

Mariusz Kłonica ¹⁾

OZONOWANIE JAKO EKOLOGICZNA METODA MODYFIKACJI WARSTWY WIERZCHNIEJ STOPU ALUMINIUM

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań stanu energetycznego warstwy wierzchniej stopu aluminium EN-AW-2017A (PA6). Porównano wartości swobodnej energii powierzchniowej po szorstkowaniu płótnem ściernym o ziarnistości P320 i od-tłuszczeniu oraz ozonowaniu. Zwrócono uwagę na wpływ ozonowania na wartości skła-dowych: polarnej i dyspersyjnej swobodnej energii powierzchniowej. Przedstawiono badania porównawcze wytrzymałości statycznej na ścinanie zakładkowych połączeń kle-jowych wykonanych ze stopu aluminium.

Słowa kluczowe: modyfikacja powierzchni, ozon, swobodna energia powierzchniowa, stopy aluminium.

WSTĘP

Stan energetyczny warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych odgrywa dużą rolę w konstituowaniu cech eksploatacyjnych połączeń adhezyjnych [1, 7-9, 14, 16, 20]. Dotyczy to przede wszystkim takich procesów technologicznych jak: klejenie, nanoszenie powłok ochronnych i dekoracyjnych (malowanie i lakierowanie), uszczelnianie oraz inne. Ważniejsze sposoby przygotowania warstwy wierzchniej dla potrzeb łączenia adhezyjnego są następujące: mechaniczne, che-miczne, elektrochemiczne, fizyczne (aktywowanie wyładowaniami koronowymi, aktywowanie płomieniem) oraz łączenie wymienionych metod [3, 5, 6].

Stopy aluminium należą do grupy materiałów, których aktywowanie energetyczne warstwy wierzchniej jest konieczne do uzyskania odpowiednich właściwo-ści połączeń adhezyjnych z ich udziałem [2 - 4, 6, 10, 12, 13].

Ważny jest aspekt ochrony środowiska w procesie przygotowania materiałów konstrukcyjnych dla technologii, gdzie dominujące znaczenie odgrywa zjawisko adhezji. Stosowane obecnie w przemyśle metody przygotowania warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych dla „technologii adhezyjnych” wykorzystują w dużej mierze kąpiele o odczynie kwaśnym lub zasadowym, negatywnie wpływające na stan środowiska naturalnego [15]. Duży problem stanowią związki chemiczne zużyte podczas procesu klejenia oraz sposób ich utylizacji. Ozonowa-nie jest obiecującą metodą aktywowania warstwy wierzchniej bez negatywnego wpływu na środowisko naturalne.

¹ Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, Katedra Podstaw Inżynierii Produkcji.

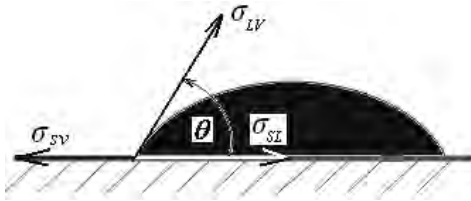
SWOBODNA ENERGIA POWIERZCHNIOWA (SEP)

Najczęściej wartość swobodnej energii powierzchniowej materiałów konstrukcyjnych określa się w sposób pośredni wykorzystujący pomiar kątów zwilżania wybranymi cieczami pomiarowymi. Istotę oddziