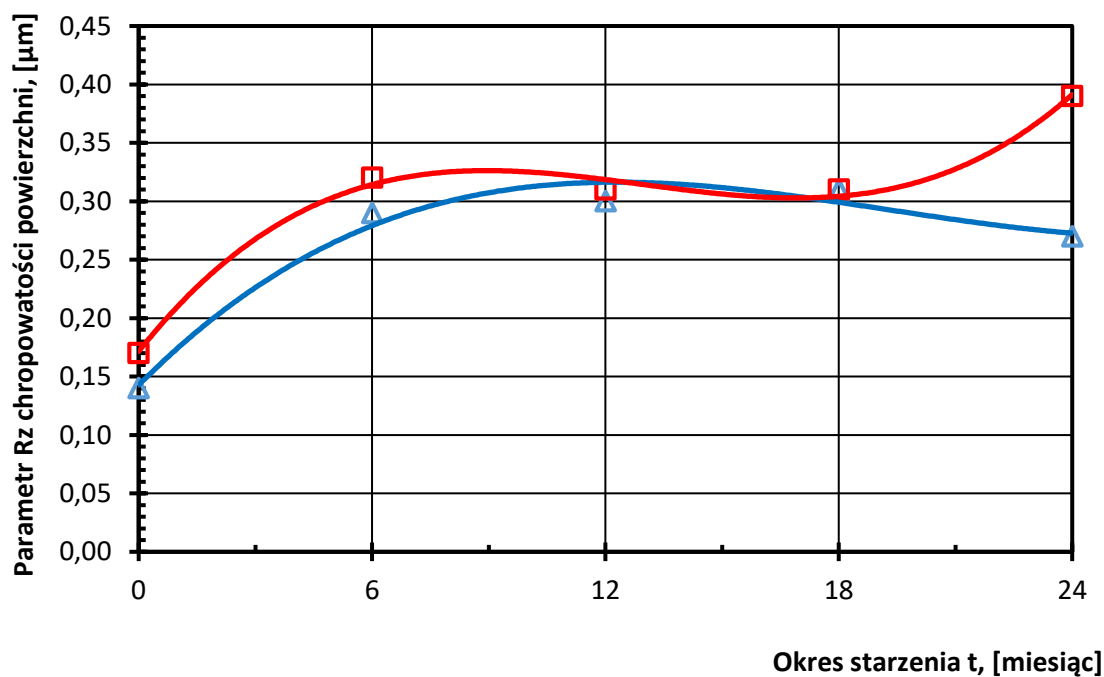
Na rysunkach 5.81÷5.88 dokonano porównania właściwości fizykochemicznych powłok akrylowo-poliestrowych o barwie niebieskiej lub czerwonej.



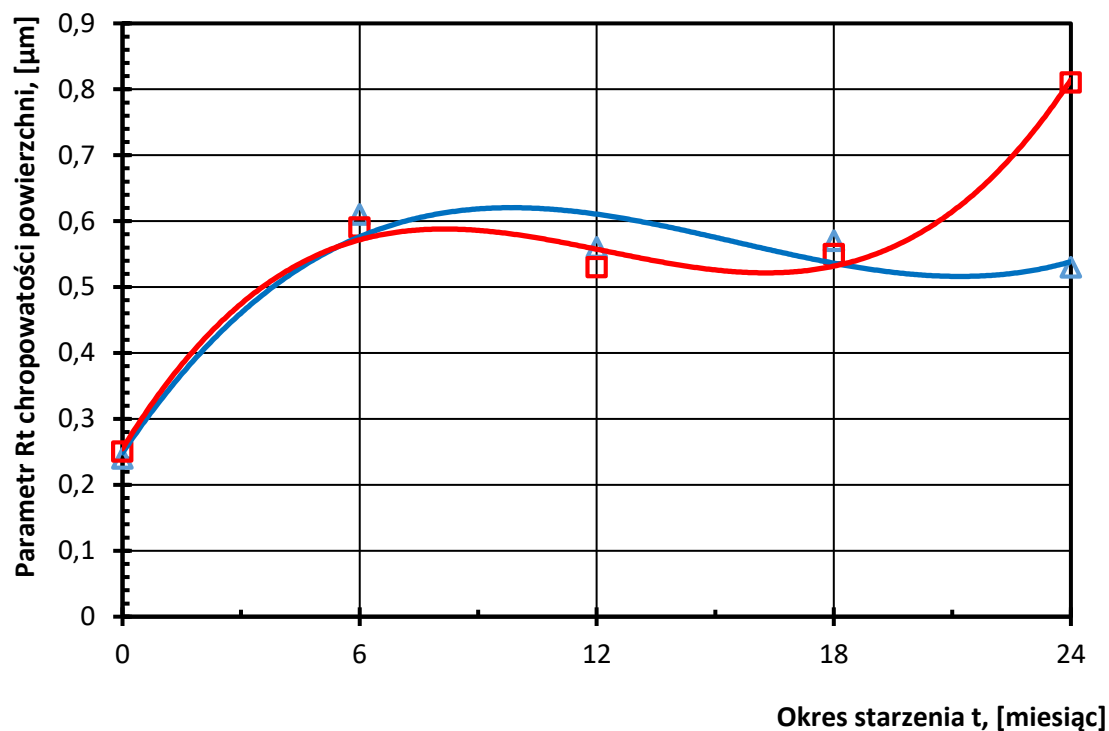
Rys. 5.81. Charakterystyki grubości powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich oraz czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy



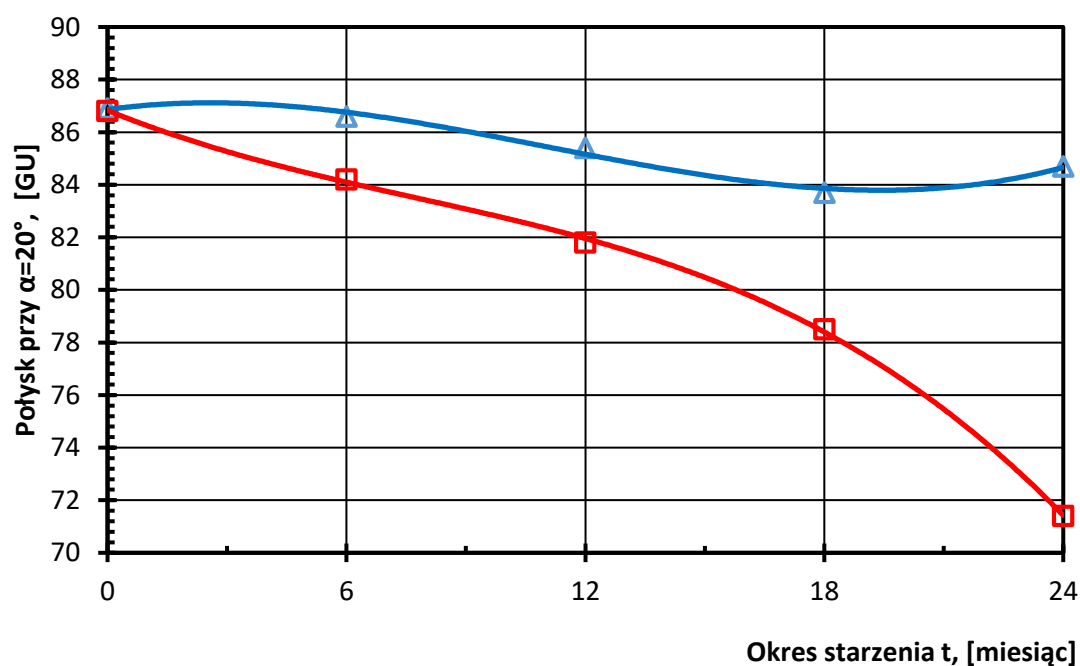
Rys. 5.82. Charakterystyki parametru Ra chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich oraz czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy



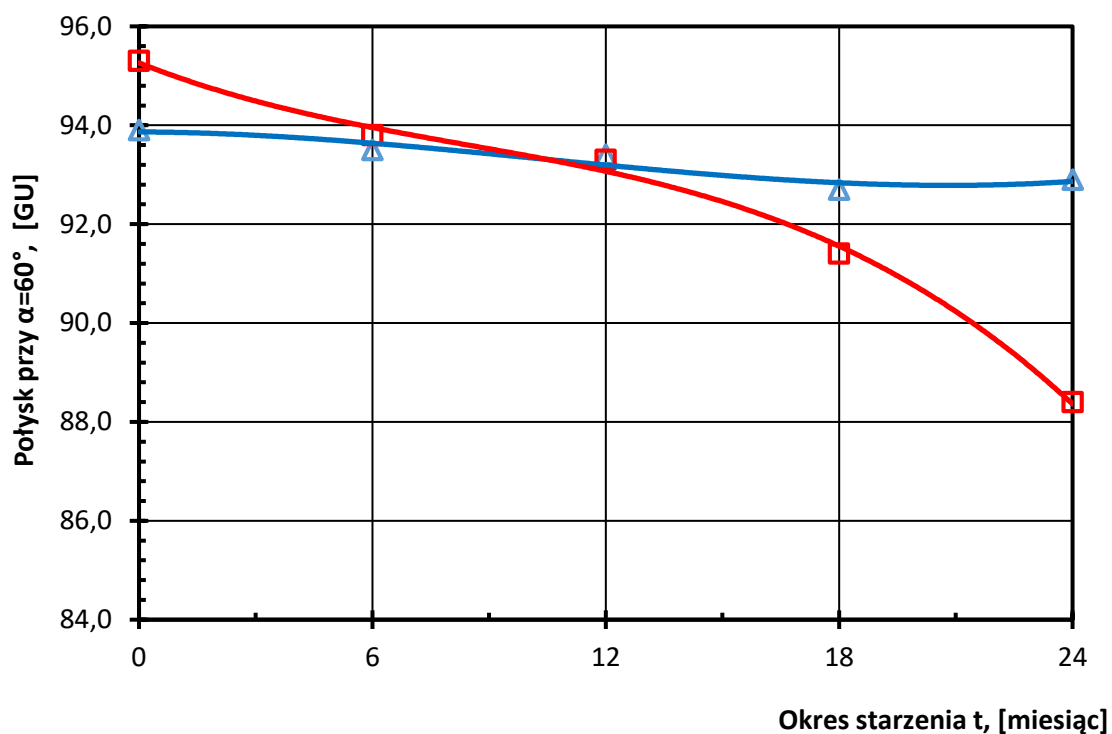
Rys. 5.83. Charakterystyki parametru Rz chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich oraz czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy



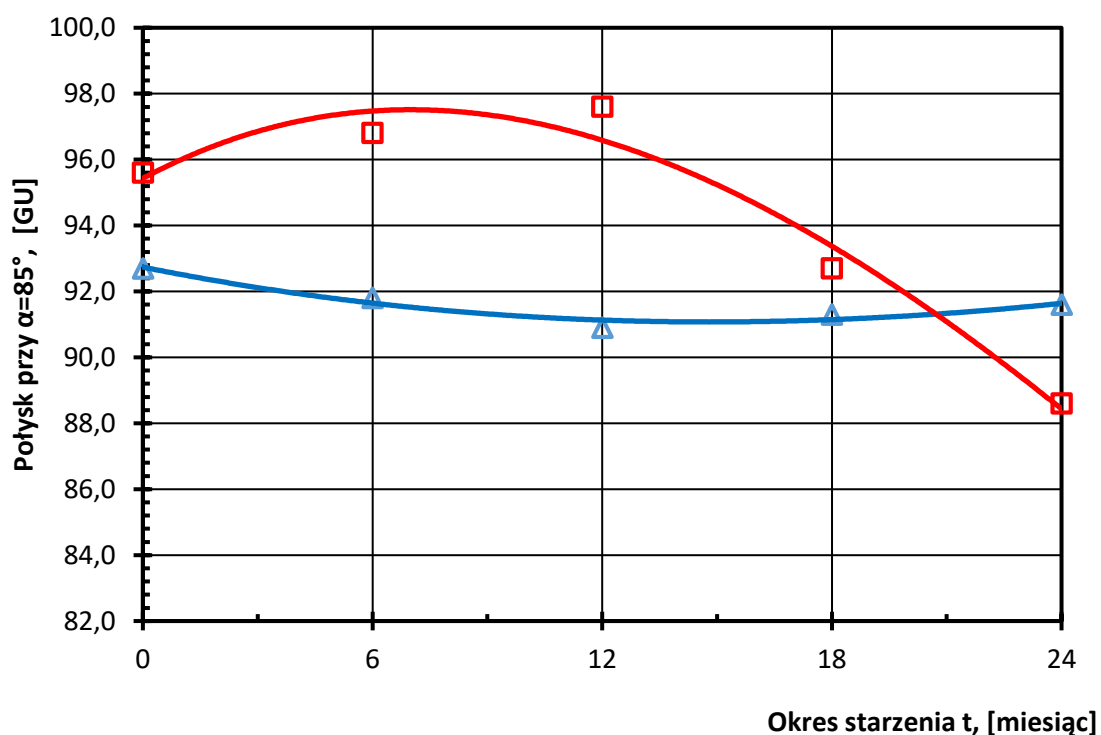
Rys. 5.84. Charakterystyki parametru Rt chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich oraz czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy



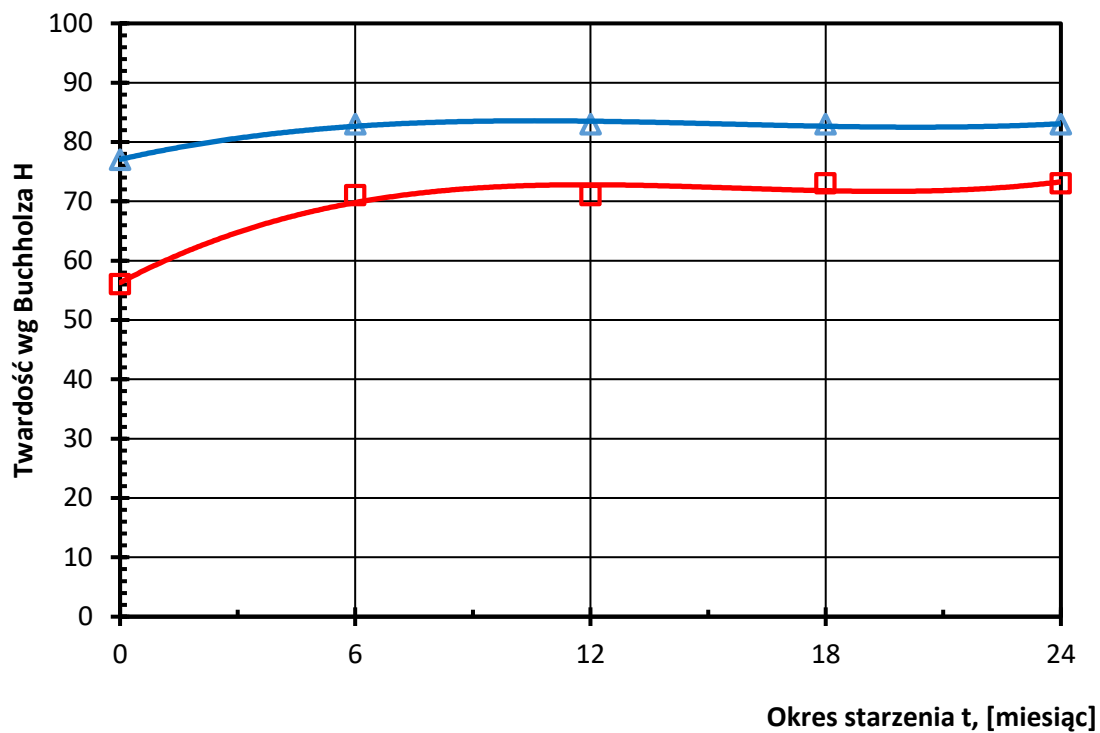
Rys. 5.85. Charakterystyki połysku powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich oraz czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$



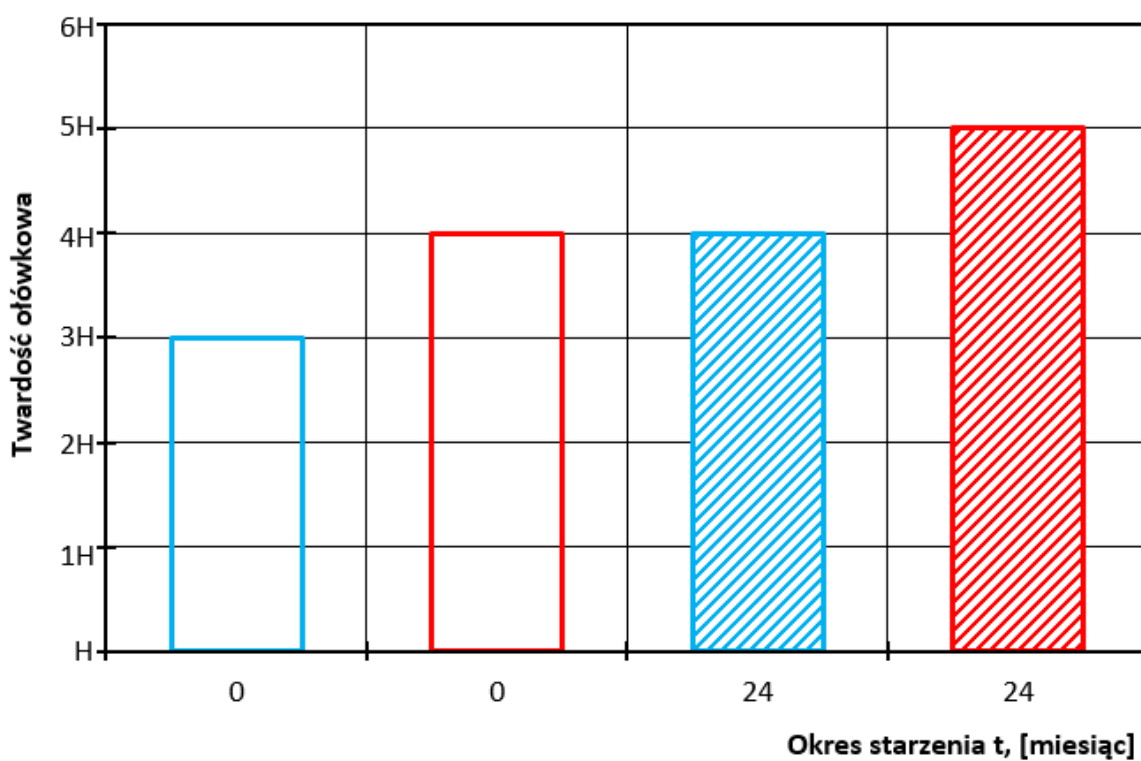
Rys. 5.86. Charakterystyki połysku powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich oraz czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy, przy kącie padania światła $\alpha = 60^\circ$



Rys. 5.87. Charakterystyki połysku powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich oraz czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy, przy kącie padania światła $\alpha = 85^\circ$

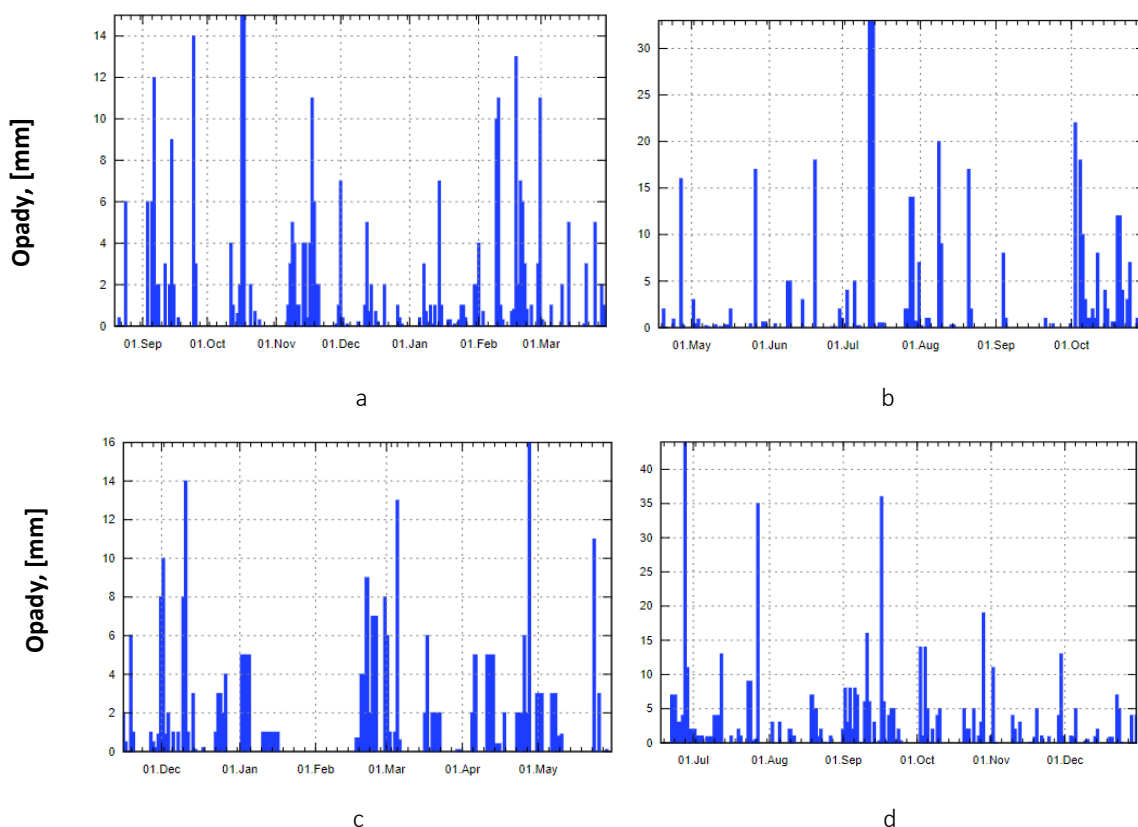


Rys. 5.88. Charakterystyki twardości wg Buchholza powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich oraz czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy



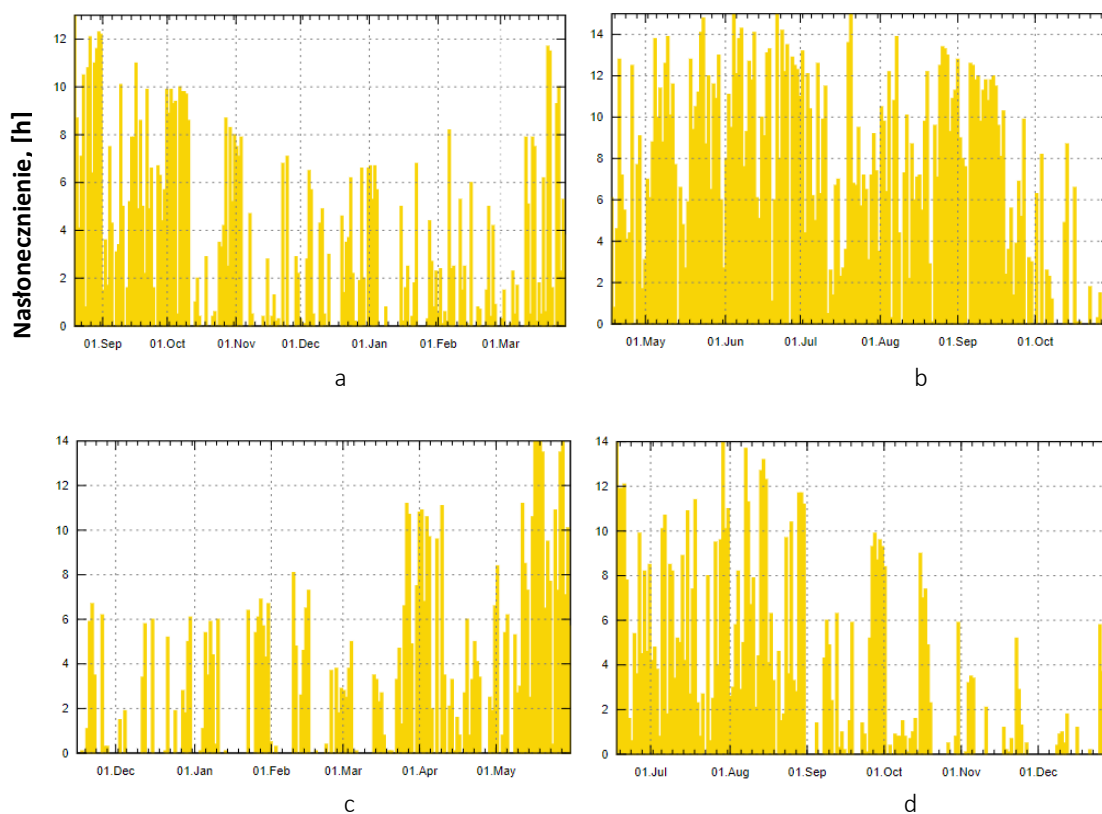
Rys. 5.89. Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na twardość ołówkową czerwonych oraz niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych

Z przeprowadzonych badań wynika, że starzenie powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej przyczyniło się do ich destrukcji (rozdział 4). Miało to wpływ na przebieg charakterystyk właściwości powłok (rozdział 5), jak na przykład ich grubość (rys. 5.81). Powłoka niebieska na koniec badań miał większą grubość, niż powłoka czerwona, co było podyktowane ich zwiększoną nasiąkliwością wilgocią. Zwłaszcza, że opady w IV okresie badań w porównaniu z pozostałymi okresami były największe (rys. 5.90).



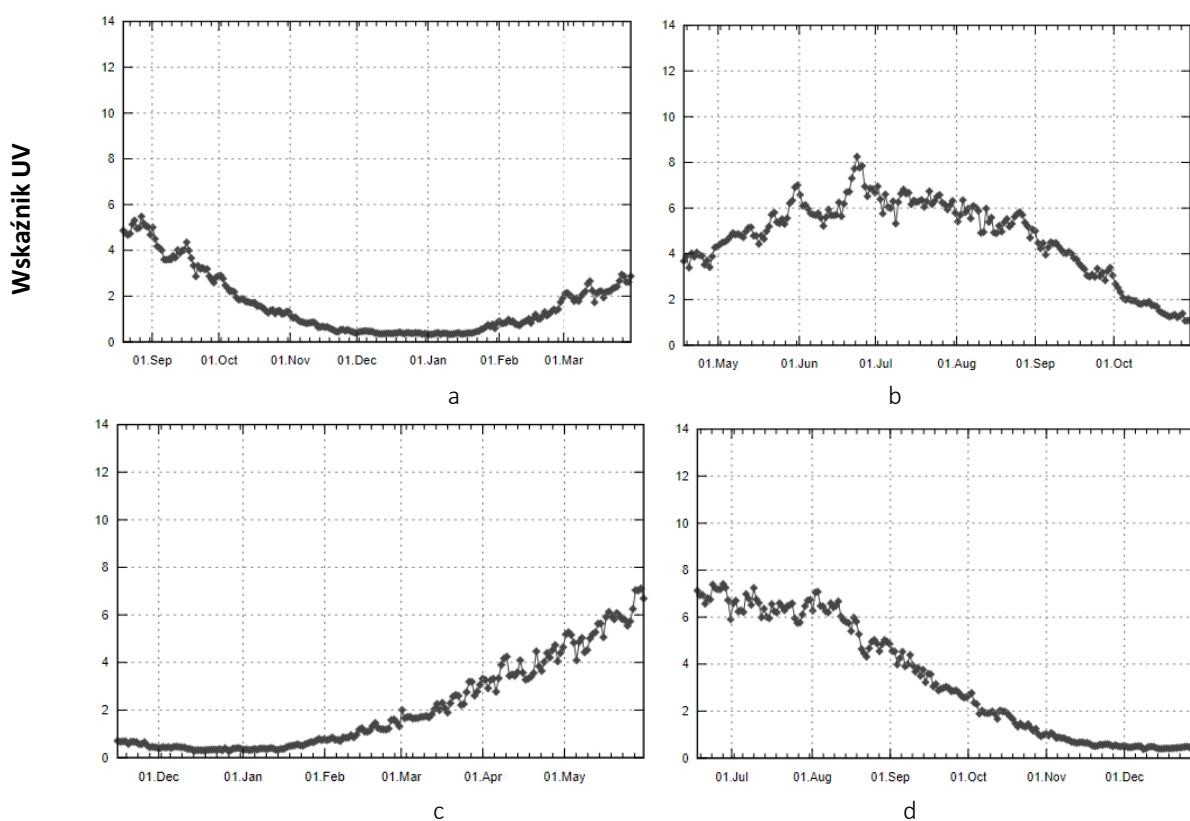
Rys. 5.90. Opady podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej) w: I okresie badań (16.09.2015÷16.03.2016) (rys. a), II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) (rys. b), III okresie (18.11.2016÷18.05.2017) (rys. c), IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017) (rys. d)

Zwiększone nasłonecznienie (rys. 5.92) pod koniec okresu I oraz w okresie II zintensyfikowało destrukcję powłok, co miało wpływ na zwiększenie chropowatości ich powierzchni (rys. 5. 82÷5.84) oraz na obniżenie połysku (rys. 5.85÷5.87) powłok.



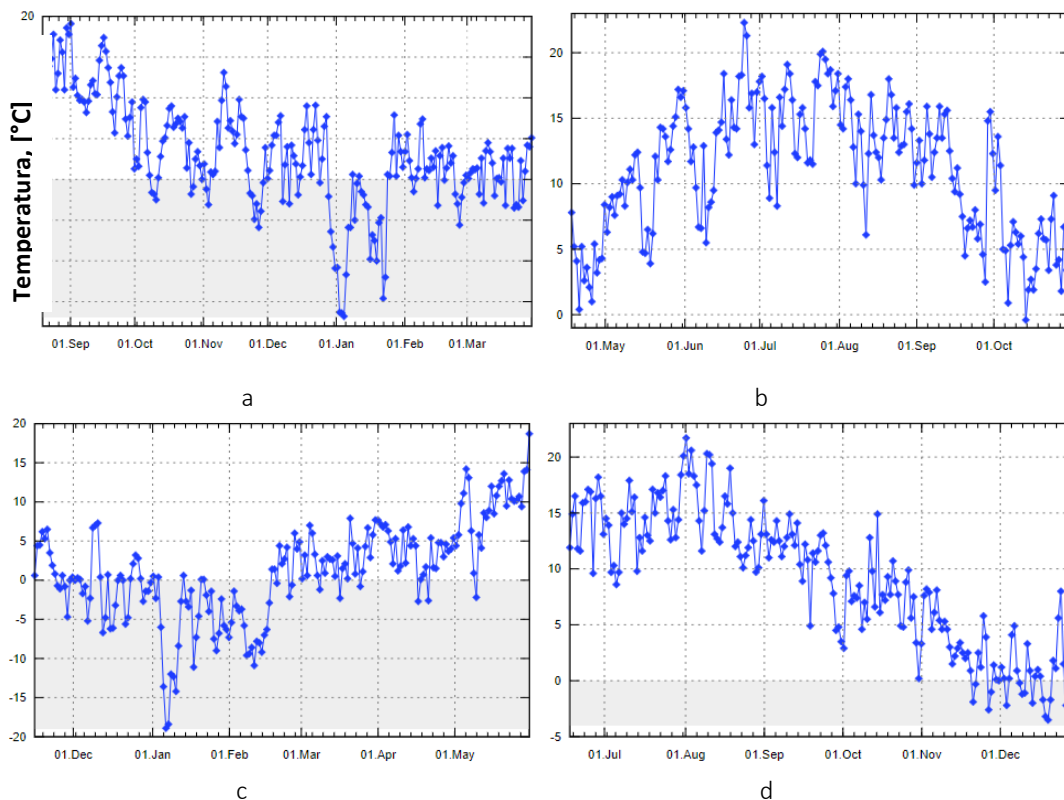
Rys. 5.91. Nasłonecznienie podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej) w: I okresie badań (16.09.2015÷16.03.2016) (rys. a), II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) (rys. b), III okresie (18.11.2016÷18.05.2017) (rys. c), IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017) (rys. d)

Zwiększone oddziaływanie promieniowania słonecznego, przede wszystkim promieniowania ultrafioletowego (rys. 5.92), zwłaszcza w miesiącach od maja do września, przyczyniło się do dodatkowego sieciowania powłok, co skutkowało wzrostem ich twardości (rys. 5.88 i 5.89).



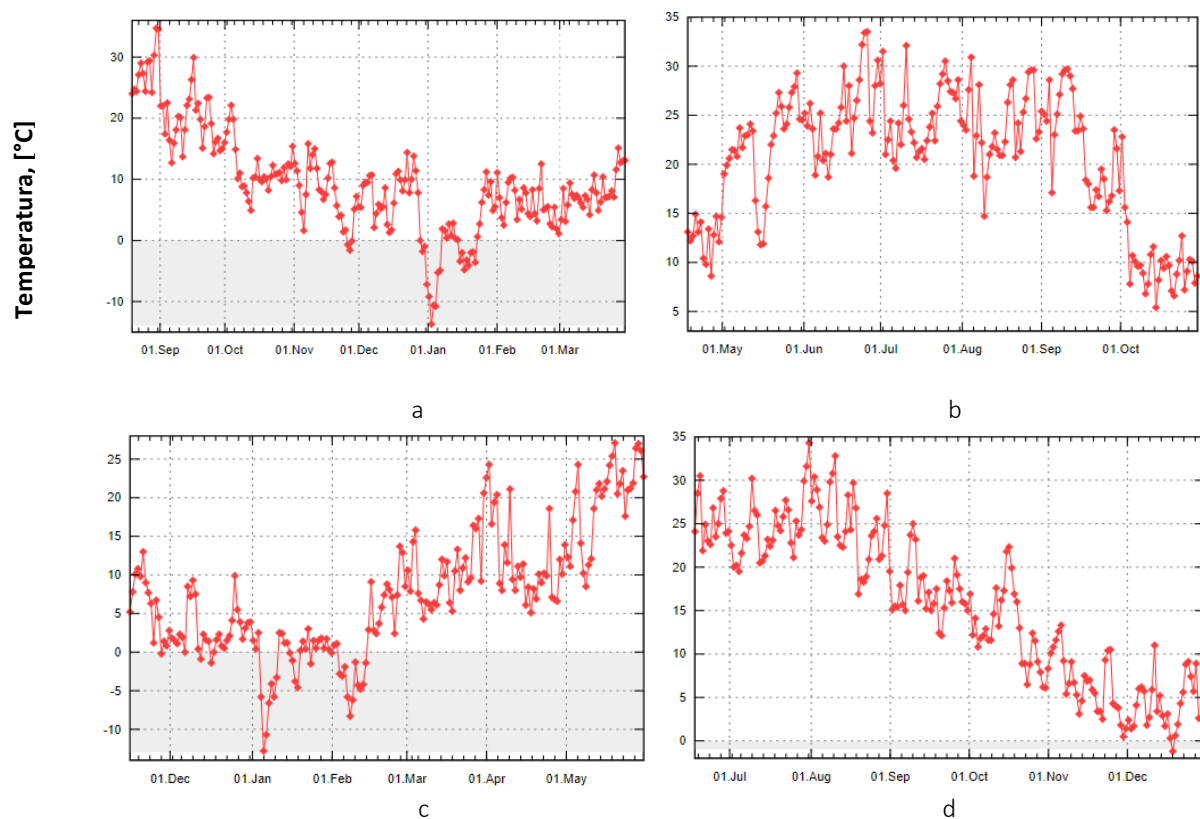
Rys. 5.92. Wartość wskaźnika UV podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej) w I okresie badań (16.09.2015÷16.03.2016) (rys. a), II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) (rys. b), III okresie (18.11.2016÷18.05.2017) (rys. c), IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017) (rys. d)

Ujemna temperatura (poniżej 15 °C) wystąpiła dwukrotnie, to jest w styczniu 2016 i 2017 roku (rys. 5.93). Znaczne obniżenie temperatury ujemnej przyczyniło się do pękania powłok polimerowych (rys. 4.27).



Rys. 5.93. Temperatura minimalna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w: I okresie badań (16.09.2015÷16.03.2016) (rys. a), II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) (rys. b), III okresie (18.11.2016÷18.05.2017) (rys. c), IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017) (rys. d)

Wysokie dodatnie wartości temperatury (powyżej 30°C) wystąpiły w okresie czerwiec-sierpień 2016 roku, a także w lipcu i sierpniu 2017 roku (rys. 5.94). Oddziaływanie ciepła powoduje intensywne utlenianie tworzywa akrylowego oraz poliestrowego, z którego zostały wytworzone powłoki akrylowo-poliestrowe. Skutkuje to wzrostem kruchości tworzywa polimerowego, co przyczynia się do jego ubytku z powierzchni powłok na skutek wykruszania. W efekcie tego procesu destrukcji wzrasta chropowatość powierzchni powłok (rys. 5.82÷5.84).



Rys. 5.94. Temperatura maksymalna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej) w: I okresie badań (16.09.2015÷16.03.2016) (rys. a), II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) (rys. b), III okresie (18.11.2016÷18.05.2017) (rys. c), IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017) (rys. d)

6. Ocena wpływu promieniowania ultrafioletowego na właściwości ochronno-dekoracyjne powłok akrylowo-poliestrowych

- 6.1. Ocena wpływu promieniowania ultrafioletowego na stan powierzchni powłok akrylowo- poliestrowych
- 6.2. Ocena wpływu promieniowania ultrafioletowego na ścieralność powłok akrylowo- poliestrowych

Badano systemy renowacyjnych powłok akrylowo-poliestrowych (czerwonych), nałożone (metodą natrysku pneumatycznego) na powierzchnię płytek o wymiarach 30 x 30 x 2 mm, wykonanych z blachy ze stali konstrukcyjnej (uspokojonej) S 235 JRG 2 (wg PN-EN 10025-1:2007).

6.1. Ocena wpływu promieniowania ultrafioletowego na stan powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych

Stan powierzchni starzonych promieniowaniem ultrafioletowym (UV) powłok akrylowych (czerwonych) analizowano na podstawie wyników badań: morfologii, chropowatości, topografii i połysku ich powierzchni oraz twardości i grubości.

Powyższe właściwości powłok badano z zastosowaniem metod, opisanych w rozdziale 3 (tab. 3.1 i 3.2).

Morfologię warstwy nawierzchniowej powłok oceniano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (model SU-70 firmy Hitachi) z emisją polową.

Chropowatość oraz topografię powierzchni powłok analizowano na podstawie charakterystyk, otrzymanych za pomocą mikroskopu interferometrycznego Talysurf CCI firmy Taylor Hobson. Analizę chropowatości powierzchni powłok przeprowadzono opierając się na wytycznych, zawartych w normach: PN-M-04251:1987 i PN-EN ISO 8501-1:2008.

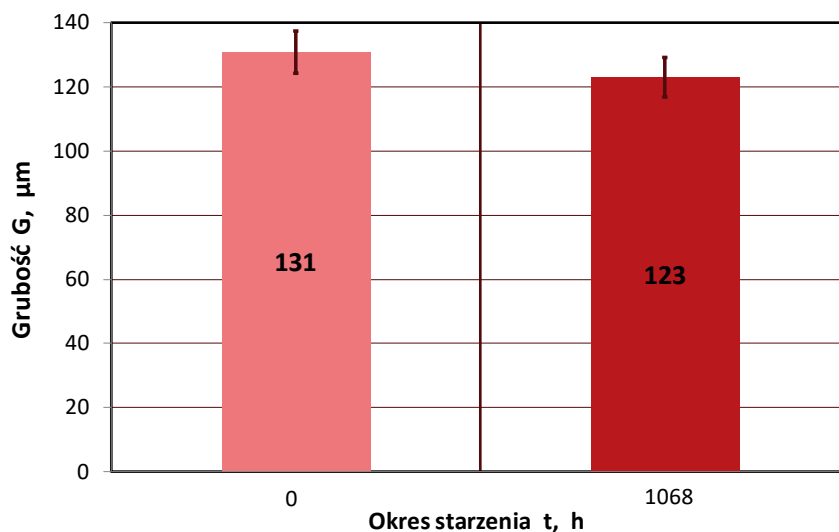
Do oceny połysku zwierciadlanego powłok użyto połyskomierza NOVO-GLOSS (firmy Elcometer). Badania wykonywano przy kątach padania promieniowania świetlnego (20, 60, 85)° (zgodnie z normą PN-EN ISO 2813:2014-11).

Grubość starzonych powłok badano za pomocą przyrządu Mega-Check FE (firmy List-magnetik), zgodnie z normą PN-EN ISO 2808:2008.

Do oceny twardości powłok zastosowano metodę ołówkową (zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 15184:2013-04).

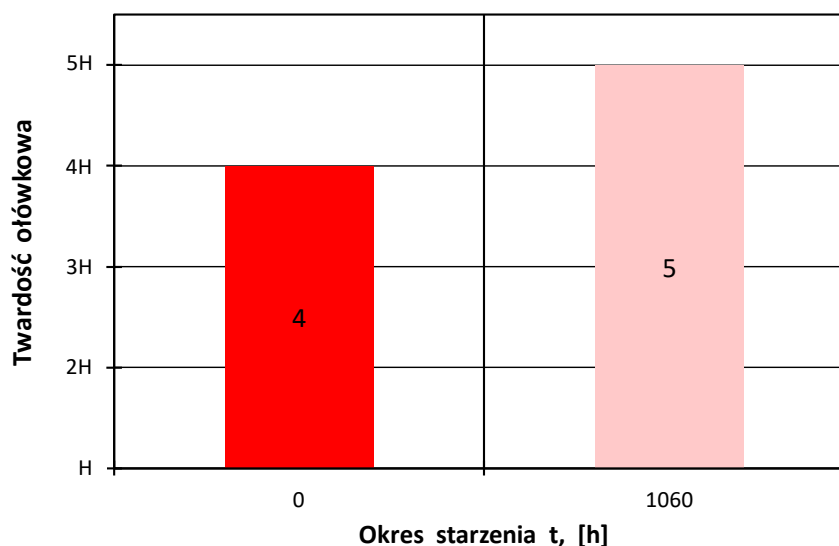
W wyniku starzenia powłok akrylowych pod wpływem promieniowania ultrafioletowego (w okresie 1068 h), stwierdzono nieznaczne zmniejszenie ich grubości (poniżej 6%).

Spowodowane to było wykruszaniem warstw powierzchniowych, utlenionych w procesie fotodegradacji pod wpływem promieniowania UV (rys.6.1).



Rys. 6.1. Grubość powłok akrylowo-poliestrowych starzonych promieniowaniem UV

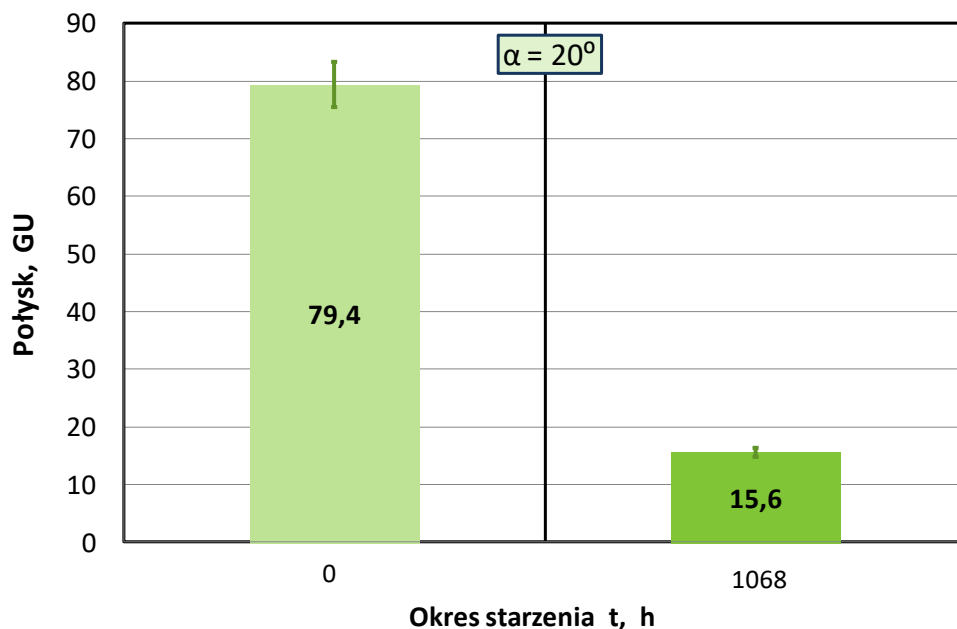
Fotodestrukcja powłok akrylowych stymulowała wzrost ich twardości ołówkowej od wartości 4H, w przypadku powłoki niestarzonej, do wartości 5H, w przypadku powłoki starzonej promieniowaniem UV w okresie 1068 h (rys. 6.2). Spowodowane to było zwiększeniem usieciowania materiału powłokowego, wywołanym promieniowaniem UV. Zwiększenie twardości ołówkowej powłok spowodowało zwiększenie ich odporności na zarysowanie.



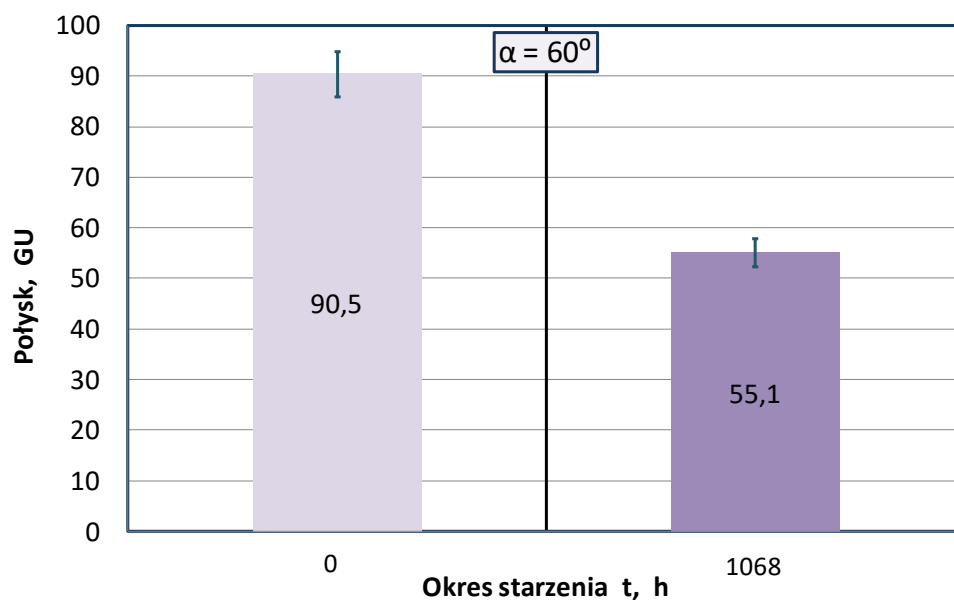
Rys. 6.2. Twardość ołówkowa powłok akrylowo-poliestrowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 1068 h

Długotrwałe (1068 h) oddziaływanie promieniowania UV na powierzchnię badanych powłok akrylowych, powodujące ich destrukcję, przyczyniło się przede wszystkim do pogorszenia własności dekoracyjnych. Badania wykonane za pomocą połyskomierza wykazały bowiem

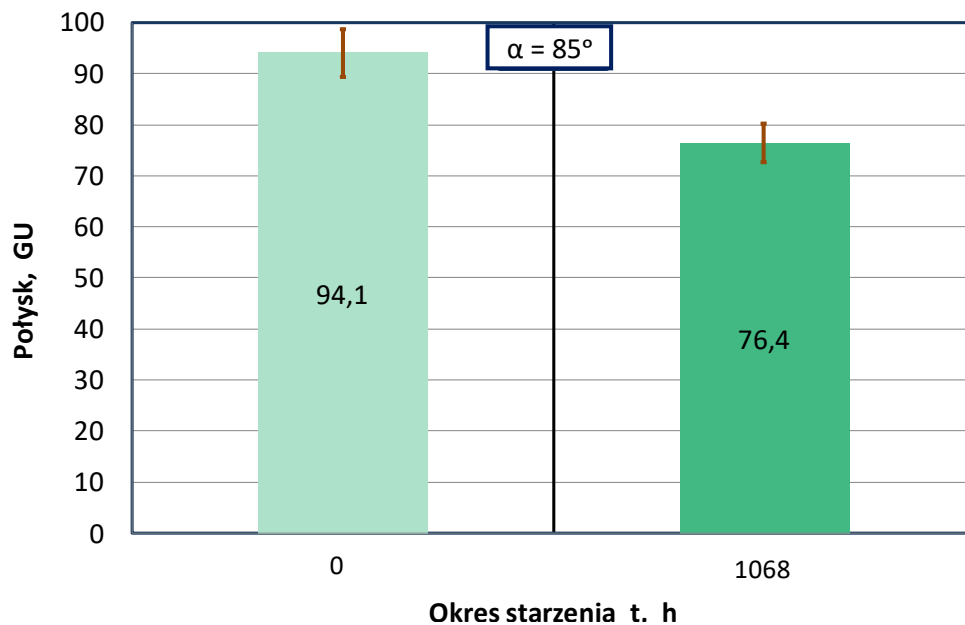
utratę połysku powłok wraz z wydłużeniem okresu jego oddziaływania (rys. 6.3÷6.5). W szczególności, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$ ubytek połysku wyniósł 80%, zaś przy $\alpha=60^\circ$ i $\alpha=85^\circ$ odpowiednio 39% i 19%.



Rys. 6.3. Połysk powłok akrylowo-poliestrowych, starzonych promieniowaniem UV, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$

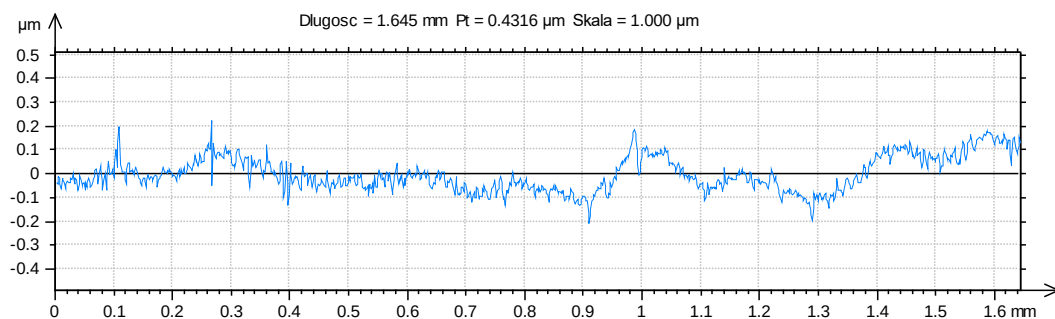


Rys. 6.4. Połysk powłoki akrylowo-poliestrowych, starzonych promieniowaniem UV, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$

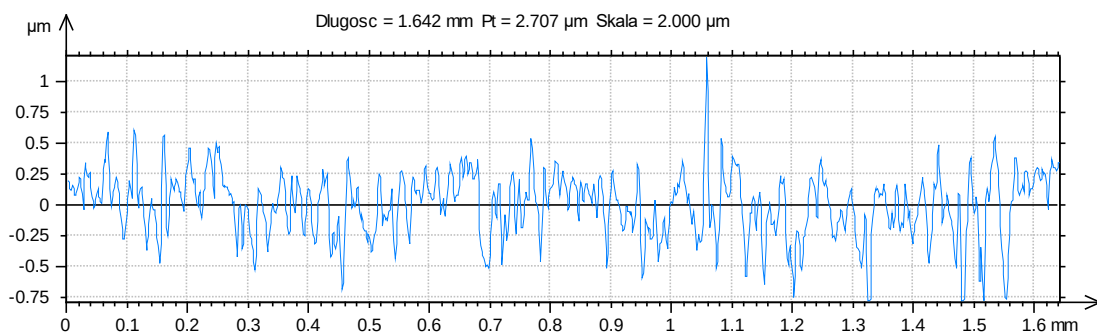


Rys. 6.5. Połysk powłoki poliesterowych, starzonych starzonej promieniowaniem UV, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$

Badania stanu powierzchni powłok akrylowych, starzonych pod wpływem promieniowania UV (w okresie 1068 h), udowodniły znaczne zmiany profilu chropowatości, w porównaniu z profilem powłoki niestarzonej (rys.6.6 i 6.7).



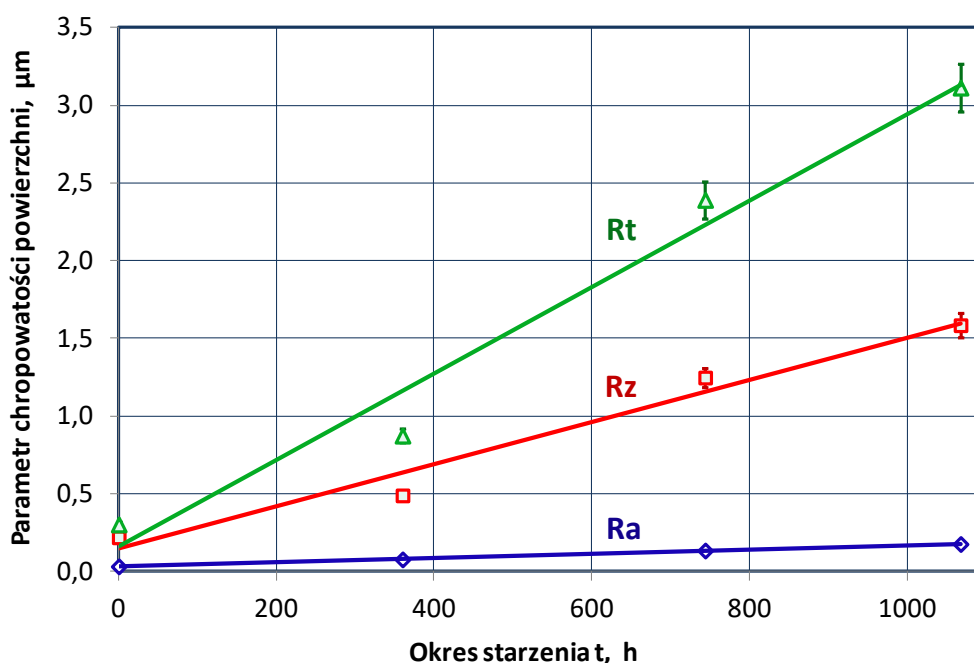
Rys. 6.6. Profil chropowatości powierzchni powłoki akrylowo-poliesterowej niestarzonej



Rys. 6.7. Profil chropowatości powierzchni powłoki akrylowo-poliesterowej starzonej promieniowaniem UV w okresie 1068 h

Zmiany chropowatości powierzchni powłok oceniano za pomocą parametrów: Ra (średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości), Rz (wysokość chropowatości wg dziesięciu punktów) i Rt (całkowita wysokość profilu), według PN-EN ISO 4287:1999/A1:2010.

Wraz ze wzrostem okresu starzenia powłok następowało wielokrotne zwiększanie wartości parametrów chropowatości ich powierzchni (rys. 6.8). Po starzeniu powłok akrylowych promieniowaniem UV w okresie 1068 h parametr Ra wzrósł ponad 5-krotnie, parametr Rz ponad 7-krotnie, zaś parametr Rt ponad 10-krotnie. Spowodowane to było wykruszaniem mikrofragmentów powłok z ich warstw powierzchniowych, na skutek fotodestrukcji struktury chemicznej tworzywa powłokotwórczego, między innymi, ze względu na jego intensywne utlenianie.



Rys. 6.8. Charakterystyki parametrów chropowatości powierzchni Ra, Rz i Rt powłok akrylowo-poliestrowych starzonych promieniowaniem UV

Tabela 6.1. Równania linii trendu i wartości współczynnika determinacji R^2 charakterystyk parametrów chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych (rys. 6.8)

Lp.	Parametr chropowatości	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
1.	Ra	$y = 0.0001x + 0.0297$	0.9989
2.	Rz	$y = 0.0014x + 0.1473$	0.9713
3.	Rt	$y = 0.0028x + 0.1594$	0.9747

Podsumowanie

Wyniki badań morfologii powierzchni powłok akrylowych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego udokumentowały różnego typu destrukcję, wywołaną oddziaływaniem promieniowania UV (rys. 4.15÷4.18). Przyspieszone starzenie powłok w okresie 360 h spowodowało powstawanie w powłokach nawierzchniowych wytrawień w postaci równoległych pasm, którymi prawdopodobnie są pęknięcia srebrzyste (rys. 4.15). Stwierdzono także wykruszanie niewielkich fragmentów powłok z jej powierzchni, których rozmiary rosły w miarę wydłużania okresu starzenia (rys. 4.16÷4.18). Ponadto w powłoce nawierzchniowej tworzyły się głębokie pęknięcia.

Opisana powyżej destrukcja powłok pod wpływem długotrwałego oddziaływania promieniowania UV wpłynęła na istotną zmianę topografii (rys. 4.19÷4.21) powierzchni powłok oraz ich parametrów chropowatości (R_a , R_z , R_t) (rys. 6.8). Związane to było z wykruszaniem składników starzonych powłok z ich powierzchni, co było spowodowane podwyższeniem podatności powłok na pękanie, w wyniku wzrostu naprężeń w powłokach, na skutek dodatkowego ich sieciowania, przyczyniającego się także do zwiększenia twardości ołówkowej powłok (rys. 6.2).

Ponadto, wielokrotne zwiększenie parametrów (R_a , R_z , R_t) chropowatości powierzchni starzonych powłok wpłynęło na obniżenie ich połysku (rys. 6.3÷6.5).

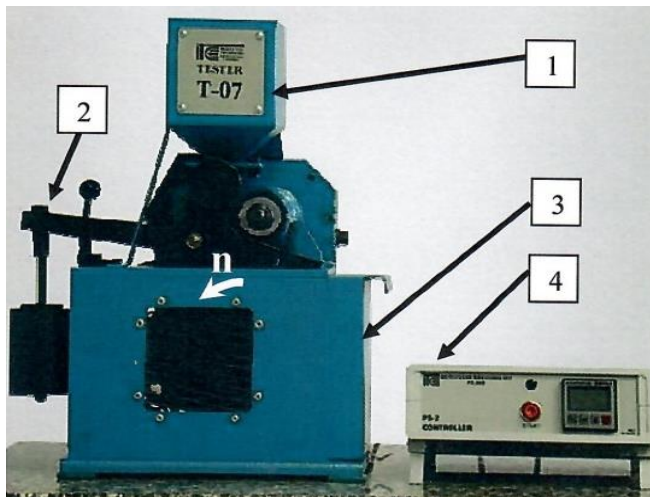
6.2. Ocena wpływu promieniowania ultrafioletowego na ścieralność powłok akrylowo-poliestrowych

Badanie ścieralności powłok akrylowo-poliestrowych wykonano za pomocą aparatu T-07, stosując jako ścierniwo cząstki elektrokorundu granulowanego 99A (wg PN-76/M-59111), o rozmiarach ziarna $0,60 \div 0,70$ mm (rys. 6.9), których głównym składnikiem jest tritlenek glinu (99%), zaś pozostałe składniki to: ditlenek krzemu, tritlenek żelaza, tlenek wapnia i tlenek sodu. Podczas badania ścierniwo sukcesywnie uzupełniano i w jednym cyklu badawczym zużywano go średnio 2 kg.



Rys. 6.9. Morfologia elektrokorundu granulowanego 99A (powiększono 20 x)

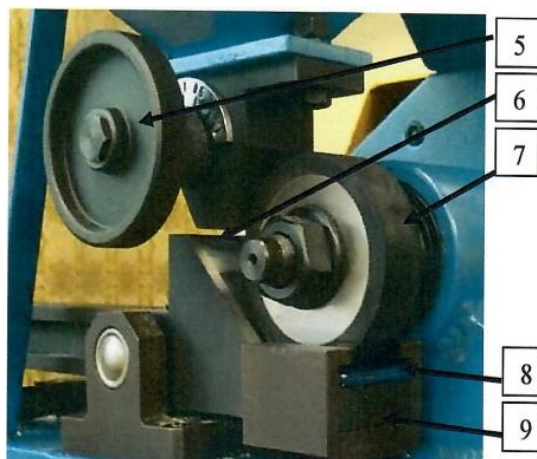
Aparat T-07 do badania ścieralności powłok akrylowo-poliestrowych zademonstrowano na rysunkach 6.10 i 6.11. Płytkę stalową z próbką powłoki mocowano w uchwycie 9 (rys. 6.11). Cząstki elektrokorundu dostarczano grawitacyjnie do początku strefy styku, skąd były wciągane przez obracającą się rolkę 7 do obszaru kontaktu z próbką powłoki, nałożonej na płytkę 8, powodując jej ścieranie.



Oznaczenia:

- 1- pojemnik na ścierniwo,
- 2- dźwignia dociskająca z obciążeniem,
- 3- pojemnik na spadające ścierniwo,
- 4- sterownik urządzenia,

Rys. 6.10. Aparat T-07 do badania ścieralności powłok (podawanie ścierniwa)



Oznaczenia:

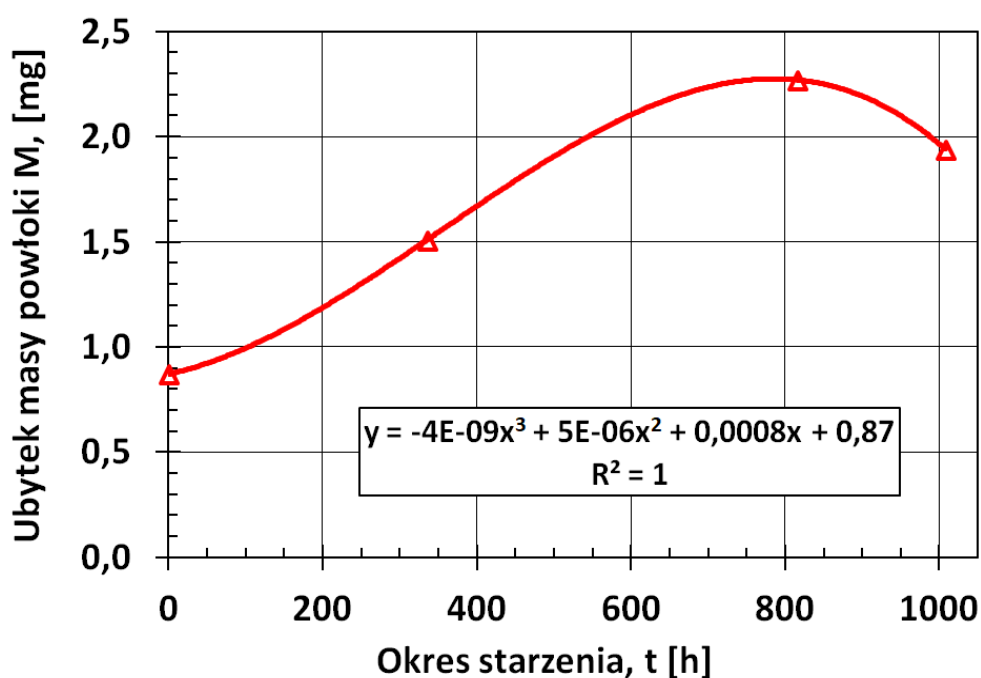
- 5- regulacja przesypu ścierniwa,
- 6- miejsce podawania ścierniwa,
- 7- rolka z gumowym pierścieniem,
- 8- płytka stalowa z próbką powłoki,
- 9- uchwyt do mocowania płytki

Rys. 6.11. Aparat T-07 do badania ścieralności powłok (mocowanie płytki z powłoką)

Rolka 7 była podczas badań dociskana do płytki 8 (z naniesioną na jej powierzchnię powłoką akrylowo-poliestrową) (rys. 6.11. Na płytkę 8, za pomocą dźwigni 2 (z obciążnikami), była wywierana siła o wartości, która zapewniała, że podczas wykonywanych 30 obrotów cyklu badawczego zużycie powłoki (nawet najmniej odpornej na ścieranie) nie spowoduje odstonięcia jej podłoża.

Celem zapewnienia wszystkim próbkom jednakowych warunków początkowych, przed rozpoczęciem cyklu badawczego każda powłoka była wstępnie docierana w trakcie 10 obrotów.

Podczas badań ścieralności systemów powłokowych za pomocą aparatu T-07 obserwowano ubytek ich masy (rys 6.12). Stwierdzono, że na wartość tego ubytku istotny wpływ miało starzenie powłok pod wpływem promieniowania UV i im dłuższy był okres starzenia, tym ubytek masy był większy. Na przykład, po starzeniu w okresie 336 h ubytek masy wzrósł o 25%, zaś po starzeniu w okresie 1008 h zwiększył się o 89%.



Rys. 6.12. Ubytek masy podczas badań ścieralności powłok akrylowo-poliestrowych (starzonych promieniowaniem UV)

Podsumowanie

Na kinetykę ubytku masy systemów powłokowych podczas badań ścieralności miał wpływ stan ich powierzchni. Rosnąca, wraz z upływem okresu starzenia powłok promieniowaniem UV, chropowatość powierzchni, a także zwiększenie kruchości powłok, spowodowane intensywnym utlenianiem żywicy powłokotwórczej, przyczyniły się do wzrostu masy ścieranego materiału powłokowego (rys. 6.12). Na zwiększenie ubytku masy powłok miał również wpływ wzrost ich twardości ołówkowej, przyczyniający się do zwiększenia podatności powłok na pękanie i wykruszanie fragmentów powłok z ich powierzchni.

Widoczne na rysunku 6.12 zmniejszenie kinetyki ubytku masy powłoki, po starzeniu powyżej 840 h, spowodowane było mniejszym zestarzeniem międzywarstwy poliesterowej niż akrylowej powłoki nawierzchniowej.

7. Ocena odporności na zarysowanie i erozję powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie

7.1. Ocena odporności na zarysowanie powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie

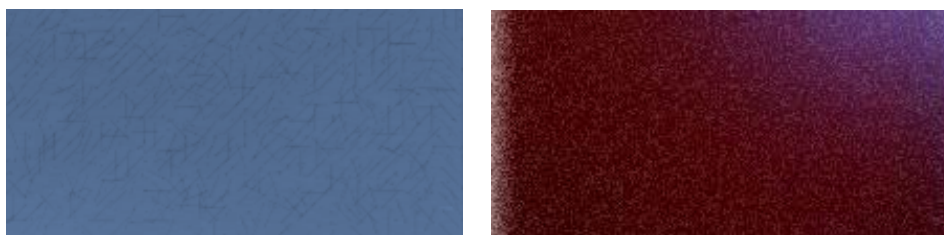
7.2. Ocena odporności na erozję powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie

7.1. Ocena odporności na zarysowanie powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie

Badanie odporności na zarysowanie powłok akrylowo-poliestrowych wykonano zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 1518-1:2011 (Farby i lakiery – Oznaczanie odporności na zarysowanie – Część 1: Metoda stałego obciążenia).

W badaniach zastosowano urządzenie Elcometer 3000/3 Clemen, które przedstawiono na rysunku 3.11 i opisano w rozdziale 3.

Badaniu poddano powłoki akrylowo-poliestrowe (niebieskie i czerwone), które były starzone na stacji klimatycznej w okresie dwu lat (rys. 7.1).



Rys. 7.1. Powłoki akrylowo-poliestrowe starzone klimatycznie w okresie dwu lat

Za pomocą przyrządu Elcometer 3000 wykonano 5 prób zarysowania (rys. 7.2). Pierwsze zarysowanie wykonano przy najmniejszym obciążeniu ryłca (z końcówką półkulistą, wykonaną z węglika wolframu), które wynosiło 900 g. Następne próby przeprowadzono, zwiększając kolejne obciążenie ryłca o 1000 g. Ostatnią próbę przeprowadzono przy maksymalnym obciążeniu ryłca, wynoszącym 4900 g.



Rys. 7.2. Powłoki akrylowo-poliestrowe starzone klimatycznie w okresie dwu lat po przeprowadzonej próbie zarysowania

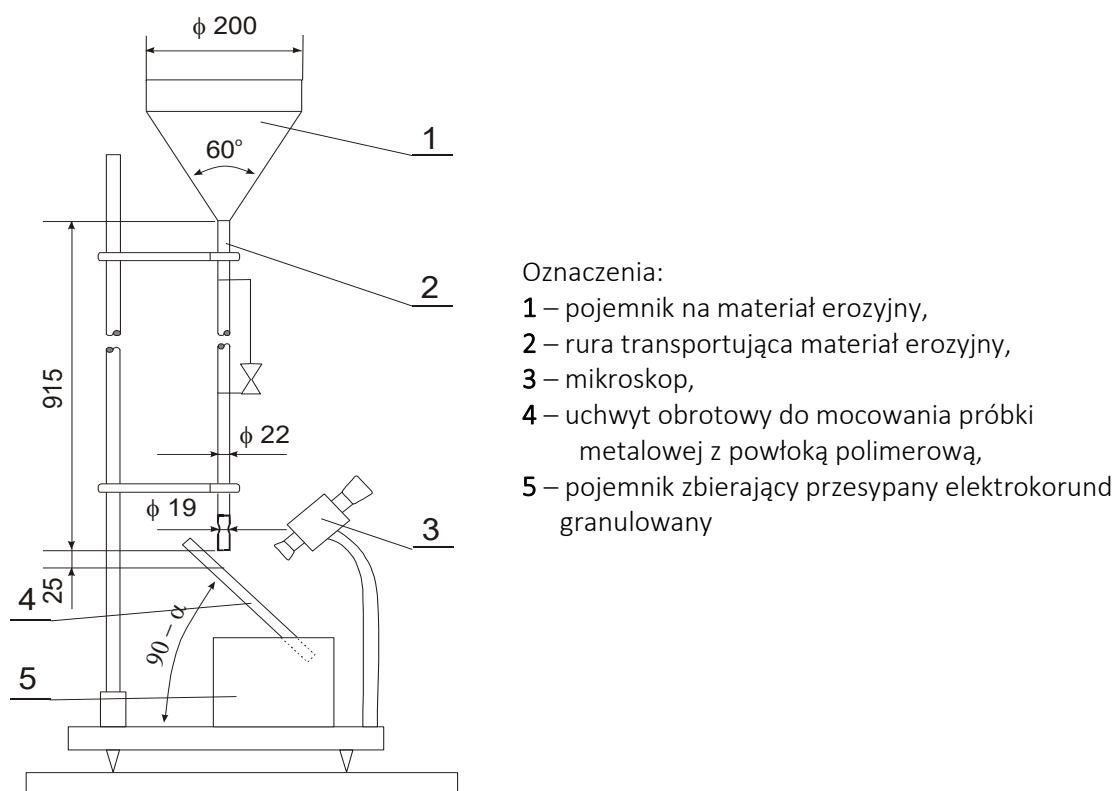
Podsumowanie

Należy podkreślić, przy maksymalnym obciążeniu rylca, nie stwierdzono zarysowań powłok akrylowo-poliestrowych, sięgających do stalowego podłoża, co świadczy o ich wysokiej odporności na zarysowanie, pomimo dwuletniego okresu starzenia.

Jednakże zarysowania na powłoce niebieskiej sięgały głębiej w powłokę niż zarysowania, które zostały wykonane na powłoce czerwonej.

7.2. Ocena odporności na erozję powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie

W badaniach procesu erozyjnego zużywania powłoki akrylowo-poliestrowej zastosowano urządzenie (rys. 7.3) zalecane w polskiej normie PN-76/C-81516 [40, 43].

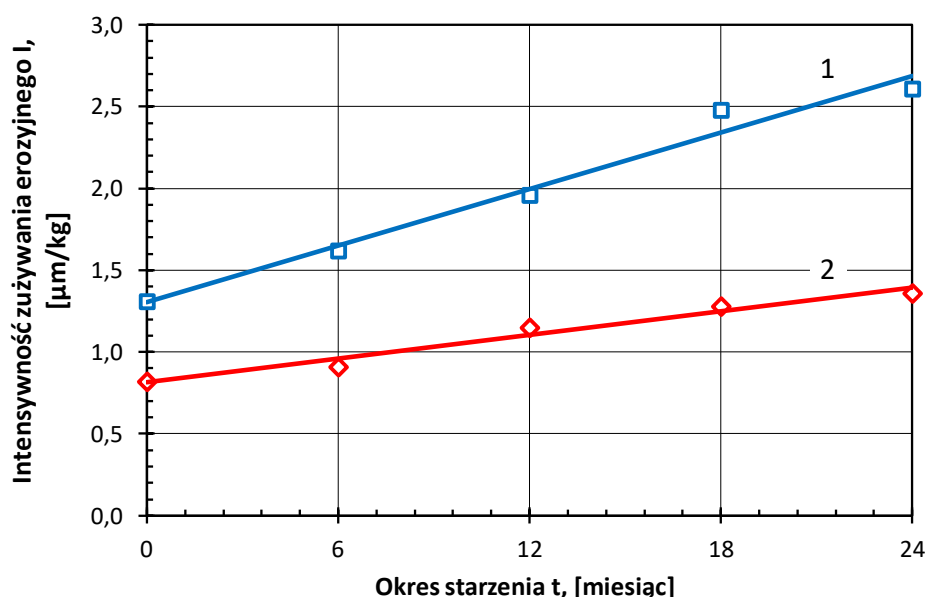


Rys. 7.3. Urządzenie do badania erozyjnego zużywania powłoki polimerowej

Do oceny odporności powłok polimerowych na zużycie erozyjne zastosowano kryterium I , wyrażające stosunek grubości powłoki (G , [μm]) do całkowitej masy (M , [kg]) cząstek erozyjnych, powodujących wymagane normą zużycie powłoki w badanym obszarze (tj. odsłonięcie przez startą powłokę fragmentu powierzchni stalowego podłoża, w kształcie elipsy o większej średnicy $d=3,6\pm 1$ mm) (7.1):

$$I=G/M . \quad (7.1)$$

Tak jak w badaniu ścieralności omówionym w punkcie 6.2., materiał erozyjny stanowiły cząstki elektrokorundu granulowanego 99A (wg PN-76/M-59111), o rozmiarach ziarna $0,60\div 0,70$ mm (rys. 6.9).



Rys. 7.4. Wpływ starzenia klimatycznego na intensywność zużycia erozyjnego powłok akrylowo-poliestrowych (1-niebieskich, 2-czerwonych)

Modele matematyczne charakterystyk intensywność zużycia erozyjnego powłok akrylowo-poliestrowych (rys. 7.4) zawarto w tabeli 7.1.

Tabela 7.1. Charakterystyka intensywności zużycia erozyjnego powłok akrylowo-poliestrowych

Rodzaj powłoki akrylowo-poliestrowej	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
powłoka niebieska	$y = 0,0577x + 1,304$	0,9777
powłoka czerwona	$y = 0,0242x + 0,814$	0,9693

Podsumowanie

Powłoki akrylowo-poliestrowe czerwone, niestarzone klimatycznie, wykazały wyższą odporność na erozyjne oddziaływanie cząstek erozyjnych niż powłoki niebieskie. Intensywność zużywania erozyjnego powłok czerwonych wynosiła bowiem 0,82 $\mu\text{m}/\text{kg}$, zaś powłok niebieskich była o 37% wyższa.

Na skutek destrukcji starzonych klimatycznie powłok akrylowo-poliestrowych, intensywność ich erozyjnego zużywania miała tendencję rosnącą, w miarę upływu okresu ich starzenia. Po dwu latach starzenia klimatycznego intensywność zużywania erozyjnego powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich wzrosła niemal dwukrotnie, zaś powłok czerwonych 1,7 razy (rys. 7.4).

Większa intensywność zużywania niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych (w całym okresie badań), wynikała przede wszystkim z ich wyższej twardości i związanej z nią kruchości (rys. 5.40), w porównaniu z powłokami czerwonymi (rys. 5.80).

8. Badania wraz z analizą rodzaju zerwania połączenia powłok akrylowo-poliestrowych ze stalowym podłożem

- 8.1. Badanie metodą odrywową i ocena wpływu starzenia na adhezję powłok akrylowo-poliestrowych
- 8.2. Badanie metodą siatki nacięć i ocena wpływu starzenia na adhezję powłok akrylowo-poliestrowych

Według encyklopedii PWN adhezja (łac. adhaesio – przyleganie), to zjawisko przylegania warstw powierzchniowych dwóch różnych ciał lub faz (stałych albo ciekłych). W przypadku powłok polimerowych, nałożonych na powierzchnię elementów (metalowych, drewnianych, syntetycznych) adhezja mierzona jest pracą, jaka jest potrzebna do oderwania powłoki od podłoża.

Adhezja (przyczepność) powłoki polimerowej do powierzchni podłoża jest podstawowym kryterium trwałości eksploatacyjnej powłoki lakierniczej nadwozia samochodu.

Trwałość połączenia adhezyjnego powłoki z podłożem determinują: skład powłoki (struktura chemiczna tworzywa powłokotwórczego, rodzaj oraz zawartość napelnaczy i pigmentów), stan powierzchni podłoża (rodzaj materiału podłoża, stopień rozwinięcia powierzchni, czystość chemiczna i fizyczna powierzchni podłoża), rodzaj i intensywność narażeń eksploatacyjnych [18, 19, 28, 38, 68, 89, 93, 105, 107÷109].

Zgodnie z danymi literaturowymi, wyróżnia się adhezję powłok polimerowych do podłoża: mechaniczną, chemiczną, elektrostatyczną oraz dyfuzyjną. Najsilniejsze oddziaływania adhezyjne między powłoką polimerową a podłożem występują w przypadku występowania między nimi adhezji dyfuzyjnej. Tego typu adhezja jest skutkiem wnikania materiału powłokowego w powierzchniową warstwę podłoża. Adhezja dyfuzyjna występuje głównie w przypadku powłok metalowych, wytwarzanych metodą detonacyjną, jak również metodą ogniową, w wyniku zanurzenia elementu stalowego lub żeliwnego w kąpeli stopionego metalu powłokowego (aluminium, cynku, cyny) [38, 68, 93, 98, 107].

Adhezja mechaniczna powłok polimerowych do podłoża uwarunkowana jest zakotwiczeniem farby podkładowej w mikronierównościach powierzchni podłoża. Im większy jest, zatem stopień rozwinięcia profilu chropowatości powierzchni podłoża, tym wytrzymałość połączenia adhezyjnego powłoki z podłożem jest większa [38].

Adhezja chemiczna powłok polimerowych polega natomiast na łączeniu się grup funkcyjnych polimerów powłokotwórczych z „aktywnymi centrami” powierzchni podłoża. Centra te mogą

zanikać w wyniku destrukcji zarówno powłoki, jak również podłoża, na przykład w wyniku rozwoju korozji (elektrochemicznej, biologicznej) metalowego podłoża.

Adhezja elektrostatyczna jest wynikiem istnienia sił przyciągania między cząsteczkami stykających się ciał. Oddziaływania międzycząsteczkowe zwane są również siłami van der Waalsa, a ich zasięg wynosi 10^{-9} m. Stąd tak ważna jest czystość chemiczna i fizyczna powierzchni podłoża, by mogła zaistnieć adhezja elektrostatyczna między powłoką polimerową a powierzchnią podłoża. Energia oddziaływań elektrostatycznych między cząsteczkami osiąga wartość od kilkunastu do kilkudziesięciu kJ/mol, i jest 10÷100 razy mniejsza od energii kowalencyjnych wiązań chemicznych [38, 89, 109].

Podczas użytkowania powłok polimerowych w naturalnych warunkach eksploatacji oddziałują na nie czynniki klimatyczne (promieniowanie ultrafioletowe i podczerwone, powietrze wraz ze znajdującymi się w nim zanieczyszczeniami, wilgoć) oraz czynniki środowiskowe (kwaśny deszcz, solanka, cząstki erozyjne, obciążenia mechaniczne, mikroorganizmy, makroorganizmy). Pod wpływem narażeń eksploatacyjnych w powłokach polimerowych powstają różnego typu defekty w postaci: kraterów, porów, pęknięć, pęcherzy [7, 31, 32, 38-40, 51].

Rozwój procesów destrukcji powłok polimerowych zależy od rodzaju i intensywności narażeń oraz od okresu ich oddziaływania. Na przykład, pod wpływem promieniowania ultrafioletowego, którego źródłem jest promieniowanie słoneczne, powstają na powierzchni powłok, wspomniane w rozdziale 2.2.2. pęknięcia srebrzyste. W obszarze pęknięć srebrzystych znajdują się: pory (o różnych rozmiarach - od kilku nm do kilku μ m), mikrofibryle (zdeformowane łańcuchy polimerowe), a także zdefektowane makrocząsteczki. Rozwój pęknięć srebrzystych (jak również pękanie pod wpływem czynników środowiska eksploatacji) uwarunkowany jest masą cząsteczkową polimeru powłokotwórczego. Polimery o małej masie cząsteczkowej tworzą małą liczbę pęknięć srebrzystych, ale o znacznych rozmiarach. Natomiast polimery o dużej masie cząsteczkowej cechują liczniejsze, lecz mniejsze pęknięcia srebrzyste [38, 67].

Pod wpływem oddziaływania UV zachodzą w polimerach reakcje sieciowania międzycząsteczkowego, w wyniku którego zwiększa się gęstość usieciowania struktury polimeru i jego średni ciężar cząsteczkowy. Powoduje to wzrost twardości starzonych powłok polimerowych. Ponadto, wykazują one zwiększoną kruchość oraz podatność na pękanie i zarysowanie. Tego typu destrukcja powłok polimerowych sprzyja wykruszaniu fragmentów ich warstw nawierzchniowych. Skutkuje to wzrostem parametrów chropowatości powierzchni

(Ra, Rt, Rz), co wpływa na utratę własności dekoracyjnych powłok, w wyniku: zmniejszenia ich połysku, blaknięcia koloru oraz pojawiania się miejscowych przebarwień [38].

Co więcej, jak wspomniano w rozdziale 2.1. w niszach mikronierówności znajdują sprzyjające warunki do dynamicznego rozwoju mikroorganizmy (wirusy, bakterie, grzyby pleśniowe). Stymulują one rozwój korozji biologicznej powłok, w efekcie której powstają w nich: wytrawienia, wżery oraz kratery, sięgające nawet do podłoża [38, 106].

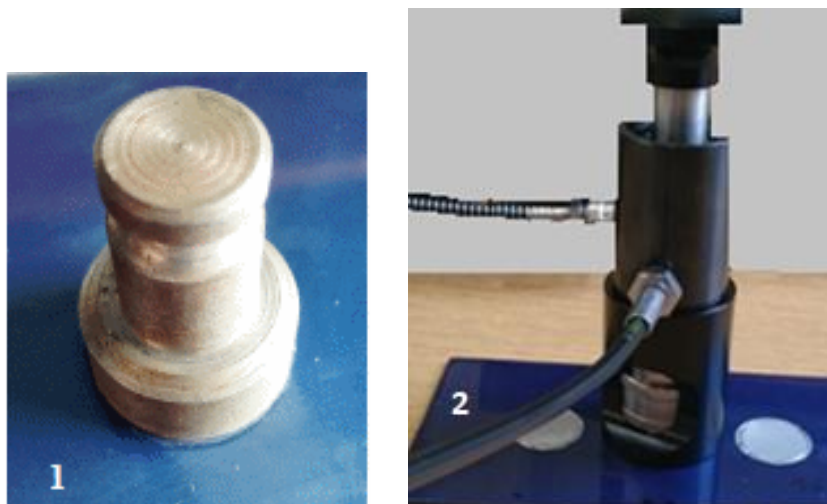
Występowanie w strukturze powłok polimerowych defektów makroskopowych (kraterów, porów, pęknięć) warunkuje powstawanie kapilar, umożliwiających przenikanie mediów agresywnych (kwaśnych deszczów, solanki) do powierzchni podłoża. Media agresywne powodują rozwój na podłożu procesów korozyjnych, a powstające produkty korozji przyczyniają się do zrywania połączeń adhezyjnych powłoki z podłożem [18, 19, 28, 38, 105].

Zwiększenie efektywności ochronnej powłok polimerowych uzyskuje się w wyniku modyfikacji ich składu za pomocą nanonapełniaczy i nanopigmentów [6, 7, 28, 50, 76, 82].

Adhezję (przyczepność) powłoki polimerowej do powierzchni podłoża można badać dwiema metodami – metodą odrywową oraz metodą siatki nacięć, które omówiono poniżej w punktach 8.1 i 8.2.

8.1. Badanie metodą odrywową i ocena wpływu starzenia na adhezję powłok akrylowo-poliestrowych

Wytrzymałość połączenia adhezyjnego powłok akrylowo-poliestrowych z podłożem stalowym metodą odrywową, badano zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 4624:2016-05. Metoda odrywowa polega na pomiarze siły potrzebnej do oderwania stempla, uprzednio przyklejonego do powierzchni powłoki. Stemple pomiarowe (mające kształt cylindryczny) przyklejane są do powierzchni powłoki płaską powierzchnią czołową (o średnicy 20 mm) (rys. 8.1-1), a ich drugi koniec mocowany jest w uchwycie pneumatycznego urządzenia odrywającego (rys. 8.1-2).



Rys. 8.1. Stempel pomiarowy (1) oraz uchwyt (2) stosowany do jego odrywania od powłoki

Miarą adhezji (przyczepności) powłoki do podłoża jest najmniejsze naprężenie rozciągające, potrzebne do oderwania najsłabszej powierzchni granicznej (oderwanie adhezyjne) lub najsłabszego obszaru badanego systemu powłokowego (oderwanie kohezyjne wewnątrz warstw powłoki). Podczas badania mogą wystąpić jednocześnie obydwa rodzaje oderwania. Jako wynik badania podaje się wartość naprężenia rozciągającego oraz rozmiary powierzchni (wyrażone w procentach) dla poszczególnych rodzajów oderwania.

Wytrzymałość połączenia adhezyjnego powłoki z podłożem oblicza się według wzoru (1):

$$\sigma = F/S_s, \quad (1)$$

gdzie:

F – siła odrywająca, [N];

S_s – powierzchnia stempla pomiarowego, [m²];

σ – wytrzymałość adhezyjnego połączenia powłoki z podłożem, [Pa].

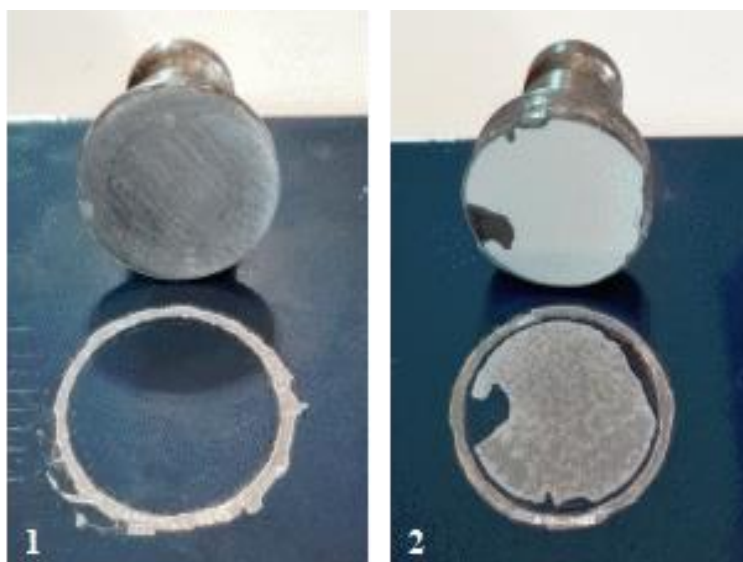
W wyniku wykonanych badań stwierdzono, że wytrzymałość połączenia adhezyjnego w przypadku niestarczonych powłok akrylowo-poliestrowych wynosiła 8 MPa, zaś w przypadku powłok starzonych klimatycznie w okresie dwu lat uległa obniżeniu do wartości 4,3 MPa – zarówno dla powłok niebieskich, jak i czerwonych (tabela 8.1).

Tabela 8.1. Opis rodzaju oderwania stempla od powłoki akrylowo-poliestrowej (wg PN-EN ISO 4624:2016-05)

Okres starzenia [miesiąc]	Rodzaj oderwania stempla od powłoki	Powierzchnia oderwania [%]	Wytrzymałość połączenia adhezyjnego [MPa]
0	Oderwanie adhezyjne warstwy kleju od powierzchni warstwy nawierzchniowej	100	8
24	Rozerwanie kohezyjne w warstwie podkładowej Oderwanie adhezyjne warstwy kleju od powierzchni warstwy nawierzchniowej.	95 – powłoka niebieska 95 – powłoka czerwona 5 – powłoka niebieska 5 – powłoka czerwona	4,3

Oceniając stan niestarzonej powłoki akrylowo-poliestrowej po przeprowadzonej próbie odrywania, stwierdzono oderwanie adhezyjne warstwy kleju od powierzchni warstwy nawierzchniowej na obszarze obejmującym 100% powierzchni stempla (rys. 8.2-1). Dowodzi to faktu, że adhezja pomiędzy poszczególnymi warstwami powłoki oraz między całym systemem powłokowym i podłożem a także kohezja materiału powłokowego każdej z warstw systemu powłokowego przewyższały adhezję warstwy kleju do powierzchni powłoki nawierzchniowej.

Starzenie klimatyczne powłok poskutkowało natomiast osłabieniem struktury warstwy podkładowej. Z tego powodu systemy powłokowe starzone klimatycznie w okresie dwu lat charakteryzowało kohezyjne rozerwanie w akrylowej warstwie podkładowej (na obszarze wynoszącym 94÷95%) oraz adhezyjne oderwanie warstwy kleju od powierzchni akrylowej warstwy nawierzchniowej (na obszarze powierzchni stempla wynoszącym 5÷6%) (rys. 8.2-2 i 8.3).



Rys. 8.2. Obrazy powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich oraz stempla po wykonanej próbie oderwania stempla od powłoki (wg PN-EN ISO 4624:2016-05): 1 – powłoka niestarzona, 2 – powłoka starzona klimatycznie w okresie 24 miesięcy

Takie same wyniki badań uzyskano zarówno w przypadku powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich, jak i czerwonych (rys. 8.3).



Rys. 8.3. Obraz powierzchni powłoki akrylowo-poliestrowej czerwonej, starzonej klimatycznie w okresie 24 miesięcy, po wykonanej próbie oderwania stempla od powłoki (wg PN-EN ISO 4624:2016-05)

Podsumowanie

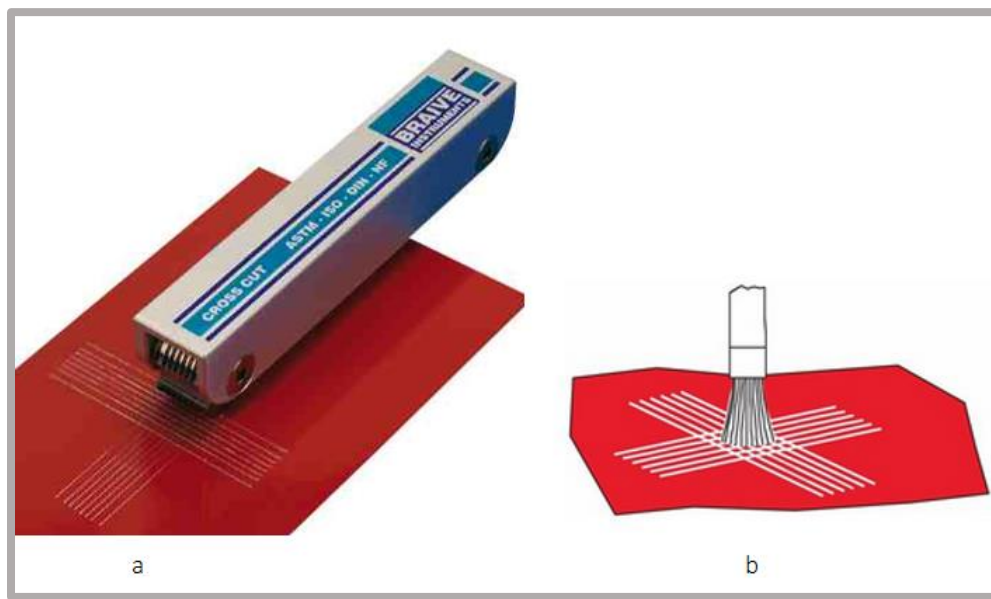
W wyniku przeprowadzonych badań adhezji powłok akrylowo-poliestrowych metodą odrywową stwierdzono, że stopień starzeniowej destrukcji powłok (niebieskich i czerwonych), rosnący wraz z upływem okresu ich starzenia, miał istotny wpływ na charakter zerwania połączenia powłoki z podłożem. W przypadku powłoki niestarzanej obserwowano oderwanie adhezyjne warstwy kleju od powierzchni warstwy nawierzchniowej, na obszarze obejmującym 100% powierzchni stempla pomiarowego (rys. 8.2-1). Powłoka podkładowa wykazała zatem wysoką adhezję do stalowego podłoża, a słabym ogniwem było połączenie adhezyjne warstwy kleju epoksydowego z powierzchnią akrylowej powłoki nawierzchniowej. Natomiast akrylowo-poliestrowe systemy powłokowe starzone klimatycznie w okresie dwu lat charakteryzowało

kohezyjne rozerwanie w warstwie podkładowej, na obszarze wynoszącym około 95% powierzchni stempla pomiarowego (w przypadku powłoki czerwonej i niebieskiej) oraz adhezyjne oderwanie warstwy kleju od powierzchni warstwy nawierzchniowej (na obszarze wynoszącym 5% powierzchni stempla) (rys. 8.2-2 i 8.3). W powyższym przypadku słabym ogniwem badanego systemu powłokowego była powłoka podkładowa. Należy to tłumaczyć rosnącą (w miarę upływu okresu starzenia) podatnością powłok na nasiąkanie wodą wraz z rozpuszczonymi w niej zanieczyszczeniami. Na skutek tego, gromadzące się przy podłożu stalowym media agresywne (elektrolity) przyczyniły się do destrukcji akrylowej warstwy podkładowej, a także do rozwoju korozji podpowłokowej. Ponadto w obszarach rozwoju korozji elektrochemicznej całkowicie zanikały połączenia adhezyjne. W efekcie końcowym spowodowało to obniżenie adhezji starzonych powłok do stalowego podłoża. Przykładowo, wytrzymałość połączenia adhezyjnego w przypadku powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie dwu lat uległa obniżeniu od wartości 8 MPa, dla powłoki niestarzonej, do wartości 4,3 MPa (tab. 8.1).

8.2. Badanie metodą siatki nacięć i ocena wpływu starzenia na adhezję powłok akrylowo-poliestrowych

Badania adhezji (przyczepności) powłok akrylowo-poliestrowych (niebieskich i czerwonych) do stalowego podłoża metodą siatki nacięć wykonano zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 2409: 2013-06 (Farby i Lakiery. Metoda siatki nacięć).

W badaniach tych wykonano na powłoce po 6 nacięć (dochodzących do stalowego podłoża, w dwu prostopadłych do siebie kierunkach. Do sporządzenia siatki nacięć zastosowano specjalistyczny nóż krążkowy, składający się z 6 ostrzy, rozstawionych co 1 mm (rys. 8.4).



Rys. 8.4. Wykonywanie nożem krążkowym siatki nacięć na powłoce akrylowo-poliestrowej (a) oraz czyszczenie siatki nacięć pędzlem (b)

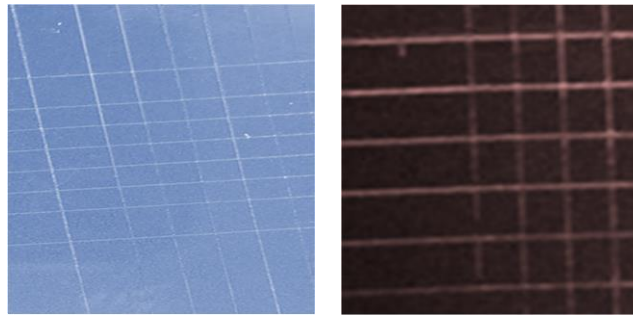
Na każdej powłoce wykonano po trzy zestawy siatki nacięć (rys. 8.4a). Stan nacięć oceniono okiem nieuzbrojonym, jak również za pomocą lupy o trzykrotnym powiększeniu. Przed przeprowadzeniem oceny adhezji powłok do stalowego podłoża powierzchnię siatki nacięć przetarto miękką szczotką (rys. 8.4b), wzdłuż przekątnych siatki. Identyfikację parametru siatki nacięć przeprowadzono na podstawie opisu zawartego w tabeli 8.2, sporządzonej według zaleceń normy PN-EN ISO 2409: 2013-06.

Tabela 8.2. Identyfikacja parametru siatki nacięć wykonanej nożem krążkowym na powłoce polimerowej wg PN-EN ISO 2409: 2013-06 (Farby i Lakier. Metoda siatki nacięć)

Parametr siatki $k=0÷5$	Opis
0	W żadnym z kwadratów siatki nacięć (wykonanej nożem krążkowym) nie występują ubytki (odpryski) powłoki oraz krawędzie nacięć są zupełnie gładkie
1	Powierzchnia małych ubytków powłoki (w punktach przecięcia linii siatki) nie jest znacząco większa niż 5% powierzchni siatki nacięć;
2	Powierzchnia ubytku powłoki (wzdłuż krawędzi nacięć i/lub w punktach przecięcia linii siatki) jest wyraźnie większa niż 5%, ale nie jest znacząco większa niż 15% powierzchni siatki nacięć;
3	Powierzchnia ubytku powłoki (wzdłuż krawędzi nacięć szerokimi pasmami i/lub niektóre kwadraty są odprysnięte całkowicie lub częściowo) stanowi wyraźnie więcej niż 15%, ale nie jest znacząco większa niż 35% powierzchni siatki nacięć.
4	Powierzchnia ubytku powłoki (wzdłuż krawędzi nacięć szerokimi pasmami i/lub, ponadto niektóre kwadraty są całkowicie lub częściowo odprysnięte) stanowi wyraźnie więcej niż 35%, ale nie jest znacząco większa niż 65% powierzchni siatki nacięć
5	Powierzchnia ubytku powłoki jest większa, niż w przypadku, któremu przypisano parametr 4.

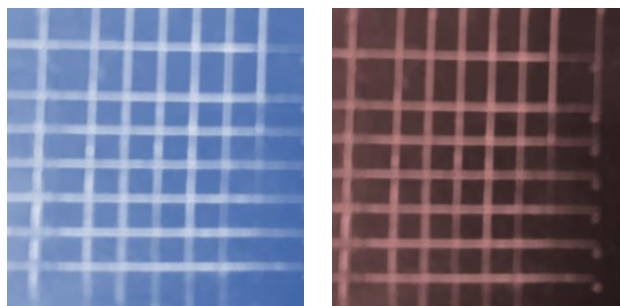
Wyniki badań adhezji powłok akrylowo-poliestrowych do podłoża przedstawiono na rysunkach 8.5-8.7.

W przypadku powłok niestarczonych krawędzie nacięć były gładkie; ponadto w żadnym z kwadratów siatki nie wystąpiły odpryski (rys. 8.5).



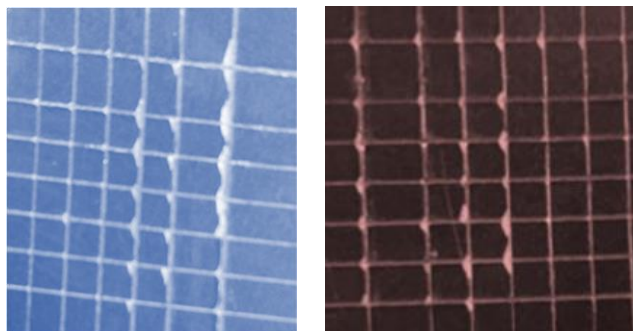
Rys. 8.5. Stan siatki nacięć wykonanej nożem krążkowym na powłoce akrylowo-poliestrowej niestarzanej

Powłoki starzone UV w okresie 1008 h miały ubytki wzdłuż krawędzi nacięć i/lub w punktach przecięcia linii siatki. Powierzchnia odprysniętej powłoki była wyraźnie większa niż 5% powierzchni siatki nacięć (rys. 8.6).



Rys. 8.6. Stan siatki nacięć wykonanej nożem krążkowym na powłoce akrylowo-poliestrowej starzonej UV w okresie 1008 h

Powłoki starzone klimatycznie w okresie dwu lat miały ubytki wzdłuż krawędzi nacięć i/lub w punktach przecięcia linii siatki. Powierzchnia odprysniętej powłok była wyraźnie większa niż 5%, ale nie przekraczała znacząco 15% powierzchni siatki nacięć (rys. 8.7).



Rys. 8.7. Stan siatki nacięć wykonanej nożem krążkowym na powłoce akrylowo-poliestrowej starzonej klimatycznie w okresie dwu lat

Tabela 8.3. Parametr siatki nacięć powłok akrylowo-poliestrowych

Rodzaj starzenia powłoki	Okres starzenia	Parametr siatki nacięć wg PN-EN ISO 2409: 2013-06
Powłoka starzona klimatycznie	2 lata	2
Powłoka starzona promieniowaniem UV	1008 h	1
Powłoka niestarzona	0 h	0

Podsumowanie

Wykonane metodą siatki nacięć badania adhezji powłok akrylowo-poliestrowych do stalowego podłoża udokumentowały istotny wpływ rodzaju starzenia na tę charakterystykę (tab. 8.3).

Stwierdzono, że stan siatki naciętej na powłokach niestarzonych odpowiadał parametrowi 0. W tym przypadku krawędzie nacięć były całkowicie gładkie oraz w żadnym z kwadratów siatki nie pojawiły się ubytki powłok (rys. 8.5). Powłoki niestarzone charakteryzowały się zatem najwyższą adhezją (przyczepnością).

W przypadku powłok starzonych UV w okresie 1008 h w punktach przecięcia linii siatki nacięć obserwowano małe odpryski powłok, o łącznej powierzchni nieprzekraczającej 5% powierzchni siatki nacięć (rys. 8.6). Ten stan siatki nacięć odpowiadał parametrowi 1.

Wyniki badań udowodniły, że powłoki starzone klimatycznie w okresie dwu lat wykazały najniższą adhezję do stalowego podłoża spośród wszystkich badanych, odpowiadającą parametrowi 2. Stwierdzono ubytki powłok układające się wzdłuż krawędzi nacięć i/lub w punktach przecięcia linii siatki, których łączna powierzchnia zawierała się w przedziale (obustronnie) zamkniętym $< 5\%; 15\% >$ (rys. 8.7).

9. Ocena wpływu starzenia na zwilżalność i stan energetyczny oraz barwę powłok akrylowo-poliestrowych

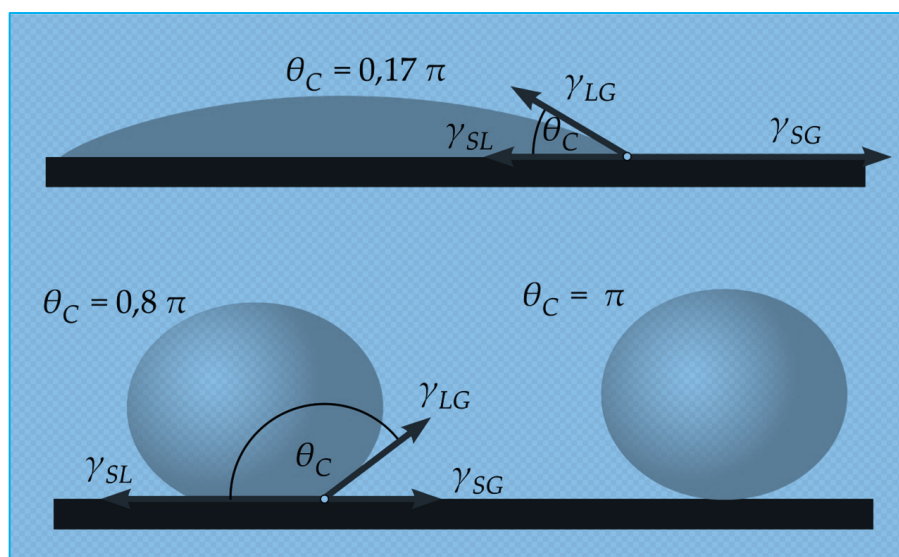
- 9.1. Metodyka badań zwilżalności powierzchni powłok
- 9.2. Badania i ocena zwilżalności cieczami pomiarowymi powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych
- 9.3. Ocena barwy powłok akrylowo-poliestrowych

Badania kąta zwilżania cieczami pomiarowymi powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych oraz badania ich barwy przeprowadzono w specjalistycznym laboratorium firmy F.H. Barwa w Kielcach.

9.1. Metodyka badań zwilżalności powierzchni powłok

Pod koniec ubiegłego wieku nastąpił dynamiczny rozwój badań zjawisk adsorpcji oraz zwilżania, zachodzących na granicach faz (stałej, ciekłej i gazowej) (rys. 9.1). Opracowano wówczas podstawy teoretyczne i empiryczne metod wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej (SEP) ciał stałych, oparte na pomiarach kąta zwilżania.

Kąt zwilżania, θ_C jest to kąt pomiędzy styczną do powierzchni kropli pomiarowej, (znajdującej się na powierzchni ciała stałego) i powierzchnią tego ciała, w punkcie styku trzech faz: stałej (S), ciekłej (L) i gazowej (G) (rys.9.1).



Rys. 9.1. Wpływ wartości kąta zwilżania θ_C na swobodną energię powierzchniową (SEP) ciała stałego:

- γ_{SG} – SEP ciała stałego,
- γ_{SL} – SEP międzyfazowa (faz: ciało stałe – ciecz),
- γ_{LG} – SEP cieczy pomiarowej

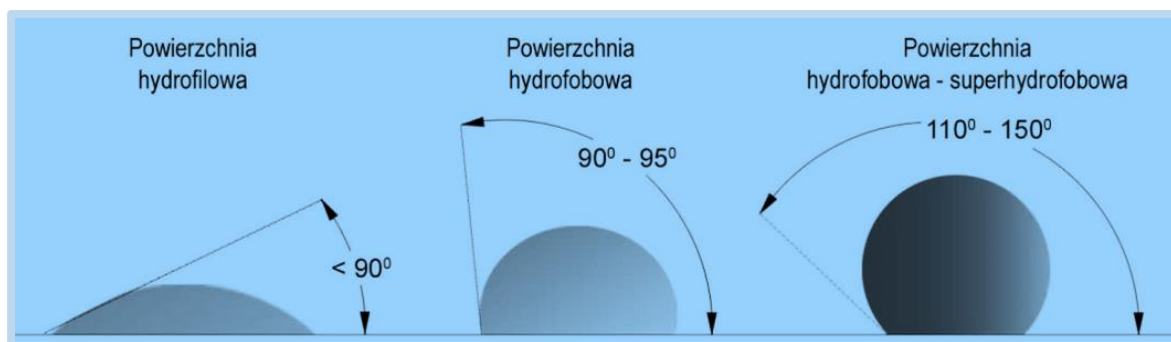
Zwilżalność powierzchni ciała stałego jest dobra gdy kąt zwilżania $\Theta_c \leq 0,17 \Pi$, natomiast kiedy $0,17 \Pi \leq \Theta_c \leq 0,8 \Pi$ zwilżalność jest słaba, zaś całkowity brak zwilżania występuje w przypadku gdy $\Theta_c = \Pi$ (rys. 9.1).

Podstawowym równaniem opisującym kształt kropli na powierzchni ciała stałego (rys. 9.1) jest (9.1):

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_C \cos \Theta_c, \quad (9.1)$$

Zjawisko zwilżalności ciał stałych ma fundamentalne znaczenie w przypadku nanoszenia na ich powierzchnię powłok polimerowych. Zarówno zwilżalność, jak i swobodna energia powierzchniowa (SEP) determinują adhezję powłok polimerowych do powierzchni zabezpieczanych nimi elementów [107].

Ważną własnością powłok polimerowych, użytkowanych w warunkach naturalnych, jest ich zwilżalność wodą. Woda rozptywa się na powierzchni powłok hydrofilowych, gdy kąt zwilżania $\Theta_c = 0^\circ$. Powłoki hydrofobowe natomiast (o niskiej zwilżalności wodą) charakteryzują się kątem zwilżania $\Theta_c = 90^\circ \div 180^\circ$. Przy kącie $\Theta_c = 180^\circ$ powłoka polimerowa jest całkowicie niezwilżalna wodą. W przypadku, gdy $\Theta_c = 45^\circ \div 90^\circ$ wnikanie kropli w powierzchniowe warstwy powłoki istotnie zależy od struktury i geometrii profilu chropowatości powierzchni (rys. 9.2) [86].



Rys. 9.2. Hydrofilowość i hydrofobowość powierzchni powłok w zależności od wartości kąta zwilżania

Jeśli parametr chropowatości $R_a < 0,5 \mu\text{m}$, to przyjmuje się, że wpływ chropowatości powierzchni na kąt zwilżania powierzchni powłoki polimerowej jest mało istotny [98].

Według R.N. Wenzla [95] geometria powierzchni ma większy wpływ na kąt zwilżania, niż skład materiału elementu na jej powierzchni. Stwierdza on, że hydrofobowa powierzchnia powłoki wykazuje różną „hydrofobowość”, w zależności od wartości parametrów jej struktury geometrycznej.

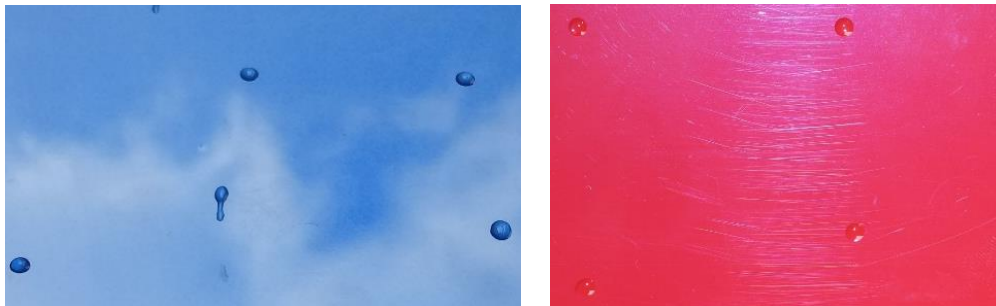
Udowodniono, że krople cieczy (wody) zachowywały się inaczej na gładkiej powierzchni, w porównaniu z powierzchnią „chropowatą”. Początkowo kropla cieczy zachowywała swój kształt, wynikający z oddziaływania sił ciężkości. Jednak po pewnym okresie ulegała rozptyłowi w miejscach o zwiększonej chropowatości powierzchni, w wyniku kapilarnego wnikania cieczy w głąb mikronierówności [8÷10].

Wartość kąta zwilżania zależy od: jednorodności fizycznej oraz chemicznej powierzchni ciała stałego, chropowatości powierzchni, stopnia i rodzaju zanieczyszczenia powierzchni, współczynnika sprężystości wzdłużnej materiału, parametrów otoczenia (temperatura, wilgotność). Ponadto wartość kąta zwilżania uwarunkowana jest rodzajem cieczy pomiarowej oraz objętością kropli pomiarowej. Objętość kropli pomiarowej może wynosić $0,5 \div 28 \text{ mm}^3$, jednak najczęściej stosowane są krople o objętości $2 \div 5 \text{ mm}^3$ [24, 57, 107].

Kąt zwilżania powierzchni materiałów można ocenić z zastosowaniem na ogół dwu cieczy pomiarowych (np. wody i diiodometanu), o znanych parametrach swobodnej energii powierzchniowej (SEP): sumarycznej wartości SEP oraz jej składowych (polarnej i dyspersyjnej). Kąt zwilżania może posłużyć do wyznaczenia napięcia powierzchniowego cieczy, a także do wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej [4].

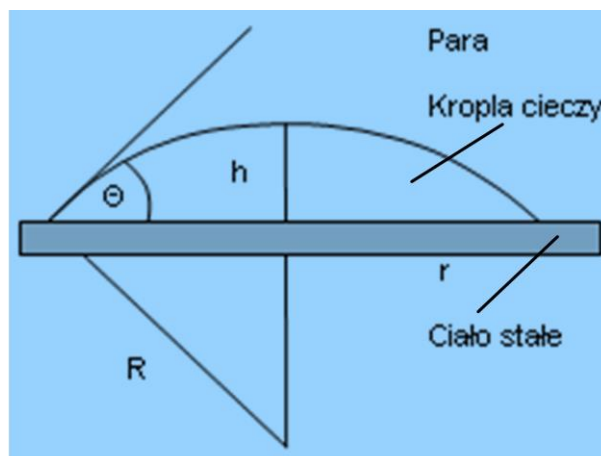
9.2. Ocena zwilżalności i energii powierzchniowej powłok akrylowo-poliestrowych

Wyznaczanie kąta zwilżania cieczą powłok akrylowo-poliestrowych opiera się na geometrii naniesionych na ich powierzchnię kropeł dwu rodzajów cieczy wzorcowych (rys 9.3 i 9.4.).)



Rys 9.3. Krople wody naniesione na powłoki akrylowo-poliestrowe

Pomiar kąta zwilżania płaskiej powierzchni metodą „siedzącej kropli” (rys. 9.4.) jest najprostszym sposobem obliczenia kąta zwilżania na podstawie geometrii kropli cieczy wzorcowej. Przy założeniu kulistego kształtu kropli, wyznacza się wysokość czaszy kulistej (h) i jej średnicę ($d=2r$).



Rys. 9.4. Pomiar kąta zwilżania metodą „siedzącej kropli cieczy”

Wysokość czaszy h wyznacza się z wzoru (9.2):

$$h = R (1 - \cos \Theta_c), \quad (9.2)$$

gdzie:

R – promień czaszy,

Θ_c – kąt zwilżania powierzchni powłoki cieczą wzorcową.

Promień r okręgu, na jakim kropla styka się z powierzchnią powłoki oblicza się z wzoru (9.3):

$$r = R \sin \Theta_c \quad (9.3)$$

Kąt zwilżania Θ_c wyznacza się z zależności (9.4):

$$\Theta_c = 2h/r \quad (9.4)$$

Do wyznaczenia wartości kąta zwilżania Θ_c powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych, jako cieczy pomiarowych (modelowych) użyto wody destylowanej oraz diiodometanu, o znanych wartościach swobodnej energii powierzchniowej (SEP) oraz jej składowej polarnej (γ_{ps}) oraz dyspersyjnej (γ_{ds}) (tab. 9.1).

Tabela 9.1. Wartości stałych swobodnej energii powierzchniowej (SEP) cieczy pomiarowych

Rodzaj cieczy pomiarowej	SEP γ_s [mJ/m ²]	Składowa polarna γ_{ps} [mJ/m ²]	Składowa dyspersyjna γ_{ds} [mJ/m ²]
woda	72,8	51,0	21,8
dijodometan	50,8	2,3	48,5

Do badań kąta zwilżania Θ_c zastosowano mikroskop stereoskopowy (wyposażony w kamerę). Wyniki badań opracowano korzystając z oprogramowania MicroScan 1.3.

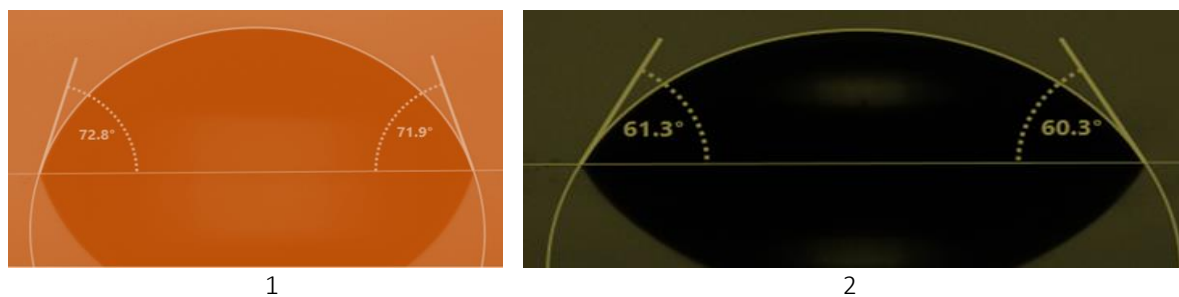
Seria pomiarowa składała się z pomiarów kąta zwilżania dziesięciu kropli (o objętości 5 μ l) danej cieczy pomiarowej, które kolejno nanoszono mikropipetą na powierzchnię powłok akrylowo-poliestrowych.

Wszystkie wyniki badań kąta zwilżania Θ_c powłok akrylowych zamieszczono w tabeli 9.2, zaś ich przykładową wizualizację zawarto na rysunkach 9.5÷9.20,

Tabela 9.2. Wyniki badań kąta Θ_c powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych

Symbol powłoki: C-kolor czerwony, N- kolor niebieski	Rodzaj starzenia K – starzenie klimatyczne, UV – starzenie UV-A	Okres starzenia klimatycznego [miesiąc], [h]	Kąt zwilżania Θ_c [°] Odchylenie standardowe δ [°]			
			wodą		dijodometanem	
			Θ_c	δ_Θ	Θ_c	δ_Θ
C24	K	0	77,68	3,06	49,46	8,57
C09	K	18	73,46	3,86	49,76	1,78
C11	K	24	68,94	4,78	51,38	1,44
NO1	K	0	70,7	1,02	48,11	2,39
NO9	K	18	65,35	5,08	48,59	8,18
N14	K	24	60,16	6,79	51,72	5,46
C109	UV	1368 h	29,12	4,83	33,11	12,2
C108	UV	1776 h	22,65	5,38	32,02	7,49

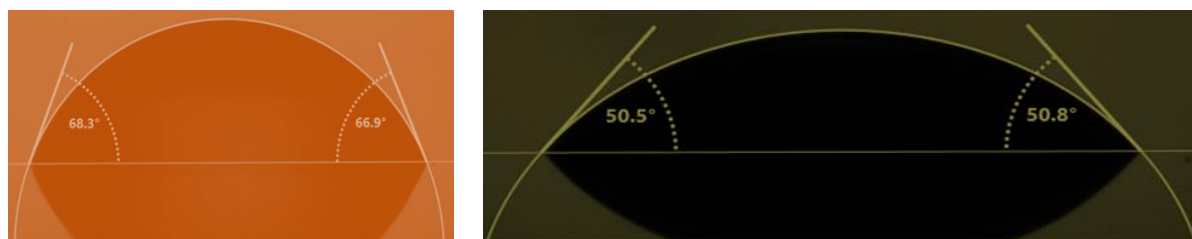
Z danych przedstawionych w tabeli 9.2. wynika, że powłoki niebieskie charakteryzowały się mniejszym kątem zwilżania, niż powłoki o barwie czerwonej. Ponadto, rodzaj i długość okresu starzenia miały istotny wpływ na wartość kąta zwilżania powłoki cieczą pomiarową (wodą lub diiodometanem). Starzenie klimatyczne powłok akrylowo-poliestrowych, zarówno czerwonych jak niebieskich, powodowało (w miarę upływu okresu ich starzenia) zmniejszanie wartości kąta zwilżania (Θ_c). W przypadku powłok czerwonych kąt zwilżania wodą uległ zmniejszeniu o 11%, zaś w przypadku powłok niebieskich o 15%. Fakt ten dokumentuje zwiększenie hydrofilowości tych powłok. Zwiększa się tym samym podatność powłok na nasiąkanie wodą, która migrując do podłoża stalowego (wraz zanieczyszczeniami) może powodować rozwój korozji podpowłokowej.



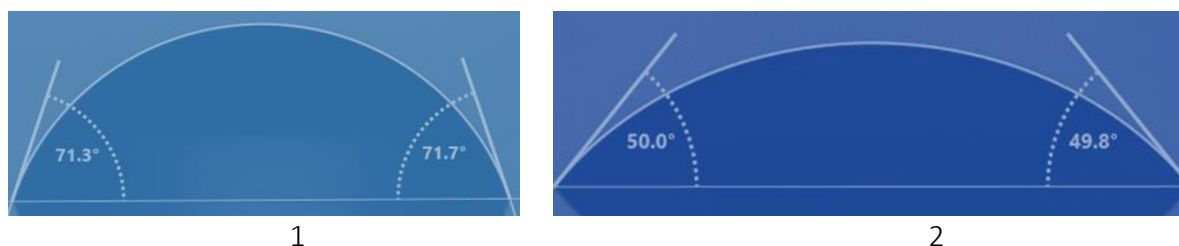
Rys. 9.5. Kąt zwilżania wodą (1) lub diiodometanem (2) powłoki akrylowo-poliestrowej czerwonej (C24) niestarzzonej



Rys. 9.6. Kąt zwilżania wodą (1) lub diiodometanem (2) powłoki akrylowo-poliestrowej czerwonej (C09) starzonej klimatycznie w okresie 18 miesięcy



Rys. 9.7. Kąt zwilżania wodą (1) lub diiodometanem (2) powłoki akrylowo-poliestrowej czerwonej (C11) starzonej klimatycznie w okresie 24 miesięcy



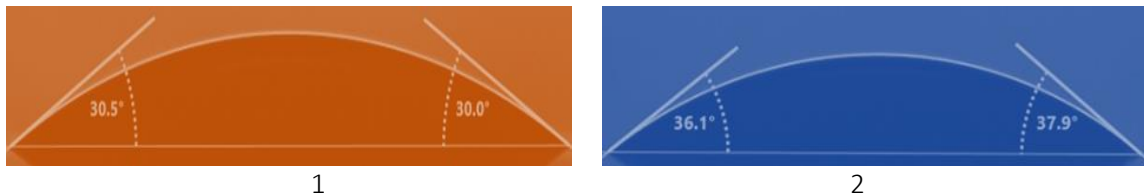
Rys. 9.8. Kąt zwilżania wodą (1) lub diiodometanem (2) powłoki akrylowo-poliestrowej (N01) niebieskiej niestarzzonej



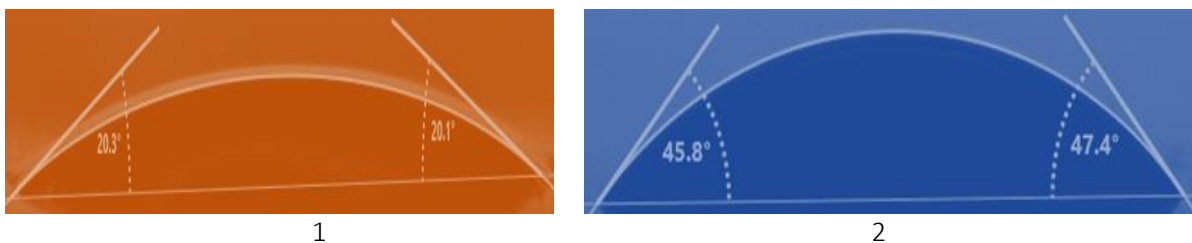
Rys. 9.9. Kąt zwilżania wodą (1) lub diiodometanem (2) powłoki akrylowo-poliestrowej (N09) niebieskiej starzonej klimatycznie w okresie 18 miesięcy



Rys. 9.10. Kąt zwilżania wodą (1) lub diiodometanem (2) powłoki akrylowo-poliestrowej (N14) niebieskiej starzonej klimatycznie w okresie 24 miesięcy



Rys. 9.11. Kąt zwilżania wodą (1) lub diiodometanem (2) powłoki akrylowo-poliestrowej (C109) czerwonej starzonej promieniowaniem UV w okresie 1368 h



Rys. 9.12. Kąt zwilżania wodą (1) lub diiodometanem (2) powłoki akrylowo-poliestrowej (C108) czerwonej starzonej promieniowaniem UV w okresie 1776 h

Znaczne zmniejszenie kąta zwilżania wodą obserwowano w przypadku powłok starzonych promieniowaniem ultrafioletowym. Na przykład, kąt zwilżania (Θ_c) powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych, starzonych promieniowaniem ultrafioletowym w okresie 1776 h, uległ zmniejszeniu o 71% (rys. 9.12)

Do obliczania swobodnej energii powierzchniowej (SEP) zastosowano metodę Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK), która jest powszechnie stosowana do wyznaczania SEP materiałów kompozytowych, jakimi są powłoki polimerowe.

Owens-Wendt-Rabel-Kaelble dowiedli, że swobodna energia powierzchniowa jest sumą jej składowej dyspersyjnej i polarnej [86] (9.5):

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p, \quad (9.5)$$

gdzie:

γ_s - swobodna energia powierzchniowa (SEP)

γ_s^d - dyspersyjna składowa SEP

γ_s^p - polarna składowa SEP

Składowa polarna jest sumą składowych, pochodzących od oddziaływań (polarnych, indukcyjnych, wodorowych) między cząsteczkami polimeru [107].

W przeprowadzonych badaniach metodą OWRK jako ciecz pomiarową zastosowano wodę, charakteryzującą się składową polarną o dużej wartości, jak również diiodometan, stanowiący ciecz dyspersyjną (tab. 9.2).

Wyniki zrealizowanych badań swobodnej energii powierzchniowej powłok akrylowo-poliestrowych udokumentowały istotny wpływ rodzaju i długości okresu ich starzenia na wartość składowych SEP, zarówno polarnej jak i dyspersyjnej. Obserwowano większą zmianę składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej. Miały na to wpływ zmiany starzeniowe w strukturze chemicznej warstw powierzchniowych powłok (tab. 9.2).

Starzenie powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych promieniowaniem UV w okresie 1776 h spowodowało zwiększenie składowej polarnej o 82 %. W przypadku powłok starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy obserwowano mniejszy przyrost składowej polarnej SEP, w przypadku powłok czerwonych o 45 %, zaś w przypadku powłok niebieskich o 78 % (tab. 9.2).

Stwierdzono jednak, że w przypadku powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych zarówno SEP, jak i jej składowe osiągały mniejsze wartości, co świadczy o mniejszej hydrofilowości tych powłok (w całym okresie starzenia klimatycznego) w porównaniu z powłokami niebieskimi. Właściwość ta ogranicza wnikanie wody (mediów agresywnych) do wnętrza powłok. Ponadto powłoki te mają większą odporność na osiadanie na ich powierzchni różnego typu zanieczyszczeń. Dlatego w dalszych badaniach przyspieszonego starzenia pod wpływem promieniowania UV zastosowano powłoki akrylowo-poliestrowe czerwone (tab. 9.2 i 9.3).

Tabela 9.3. Wpływ starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na składową dyspersyjną oraz polarną SEP

Symbol powłoki: C-czerwone N-niebieskie	<u>Rodzaj starzenia</u> okres K-klimatyczne, [miesiąc] UV, [h]	Swobodna energia powierzchniowa γ_s [mJ/m ²] Odchylenie standardowe δ [mJ/m ²]		Składowa dyspersyjna γ_s^d [mJ/m ²] Odchylenie standardowe δ [mJ/m ²]		Składowa polarna γ_s^p [mJ/m ²] Odchylenie standardowe δ [mJ/m ²]	
		γ_s	δ	γ_s^d	δ	γ_s^p	δ
C24	K 0	40,05	6,52	34,58	4,76	5,47	1,76
C09	K 18 miesięcy	41,77	2,80	34,41	0,99	7,36	1,81
C11	K 24 miesiące	43,39	3,32	33,50	0,81	9,88	2,51
NO1	K 0	43,71	1,97	35,32	1,32	8,39	0,65
NO9	K 18 miesięcy	46,29	7,74	35,06	4,52	11,23	3,22
N14	K 24 miesiące	48,21	7,33	33,31	3,07	14,9	4,26
C109	UV 1368 h	70,64	9,04	42,89	5,43	27,75	3,61
C108	UV 1776 h	73,57	5,95	43,36	3,25	30,20	2,69

Podsumowanie

Kąt zwilżania powłok akrylowo-poliestrowych starzonych UV zawierał się w przedziale $60,16^\circ \leq \Theta_c \leq 77,68^\circ$ (tab. 9.1). W tym przypadku, zgodnie z literaturą [86], wnikanie wody w powierzchniową warstwę powłok zależy od struktury i geometrii profilu chropowatości ich powierzchni.

Powłoki akrylowo-poliestrowe niebieskie po starzeniu klimatycznym w okresie 24 miesięcy wykazały większy przyrost grubości niż powłoki czerwone (rys. 5.81). Związane jest to z większą nasiąkliwością wodą (mediami agresywnymi) powłok niebieskich, bowiem kąt zwilżania tych powłok wodą był w porównaniu z powłokami czerwonymi mniejszy o 13%. Ponadto powłoki niebieskie wykazały większe zmiany w strukturze chemicznej, o czym świadczy podwyższona wartość (o 34%) ich składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej, w porównaniu z powłokami czerwonymi.

9.3. Ocena barwy powłok akrylowo-poliestrowych

W badaniach barwy powłok akrylowo-poliestrowych użyto spektrofotometru przenośnego CM-700d (firmy Konica Minolta). Do oceny zmiany barwy zastosowano parametr ΔE .

Parametr ΔE określa różnicę barwy (np. powłoki niestarzanej i starzonej klimatycznie), którą oblicza się ze wzoru (9.6):

$$\Delta E = (L^2 + a^2 + b^2)^{1/2}, \quad (9.6)$$

gdzie:

parametry: L, a, b identyfikują położenie badanej barwy w sferze barw;
 L – jasność,
 a – barwa czerwona na osi barw,
 b – barwa niebieska na osi barw.

Przyjmuje się, że gdy:

$\Delta E = 0 \div 1$ różnica barw mieści się w tolerancji pomiaru, odchylenie barwy niewidoczne;

$\Delta E = 1 \div 2$ niewielkie odchylenie, rozpoznawalne przez osobę doświadczoną;

$\Delta E = 2 \div 3,5$ średnie odchylenie barw, rozpoznawalne nawet przez osobę postronną;

$\Delta E = 3,5 \div 5$ wyraźne odchylenie barw;

$\Delta E \geq 5$ duże odchylenie barw.

Tabela 9.4. Parametry zmian barwy starzonych klimatycznie powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych (ΔL , Δa , Δb - różnice danego parametru w odniesieniu do powłoki wzorcowej)

Symbol próbki	Okres starzenia	L	a	b	ΔL	Δa	Δb	ΔE
C24	0	39,68	40,73	20,29	0,24	-0,34	-0,44	0,61
CO9 próbka wzorcowa	18	39,44	41,07	20,73	--	--	--	--
C11	24	39,67	40,73	20,49	0,23	-0,34	-0,24	0,48

Tabela 9.5. Parametry zmian barwy starzonych klimatycznie powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich

Symbol próbki	Okres starzenia	L	a	b	ΔL	Δa	Δb	ΔE
N01 próbka wzorcowa	0	37,65	0,16	20,63	--	--	--	--
N09	18	37,41	0,08	20,94	0,24	0,09	0,31	0,40
N14	24	37,54	0,11	21,03	0,11	0,06	0,40	0,42

Tabela 9.6. Parametry zmian barwy powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych starzonych promieniowaniem UV

Symbol próbki	Okres starzenia	L	a	b	ΔL	Δa	Δb	ΔE
C09 próbka wzorcowa	-----	39,44	41,07	20,73	--	--	--	--
C109	UV 1368 h	38,87	41,18	26,16	0,57	0,11	5,42	5,46
C108	UV 1776 h	38,58	40,65	26,53	0,86	-0,43	5,80	5,88

Podsumowanie

Zgodnie z przyjętym kryterium ΔE oceny zmian barwy (wzór 9.6), powłoki akrylowo-poliestrowe starzone klimatycznie (niebieskie i czerwone) nieznacznie zmieniają swoją barwę (tab. 9.4 i tab. 9.5), co jest niezauważalne przy ich obserwacji okiem nieuzbrojonym. Parametr ΔE w tym przypadku zawiera się w przedziale (9.7):

$$0,40 \leq \Delta E \leq 0,61 \quad (9.7)$$

Natomiast w przypadku starzenia promieniowaniem UV powłoki akrylowo-poliestrowe (czerwone) istotnie zmieniają swoją barwę, co znajduje odbicie w wartości parametru ΔE , który osiąga wartość powyżej 5, już po starzeniu w okresie 1368 h (tab. 9.6). Fakt ten dokumentuje znaczną zmianę barwy (na skutek blaknięcia), dostrzeganą nawet okiem nieuzbrojonym.

10. Ocena oddziaływania czynników eksploatacyjnych na stan powierzchni ochronno-dekoracyjnych powłok nadwozi samochodowych

Ocenie wpływu czynników eksploatacyjnych na stan powierzchni ochronno-dekoracyjnych powłok nadwozi samochodowych poddane zostały elementy opisane w tabeli 10.1. W tabeli tej wyszczególniono: markę samochodu, nazwę, okres użytkowania badanego elementu nadwozia oraz grubość powłoki lakierniczej.

Wpływ oddziaływania czynników eksploatacyjnych w naturalnych warunkach użytkowania na stan powierzchni powłok ochronno-dekoracyjnych badanych elementów nadwozi samochodowych przedstawiono w tabeli 10.2, w której zawarto twardość ołówkową powłoki, a także charakterystykę destrukcji powłok w postaci: kraterów, pęknięć, zarysowań, utraty połysku i/lub przebarwień.

Tabela 10.1. Charakterystyka badanych elementów nadwozia samochodu

Lp.	Marka samochodu	Nazwa badanego elementu nadwozia	Rok produkcji elementu nadwozia	Okres użytkowania elementu nadwozia t, [lata]	Charakterystyka destrukcji powłoki
			Przebieg, [km]		
1	Audi A4 B9	Błotnik przedni	2018	1	Zarysowania
			24000		
2	Citroen C3 III	Zderzak przedni	2017	2	Zarysowania
			29500		
3	Citroen Berlingo	Kłapa tylna	2013	6	Zarysowania Utrata połysku
			134251		
4	Hyundai i35	Błotnik przedni	2013	6	Pęknięcia Zarysowania Utrata połysku
			96739		
5	Hyundai ix20	Zderzak przedni	2014	5	Pęknięcia Zarysowania Utrata połysku
			108200		
6	Peugeot Partner	Kłapa tylna	2015	4	Zarysowania
			98352		
7	Peugeot 5008	Drzwi prawa	2015	4	Zarysowania Przebarwienie
			75125		
8	Mercedes e212	Kłapa tylna	2011	8	Pęknięcia Zarysowania Utrata połysku Przebarwienie
			157000		
9	Suzuki Splash	Pokrywa przednia	2012	7	Pęknięcia Zarysowania Przebarwienie
			135160		
10	Skoda Octavia 3	Pokrywa przednia	2018	1	Zarysowania
			57600		
11	Toyota Avensis	Zderzak tylny	2016	3	Zarysowania Utrata połysku Przebarwienie
			91000		
12	Volvo v40	Błotnik przedni	2017	2	Zarysowania
			36536		
13	Volvo S60	Błotnik przedni	2011	8	Zarysowania Utrata połysku
			224000		
14	Volvo xc60	Pokrywa przednia	2016	3	Zarysowania Utrata połysku Przebarwienie
			94458		
15	VW Passat B8	Zderzak przedni	2016	3	Pęknięcia Zarysowania Utrata połysku
			81160		
16	VW Transporter t5	Drzwi prawe	2017	2	Zarysowania
			110737		
17	VW Tiguan	Zderzak przedni	2012	7	Pęknięcia Zarysowania Utrata połysku Przebarwienie
			152361		
18	VW Touran	Zderzak tylny	2013	6	Zarysowania
			97887		

Tabela 10.2. Charakterystyka twardości ołówkowej oraz destrukcji powłok akrylowych badanych elementów nadwozia samochodu

Lp.	Marka samochodu	Nazwa badanego elementu nadwozia	Twardość ołówkowa powłoki akrylowej		Grubość powłoki G, [μm]	
			nowej	użytkowanej w okresie t, [lata]	nowej	użytkowanej w okresie t, [lata]
1	Audi A4 B9	Błotnik przedni	H	H 1	80	80 1
2	Citroen C3 III	Zderzak przedni	H	1H 2	70	70 2
3	Citroen Berlingo	Kłapa tylna	H	4H 6	70	124 6
4	Hyundai i35	Błotnik przedni	H	4H 6	74	93 6
5	Hyundai ix20	Zderzak przedni	H	4H 5	72	99 5
6	Peugeot Partner	Kłapa tylna	H	3H 4	82	91 4
7	Peugeot 5008	Drzwi prawe	H	3H 4	82	92 4
8	Mercedes e212	Kłapa tylna	H	6H 8	91	139 8
9	Suzuki Splash	Pokrywa przednia	H	5H 7	69	97 7
10	Skoda Octavia 3	Pokrywa przednia	H	H 1	78	78 1
11	Toyota Avensis	Zderzak tylny	H	2H 3	100	100 3
12	Volvo v40	Błotnik przedni	H	1H 2	83	83 2
13	Volvo S60	Błotnik przedni	H	5H 8	82	135 8
14	Volvo xc60	Pokrywa przednia	H	2H 3	85	85 3
15	VW Passat B8	Zderzak przedni	H	2H 3	80	80 3
16	VW Transporter t5	Drzwi prawe	H	1H 2	78	92 2
17	VW Tiguan	Zderzak przedni	H	4H 7	78	105 7
18	VW Touran	Zderzak tylny	H	3H 6	80	97 6

Poniżej w tabelach 10.3÷10.20 zaprezentowano dokumentację fotograficzną samochodów, użytkowanych w naturalnych warunkach eksploatacji w różnych okresach czasu, których powłoki lakiernicze były poddane ocenie. Zamieszczono również zdjęcia rysy, powstającej podczas badań twardości ołówkowej powłok lakierniczych.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono zwiększenie twardości ołówkowej (tab. 10.2) badanych powłok ochronno- dekoracyjnych elementów nadwozia samochodu. Ponadto, długość okresu użytkowania powłoki ochronno- dekoracyjnej miała istotny wpływ na rozmiary rysy, wykonanej na nadwoziu samochodu podczas badania twardości powłok metodą ołówkową (tab. 10.3÷10.20).

Tabela 10.3. Samochód Audi A4 B9 (a) po użytkowaniu w okresie 1 roku oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)



a



b

Tabela 10.4. Samochód Citroen C3 III (a) po użytkowaniu w okresie 2 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)



a



b

Tabela 10.5. Samochód Citroen Berlingo (a) po użytkowaniu w okresie 6 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)



a



b

Tabela 10.6. Samochód Hyundai i35 (a) po użytkowaniu w okresie 6 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)



a



b

Tabela 10.7. Samochód Hyundai ix20 (a) po użytkowaniu w okresie 5 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)



a



b

Tabela 10.8. Samochód Peugeot Partner (a) po użytkowaniu w okresie 4 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)



a

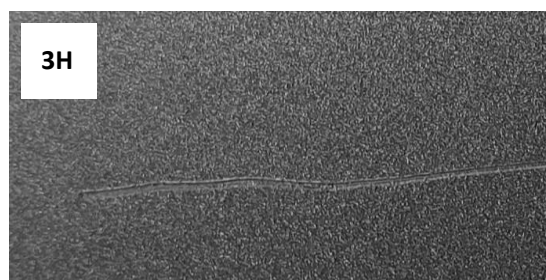


b

Tabela 10.9. Samochód Peugeot 5008 (a) po użytkowaniu w okresie 4 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)



a



b

Tabela 10.10. Samochód Mercedes e212 (a) po użytkowaniu w okresie 8 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)



a



b

Tabela 10.11. Samochód Suzuki Splash (a) po użytkowaniu w okresie 7 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)



a



b

Tabela 10.12. Samochód Skoda Octavia 3 (a) po użytkowaniu w okresie 1 roku oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)



a



b

Tabela 10.13. Samochód Toyota Avensis (a) po użytkowaniu w okresie 3 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)



a



b

Tabela 10.14. Samochód Volvo v40 (a) po użytkowaniu w okresie 2 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)



a



b

Tabela 10.15. Samochód Volvo S60 (a) po użytkowaniu w okresie 8 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)



a



b

Tabela 10.16. Samochód Volvo xc60 (a) po użytkowaniu w okresie 3 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)



a



b

Tabela 10.17. Samochód VW Passat B8 (a) po użytkowaniu w okresie 3 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)



a



b

Tabela 10.18. Samochód VW Transporter t5 (a) po użytkowaniu w okresie 2 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)



a

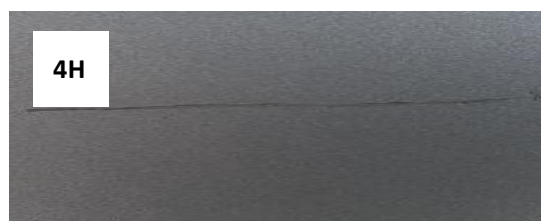


b

Tabela 10.19. Samochód VW Tiguan (a) po użytkowaniu w okresie 7 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)



a



b

Tabela 10.20. Samochód VW Touran (a) po użytkowaniu w okresie 6 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)



a



b

11. ZAKOŃCZENIE

Nadrzędnym celem dysertacji było opracowanie wielokryterialnej metodyki badań jakości powłok ochronno-dekoracyjnych oraz zastosowanie jej do zbadania i oceny odporności akrylowo-poliestrowych renowacyjnych powłok lakierniczych nadwozi samochodowych na oddziaływanie czynników klimatycznych oraz środowiskowych, w szczególności powodujących ich: zarysowanie, ścieranie oraz erozję.

W pierwszym etapie niniejszej dysertacji opracowano wielokryterialną metodykę badań jakości powłok oraz dobrano niezbędną do ich realizacji aparaturę badawczą (rozdz. 3). Następnie przeprowadzono badania normowe jakości powłok niestarczonych oraz starzonych (tab. 3.1), a także poddano je badaniom niekonwencjonalnym (tab. 3.2), z zastosowaniem nowoczesnej aparatury, takiej jak: skaningowy mikroskop elektronowy SU-70 (firmy Hitachi) z mikroanalizatorem rentgenowskim EDS, mikroskop interferometryczny Talysurf CCI (firmy Taylor Hobson), spektrofotometr CM-700d (firmy Konica Minolta), jak również automatycznie sterowane komory klimatyczne: QUV oraz Discovery My 600 (firmy Angelantoni).

Celem poddania powłok oddziaływaniu czynników (narażeń) eksploatacyjnych w postaci naturalnych czynników klimatycznych oraz środowiskowych, umieszczono ich próbki na okres 2 lat na stojakach stacji klimatycznej, usytuowanej na terenie Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznego w Radomiu.

Próbki powłok (systemów powłokowych) wykonano na powierzchni płytek stalowych, na które nałożono kolejno: akrylową powłokę podkładową, poliestrową warstwę pośrednią (nadającą niebieską lub czerwoną barwę powłokom) oraz powłokę nawierzchniową, wytworzoną z bezbarwnego lakieru akrylowego. Należy podkreślić, że powyższe systemy powłokowe są powszechnie stosowane podczas renowacji nadwozi samochodowych w zakładach naprawczych.

Wielokryterialne badania właściwości fizykochemicznych akrylowo-poliestrowych systemów powłokowych ujawniły, że pod wpływem oddziaływania czynników starzeniowych (w postaci naturalnych czynników klimatycznych oraz środowiskowych) ulegał zmianie stan powierzchni powłok, zdeterminowany przez ich: strukturę chemiczną, zwilżalność, stopień destrukcji, chropowatość powierzchni, połysk, jak również barwę.

Czynnikiem dominującym w procesie niszczenia warstw powierzchniowych powłok lakierniczych nadwozi samochodowych jest promieniowanie ultrafioletowe (UV), emitowane przez Słońce. Dlatego ten typ starzenia powłok akrylowo-poliestrowych przeprowadzono

w komorach klimatycznych (UV, QUV), intensyfikujących oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego (UV), a w przypadku komory QUV także ciepła i wilgoci.

Starzenie powłok akrylowo-poliestrowych w specjalistycznej komorze QUV w okresie 1584 h spowodowało destrukcję powłok, przede wszystkim w postaci pęknięć srebrzystych (rys. 4.25). Podobne skutki obserwowano po starzeniu powłok akrylowo-poliestrowych w okresie dwu lat (rys. 4.3) na stacji klimatycznej, a także w wyniku starzenia w komorze UV (rys. 4.14) w okresie powyżej 744 h (rys. 4.16÷4.18). Poddanie powłok uprzednio starzonych w komorze QUV (rys. 4.23), kolejnemu starzeniu w okresie 150 h w komorze Discovery My 600 (rys. 4.26) (w otoczeniu o zmiennej wilgotności i temperaturze), przyczyniło się natomiast do zmiany charakteru destrukcji powłok, nieobserwowanego dotychczas w wyniku starzenia w naturalnych warunkach klimatycznych. W tym przypadku przyjęte parametry starzenia powłok akrylowo-poliestrowych były zbyt intensywne, dlatego wystąpiła znaczna destrukcja badanych powłok (rys. 4.27).

Skutkiem oddziaływania promieniowania ultrafioletowego na nawierzchniowe powłoki akrylowe jest rozpad łańcuchów polimerowych (fotoliza) materiału powłokotwórczego oraz jego intensywne utlenianie. Możliwe jest także wystąpienie dodatkowego sieciowania, co przyczynia się do generowania w strukturze powłok naprężeń, powodujących powstawanie różnego typu pęknięć. Ponadto w warstwach powierzchniowych nawierzchniowych powłok akrylowych powstawały pasma „zagłębień” (o przekroju trójkątnym), o zwiększonej zawartości nano oraz mikroporów, których wymiary systematycznie rosły wraz z upływem okresu starzenia (rys. 4.15 i 4.16). Obszary powierzchniowych pęknięć w świetle odbitym mikroskopu optycznego świeciły srebrzyście, były to zatem tzw. pęknięcia srebrzyste.

Ustalono, że oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego istotnie wpłynęło na zmianę stanu akrylowej warstwy nawierzchniowej, a po dłuższym okresie starzenia również ulegała niszczeniu warstwa poliestrowa pośrednia. W wyniku zachodzącej fotodestrukcji tych warstw obniżała się kohezja między cząstkami żywicy akrylowej, której fragmenty były uwalniane z ich struktury. Ponadto z odsłoniętej warstwy pośredniej cząstki napelniaczy i pigmentów, tracące w wyniku fotodestrukcji tej warstwy, adhezję do powłokotwórczej żywicy akrylowej, wydostawały się na powierzchnię powłok. Prowadziło to do zmniejszania zarówno grubości (rys. 6.1), jak i do obniżenia połysku (rys. 6.3÷6.5) powłok oraz przyczyniało się do pojawiania się miejscowych przebarwień na ich powierzchni. Wraz z wydłużaniem okresu starzenia promieniowaniem ultrafioletowym istotnie zmieniła się topografia, jak również przyrastała chropowatość powierzchni powłok (rys. 6.6 i 6.7), oceniana na podstawie parametrów: Ra, Rz

i Rt (rys. 6.8). Wzrastała także twardość ołówkowa (rys. 6.2) powłok akrylowo-poliestrowych, co miało wpływ na zwiększenie ich podatności na pękanie i związane z tym wykruszanie składników powłok (rys. 4.15÷4.18).

Zmiany starzeniowe w strukturze chemicznej nawierzchniowych powłok akrylowych oceniono na podstawie badań rentgenograficznych. Do ich wykonania posłużył mikroanalizator rentgenowski EDS, w który wyposażony był skaningowy mikroskop elektronowy. Uzyskane wyniki badań udokumentowały zwiększenie zawartości tlenu w nawierzchniowych powłokach akrylowych, co dowodzi rozwoju w nich procesów utlenienia tworzywa akrylowego, zwłaszcza w wyniku oddziaływania promieniowania ultrafioletowego (rys. 4.22).

Wyniki badań morfologii powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych, przeprowadzone za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, udokumentowały różnego typu destrukcję (w postaci: wytrawień, kraterów, pęknięć srebrzystych), wywołaną oddziaływaniem czynników eksploatacyjnych na stacji klimatycznej (rys. 4.1). Stwierdzono ponadto wykruszanie niewielkich fragmentów powłok z ich powierzchni. Po dłuższym okresie starzenia uwalniane fragmenty powłok miały większe rozmiary, co obserwowano również w przypadku oddziaływania promieniowania ultrafioletowego podczas badań przyspieszonych (rys.: 4.16b, 4.17a, 4.18b). Ponadto zaobserwowano, w wyniku starzenia UV, powstawanie również głębokich pęknięć w powłokach, sięgających nawet w głąb poliestrowej warstwy pośredniej (rys.: 4.15c, 4.16c, 4.17c).

Oddziaływanie czynników eksploatacyjnych (na stacji klimatycznej) spowodowało zmianę przestrzennego ukształtowania powierzchni powłok akrylowych, ocenianego za pomocą mikroskopu interferometrycznego Talysurf CCI (firmy Taylor Hobson). Badania te udowodniły znaczącą zmianę topografii oraz chropowatości powierzchni tych powłok (rys. 4.8÷4.13), w odniesieniu do powłoki niestarzanej (rys. 4.6 i 4.7).

Wraz z wydłużaniem okresu starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej oraz w komorze UV, a także w komorach klimatycznych UV obserwowano również zwiększanie parametrów chropowatości ich powierzchni. Na przykład, po starzeniu na stacji klimatycznej w okresie dwu lat, w przypadku powłok niebieskich parametr Ra (rys. 5.10) wzrósł o 33%, natomiast parametr Rz (rys. 5.15) o 93%, zaś parametr Rt (rys. 5.20) o 117%. Tak duży przyrost parametrów Rz oraz Rt spowodowany był procesem wykruszania mikrofragmentów powłok z ich warstwy powierzchniowej, zwanym popularnie kredowaniem. Ten proces destrukcji powłok uwarunkowany był zmianami starzeniowymi, zachodzącymi w strukturze chemicznej tworzywa akrylowego. Powłoki czerwone charakteryzowały się

podobnymi wartościami parametru R_a jak powłoki niebieskie, zarówno przed jak i po ich starzeniu na stacji klimatycznej.

Natomiast starzenie przyspieszone powłok akrylowo-poliestrowych (czerwonych) w komorze UV spowodowało wielokrotnie większy przyrost wartości parametrów chropowatości ich powierzchni (rys. 6.8), niż powłok starzonych na stacji klimatycznej. W efekcie oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 1068 h, parametr R_a wzrósł ponad siedmiokrotnie, parametr R_z ponad pięciokrotnie, zaś parametr R_t ponad dziesięciokrotnie.

Należy podkreślić, że powłoki o wysokiej chropowatości wykazały większą swobodną energię powierzchniową (SEP), co sprzyjało wnikaniu mediów agresywnych do ich wnętrza i osłabiało adhezję powłok podkładowych do podłoża stalowego, a w etapie końcowym powodowało rozwój w podłożu stalowym procesów korozji elektrochemicznej.

Rodzaj i długość okresu starzenia miały istotny wpływ na wartość kąta zwilżania (θ) powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych wodą (lub diiodometanem). Starzenie klimatyczne powłok, zarówno czerwonych jak i niebieskich, powodowało (w miarę upływu okresu ich starzenia) zmniejszanie wartości kąta θ . W przypadku powłok czerwonych kąt zwilżania wodą (w okresie dwu lat) uległ zmniejszeniu o 11%, zaś w przypadku powłok niebieskich o 15%. Fakt ten dokumentuje wzrost hydrofilowości tych powłok, zwłaszcza niebieskich (tab. 9.2). Uważa się, że powłoki o mniejszej hydrofilowości mają na ogół większą odporność na osiadanie (wraz z wilgocią) na ich powierzchni różnego typu zanieczyszczeń [86].

Należy zauważyć, że wzrost zwilżalności powłok wodą zwiększa oczywiście ich podatność na nasiąkanie wodą, skażoną zanieczyszczeniami środowiskowymi. Znaczne obniżenie kąta zwilżania wodą, zwiększające tym samym obszar kontaktu wody z powierzchnią powłoki, obserwowano odnośnie powłok starzonych promieniowaniem ultrafioletowym. Na przykład, w przypadku powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych, starzonych promieniowaniem ultrafioletowym w okresie 1776 h, kąt θ uległ zmniejszeniu o 71% (rys. 9.12, tab. 9.2).

Uzyskane wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) (tab. 9.3) powłok akrylowo-poliestrowych dokumentują jej wzrost w miarę wydłużania okresu starzenia. Przede wszystkim uległa zmianie składowa polarna SEP, na co istotny wpływ miały zmiany starzeniowe w strukturze chemicznej warstw powierzchniowych powłok. Starzenie powłok czerwonych promieniowaniem ultrafioletowym w okresie 1776 h spowodowało zwiększenie wartości składowej polarnej o 452 %. Natomiast dwuletni okres starzenia klimatycznego spowodował znacznie mniejszy przyrost składowej polarnej SEP powłok czerwonych,

wynoszący 81 %. co świadczy o mniejszych zmianach w strukturze chemicznej warstw powierzchniowych tych powłok, w porównaniu z powłokami starzonymi promieniowaniem ultrafioletowym. Należy zaznaczyć, że zarówno SEP, jak i jej składowe w przypadku powłok czerwonych osiągały mniejsze wartości w całym dwuletnim okresie ich starzenia klimatycznego, w porównaniu z powłokami o barwie niebieskiej (tab. 9.2 i 9.3).

Kąt zwilżania (θ_c) powierzchni powłok starzonych klimatycznie zawierał się w przedziale $60,16^\circ \leq \theta_c \leq 77,68^\circ$ (tab. 9.2). W tym przypadku, zgodnie z literaturą [86], na intensywność wnikania wody w powierzchniową warstwę powłok istotny wpływ ma struktura profilu chropowatości ich powierzchni. Fakt ten potwierdziły przeprowadzone badania, które udowodniły, że wraz ze wzrostem chropowatości powierzchni powłok (rys. 5.10) (w miarę upływu okresu ich starzenia) obserwowano zmniejszanie kąta zwilżania powłok wodą i rosnącą tym samym ich nasiąkliwość (tab.9.2).

Powłoki niebieskie po starzeniu klimatycznym w okresie dwu lat wykazały większą grubość niż powłoki czerwone (rys. 5.81). Związane to było z większą nasiąkliwością wodą (mediami agresywnymi) powłok niebieskich, bowiem kąt zwilżania tych powłok wodą był mniejszy o 13%, w porównaniu z powłoką czerwoną (tab. 9.2). Tym samym większa była powierzchnia kontaktu kropel wody z powłoką niebieską, przekładająca się na ich większą podatność na nasiąkanie wodą.

Do oceny właściwości ochronnych powłok akrylowo-poliestrowych, zarówno niebieskich jak i czerwonych, przyjęto dwa wskaźniki charakteryzujące adhezję powłoki do podłoża, a mianowicie przyczepność (ocenianą wg stanu siatki nacięć) oraz wytrzymałość połączenia adhezyjnego, a także odporność na zarysowanie i erozję. Natomiast w przypadku powłok czerwonych przeprowadzono ponadto ocenę ścieralności powłok, uprzednio starzonych promieniowaniem ultrafioletowym.

Adhezja (przyczepność - wg PN-EN ISO 2409: 2013-06) powłok akrylowo-poliestrowych, badana metodą siatki nacięć w istotny sposób zależała od rodzaju oraz długości okresu ich starzenia (tab. 8.3). Najwyższą adhezję wykazała powłoka niestarzona, gdyż siatka nacięć (sięgających do podłoża stalowego) sporządzona nożem krążkowym na powłoce niestarzonej odpowiadała parametrowi 0 (wg tab. 8.2). W powyższym przypadku krawędzie siatki nacięć były całkowicie gładkie oraz w żadnym z kwadratów siatki nie pojawiły się ubytki (odpryski) powłoki (rys. 8.5). Mniejszą adhezję charakteryzowała się powłoka starzona promieniowaniem ultrafioletowym w okresie 1008 h, ponieważ obszarowi siatki nacięć (wykonanej na powłoce nożem krążkowym) przyporządkowano parametr 1 (tab. 8.2 i 8.3, rys. 8.6). W tym przypadku

w punktach przecięcia linii siatki nacięć wystąpiły nieznaczne ubytki (odpryski) powłoki. Sumaryczna powierzchnia odprysniętej powłoki nie przekraczała jednak 5%, w odniesieniu do całego obszaru siatki nacięć. Natomiast najmniejszą adhezją wyróżniała się powłoka starzona klimatycznie w okresie dwu lat, gdyż siatka nacięć wykonana na tej powłoce odpowiadała parametrowi 2 (tab. 8.2 i 8.3, rys. 8.7). W powyższym przypadku obserwowano ubytki powłoki wzdłuż krawędzi nacięć i w punktach przecięcia linii siatki, a sumaryczna powierzchnia (S) odprysniętej powłoki (odniesiona do całego obszaru siatki nacięć) zawierała się w przedziale $5\% \leq S \leq 15\%$ (rys. 8.7).

Należy to tłumaczyć większą destrukcją powłok podkładowych starzonych klimatycznie, niż powłok starzonych promieniowaniem ultrafioletowym, w przypadku którego destrukcji ulegały przede wszystkim ich warstwy nawierzchniowe. Proces destrukcji powłok starzonych klimatycznie zachodził na skutek migracji mediów agresywnych w kierunku podłoża, powodujących rozwój procesów starzeniowych w poszczególnych warstwach systemu powłokowego. Na skutek tego żywica powłokotwórcza (akrylowa i poliestrowa) traciła spójność, a także zanikały połączenia adhezyjne między żywicą powłokotwórczą a powierzchnią napełniaczy i pigmentów (w warstwie pośredniej oraz w podkładowej), przyczyniając się do zmniejszenia szczelności całego systemu powłokowego. Ponadto gromadzące się przy podłożu stalowym media agresywne powodowały osłabienie jego połączeń adhezyjnych z powierzchnią powłoki podkładowej. W końcowym etapie oddziaływania mediów agresywnych obserwowano powstawanie oraz dynamiczny rozwój ognisk korozyjnych na powierzchni podłoża stalowego.

W wyniku przeprowadzonych badań adhezji powłok akrylowo-poliestrowych metodą odrywową stwierdzono, że stopień starzeniowej destrukcji powłok (niebieskich i czerwonych), rosnący wraz z upływem okresu ich starzenia, miał istotny wpływ na charakter zerwania połączenia powłoki z podłożem. W przypadku powłoki niestarzonej obserwowano oderwanie adhezyjne warstwy kleju od powierzchni warstwy nawierzchniowej, na obszarze obejmującym 100% powierzchni stempla pomiarowego (rys. 8.2-1). Powłoka podkładowa wykazała zatem wysoką adhezję do stalowego podłoża, a słabym ogniwem było połączenie adhezyjne warstwy kleju epoksydowego z powierzchnią akrylowej powłoki nawierzchniowej. Natomiast akrylowo-poliestrowe systemy powłokowe starzone klimatycznie w okresie dwu lat charakteryzowało kohezyjne rozerwanie w warstwie podkładowej, na obszarze wynoszącym około 95% powierzchni stempla pomiarowego (w przypadku powłoki czerwonej i niebieskiej) oraz adhezyjne oderwanie warstwy kleju od powierzchni warstwy nawierzchniowej (na obszarze

wynoszącym 5% powierzchni stempla) (rys. 8.2-2 i 8.3). W powyższym przypadku słabym ogniwem badanego systemu powłokowego była powłoka podkładowa. Należy to tłumaczyć obserwowaną rosnącą (w miarę upływu okresu starzenia) zwilżalnością powłok wodą (wraz z rozpuszczonymi w niej zanieczyszczeniami), wpływającą na zwiększenie ich nasiąkliwości. Na skutek tego, gromadzące się przy podłożu stalowym elektrolity przyczyniły się do destrukcji akrylowej warstwy pokładowej, a także do rozwoju korozji podpowłokowej, która powodowała zanikanie połączeń adhezyjnych między warstwą podkładową a podłożem. W efekcie końcowym spowodowało to obniżenie adhezji klimatycznie starzonych systemów powłokowych do stalowego podłoża. Przykładowo, wytrzymałość połączenia adhezyjnego w przypadku powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie dwu lat uległa obniżeniu od wartości 8 MPa do wartości 4,3 MPa (tab. 8.1).

Uzyskane wyniki badań wykazały wysoką odporność powłok na zarysowanie (ocenianą zgodnie z PN-EN ISO 1518-1:2011), ponieważ w ich trakcie, przy maksymalnym obciążeniu rylca (z półkulistą końcówką z węgla wolframu), za pomocą którego dokonuje się zarysowania powłoki nie stwierdzono wystąpienia rysy (rys. 7.2). Dodatkowo, badania odporności powłok na zarysowanie ołówkiem (o znanej twardości), służące ocenie ich twardości ołówkowej, również potwierdziły wysoką odporność powłok na zarysowanie.

Z dużym prawdopodobieństwem można wnioskować, że w wyniku dodatkowego sieciowania powłok pod wpływem czynników eksploatacyjnych (zwłaszcza promieniowania UV) rosła ich twardość ołówkowa. Na przykład, starzenie na stacji klimatycznej czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych skutkowało zwiększeniem ich twardości ołówkowej od wartości 4H, w przypadku powłok niestarzonych, do wartości 5H dla powłok starzonych klimatycznie w okresie dwu lat (rys. 5. 89). Należy zauważyć, że taki przyrost twardości stwierdzono również w przypadku powłok starzonych w komorze UV, po starzeniu promieniowaniem ultrafioletowym w okresie 1068 h (rys. 6.2). Natomiast powłoki niebieskie w wyniku starzenia klimatycznego w okresie dwu lat zmieniły swą twardość od wartości 3H (dla powłoki niestarzonej) do wartości 4H.

Starzeniowa destrukcja badanych systemów powłok akrylowo-poliestrowych przyczyniła się do pogorszenia ich odporności erozyjnej. Przykładowo, po dwu latach starzenia na stacji klimatycznej obserwowano istotne zwiększenie ich intensywności zużywania erozyjnego, w przypadku powłok czerwonych o 68%, zaś niebieskich niemal o 100% (rys. 7.4). Mniejsza intensywność zużywania czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych (w całym

okresie badań), była związana z ich mniejszą destrukcją pod wpływem starzenia, niż powłok niebieskich.

Starzenie powłok akrylowo-poliestrowych (czerwonych) pod wpływem promieniowania ultrafioletowego spowodowało również zmniejszenie ich odporności na ścieranie, badanej za pomocą specjalistycznego aparatu, przedstawionego na rysunku 6.11. Kinetyka ubytku masy tych powłok podczas badań ścieralności zależała od właściwości fizykochemicznych ich warstw powierzchniowych. Rosnący w miarę upływu okresu starzenia promieniowaniem ultrafioletowym stopień utlenienia tych warstw spowodował postępujący wzrost chropowatości ich powierzchni, a także zmniejszenie elastyczności powłok. Przyczyniło się to do wzrostu (w miarę upływu okresu starzenia) ubytku masy powłok podczas badań ich ścieralności (rys. 6.12).

Długotrwałe oddziaływanie czynników starzeniowych na stacji klimatycznej (przede wszystkim promieniowania UV) na nawierzchniowe powłoki akrylowe, spowodowało ich destrukcję, wywołując również pogorszenie własności dekoracyjnych powłok, takich jak połysk i barwa. Badania wykonane za pomocą połyskomierza wykazały niewielkie zmniejszanie połysku powłok, wraz z wydłużeniem okresu oddziaływania czynników starzeniowych. Dla przykładu, starzenie powłok na stacji klimatycznej w okresie dwu lat spowodowało obniżenie ich połysku (przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$) o 1% - w przypadku powłoki niebieskiej (rys. 5.86), zaś w przypadku powłoki czerwonej o 8%. Znacznie większy ubytek połysku spowodowało starzenie promieniowaniem ultrafioletowym, który dla powłoki czerwonej osiągnął 39% (przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$), w porównaniu z powłoką niestarszoną (rys. 6.4).

Należy zauważyć, że powłoki starzone na stacji klimatycznej wykazały wysoką trwałość barwy (ocenianej za pomocą spektrofotometru CM-700d, firmy Konica Minolta), bowiem wartości wskaźnika ΔE , stosowanego w ocenie barwy powłok niebieskich oraz czerwonych zawierały się w przedziale $0,40 \leq \Delta E \leq 0,61$ (tab. 9.4 i 9.5). Takie wartości wskaźnika ΔE dokumentują nieznaczną zmianę barwy powłok, niezauważalną podczas obserwacji okiem nieuzbrojonym. Powłoki starzone promieniowaniem UV natomiast istotnie zmieniły swoją barwę, co znalazło odbicie w wartości wskaźnika ΔE , który osiągnął wartość powyżej 5, już po starzeniu w okresie 1368 h (tab. 9.6). Świadczy to o znacznej zmianie ich barwy (blaknięciu), dostrzeganej nawet nieuzbrojonym okiem.

12. WNIOSKI

1. Realizacja niniejszej dysertacji umożliwiła osiągnięcie jej głównego celu, którym było dokonanie oceny odporności na zarysowanie, erozję oraz ścieranie systemów powłok akrylowo-poliestrowych, stosowanych w lakiernictwie renowacyjnym nadwozi samochodowych.
Wymagało to przeprowadzenia zarówno wielokryterialnych badań właściwości systemów powłok akrylowo-poliestrowych, starzonych na stacji klimatycznej w okresie dwu lat, jak i badań przyspieszonych w różnego typu komorach klimatycznych. W badaniach przyspieszonych głównym czynnikiem starzeniowym było promieniowanie ultrafioletowe (symulujące promieniowanie pochodzące od promieniowania słonecznego), dominujące w procesie niszczenia powłok polimerowych.
2. Starzenie systemów powłokowych na stacji klimatycznej spowodowało destrukcję ich warstw powierzchniowych w postaci: wytrawień, pęknięć (w tym pęknięć srebrzystych) oraz miejscowych ubytków materiału powłoki, które zwiększały swe rozmiary wraz upływającym okresem oddziaływania czynników klimatycznych oraz środowiskowych. Natomiast wewnątrz powłok rozwijały się nano oraz mikropory, a także pęknięcia, którymi media agresywne migrowały w kierunku podłoża stalowego, przyczyniając się tym samym do rozwoju korozji podpowłokowej.
Jako kryteria ocenowe stanu powierzchni badanych systemów powłokowych, odnoszące się w głównej mierze do akrylowych powłok nawierzchniowych, przyjęto takie ich właściwości, jak: kąt zwilżania wodą, swobodna energia powierzchniowa, topografia i chropowatość powierzchni, stopień i rodzaj destrukcji powłok oraz połysk i barwa. Natomiast do oceny właściwości całego akrylowo-poliestrowego systemu powłokowego (nanoszonego na stalowe podłoże), zastosowano następujące kryteria: twardość (ołówkową oraz wg Buchholza), wskaźniki charakteryzujące adhezję, czyli wytrzymałość połączenia adhezyjnego powłoki z podłożem (badana metodą odrywową) oraz adhezja (przyczepność) powłoki (ustalana na podstawie siatki nacięć), a także odporność na ścieranie i erozję oraz odporność na zarysowanie.
3. Czynniki eksploatacyjne (zwłaszcza promieniowanie ultrafioletowe) powodowały zwiększenie podatności powłok akrylowo-poliestrowych na wykruszanie składników z ich warstw powierzchniowych. Ten proces destrukcji powłok występował na skutek utraty kohezji cząsteczek żywicy akrylowej, jak również w wyniku utraty adhezji do niej ziaren napelnaczy i pigmentów. Wykruszające się z warstw powierzchniowych składniki powłok powodowały, wraz z upływem okresu starzenia, wzrost chropowatości powierzchni. Miało to istotny wpływ na zmniejszanie kąta zwilżania powierzchni powłok wodą. Rosnąca tym samym zwilżalność powłok wodą sprzyjała nasiąkaniu ich mediami agresywnymi, które gromadząc się przy podłożu stalowym, osłabiały połączenia adhezyjne między nim a powłoką podkładową. W efekcie końcowym, w wyniku rozwoju na stalowym podłożu procesów korozyjnych, zachodziła delaminacja powłok.
Wzrastająca, podczas dwuletniego starzenia systemów powłokowych na stacji klimatycznej, kruchość oraz malejąca elastyczność (udowodniona w badaniach twardości metodą Buchholza), wpłynęły na obniżenie ich odporności na ścieranie i erozję. Ponadto stwierdzono zwiększenie odporności na zarysowanie, której towarzyszył wzrost twardości ołówkowej, co najprawdopodobniej było spowodowane dodatkowym sieciowaniem powłok pod wpływem czynników klimatycznych, zwłaszcza w wyniku oddziaływania promieniowania ultrafioletowego.

Starzenie promieniowaniem UV powodowało przede wszystkim destrukcję warstwy nawierzchniowej systemów powłokowych, zaś długotrwałe starzenie na stacji klimatycznej przyczyniło się ponadto do destrukcji ich warstwy pośredniej oraz warstwy podkładowej.

Oddziaływanie czynników eksploatacyjnych wpłynęło, nie tylko na obniżenie skuteczności ochronnej systemów powłokowych, ale także wywołało pogorszenie ich właściwości dekoracyjnych, ponieważ zmniejszył się połysk oraz wyblakła pierwotna barwa. Badania przyspieszone w komorach klimatycznych udokumentowały istotny udział oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w procesie obniżania właściwości dekoracyjnych warstwy nawierzchniowej powłok.

4. Starzenie klimatyczne systemów powłok akrylowo-poliestrowych miało istotny wpływ na zmianę charakteru zrywania ciągłości pomiędzy nimi a podłożem podczas badań ich adhezji metodą odrywową. Oceniając stan niestarczonych powłok po przeprowadzonej próbie odrywania, stwierdzono adhezyjne oderwanie warstwy kleju od powierzchni warstwy nawierzchniowej. Natomiast powłokę starzoną klimatycznie w okresie dwu lat charakteryzowało kohezyjne rozerwanie w warstwie podkładowej, co dokumentuje zachodzenie procesów destrukcji również w tej warstwie. Skutkowało to znacznym obniżeniem wytrzymałości połączenia adhezyjnego systemów powłok akrylowo-poliestrowych z podłożem stalowym.

Natomiast ocena stanu siatki nacięć (sięgających do podłoża stalowego), wykonanych nożem krążkowym na powierzchni systemów powłok akrylowo-poliestrowych, wskazywała na istotny wpływ rodzaju starzenia na adhezję warstw podkładowych do stalowego podłoża. Najwyższą adhezję (przyczepność) wykazał system powłokowy (powłoka) niestarzony, gdyż krawędzie siatki nacięć były całkowicie gładkie oraz w żadnym z kwadratów siatki nie pojawiły się ubytki (odpryski) powłoki. Mniejszą adhezją charakteryzowała się powłoka starzona promieniowaniem ultrafioletowym w okresie 1008 h, ponieważ w tym przypadku w punktach przecięcia linii siatki nacięć wystąpiły nieznaczne ubytki (odpryski) powłoki. Natomiast najmniejszą adhezją charakteryzowała się powłoka starzona klimatycznie w okresie dwu lat. W tym przypadku obserwowano ubytki powłoki wzdłuż krawędzi nacięć oraz w punktach przecięcia linii siatki.

5. Na właściwości systemów powłok akrylowo-poliestrowych istotny wpływ miał rodzaj zastosowanej pigmentacji, ponieważ systemy o czerwonej barwie warstwy pośredniej wykazały wyższą odporność na oddziaływanie czynników klimatycznych oraz zanieczyszczeń środowiska, niż systemy o barwie niebieskiej tej warstwy. Zadecydowały o tym przede wszystkim rozmiary ziaren pigmentów. Pigment czerwony zawierał nanocząstki tritlenku żelaza, które efektywniej uszczelniają i umacniają strukturę warstwy pośredniej, niż mikrocząstki glinokrzemianów sodu, nadające powłokom barwę niebieską.
6. Wyniki badań zawarte w niniejszej pracy rozszerzają zbiór informacji o jakości powłok lakierniczych, stosowanych w procesie renowacji nadwozi samochodowych. Natomiast opracowana metodyka badań może posłużyć do oceny jakości powłok nowej generacji, jakimi są nanopowłoki. Nieustające doskonalenie receptur powłok (w ostatnim dwudziestolecu średnio co 5 lat) wymusza bowiem odchodzenie od

długotrwałych badań eksploatacyjnych i prowadzenie zamiast nich badań przyspieszonych, symulujących różne warunki eksploatacji nadwozi samochodowych.

BIBLIOGRAFIA

1. Allen N. S., at al., Behaviour of nanoparticle (ultrafine) titanium dioxide pigments and stabilisers on the photooxidative stability of water based acrylic and isocyanate based acrylic coatings, *Polymer Degradation and Stability* 2002, Vol. 78 (3), p. 467÷478.
2. Allen N. S., at al., Degradation and stabilisation of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles, *Polymer Degradation and Stability* 2004, Vol. 85, p. 927÷946.
3. Alrashed M. M., Jana S., Soucek M. D., Corrosion performance of polyurethane hybrid, *Progress in Organic Coatings* 2019, Vol. 130, p. 235-243.
4. Amrollahi S., Mohseni M., Ramezanzadeh B., Fabrication of a low surface energy acrylic/melamine clearcoat with enhanced weathering and biological resistances: Investigation of the role of organic UV absorber and nanosilica particles, „*Progress in Organic Coatings*” 2017, Vol. 105, p. 132÷142.
5. Bauer F., at al., UV curing and matting of acrylate coatings reinforced by nano-silica and micro-corundum particles, *Progress in Organic Coatings* 2007, Vol. 60, p. 121÷126.
6. Bauer F., at al., UV curing and matting of acrylate nanocomposite coatings by 172 nm excimer irradiation, *Progress in Organic Coatings* 2009, Vol. 64 (4), p. 474÷481.
7. Bauer F., Decker U., Naumov S., Riedel C., Photoinitiator-free UV curing and matting of acrylate-based nanocomposite coatings: Part 3, “*Progress in Organic Coatings* 2014, Vol. 77 (6), p. 1085÷1094.
8. Bico J., Tordeux C., Quéré D., Rough wetting, *Europhysics Letters* 2001, Vol. 55, s. 214÷220.
9. Cassie A. B., Baxter S., Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday Society* 1944, Vol. 40, p. 546÷551.
10. Cazabat A.M., Stuart M.A.C., Dynamics of wetting: effects of surface roughness, *Journal of Physical Chemistry A* 1986, Vol. 90, p. 5845–5849.
11. Chen G., Wei M., Chen J., Huang J., Dufresne A., Chang R., Simultaneous reinforcing and toughening. New nanocomposites of waterborne polyurethane filled with low loading level of starch nanocrystals. *Polymer* 2008; Vol. 49, p. 1860÷1870.
12. Cogulet A, Blanchet P., Evaluation of the Impacts of Four Weathering Methods on Two Acrylic Paints: Showcasing Distinctions and Particularities, *Coatings* 2019, Vol. 9 (2), p. 121÷134.
13. Collin S., Pierre-Olivier Bussiere P., O., Jean-Luc Gardette J.,L., Jacques Perdereau J., Sandrine Therias S., Accelerated photo-aging of organic coatings used as protective layers for Blu-ray Discs, *Progress in Organic Coatings* 2015, Vol. 84, p. 9÷17
14. Das S., Pandey P., Mohanty S., Nayak S., Effect of nanosilica on the physicochemical, morphological and curing characteristics of transesterified castor oil based polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings* 2016; Vol. 97, p. 233÷243.
15. Decker C., Biry S., Light stabilization of polymers by radiation-cured acrylic coatings, *Progress in Organic Coatings* 1996, Vol. 29, p. 81÷87.

16. Deflorian F., Fedel M., Dirè S., V. Tagliazucca V, Study of the effect of organically functionalized silica nanoparticles on the properties of UV curable acrylic coatings, *Progres in Organic Coating* 2011, Vol. 72, p. 44÷51.
17. Dickie R.A., Paint adhesion, corrosion protection and interfacial chemistry, *Progress in Organic Coatings* 1994, Vol. 25, p. 3÷22.
18. Fedorov A.V., Tijum R., Vellinga W.-P., Hosson J.Th.M., Degradation and recovery of adhesion properties of deformed metal–polymer interfaces studied by laser induced delamination. *Progress in Organic Coatings* 2007, Vol. 58, p. 180÷186.
19. Fu S.-Y., Feng X.-Q., Lauke B., Mai Y.-W., Effects of particle size, particle matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties, *Composites* 2008, Part B Vol. 39, p. 933÷961.
20. Fufa S. M., Jelle B. P., Hovde P., J., Weathering performance of spruce coated with water based acrylic paint modified with TiO₂ and clay nanoparticles, *Progress in Organic Coatings* 2013, Vol. 76, p. 1543÷1548.
21. Gao J., Li Ch., Lv Z., Wang R., Wu D., Li X., Correlation between the surface aging of acrylic polyurethane coatings and environmental factors, *Progress in Organic Coatings* 2019, Vol. 132, p. 362÷369.
22. Gillatt J., Bacterial and fungal spoilage of waterborne formulations, *Journal of the Oil and Colour Chemists Association. Surface Coatings International (GBR)* 1992, Vol. 10, p. 387 ÷ 392.
23. Golru S. S., et al., Studying the influence of nano-Al₂O₃ particles on the corrosion performance and hydrolytic degradation resistance of an epoxy/polyamide coating on AA-1050, *Progress in Organic Coatings* 2014, Vol. 77, p. 1391÷1399.
24. Gu H., at al., Investigation on contact angle measurement methods and wettability transition of porous surfaces, 2016, Vol. 292, p. 72÷77.
25. Hutchings I.M.: Wear-resistant materials: into the next century. *Materials Science and Engineering* 1994, Vol. 184, p. 185÷195.
26. Irigoyen M., Aragon E., Perrin F., X., Vernet J. L., Effect of on electrochemical behavior of an anticorrosion paint, *Progress in Organic Coatings* 2007, Vol. 59 (3), p. 259÷264.
27. Karasu K., Aydin M., Kaya M. A., Balta D. K., Arsu N., Determination of photoinitiated polymerization of multifunctional acrylates with acetic acid derivatives of thioxanthone by RT-FTIR, *Progress in Organic Coatings* 2009, Vol. 64 (1), p. 1÷4.
28. Khun N.W., Rincon Troconis B.C., Frankel G.S., Effects of carbon nanotube content on adhesion strength and wearand corrosion resistance of epoxy composite coatings on AA2024-T3. *Progress in Organic Coatings* 2011, Vol. 74, p. 192÷203.
29. Kirsch S., Pfau A., Frechen T., Schrif W., Pfohler P., Francke D., Scrub resistance of highly pigmented paints. A study on abrasion mechanisms of different scrub techniques, *Progress in Organic Coatings* 2001, Vol. 43, p. 99÷110.
30. Knowles T., The new toolbox. Nanotechnology in paints and coatings: *European Coatings Journal* 2006, Vol. 3, p.16÷18.

31. Kotlík P., Doubravová K., Horálek J., Kubáč L., Akma J., Acrylic copolymer coatings for protection against UV rays, *Journal of Cultural Heritage* 2014, Vol. 15, p. 44÷48.
32. Kotnarowska D., Examination of dynamic of polymeric coatings erosive wear process, *Materials Science* 2006 Vol. 12 (2), p. 138÷143.
33. Kotnarowska D., Impact of operating environment on the protective and decorative properties of epoxy coatings, *Ochrona przed Korozją* 2013; Nr 9, p. 372÷383.
34. Kotnarowska D., Influence of mechanical factors on surface state of acrylic coatings with nanofillers, *Materials Science - Medžiagotyra* 2008; Vol. 14 (4), p. 337÷340.
35. Kotnarowska D., Influence of ultraviolet radiation on erosive resistance of modified epoxy coatings, *Solid State Phenomena* 2006, Vol. 113, p. 585÷588.
36. Kotnarowska D., Destruction of Epoxy Coatings under the Influence of Sodium Chloride Water Solutions, *Solid State Phenomena (Pt. B of Diffusion and Defect Data - Solid State Data)* 2015; Vol. 220, p. 609÷614.
37. Kotnarowska D., Destrukcja powłok epoksydowych starzonych pod wpływem wodnych roztworów chlorku sodu, *Inżynieria Powierzchni* 2009, Nr 3, s. 50÷56.
38. Kotnarowska D., Destrukcja powłok polimerowych pod wpływem czynników eksploatacyjnych, *Wydawnictwo Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznego w Radomiu*. Radom 2013, 212 s.
39. Kotnarowska D., Epoxy coating destruction as a result of sulphuric acid aqueous solution action, *Progress in Organic Coatings* 2010, Vol. 67 (3), p. 324÷329.
40. Kotnarowska D., Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation: *Progress in Organic Coatings* 1999, Vol. 37, p. 149÷159.
41. 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.
42. Kotnarowska D., Analysis of polyurethane top-coat destruction on erosion kinetics of polyurethane-epoxy coating system, *Eksploracja i Niezawodność – Maintenance and Reliability* 2019, Vol. 21 (1), p. 103÷114.
43. Kotnarowska D., Ocena wpływu wodnych roztworów kwasu siarkowego na zużycie erozyjne powłok epoksydowych, *Tribologia* 2010, Nr 3, s. 159÷172.
44. Kotnarowska D., Powłoki ochronne, *Wydawnictwo Politechniki Radomskiej*. Radom 2010, 320 s. (Wydanie III, poprawione i rozszerzone).
45. Kotnarowska D., Rodzaje procesów zużywania powłok polimerowych, *Monografia Nr 60*, *Wydawnictwo Politechniki Radomskiej*, Radom 2003, 212 s.
46. Kotnarowska D., Sirak M., **Stanisławek D.**, Wronka G., Ocena wpływu starzenia na zużycie ściernie powłok akrylowych, *Logistyka* 2014, Nr 6, s. 5773÷5872.
47. Kotnarowska D., **Stanisławek D.**, Eksploatacyjne zużycie powłok lakierniczych nadwozi samochodów, *Logistyka* 2014, Nr 3 (płyta CD 1).

48. Kotnarowska D., **Stanisławek D.**, Niszczenie ochronno-dekoracyjnych powłok nadwozi samochodowych pod wpływem promieniowania słonecznego, *Autobusy* 2018, nr 12, s. 474÷479.
49. Kotnarowska D., **Stanisławek D.**, Ocena wpływu promieniowania UV na ścieralność ochronno-dekoracyjnych powłok nadwozi samochodowych *Logitrans* 2019, Nr 6, s.
50. Kotnarowska D., **Stanisławek D.**, Wojtyniak M., Nanopowłoki polimerowe o zwiększonej odporności na erozję i zarysowania, *Autobusy* 2013, Nr 3, s. 1841÷1849.
51. Kotnarowska D., **Stanisławek D.**, Wpływ starzenia klimatycznego na adhezję powłok akrylowych, *Autobusy* 2018, Nr 6, s. 518÷522.
52. Kotnarowska D., **Stanisławek D.**, Wojtyniak M., Nanopowłoki polimerowe o zwiększonej odporności na erozję i zarysowania, *Autobusy Technika, Eksploatacja, Systemy Transportowe* 2012, Nr 3, s. 33÷41
53. Kotnarowska D., Wojtyniak M., Influence of Ageing on Mechanical Properties of Epoxy Coatings: Solid State Phenomena 2009, Vol. 147÷149, p. 825÷830.
54. Kotnarowska D., Erozja powłok polimerowych, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2009, 144 s.
55. Kotnarowska D., Przerwa M., Wojtyniak M., Influence of Polymer Coatings modification with nanoparticles on their erosion, *Journal Of Vibroengineering* 2011; Vol. 13(4), p. 870÷876.
56. Krupička A., Johansson M., Hult A., Use and interpretation of scratch tests on ductile polymer coatings, *Progress in Organic Coatings* 2003, Vol. 46, p. 32÷48.
57. Latthe S. S., et al., Self – cleaning superhydrophobic coatings: Potential industrial applications, *Progress in Organic Coatings* 2019, Vol. 128, p. 52÷58.
58. Le T. T., Nguyen T. V., Nguyen T. A., Thanh T., Nguye H., Thermal, mechanical and antibacterial properties of water-based acrylic Polymer/SiO₂-Ag nanocomposite coating, *Materials Chemistry and Physics* 2019, Vol. 232, p. 362÷366.
59. Leder G., Ladwig T., Valter V., Frahn S., Meyer J., New effects of fumed silica in modern coatings, *Progress in Organic Coatings* 2002, Vol. 45, p. 139÷144.
60. Levy A.V., Erosion and erosion-corrosion of metals, *Corrosion* 1995, Vol. 51 (11), p. 872÷883.
61. Lin Baozhong, Zhou Shuxue, Poly(ethylene glycol)-grafted silica nanoparticles for highly hydrophilic acrylic-based polyurethane coatings, *Progress in Organic Coatings* 2017, Vol. 106: p. 145÷154.
62. Little B.J., Lee J.S, Microbiologically influenced corrosion, Wiley-Interscience, New York 2007.
63. Maganty S., et al., Enhanced mechanical properties of polyurethane composite coatings through nanosilica addition, *Progress in Organic Coatings* 2016, Vol. 90, p. 243÷251
64. Malaki M., Hashemzadeh Y., Karevan M., Effect of nano-silica on the mechanical properties of acrylic polyurethane coatings, *Progress in Organic Coatings* 2016; Vol. 101, p. 477÷485.

65. Matin E., Attar M. M., Ramezanzadeh B., Investigation of corrosion protection properties of an epoxy nanocomposite loaded with polysiloxane surface modified nanosilica particles on the steel substrate, *Progress in Organic Coatings* 2015; Vol. 78, p. 395÷403.
66. Montemor M.F., Functional and smart coatings for corrosion protection: A review, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 258, p. 17÷37.
67. Narisava I., Resistance of polymer materials, Ed. Chemistry, Moscow 1987 (in Russian).
68. Negel O., Funke W., Internal stress and wet adhesion of organic coatings, *Progress in Organic Coatings* 1996, Vol. 28, p. 285÷289.
69. 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.
70. 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.
71. Nguyen T.N. L., et al., Antimicrobial activity of acrylic polyurethane/Fe₃O₄-Ag nanocomposite coating, *Progress in Organic Coatings* 2019, Vol. 132, p. 15÷2.
72. Nguyen T.V., Stability of acrylic polyurethane coatings under accelerated aging tests and natural outdoor exposure: The critical role of the used photo-stabilizers, *Progress in Organic Coatings* 2018, Vol. 124, p. 137÷146.
73. Pasięczyński Ł., Radek N., Radziszewska-Wolińska J., Operational properties of antigrffiti coating systems for rolling stock, *Advances in Science and Technology Research Journal* 2018, Vol. 12 (1), p. 127÷134.
74. Pasięczyński Ł., Radek N., Badanie wybranych właściwości systemu powłokowego „antygraffiti” dla pojazdów szynowych, *Problemy Kolejnictwa* 2016, 60, nr 170, p. 63÷69.
75. Perera D. Y., Physical *ageing* of organic coatings, *Progress in Organic Coatings* 2003, Vol. 47 (1), p. 61÷76.
76. Pilotek S., Tabellion F., Nanoparticles in coatings. Tailoring properties to applications, *European Coatings Journal* 2005, Vol. 4, p. 170÷177.
77. Pintus V., Wei S., Schreiner M., Accelerated UV ageing studies of acrylic, alkyd, and polyvinyl acetate paints influence of inorganic pigments, *Microchemical Journal*, 2016, Vol. 124, p. 949÷961.
78. Pommersheim, J.M., Nguyen T., Zhang Z., Hubbard J.B., Degradation of organic coatings on steel, *Progress in Organic Coatings* 1994, Vol. 25, p. 23÷41. .
79. Rajesh J., Bijwe J., Tewari U.S., Venkataraman B.: Erosive wear behavior of various polyamides, *Wear* 2001, Vol. 249, p. 702÷714.
80. Ratner S.B., Styller E.E. Characteristics of impact friction and wear of polymeric materials. *Wear* 1981, Vol. 73, p. 213÷234.

81. Rigby S. P., Fletcher R. S., Riley S. N., Characterisation of porous solids using integrated nitrogen sorption and mercury porosimetry: Chemical Engineering Science 2004, Vol. 59 p. 41÷51.
82. Romo-Uribe Angel, Arcos-Casarrubias Jose Antonio, Hernandez-Vargas M. Lizbeth Acrylate hybrid nanocomposite coatings based on SiO₂ nanoparticles by *in-situ* batch emulsion polymerization, Progress in Organic Coatings 2016, Vol. 97, p. 288÷300.
83. Salgado C., et al., Photo-crosslinkable polyurethanes reinforced with coumarin modified silica nanoparticles for photo-responsive coatings, Progress in Organic Coatings 2018, Vol. 123, p. 63÷74.
84. Salgado C., et al., Silica-nanocomposites of photo-crosslinkable poly(urethane)s based on poly(ϵ -caprolactone) and coumarin, European Polymer Journal 2017, Vol. 93, p. 21÷32.
85. Scalarone D, Tata J, Caldera F, Lazzari M, Chiantore O., Porous and worm-liketitanium dioxide nanostructures from PS-b-PEO block copolymer micellarsolutions, Materials Chemistry and Physics 2011, p. 166÷171.
86. Selvakumar N., Barshilia H.C., Rajam K. S., Effect of substrate roughness on the apparent surface free energy of sputter deposited superhydrophobic polytetra-fluoroethylene coatings:A comparison of experimental data with different theoretical models, „Journal of Applied Physics”, 2010, vol. 108, s. 1÷10.
87. Skerry B.S., Simpson C.H., Accelerated test method for assessing corrosion and weathering of paints for atmospheric corrosion control, Corrosion 1993, Vol. 49, No. 8, p. 663÷674.
88. Slot H. M, Gelinck E. R. M., Rentrop C., van der Heide E., Leading edge erosion of coated wind turbine blades: Review of coating life models, Renewable Energy 2015, Vol. 80, p. 837÷848.
89. Soer W.J., Ming W., Koning C.E., Benthem R.A.T.M., Mol J.M.C., Terryn H., Barrier and adhesion properties of anti-corrosion coatings based on surfactant-free latexes from anhydride-containing polymers, Progress in Organic Coatings 2009, Vol. 65, p. 94÷103.
90. Spadafora S.J., Leidheiser H., Water disbondment characterization of polymer coating/metal substrate systems, Journal of the Oil and Colour Chemists Association, Surface Coatings International (GBR) 1988, Vol. 71, No. 9, p. 276÷285.
91. Trezona R.I., Hutchings I.M.: Resistance of paint coatings to multiple solid particle impact: effect of coating thickness and substrate material, Progress in Organic Coatings 2001, Vol. 41, p. 85÷92.
92. Unsworth J., Li Y., Thermal degradation of epoxy/silica composites monitored via dynamic mechanical thermal analysis: Journal of Applied Polymer Science 1992, Vol. 46, p. 1375÷1379.
93. Vayeda R., Wang J., Adhesion of coatings to sheet metal under plastic deformation, International Journal of Adhesion & Adhesives 2007, Vol. 27, p. 480÷492.
94. Wang Y., Lim S., Luo J.L., Xu Z.H., Tribological and corrosion behaviors of Al₂O₃/polymer nanocomposite coatings, Wear 2006, Vol. 260, p. 976÷983.
95. Wenzel R. N., Resistance of solid surfaces to wetting by water, Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 1936, Vol. 28, p. 988÷994.

96. Wicks Z.W., Jones F. N., Pappas S. P., Organic coatings: science and technology. Wiley – Interscience, New York 2004 r.
97. Wojciechowski K., Zukowska G.,Z, Korczagin I, Malanowski P., Effect of TiO₂ on UV stability of polymeric binder films used in waterborne facade paints, Progress in Organic Coatings 2015, Vol. 85, p. 123÷130.
98. Wu, S., Polymer Interface and Adhesion. Marcel Dekker, New York, 1982.
99. Yew M. C., Sulong N. H. R., Yew M. K., Amalina M. A., The formulation and study of the thermal stability and mechanical properties of an acryliccoating using chicken eggshell as a novel bio-filler, Progress in Organic Coatings 2013, Vol. 76, p. 1549÷1555.
100. Yong Fu Xu, De' An Sun, A fractal model of soil pores and its application to determination of water permeability, Physica A 2002, Vol. 316, p. 56÷64.
101. Yusoh Y., Jin J., Song M. Subsurface mechanical properties of polyurethane/organoclay nanocomposite thin films studied by nanoindentation, Progress in Organic Coatings 2010, Vol. 67, p. 220÷224.
102. Zahavi J., Schmitt G.F., Solid particle erosion of reinforced composite materials, Wear 1981, Vol. 71, p. 179÷190.
103. Zhang W., Li L., Yao S., Zheng G., Corrosion protection properties of lacquer coatings on steel modified by carbon black nanoparticles in NaCl solution, Corrosion Science 2007; Vol. 49, p. 654÷661.
104. Zubielewicz M., Kamińska-Tarnawska E., Powłoki odbijające promieniowanie słoneczne, Ochrona przed Korozją 2009, Nr 52 (4-5) s. 106÷109.
105. Zubielewicz M., Królikowska A., The influence of ageing of epoxy coatings on adhesion of polyurethane topcoats and protective properties of coating systems, Progress in Organic Coatings 2009, Vol. 66, p. 129÷136.
106. Zyska B., Żakowska Z., Mikrobiologia materiałów, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2005.
107. Żenkiewicz M., *Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych*, WNT, Warszawa 2000.
108. Żenkiewicz M., Analiza głównych metod badania swobodnej energii powierzchniowej materiałów polimerowych, Polimery 2007, Vol. 52 (10), p. 760÷767.
109. Żuchowska D., Polimery konstrukcyjne, WNT, Warszawa 2000.

ZAŁĄCZNIK

„Charakterystyka czynników klimatycznych podczas badań powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej”

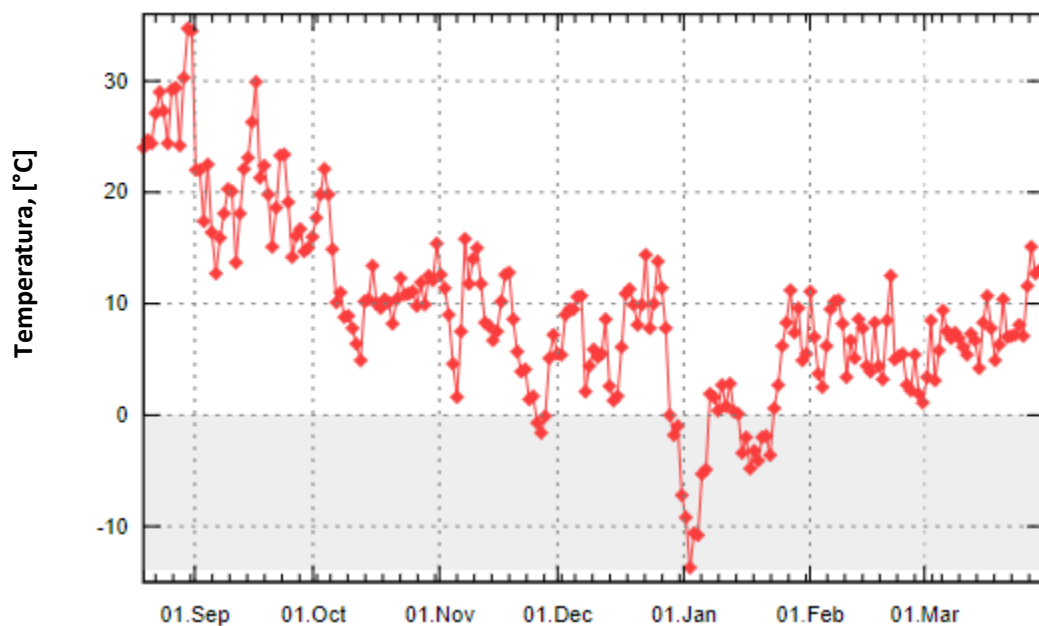
Powłoki akrylowo-poliestrowe były eksponowane na stacji klimatycznej w okresie od 16.09.19 do 19.12.17. Ten okres podzielono na 4 okresy opisane w tabeli Z.1.

Tabela Z-1. Charakterystyka okresów badań powłok akrylowo-poliestrowych

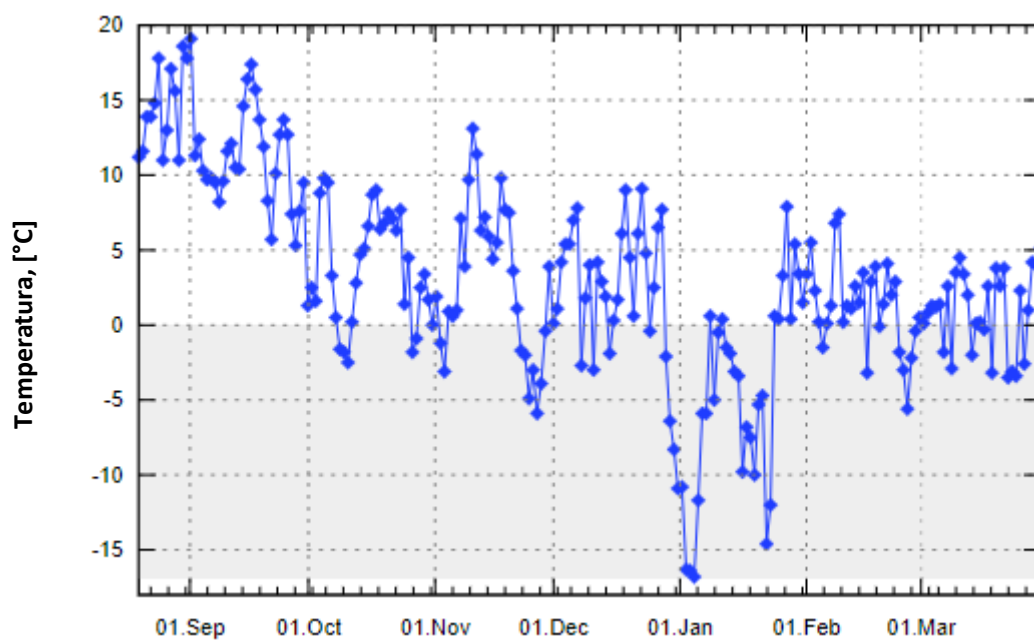
OKRES BADAŃ	I okres	II okres	III okres	IV okres
DATA BADAŃ Data początku badań w danym okresie	16.09.2015	18.04.2016	18.11.2016	19.06.2017
Data końca badań w danym okresie	16.03.2016	18.10.2016	18.05.2017	19.12.2017

Podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej) w poszczególnych okresach badań ocenie podlegały następujące charakterystyki klimatyczne:

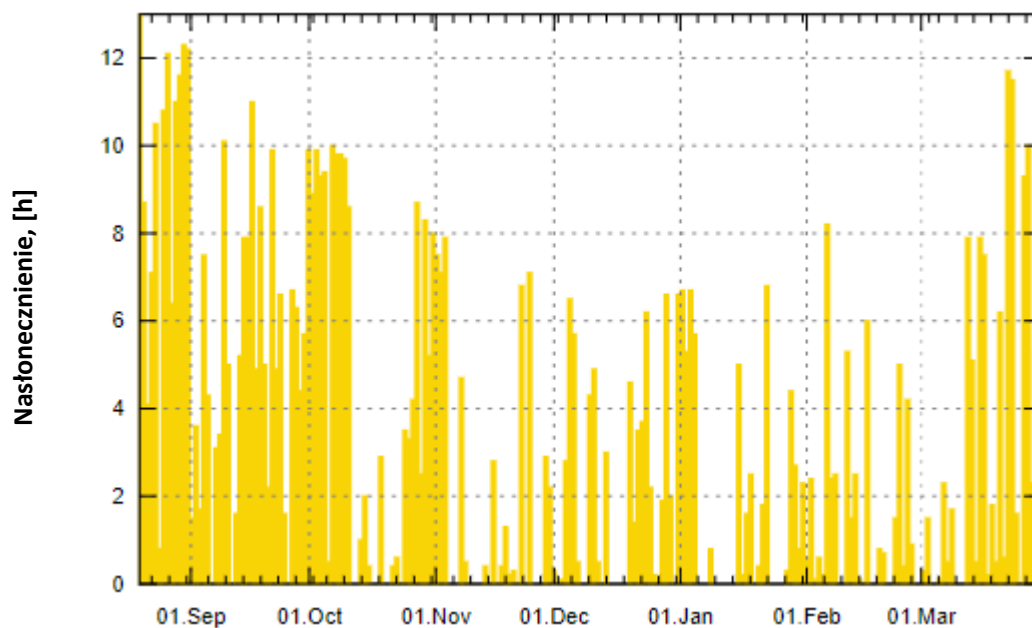
- 1) temperatura maksymalna (rys. Z-1, rys. Z-7, rys. Z-13, rys. Z-19);
- 2) temperatura minimalna (rys. Z-2, rys. Z-8, rys. Z-14, rys. Z-20);
- 3) nasłonecznienie (rys. Z-3, rys. Z-9, rys. Z-15, rys. Z-21);
- 4) wartość wskaźnika UV (rys. Z-4, rys. Z-10, rys. Z-16, rys. Z-22);
- 5) opady (rys. Z-5, rys. Z-11, rys. Z-17, rys. Z-23);
- 6) wilgotność (rys. Z-6, rys. Z-12, rys. Z-18, rys. Z-24).



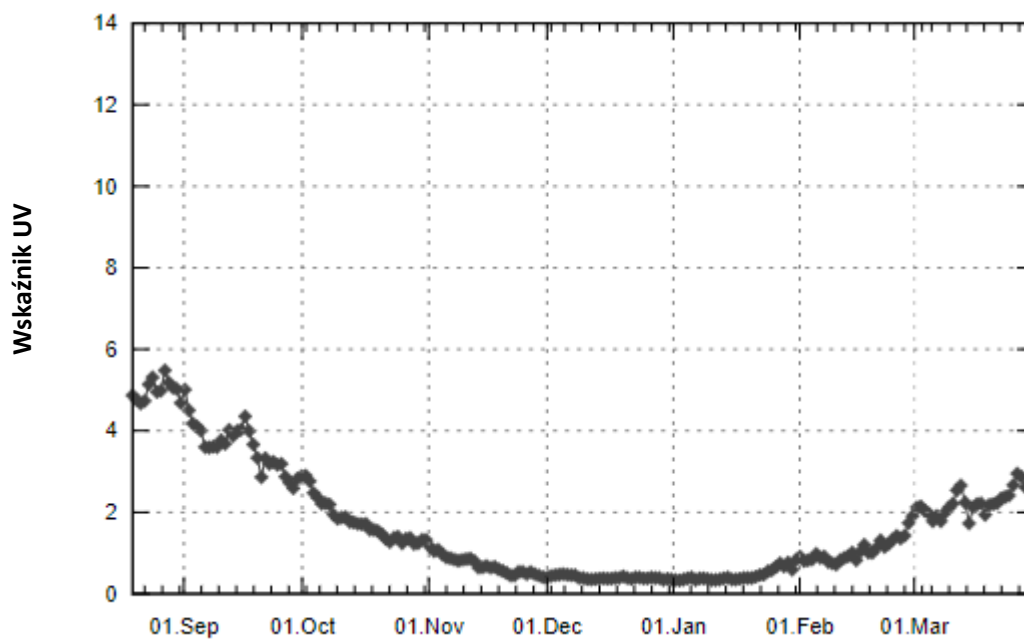
Rys. Z-1. Temperatura maksymalna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w I okresie (16.09.2015÷16.03.2016) badań



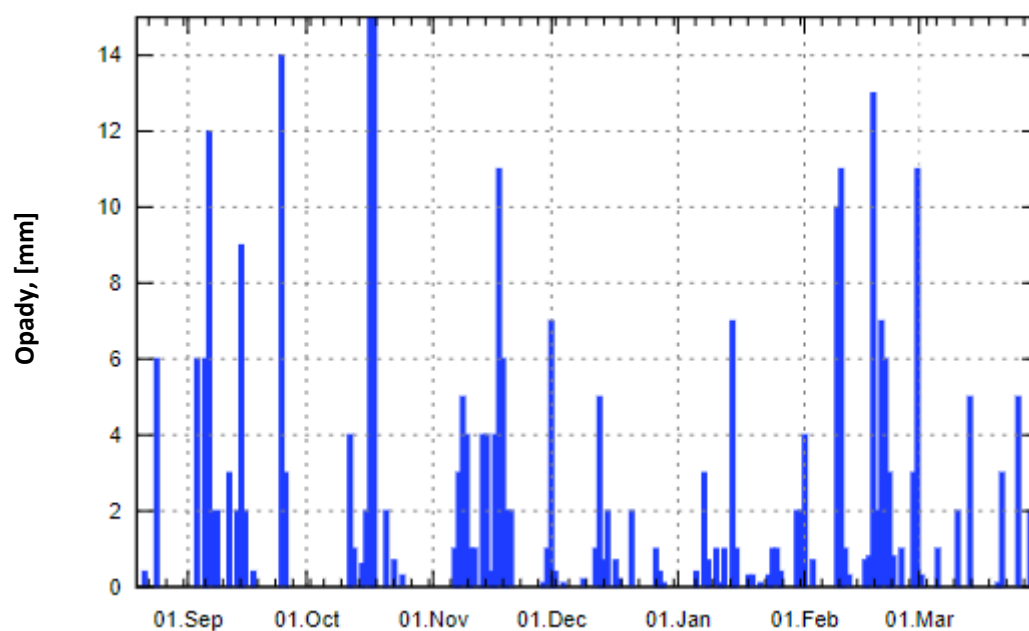
Rys. Z-2. Temperatura minimalna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w I okresie (16.09.2015÷16.03.2016) badań



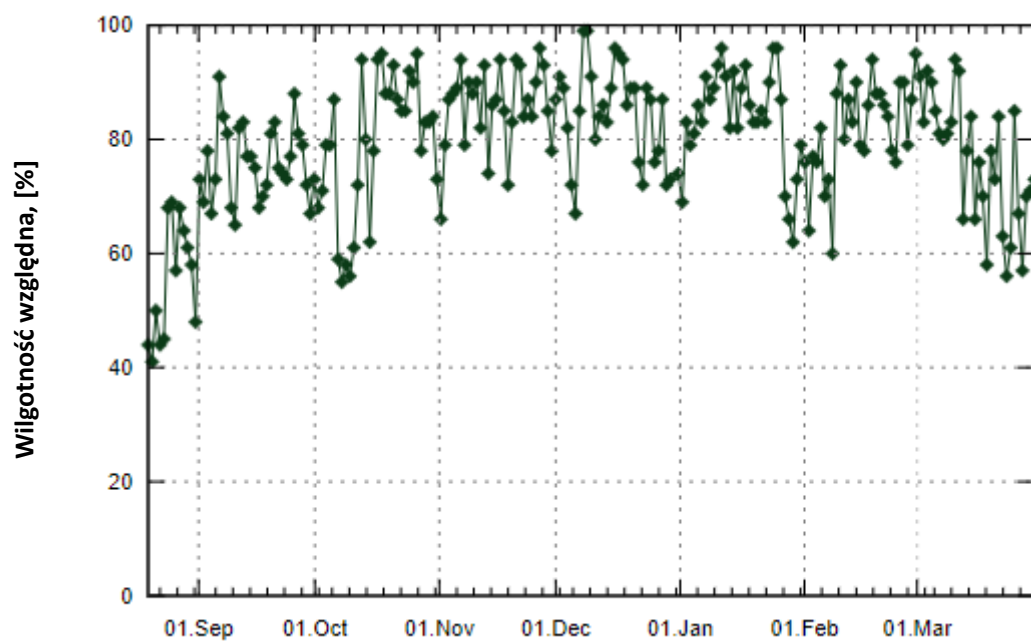
Rys. Z-3. Nasłonecznienie podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w I okresie (16.09.2015÷16.03.2016) badań



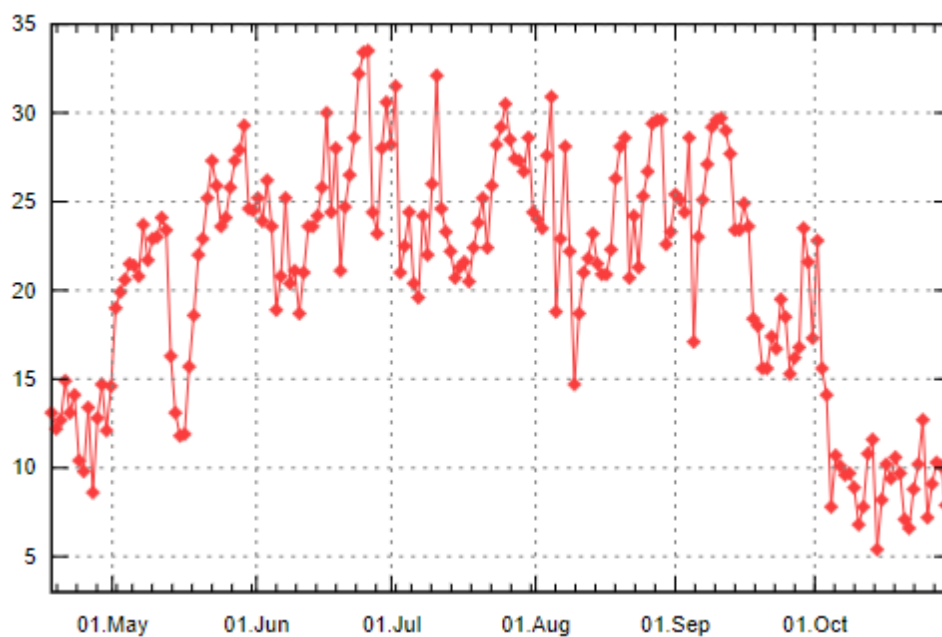
Rys. Z-4. Wartość wskaźnika UV podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w I okresie (16.09.2015÷16.03.2016) badań



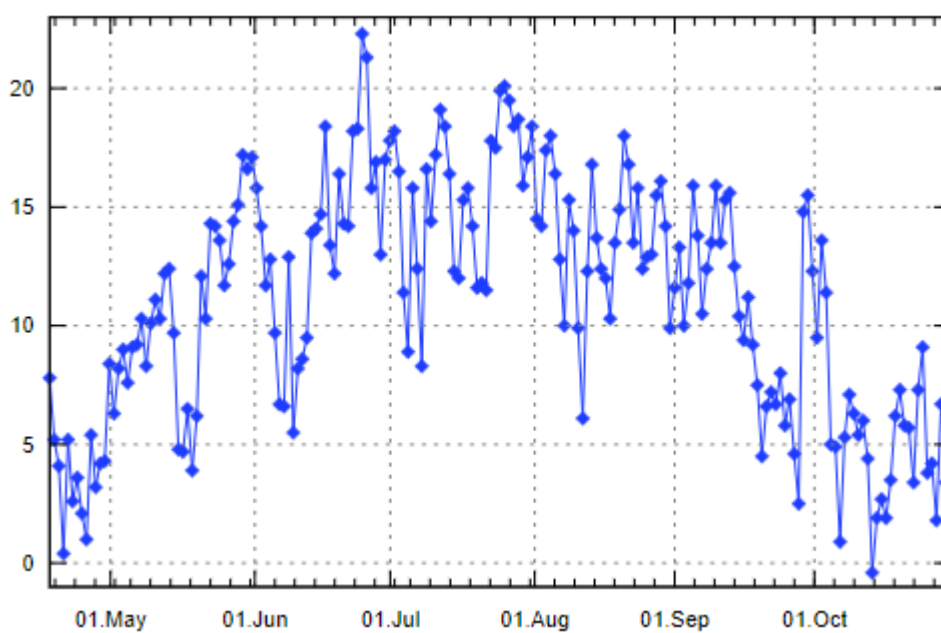
Rys. Z-5. Opady podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w I okresie (16.09.2015÷16.03.2016) badań



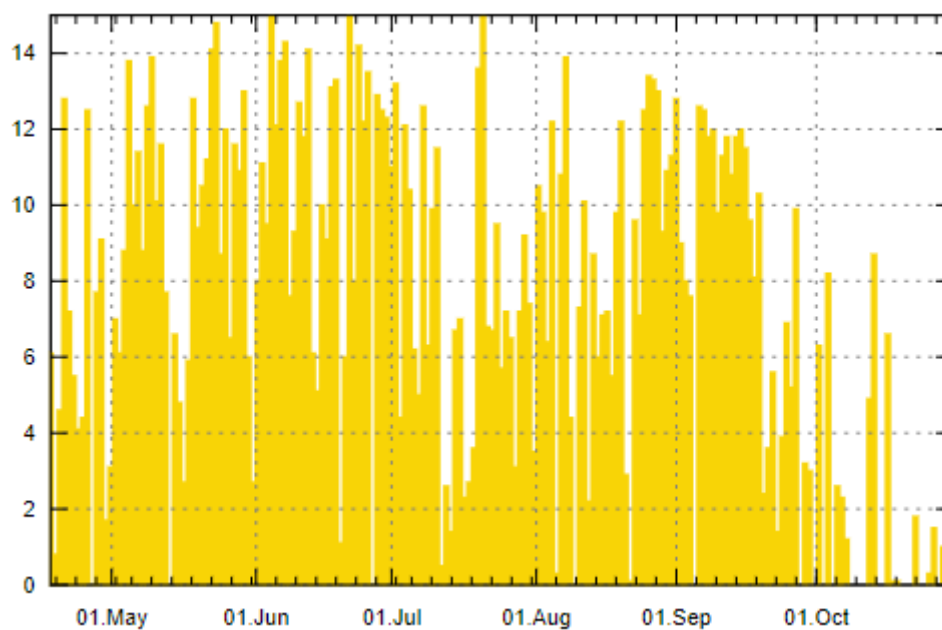
Rys. Z-6. Wilgotność względna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w I okresie (16.09.2015÷16.03.2016) badań



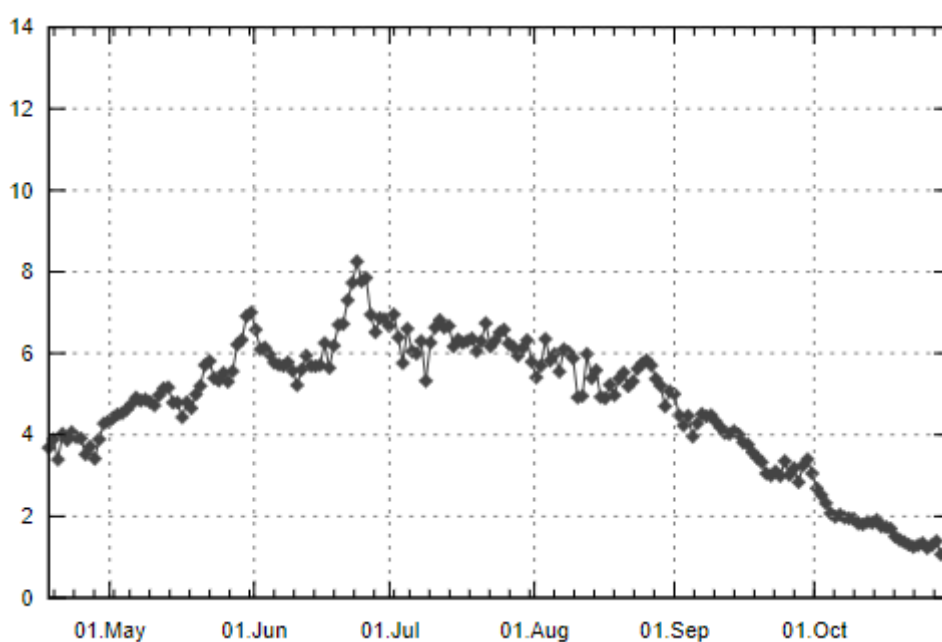
Rys. Z-7. Temperatura maksymalna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) badań



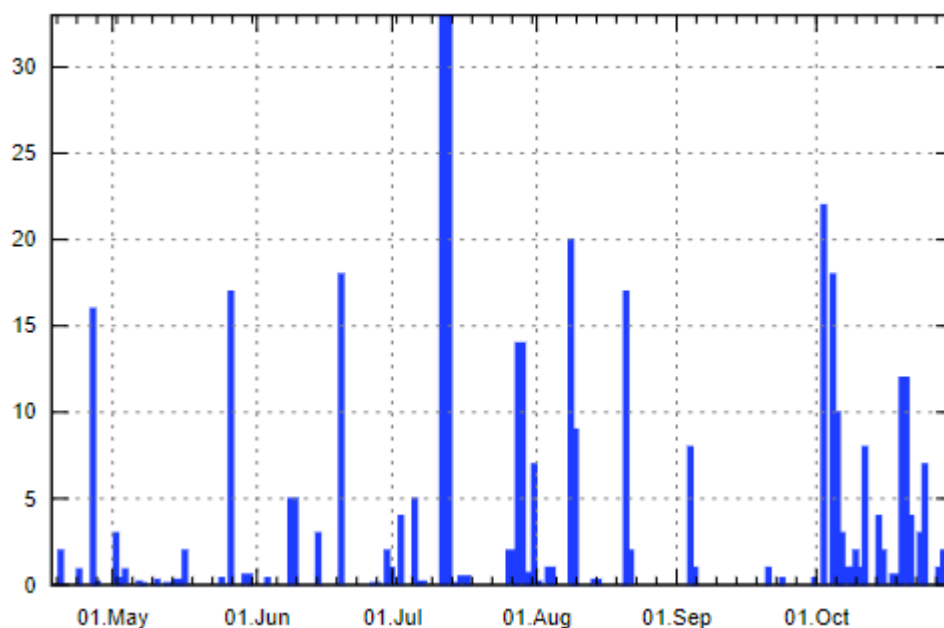
Rys. Z-8. Temperatura minimalna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) badań



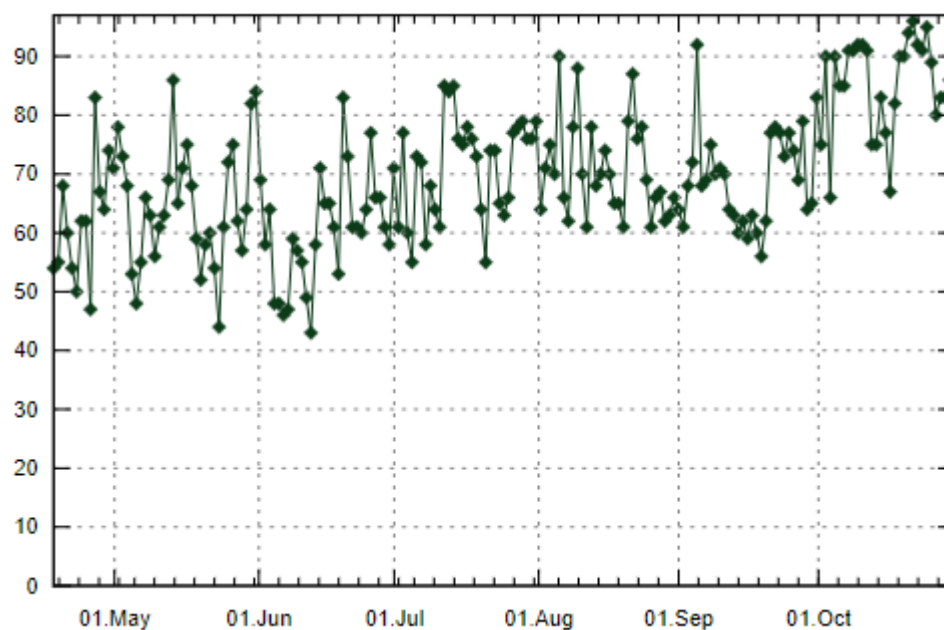
Rys. Z-9. Nastonecznienie podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) badań



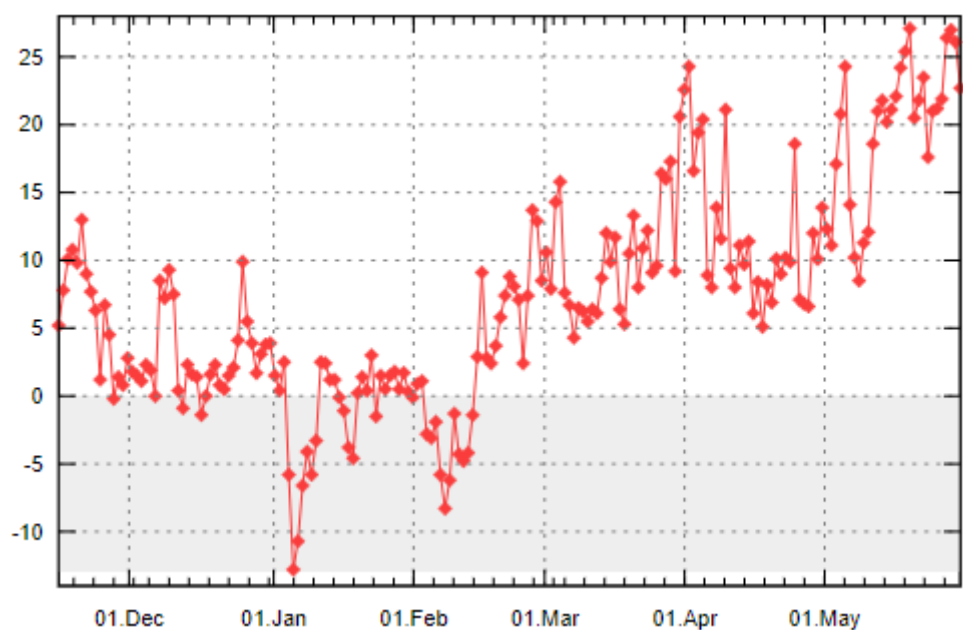
Rys. Z-10. Wartość wskaźnika UV podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) badań



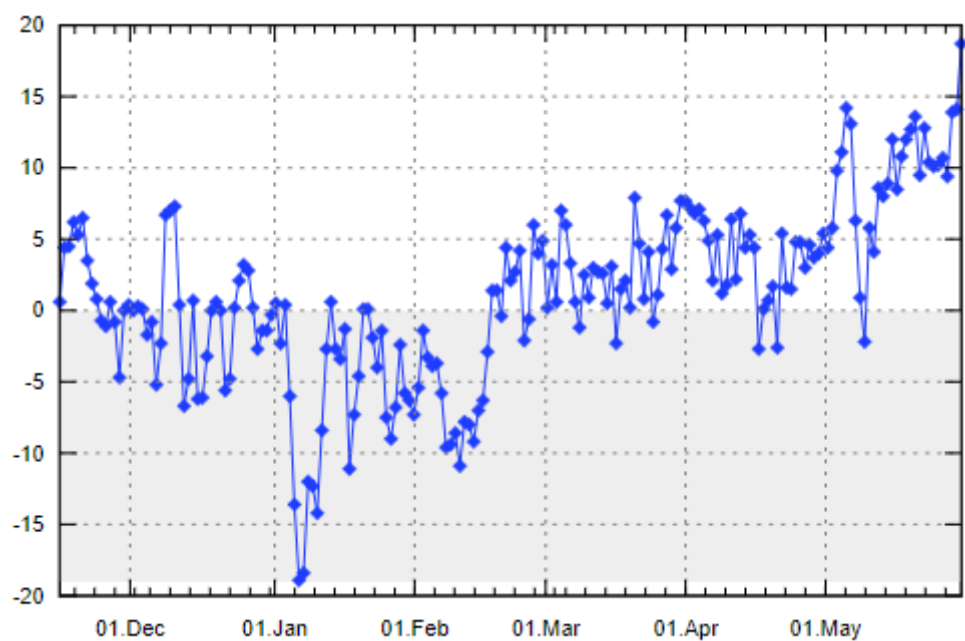
Rys. Z-11. Opady podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) badań



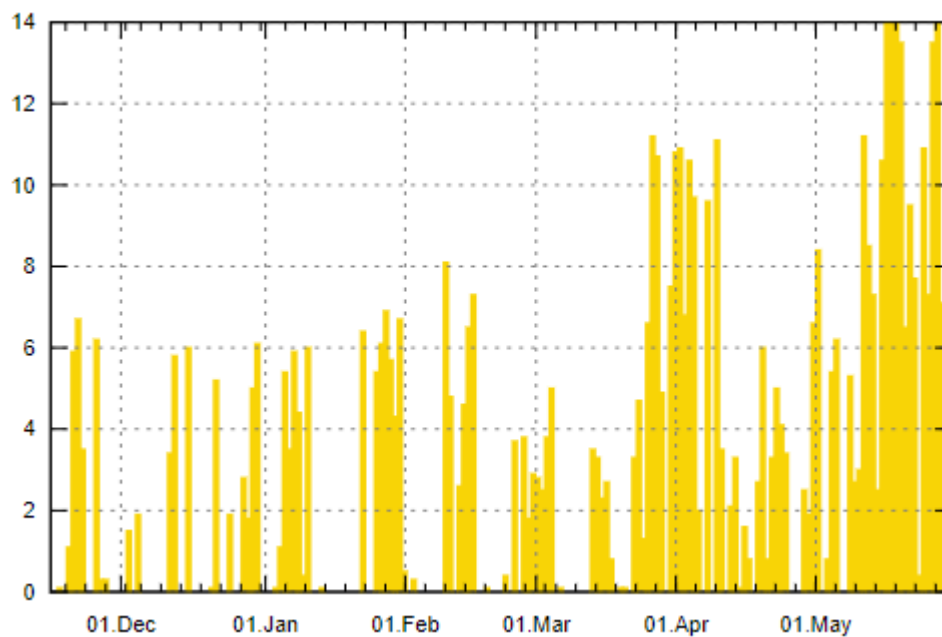
Rys. Z-12. Wilgotność względna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) badań



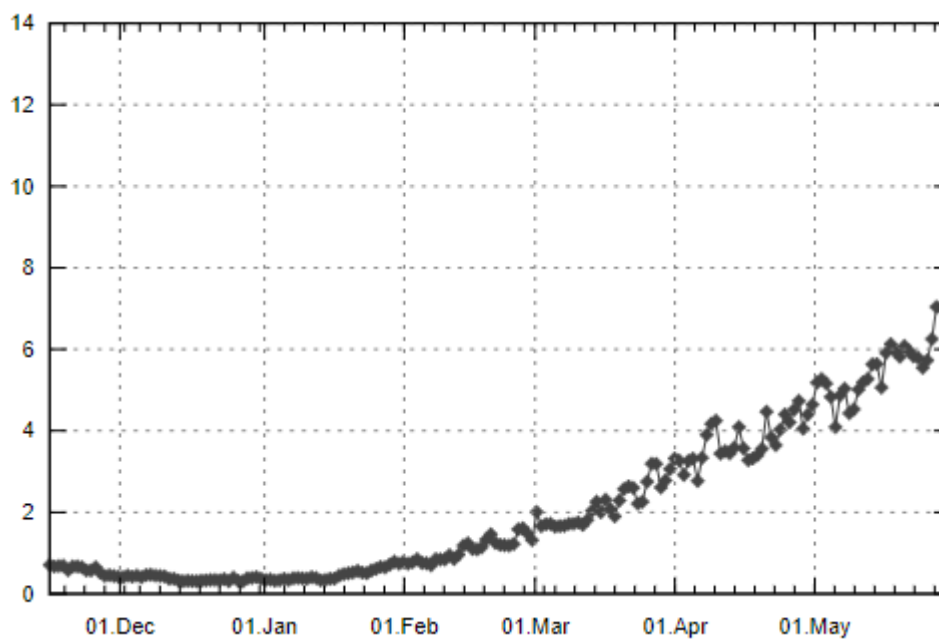
Rys. Z-13. Temperatura maksymalna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w III okresie (18.11.2016÷18.05.2017)



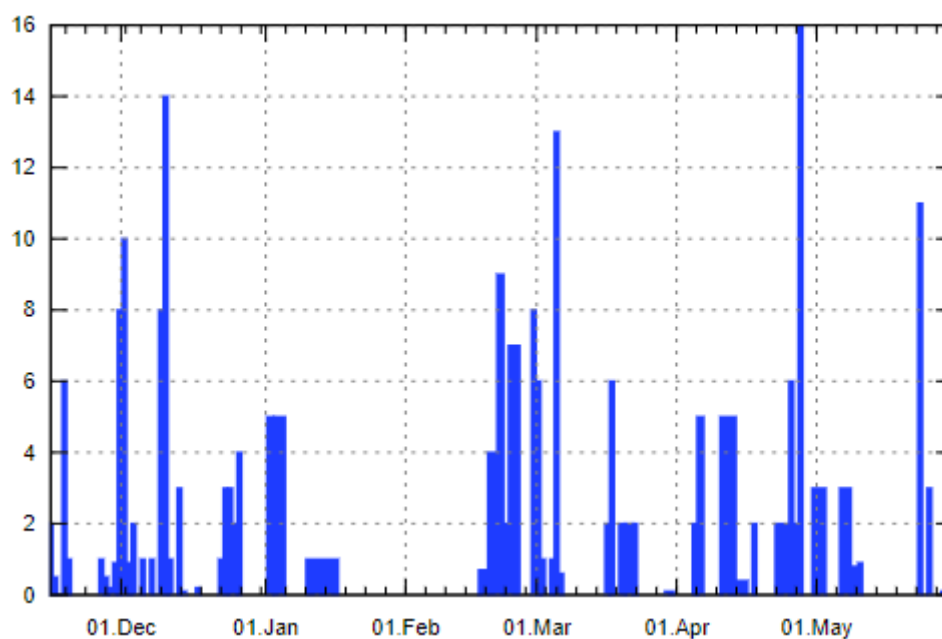
Rys. Z-14. Temperatura minimalna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w III okresie (18.11.2016÷18.05.2017)



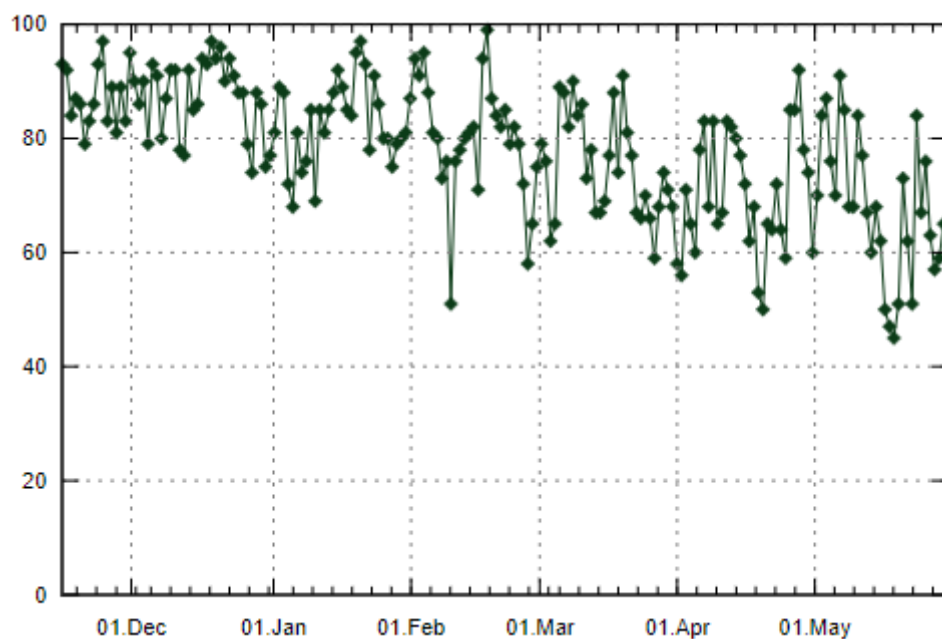
Rys. Z-15. Nastonecznienie podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w III okresie (18.11.2016÷18.05.2017)



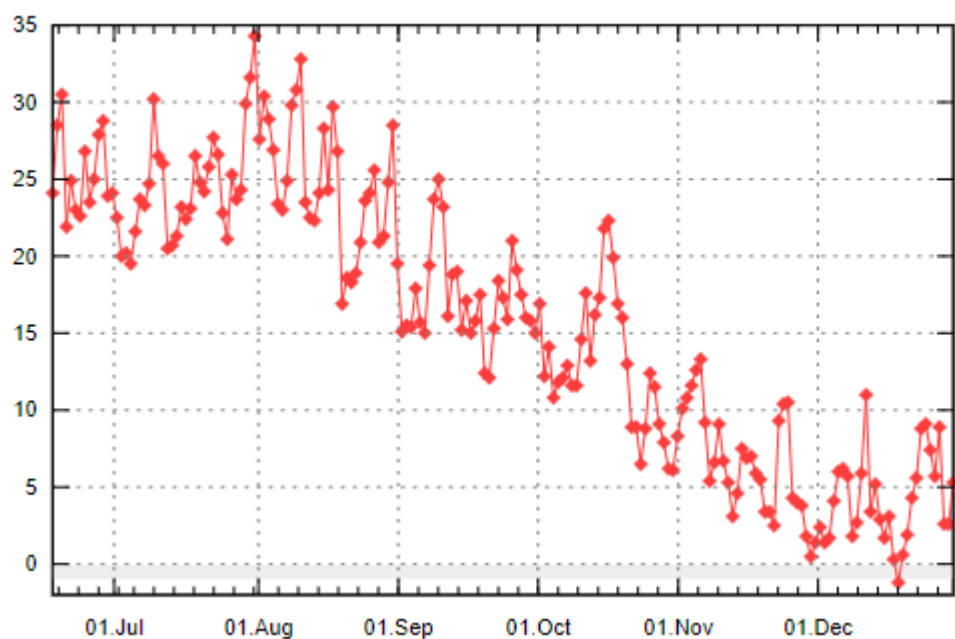
Rys. Z-16. Wartość wskaźnika UV podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w III okresie (18.11.2016÷18.05.2017)



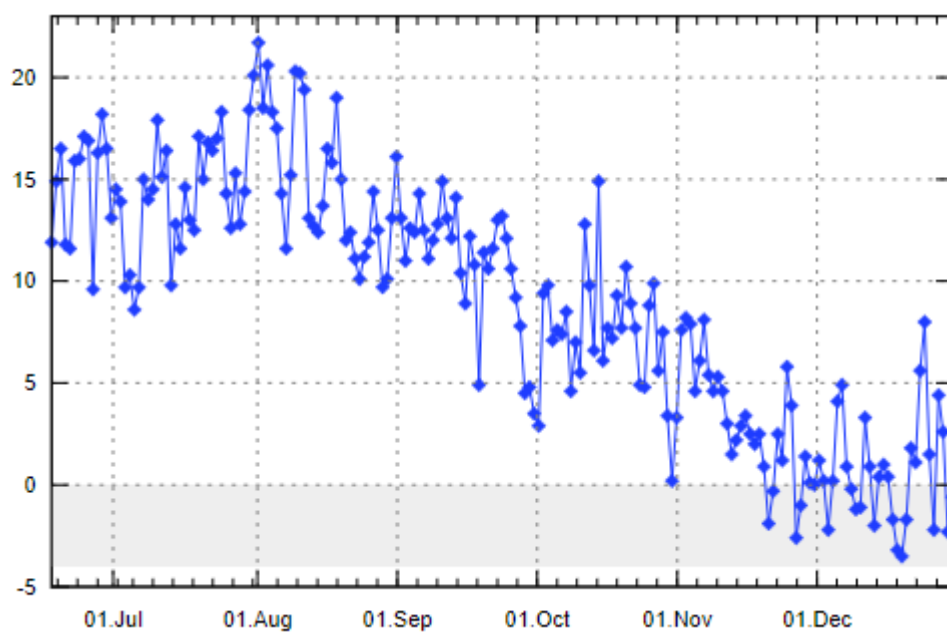
Rys. Z-17. Opady podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w III okresie (18.11.2016÷18.05.2017)



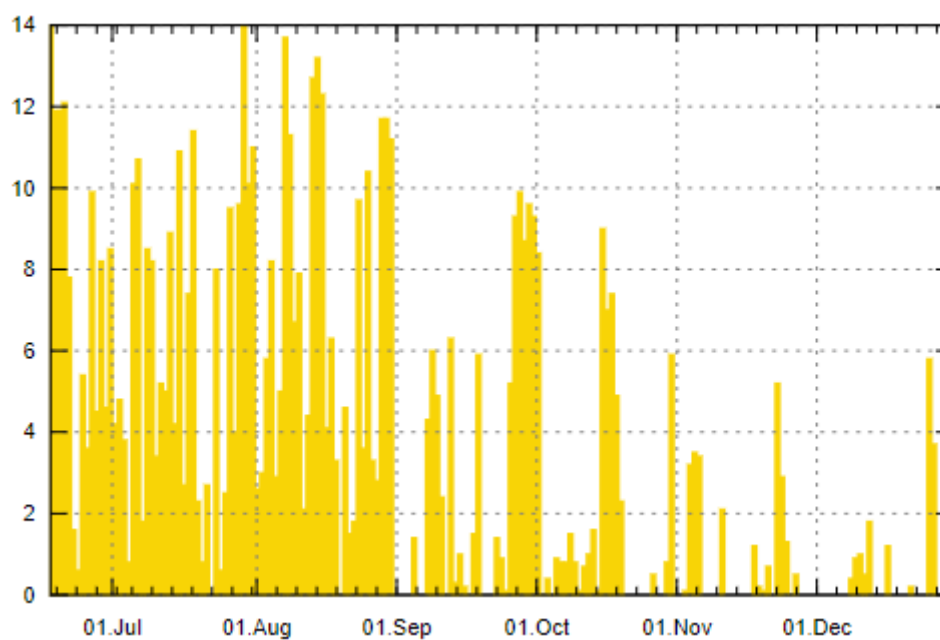
Rys. Z-18. Wilgotność względna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w III okresie (18.11.2016÷18.05.2017)



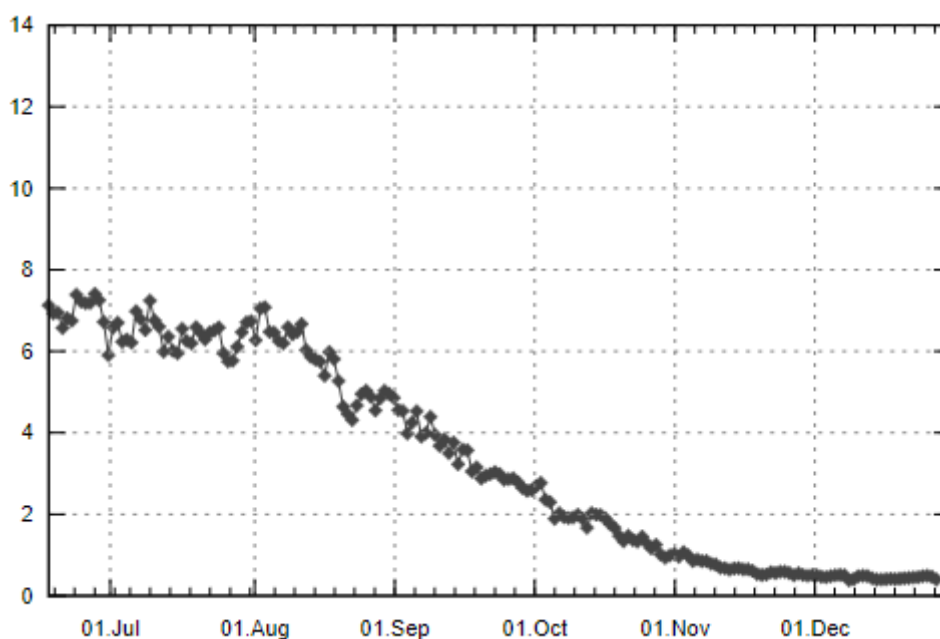
Rys. Z-19. Temperatura maksymalna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017)



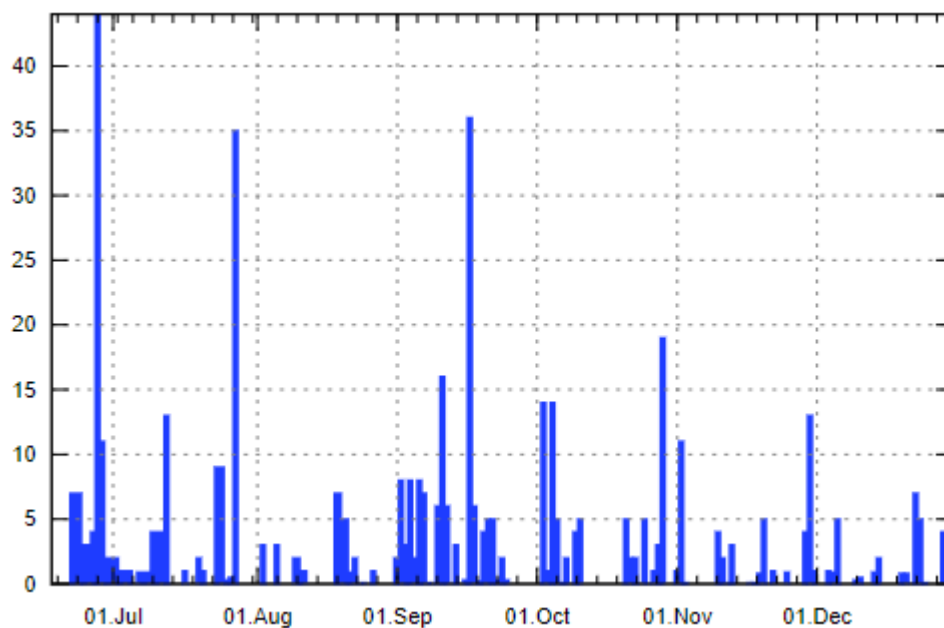
Rys. Z-20. Temperatura minimalna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017)



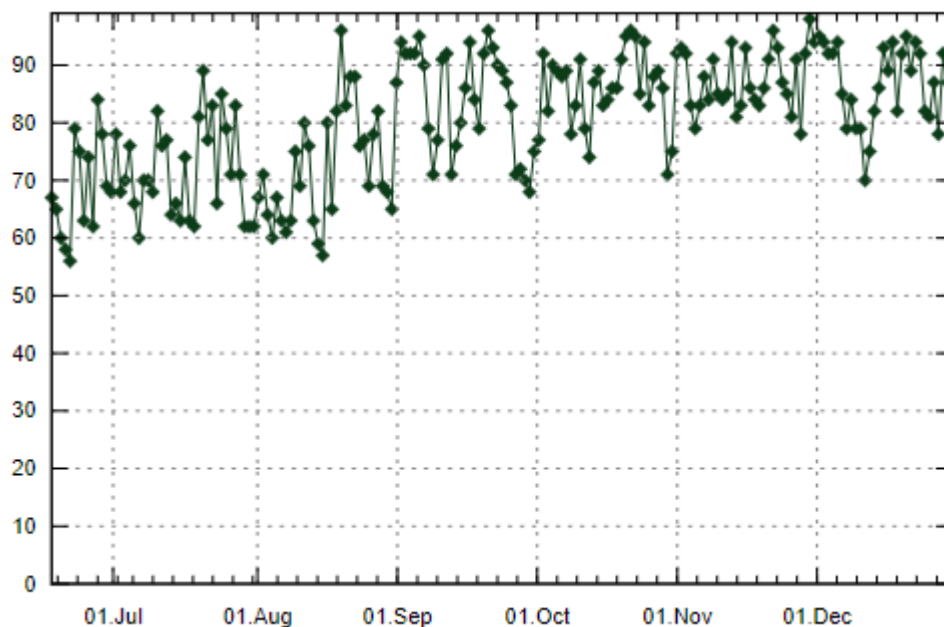
Rys. Z-21. Nasłonecznienie podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017)



Rys. Z-22. Wartość wskaźnika UV podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017)



Rys. Z-23. Opady podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017)



Rys. Z-24. Wilgotność względna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017)

SPIS TABEL

Tabela 3.1.	Metody normowych badań właściwości fizykochemicznych powłok akrylowo- poliestrowych	40
Tabela 3.2.	Metody niekonwencjonalnych badań właściwości fizykochemicznych powłok akrylowo- poliestrowych	41
Tabela 4.1.	Parametry cyklu badań powłok akrylowo-poliestrowych w komorze klimatycznej Discovery 600	65
Tabela 5.1.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki grubości niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.5)	73
Tabela 5.2.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki parametru R_a chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.10)	76
Tabela 5.3.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki parametru R_z chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.15)	79
Tabela 5.4.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki parametru R_t chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.20)	82
Tabela 5.5.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$ (rys. 5.25)	85
Tabela 5.6.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$ (rys. 5.30)	88
Tabela 5.7.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$ (rys. 5.35)	91
Tabela 5.8.	Równania linii trendu i wartości współczynnika determinacji R^2 charakterystyki -twardości wg Buchholza niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.40)	94
Tabela 5.9.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki grubości czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.45)	97
Tabela 5.10.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki parametr R_a chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.50)	100
Tabela 5.11.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki parametr R_z chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.55)	103
Tabela 5.12.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki parametr R_t chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.60)	106
Tabela 5.13.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki połysku przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$ czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.65)	109
Tabela 5.14.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki połysku przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$ czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.70)	112

Tabela 5.15.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki połysku przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$ czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.75)	115
Tabela 5.16.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki twardości wg Buchholza czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy (rys. 5.80)	118
Tabela 6.1.	Równania linii trendu i wartości współczynnika determinacji R^2 charakterystyk parametrów chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych (rys. 6.8)	132
Tabela 7.1.	Charakterystyka intensywności zużywania erozyjnego powłok akrylowo-poliestrowych (rys. 7.4)	139
Tabela 8.1.	Opis rodzaju oderwania stempla od powłoki akrylowo-poliestrowej (wg PN-EN ISO 4624:2016-05)	145
Tabela 8.2.	Identyfikacja parametru siatki nacięć wykonanej nożem krążkowym na powłoce polimerowej wg PN-EN ISO 2409: 2013-06 (Farby i Lakiery. Metoda siatki nacięć)	148
Tabela 8.3.	Parametr siatki nacięć powłok akrylowo-poliestrowych	150
Tabela 9.1.	Wartości stałych swobodnej energii powierzchniowej (SEP) cieczy pomiarowych	155
Tabela 9.2.	Wyniki badań kąta Θ_c powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych	156
Tabela 9.3.	Wpływ starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na składową dyspersyjną oraz polarną SEP	160
Tabela 9.4.	Parametry zmian barwy starzonych klimatycznie powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych (ΔL , Δa , Δb - różnice danego parametru w odniesieniu do powłoki wzorcowej)	161
Tabela 9.5.	Parametry zmian barwy starzonych klimatycznie powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich	161
Tabela 9.6.	Parametry zmian barwy powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych starzonych promieniowaniem UV	162
Tabela 10.1.	Charakterystyka badanych elementów nadwozia samochodu	164
Tabela 10.2.	Charakterystyka twardości ołówkowej oraz destrukcji powłok akrylowych badanych elementów nadwozia samochodu	165
Tabela 10.3.	Samochód Audi A4 B9 (a) po użytkowaniu w okresie 1 roku oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)	166
Tabela 10.4.	Samochód Citroen C3 III (a) po użytkowaniu w okresie 2 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)	166
Tabela 10.5.	Samochód Citroen Berlingo (a) po użytkowaniu w okresie 6 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)	167
Tabela 10.6.	Samochód Hyundai i35 (a) po użytkowaniu w okresie 6 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)	167
Tabela 10.7.	Samochód Hyundai ix20 (a) po użytkowaniu w okresie 5 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)	167

Tabela 10.8.	Samochód Peugeot Partner (a) po użytkowaniu w okresie 4 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)	168
Tabela 10.9.	Samochód Peugeot 5008 (a) po użytkowaniu w okresie 4 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)	168
Tabela 10.10.	Samochód Mercedes e212 (a) po użytkowaniu w okresie 8 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)	168
Tabela 10.11.	Samochód Suzuki Splash (a) po użytkowaniu w okresie 7 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)	169
Tabela 10.12.	Samochód Skoda Octavia 3 (a) po użytkowaniu w okresie 1 roku oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)	169
Tabela 10.13.	Samochód Toyota Avensis (a) po użytkowaniu w okresie 3 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)	169
Tabela 10.14.	Samochód Volvo v40 (a) po użytkowaniu w okresie 2 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)	170
Tabela 10.15.	Samochód Volvo S60 (a) po użytkowaniu w okresie 8 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)	170
Tabela 10.16.	Samochód Volvo xc60 (a) po użytkowaniu w okresie 3 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)	170
Tabela 10.17.	Samochód VW Passat B8 (a) po użytkowaniu w okresie 3 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)	171
Tabela 10.18.	Samochód VW Transporter t5 (a) po użytkowaniu w okresie 2 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)	171
Tabela 10.19.	Samochód VW Tiguan (a) po użytkowaniu w okresie 7 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)	171
Tabela 10.20.	Samochód VW Touron (a) po użytkowaniu w okresie 6 lat oraz rysa (b) wykonana na nadwoziu samochodu (podczas badania twardości powłok metodą ołówkową wg PN-EN ISO 15184:2013-04)	172
Tabela Z-1.	Charakterystyka okresów badań powłok akrylowo-poliestrowych	191

Spis rysunków

Rys. 1.1.	Program dysertacji	15
Rys. 2.1.	Charakterystyka $\lambda(t)$ intensywności ujawniania się uszkodzeń eksploatacyjnych powłoki polimerowej	20
Rys. 2.2.	Czynniki eksploatacyjne (klimatyczne i środowiskowe) powodujące destrukcję powłok lakierniczych nadwozi samochodowych	21
Rys. 2.3.	Pęcherzenie powłoki lakierniczej nadwozia samochodu spowodowane korozją podpowłokową	23
Rys. 2.4.	Perforacja blachy stalowej nadwozia samochodu spowodowana korozją podpowłokową	23
Rys. 2.5.	Destrukcja powłok epoksydowych pod wpływem oddziaływania mediów agresywnych: a) wodnego 3% roztworu kwasu siarkowego w okresie 720 h, b) wodnego 20% roztworu wodorotlenku potasu w okresie 360 h	24
Rys. 2.6.	Pęcherzenie powłok epoksydowych pod wpływem oddziaływania wodnego 20% roztworu kwasu siarkowego w okresie 720 h	24
Rys. 2.7.	Rozwój pęknięć powierzchniowych powłok epoksydowych starzonych pod wpływem wodnego 3% roztworu kwasu siarkowego w okresie 240 h	25
Rys. 2.8.	Pękanie powłok epoksydowych pod wpływem oddziaływania wodnego 20% roztworu wodorotlenku potasu w okresie 720 h	25
Rys. 2.9.	Destrukcja powłok epoksydowych pod wpływem oddziaływania wodnego 20% roztworu chlorku sodu w okresie 360 h (a), 720 h (b), 1080 h (c), 1320 h (d)	26
Rys. 2.10.	Powierzchniowe pęknięcia srebrzyste powłok lakierniczych poddanych starzeniu klimatycznemu w okresie 3 lat (SEM)	28
Rys. 2.11.	Destrukcja warstwy powierzchniowej powłok lakierniczych poddanych starzeniu klimatycznemu w okresie 3 lat (SEM)	28
Rys. 2.12.	Fotodestrukcja powłok epoksydowych w postaci pęknięć srebrzystych na skutek starzenia promieniowaniem UV w okresie 72 h i 576 h (fotografie wykonano za pomocą mikroskopu optycznego Neophot przy powiększeniu 400x)	29
Rys. 2.13.	Powierzchniowe pęknięcia srebrzyste powłok epoksydowych poddanych starzeniu promieniowaniem UV w okresie 840 h i 1008 h (fotografie wykonano za pomocą mikroskopu optycznego Neophot przy powiększeniu 400x)	29
Rys. 2.14.	Utrata własności dekoracyjnych powłoki lakierniczej starzonej klimatycznie (1) w postaci utraty połysku i zmiany barwy (wyblaknięcie), w porównaniu z powłoką niestarzoną (2)	29
Rys. 2.15.	Rozwój pęknięć w warstwie nawierzchniowej powłoki lakierniczej pod wpływem promieniowania ultrafioletowego	30
Rys. 2.16.	Delaminacja nawierzchniowej warstwy powłoki polimerowej starzonej klimatycznie w okresie 20 lat	30
Rys. 2.17.	Kąt padania α i kąt odbicia α_k oraz prędkość padania v i prędkość odbicia v_k cząstki erozyjnej	32
Rys. 2.18.	Zarysowanie powłoki lakierniczej	34
Rys. 2.19.	Zdarcie powłoki lakierniczej nadwozia samochodu w obszarach jej erozyjnego zużycia pod wpływem uderzeń ziaren żwiru	34
Rys. 2.20.	Delaminacja i spękanie powłoki lakierniczej nadwozia samochodu na skutek uderzenia kamienia	35
Rys. 2.21.	Odkształcenie powłoki lakierniczej nadwozia samochodu w wyniku uderzeń gradu	35

Rys. 2.22.	Zarysowanie powłoki lakierniczej nadwozia samochodu szczotkami (podczas mycia automatycznego) oraz ubytek erozyjny powłoki spowodowany uderzeniem kamienia	36
Rys. 3.1.	Próbki badanych powłok akrylowo-poliestrowych (niebieskiej i czerwonej) nałożone na płytki stalowe (160 x 80 x 2) mm	38
Rys. 3.2.	Struktura badanych powłok akrylowo-poliestrowych	39
Rys. 3.3.	Metoda pomiaru grubości powłok lakierniczych przyrządem Elcometer 456C	41
Rys. 3.4.	Urządzenie do pomiaru twardości ołówkowej powłok lakierniczych (a) wraz z zestawem ołówków (b)	42
Rys. 3.5.	Przyrząd do badania twardości powłok polimerowych metodą Buchholza	42
Rys. 3.6.	Pomiar chropowatości powierzchni powłok polimerowych za pomocą Testera Hommel T500	43
Rys. 3.7.	Mikroskop interferometryczny Talysurf CCI	44
Rys. 3.8.	Mikroskop metalograficzny Optek 2601 (a) oraz mikroskop Studar Lab MET (b)	44
Rys. 3.9.	Skaningowy mikroskop elektronowy SU-70	45
Rys. 3.10.	Aparat PostiTest AT Digital do badań adhezji powłok polimerowych metodą odrywową	46
Rys. 3.11.	Aparat Elcometer 3000/3 Clemen do badania odporności na zarysowanie powłok polimerowych	47
Rys. 3.12.	Badanie połysku lustrzanego powłok polimerowych za pomocą połyskomierza NOVO-GLOSS Elcometer 402	48
Rys. 3.13.	Miernik kąta zwilżania - Goniometr 190 CA	48
Rys. 3.14.	Spektrofotometr (przenośny) CM-700d do badania barwy powłok	49
Rys. 4.1.	Powłoki akrylowo-poliestrowe usytuowane na stojakach na stacji klimatycznej	51
Rys. 4.2.	Wykruszanie składników z powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie dwu lat (SEM)	51
Rys. 4.3.	Pękanie (w tym srebrzyste) powłok akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie dwu lat (SEM)	52
Rys. 4.4.	Powstawanie kraterów w powłokach akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie dwu lat (SEM)	52
Rys. 4.5.	Powstawanie wytrawień w powłokach akrylowo-poliestrowych starzonych klimatycznie w okresie dwu lat (SEM)	52
Rys. 4.6.	Topografia powierzchni powłoki akrylowej niestarzonej	53
Rys. 4.7.	Profil chropowatości powierzchni powłoki akrylowej niestarzonej	53
Rys. 4.8.	Topografia powierzchni powłoki akrylowej starzonej na stacji klimatycznej w okresie 0,5 roku	54
Rys. 4.9.	Profil chropowatości powierzchni powłoki akrylowej starzonej na stacji klimatycznej w okresie 0,5 roku	54
Rys. 4.10.	Topografia powierzchni powłoki akrylowej starzonej na stacji klimatycznej w okresie 1,5 roku	55
Rys. 4.11.	Profil chropowatości powierzchni powłoki akrylowej starzonej na stacji klimatycznej w okresie 1,5 roku	55
Rys. 4.12.	Topografia powierzchni powłoki akrylowej starzonej na stacji klimatycznej w okresie dwu lat	56

Rys. 4.13.	Profil chropowatości powierzchni powłoki akrylowej starzonej na stacji klimatycznej w okresie dwu lat	56
Rys. 4.14.	Starzenie powłok akrylowo-poliestrowych w komorze UV	57
Rys. 4.15.	Morfologia powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych po ich starzeniu promieniowaniem UV w okresie 360 h	58
Rys. 4.16.	Morfologia powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych po ich starzeniu promieniowaniem UV w okresie 744 h	58
Rys. 4.17.	Morfologia powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych po ich starzeniu promieniowaniem UV w okresie 1008 h	59
Rys. 4.18.	Morfologia powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych po ich starzeniu promieniowaniem UV w okresie 1368 h	59
Rys. 4.19.	Topografia powierzchni powłoki akrylowej niestarzonej	60
Rys. 4.20.	Topografia powierzchni powłoki akrylowej starzonej UV w okresie 360 h	60
Rys. 4.21.	Topografia powierzchni powłoki akrylowej starzonej UV w okresie 1368 h	61
Rys. 4.22.	Widma rentgenowskie akrylowej warstwy nawierzchniowej niestarzonej (a) oraz starzonej promieniowaniem UV w okresie 1008 h (b) (EDS-SEM Hitachi SU-70)	62
Rys. 4.23.	Komora QUV do przyspieszonych badań powłok polimerowych	63
Rys. 4.24.	Morfologia powierzchni niestarzonych powłok akrylowo-poliestrowych	64
Rys. 4.25.	Morfologia powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych starzonych w komorze QUV	64
Rys. 4.26.	Komora Discovery 600 do przyspieszonych badań starzeniowych powłok polimerowych	65
Rys. 4.27.	Morfologia powierzchni powłoki starzonej w komorze Discovery 600 po uprzednim starzeniu w komorze QUV	66
Rys. 4.28.	Topografia powierzchni niestarzonej powłoki akrylowo-poliestrowej	67
Rys. 4.29.	Profil chropowatości powierzchni niestarzonej powłoki akrylowo-poliestrowej	67
Rys. 4.30.	Topografia powierzchni powłoki akrylowo-poliestrowej starzonej w komorze QUV	68
Rys. 4.31.	Profil chropowatości powierzchni powłoki akrylowo-poliestrowej starzonej w komorze QUV	68
Rys. 4.32.	Topografia powierzchni powłoki akrylowo-poliestrowej starzonej w komorze QUV oraz w komorze Discovery 600	69
Rys. 4.33.	Profil chropowatości powierzchni powłoki akrylowo-poliestrowej starzonej w komorze QUV oraz w komorze Discovery 600	69
Rys. 5.1.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na grubość niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych	70
Rys. 5.2.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na grubość niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych	71
Rys. 5.3.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na grubość niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych	71
Rys. 5.4.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na grubość niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych	72
Rys. 5.5.	Charakterystyka grubości powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy	72
Rys. 5.6.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na parametr Ra chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych	73

Rys. 5.7.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na parametr R_a chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych	74
Rys. 5.8.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na parametr R_a chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych	74
Rys. 5.9.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na parametr R_a chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych	75
Rys. 5.10.	Charakterystyka parametru R_a chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy	75
Rys. 5.11.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na parametr R_z chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych	76
Rys. 5.12.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na parametr R_z chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych	77
Rys. 5.13.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na parametr R_z chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych	77
Rys. 5.14.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na parametr R_z chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych	78
Rys. 5.15.	Charakterystyka parametru R_z chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy	78
Rys. 5.16.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na parametr R_t chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych	79
Rys. 5.17.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na parametr R_t chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych	80
Rys. 5.18.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na parametr R_t chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych	80
Rys. 5.19.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na parametr R_t chropowatości powierzchni niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych	81
Rys. 5.20.	Charakterystyka parametru R_t chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy	81
Rys. 5.21.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	82
Rys. 5.22.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	83
Rys. 5.23.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	83
Rys. 5.24.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	84
Rys. 5.25.	Charakterystyka połysku powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	84
Rys. 5.26.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	85
Rys. 5.27.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	86

Rys. 5.28.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	86
Rys. 5.29.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	87
Rys. 5.30.	Charakterystyka połysku powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	87
Rys. 5.31.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$	88
Rys. 5.32.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$	89
Rys. 5.33.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$	89
Rys. 5.34.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na wartość połysku niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$	90
Rys. 5.35.	Charakterystyka połysku powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$	90
Rys. 5.36.	Twardość wg Buchholza niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych na stacji klimatycznej w okresie 6 miesięcy	91
Rys. 5.37.	Twardość wg Buchholza niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych na stacji klimatycznej w okresie 12 miesięcy	92
Rys. 5.38.	Twardość wg Buchholza niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych na stacji klimatycznej w okresie 18 miesięcy	92
Rys. 5.39.	Twardość wg Buchholza niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych starzonych na stacji klimatycznej w okresie 24 miesięcy	93
Rys. 5.40.	Charakterystyka twardości wg Buchholza powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy	93
Rys. 5.41.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na grubość czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych	94
Rys. 5.42.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na grubość czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych	95
Rys. 5.43.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na grubość czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych	95
Rys. 5.44.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na grubość czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych	96
Rys. 5.45.	Charakterystyka grubości powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy	96
Rys. 5.46.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na parametr R_a chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych	97
Rys. 5.47.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na parametr R_a chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych	98
Rys. 5.48.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na parametr R_a chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych	98

Rys. 5.49	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na parametr R_a chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych	99
Rys. 5.50.	Charakterystyka parametru R_a chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy	99
Rys. 5.51	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na parametr R_z chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych	100
Rys. 5.52	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na parametr R_z chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych	101
Rys. 5.53.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na parametr R_z chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych	101
Rys. 5.54	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na parametr R_z chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych	102
Rys. 5.55.	Charakterystyka parametru R_z chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy	102
Rys. 5.56.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na parametr R_t chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych	103
Rys. 5.57.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na parametr R_t chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych	104
Rys. 5.58.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na parametr R_t chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych	104
Rys. 5.59.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na parametr R_t chropowatości powierzchni czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych	105
Rys. 5.60.	Charakterystyka parametru R_t chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy	105
Rys. 5.61.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	106
Rys. 5.62.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	107
Rys. 5.63.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	107
Rys. 5.64.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	108
Rys. 5.65.	Charakterystyka połysku powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	108
Rys. 5.66.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	109
Rys. 5.67.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	110
Rys. 5.68.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	110

Rys. 5.69.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	111
Rys. 5.70.	Charakterystyka połysku powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	111
Rys. 5.71.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$	112
Rys. 5.72.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$	113
Rys. 5.73.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$	113
Rys. 5.74.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na wartość połysku czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$	114
Rys. 5.75.	Charakterystyka połysku powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$	114
Rys. 5.76.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 6 miesięcy na twardość (wg Buchholza) czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych	115
Rys. 5.77.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 12 miesięcy na twardość (wg Buchholza) czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych	116
Rys. 5.78.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 18 miesięcy na twardość (wg Buchholza) czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych	116
Rys. 5.79.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na twardość (wg Buchholza) czerwonych powłok akrylowo-poliestrowych	117
Rys. 5.80.	Charakterystyka twardości wg Buchholza powłok akrylowo-poliestrowych czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy	117
Rys. 5.81.	Charakterystyki grubości powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich oraz czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy	118
Rys. 5.82.	Charakterystyki parametru R_a chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich oraz czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy	119
Rys. 5.83.	Charakterystyki parametru R_z chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich oraz czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy	119
Rys. 5.84.	Charakterystyki parametru R_t chropowatości powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich oraz czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy	120
Rys. 5.85.	Charakterystyki połysku powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich oraz czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	120
Rys. 5.86.	Charakterystyki połysku powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich oraz czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	121
Rys. 5.87.	Charakterystyki połysku powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich oraz czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$	121

Rys. 5.88.	Charakterystyki twardości wg Buchholza powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich oraz czerwonych starzonych klimatycznie w okresie 24 miesięcy	122
Rys. 5.89.	Wpływ oddziaływania czynników klimatycznych w okresie 24 miesięcy na twardość ołówkową czerwonych oraz niebieskich powłok akrylowo-poliestrowych	122
Rys. 5.90.	Opady podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej) w: I okresie badań (16.09.2015÷16.03.2016) (rys. a), II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) (rys. b), III okresie (18.11.2016÷18.05.2017) (rys. c), IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017) (rys. d)	123
Rys. 5.91.	Nasłonecznienie podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej) w: I okresie badań (16.09.2015÷16.03.2016) (rys. a), II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) (rys. b), III okresie (18.11.2016÷18.05.2017) (rys. c), IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017) (rys. d)	124
Rys. 5.92.	Wartość wskaźnika UV podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej) w I okresie badań (16.09.2015÷16.03.2016) (rys. a), II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) (rys. b), III okresie (18.11.2016÷18.05.2017) (rys. c), IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017) (rys. d)	125
Rys. 5.93.	Temperatura minimalna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej) w: I okresie badań (16.09.2015÷16.03.2016) (rys. a), II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) (rys. b), III okresie (18.11.2016÷18.05.2017) (rys. c), IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017) (rys. d)	126
Rys. 5.94.	Temperatura maksymalna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej) w: I okresie badań (16.09.2015÷16.03.2016) (rys. a), II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) (rys. b), III okresie (18.11.2016÷18.05.2017) (rys. c), IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017) (rys. d)	127
Rys. 6.1.	Grubość powłok akrylowo-poliestrowych starzonych promieniowaniem UV	129
Rys. 6.2.	Twardość ołówkowa powłok akrylowo-poliestrowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 1068 h	129
Rys. 6.3.	Połysk powłok akrylowo-poliestrowych, starzonych promieniowaniem UV, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	130
Rys. 6.4.	Połysk powłoki akrylowo-poliestrowych, starzonych promieniowaniem UV, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	130
Rys. 6.5.	Połysk powłoki poliesterowych, starzonych starzonej promieniowaniem UV, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$	131
Rys. 6.6.	Profil chropowatości powierzchni powłoki akrylowo-poliestrowej niestarzonej	131
Rys. 6.7.	Profil chropowatości powierzchni powłoki akrylowo-poliestrowej starzonej promieniowaniem UV w okresie 1068 h	131
Rys. 6.8.	Charakterystyki parametrów chropowatości powierzchni Ra, Rz i Rt powłok akrylowo-poliestrowych starzonych promieniowaniem UV	132
Rys. 6.9.	Morfologia elektrokorundu granulowanego 99A (powiększono 20 x)	134
Rys. 6.10.	Aparat T-07 do badania ścieralności powłok (podawanie ścierniwa)	135
Rys. 6.11.	Aparat T-07 do badania ścieralności powłok (mocowanie płytki z powłoką)	135
Rys. 6.12.	Ubytek masy podczas badań ścieralności powłok akrylowo-poliestrowych (starzonych promieniowaniem UV)	136
Rys. 7.1.	Powłoki akrylowo-poliestrowe starzone klimatycznie w okresie dwu lat	137
Rys. 7.2.	Powłoki akrylowo-poliestrowe starzone klimatycznie w okresie dwu lat po przeprowadzonej próbie zarysowania	137

Rys. 7.3.	Urządzenie do badania erozyjnego zużycia powłoki polimerowej	138
Rys. 7.4.	Wpływ starzenia klimatycznego na intensywność zużycia erozyjnego powłok akrylowo-poliestrowych	139
Rys. 8.1.	Stempel pomiarowy (1) oraz uchwyt (2) stosowany do jego odrywania od powłoki	144
Rys. 8.2.	Obrazy powierzchni powłok akrylowo-poliestrowych niebieskich oraz stempla po wykonanej próbie oderwania stempla od powłoki (wg PN-EN ISO 4624:2016-05): 1 – powłoka niestarzona, 2 – powłoka starzona klimatycznie w okresie 24 miesięcy	146
Rys. 8.3.	Obraz powierzchni powłoki akrylowo-poliestrowej czerwonej, starzonej klimatycznie w okresie 24 miesięcy, po wykonanej próbie oderwania stempla od powłoki (wg PN-EN ISO 4624:2016-05)	146
Rys. 8.4.	Wykonywanie nożem krążkowym siatki nacięć na powłoce akrylowo-poliestrowej (a) oraz czyszczenie siatki nacięć pędzlem (b)	148
Rys. 8.5.	Stan siatki nacięć wykonanej nożem krążkowym na powłoce akrylowo-poliestrowej niestarzonej	149
Rys. 8.6.	Stan siatki nacięć wykonanej nożem krążkowym na powłoce akrylowo-poliestrowej starzonej UV w okresie 1008 h	149
Rys. 8.7.	Stan siatki nacięć wykonanej nożem krążkowym na powłoce akrylowo-poliestrowej starzonej klimatycznie w okresie dwu lat	150
Rys. 9.1.	Wpływ wartości kąta zwilżania Θ_c na swobodną energię powierzchniową (SEP) ciała stałego	151
Rys. 9.2.	Hydrofilowość i hydrofobowość powierzchni powłok w zależności od wartości kąta zwilżania	152
Rys. 9.3.	Krople wody naniesione na powłoki akrylowo-poliestrowe	154
Rys. 9.4.	Pomiar kąta zwilżania metodą „siedzącej kropli cieczy”	154
Rys. 9.5.	Kąt zwilżania wodą (1) lub diiodometanem (2) powłoki akrylowo-poliestrowej czerwonej (C24) niestarzonej	157
Rys. 9.6.	Kąt zwilżania wodą (1) lub diiodometanem (2) powłoki akrylowo-poliestrowej czerwonej (C09) starzonej klimatycznie w okresie 18 miesięcy	157
Rys. 9.7.	Kąt zwilżania wodą (1) lub diiodometanem (2) powłoki akrylowo-poliestrowej czerwonej (C11) starzonej klimatycznie w okresie 24 miesięcy	157
Rys. 9.8.	Kąt zwilżania wodą (1) lub diiodometanem (2) powłoki akrylowo-poliestrowej (N01) niebieskiej niestarzonej	157
Rys. 9.9.	Kąt zwilżania wodą (1) lub diiodometanem (2) powłoki akrylowo-poliestrowej (N09) niebieskiej starzonej klimatycznie w okresie 18 miesięcy	157
Rys. 9.10.	Kąt zwilżania wodą (1) lub diiodometanem (2) powłoki akrylowo-poliestrowej (N14) niebieskiej starzonej klimatycznie w okresie 24 miesięcy	158
Rys. 9.11.	Kąt zwilżania wodą (1) lub diiodometanem (2) powłoki akrylowo-poliestrowej (C109) czerwonej starzonej promieniowaniem UV w okresie 1368 h	158
Rys. 9.12.	Kąt zwilżania wodą (1) lub diiodometanem (2) powłoki akrylowo-poliestrowej (C108) czerwonej starzonej promieniowaniem UV w okresie 1776 h	158
Rys. Z-1.	Temperatura maksymalna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w I okresie (16.09.2015÷16.03.2016) badań	192
Rys. Z-2.	Temperatura minimalna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w I okresie (16.09.2015÷16.03.2016) badań	192
Rys. Z-3.	Nasłonecznienie podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w I okresie (16.09.2015÷16.03.2016) badań	193

Rys. Z-4.	Wartość wskaźnika UV podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w I okresie (16.09.2015÷16.03.2016) badań	193
Rys. Z-5.	Opady podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w I okresie (16.09.2015÷16.03.2016) badań	194
Rys. Z-6.	Wilgotność względna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w I okresie (16.09.2015÷16.03.2016) badań	194
Rys. Z-7.	Temperatura maksymalna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) badań	195
Rys. Z-8.	Temperatura minimalna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) badań	195
Rys. Z-9.	Nasłonecznienie podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) badań	196
Rys. Z-10.	Wartość wskaźnika UV podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) badań	196
Rys. Z-11.	Opady podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) badań	197
Rys. Z-12.	Wilgotność względna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w II okresie (18.04.2016÷18.10.2016) badań	197
Rys. Z-13.	Temperatura maksymalna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w III okresie (18.11.2016÷18.05.2017)	198
Rys. Z-14.	Temperatura minimalna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w III okresie (18.11.2016÷18.05.2017)	198
Rys. Z-15.	Nasłonecznienie podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w III okresie (18.11.2016÷18.05.2017)	199
Rys. Z-16.	Wartość wskaźnika UV podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w III okresie (18.11.2016÷18.05.2017)	199
Rys. Z-17.	Opady podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w III okresie (18.11.2016÷18.05.2017)	200
Rys. Z-18.	Wilgotność względna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w III okresie (18.11.2016÷18.05.2017)	200
Rys. Z-19.	Temperatura maksymalna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017)	201
Rys. Z-20.	Temperatura minimalna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017)	201
Rys. Z-21.	Nasłonecznienie podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017)	202
Rys. Z-22.	Wartość wskaźnika UV podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017)	202
Rys. Z-23.	Opady podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017)	203
Rys. Z-24.	Wilgotność względna podczas starzenia powłok akrylowo-poliestrowych na stacji klimatycznej w IV okresie (19.06.2017÷19.12.2017)	203

Wykaz ważniejszych oznaczeń

E	moduł Younga, [MPa];
G	grubość powłoki, [μm];
HS	materiał lakierniczy o dużej zawartości składników stałych;
I	intensywność zużywania erozyjnego, [$\mu\text{m}/\text{kg}$];
H	twardość wg Buchholza;
KSOP	krytyczne stężenie objętościowe pigmentów (napelniaczy), [%];
Ra	średnią arytmetyczną rzędnych profilu chropowatości, [μm];
Rz	wysokość chropowatości według dziesięciu punktów profilu, [μm];
Rt	całkowita wysokość profilu chropowatości, [μm];
t	okres starzenia próbki, [h], [miesiąc];
UV	promieniowanie ultrafioletowe;
VOC	lotne substancje organiczne;
W _t	maksymalna wysokość falistości, [μm];
α	kąt padania światła, [°];
σ	wytrzymałość połączenia adhezyjnego powłoki z podłożem, [Pa];
ΔE	współczynnik zmiany barwy
θ	kąt zwilżania, [°]

STRESZCZENIE

Realizacja niniejszej pracy umożliwiła dokonanie oceny odporności na zarysowanie, erozję oraz ścieranie systemów renowacyjnych powłok akrylowo-poliestrowych, stosowanych w lakiernictwie nadwozi samochodowych.

Wyznaczenie powyższych charakterystyk odpornościowych, opisujących właściwości mechaniczne powłok, determinujące ich odpowiedź na wybrane czynniki środowiska eksploatacji, było głównym celem rozprawy doktorskiej.

Wymagało to przeprowadzenia zarówno wielokryterialnych badań właściwości powłok akrylowo-poliestrowych, starzonych na stacji klimatycznej w okresie dwu lat, jak i badań przyspieszonych w różnego typu komorach klimatycznych. W badaniach przyspieszonych głównym czynnikiem starzeniowym było promieniowanie ultrafioletowe, symulujące ultrafioletową część promieniowania słonecznego, dominującego w procesie niszczenia powłok polimerowych. Jako kryteria ocenowe stanu powierzchni badanych systemów powłokowych, odnoszące się w głównej mierze do akrylowych powłok nawierzchniowych, przyjęto takie ich właściwości, jak: kąt zwilżania wodą, swobodna energia powierzchniowa, topografia i chropowatość powierzchni, stopień i rodzaj destrukcji powłok oraz połysk i barwa. Natomiast do oceny całego akrylowo-poliestrowego systemu powłokowego (nanoszonego na stalowe podłoże), zastosowano następujące kryteria: twardość (wg Buchholza, ołówkowa), wytrzymałość połączenia adhezyjnego powłoki z podłożem, przyczepność powłoki (ustalana na podstawie siatki nacięć), odporność na ścieranie i erozję, a także odporność na zarysowanie. Uzyskane wyniki badań dowiodły, że długotrwałe oddziaływanie czynników klimatycznych oraz zanieczyszczeń środowiskowych niszczy cały system powłokowy. Skutkowało to w efekcie obniżeniem wytrzymałości połączenia adhezyjnego między powłoką podkładową a podłożem stalowym, determinującej właściwości ochronne powłok. Natomiast oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego spowodowało destrukcję przede wszystkim warstw powierzchniowych, przyczyniając się do utraty pierwotnej barwy oraz połysku powłok, co wpłynęło na obniżenie ich właściwości dekoracyjnych. Ustalono ponadto, że na właściwości systemu powłok akrylowo-poliestrowych istotny wpływ miał rodzaj zastosowanej pigmentacji, bowiem systemy z warstwą pośrednią o barwie czerwonej wykazały wyższą odporność na oddziaływanie czynników klimatycznych i zanieczyszczeń środowiska, niż systemy z warstwą pośrednią o barwie niebieskiej. Zadecydowały o tym przede wszystkim różnice rozmiarów ziaren pigmentów. Pigment czerwony stanowiły nanocząstki tritlenku żelaza, które efektywniej uszczelniały, a także umacniały strukturę warstwy pośredniej, niż mikrocząstki glinokrzemianów sodu, nadające powłokom barwę niebieską.

Wyniki badań zawarte w niniejszej pracy powiększają zbiór informacji o jakości lakierniczych powłok renowacyjnych nadwozi samochodowych. Ponadto opracowana metodyka badań może posłużyć do oceny jakości powłok nowej generacji, jakimi są nanopowłoki, których receptura w ostatnim dwudziestoleciu zmienia się średnio co 5 lat. W tym kontekście niezbędne jest zatem prowadzenie badań przyspieszonych, o okresie trwania znacznie krótszym niż 5 lat, symulujących różne warunki eksploatacji nadwozi samochodowych, czemu naprzeciw wychodzi niniejsza dysertacja.

ABSTRACT

Accomplishment of this work enabled evaluation of scratch, erosion and abrasion resistance of renewal acrylic-polyester coating systems applied for car bodies painting.

Determination of above resistance characteristics describing coatings mechanical properties, which determine their answer to selected factors of work environment, was the doctoral dissertation main aim.

For this it was necessary to carry multicriteria investigations of properties, characterising acrylic-polyester coatings aged on climatic station for two-year period, as well as accelerated tests in climatic chambers of different type. Ultraviolet radiation, simulating ultraviolet part of Sun radiation which dominates in the destruction process of polymer coatings, is the main ageing factor in accelerated tests. The following properties were adopted as evaluation criteria of the state of examined coating systems surface, concerning mainly to the acrylic top coats: water wetting angle, free surface energy, surface topography and roughness, surface destruction degree and kind as well as gloss and colour. On the other hand, to the evaluation of whole acrylic-polyester coating system (applied on the steel substrate) the following criteria were applied: hardness (acc. Buchholz, pencil), resistance of adhesive joint between the coating and the substrate, coating adhesiveness (determined using scratch test method), abrasive and erosive resistance as well as scratch resistance. Obtained test results proved that long lasting influence of climatic factors and environmental pollutants destructs whole coating system. This causes in effect a reduction of adhesive joint resistance between the base coating and the substrate, which determines the coating protective properties. However, ultraviolet radiation influence caused destruction of superficial layers first of all, contributing to the original colour and gloss loss which biased their decorative properties decrease. What more, it was determined that the kind of used pigmentation had an essential influence on properties of acrylic-polyester coating system as the systems with the red interlayer showed higher resistance to the influence of climatic factors and an environment contamination than the coating systems with the blue interlayer. It was caused mainly by differences in pigment grain sizes. The red pigment consisted of iron trioxide nanoparticles which more effectively sealed a swell as strengthened the interlayer structure than microparticles of sodium aluminosilicates which stained coating blue.

Investigation results presented in the work increase the collection of information concerning the quality of car bodies' renewal coatings. Moreover, the developed investigation methodics can serve for quality evaluation of new generation nanocoatings which formulae change every five years in average for last ten years. In this context it is therefore pressingly expected to carry accelerated investigations during the period of lasting considerably shorter than five years and simulating different conditions of car bodies' use. The dissertation meets this expectation.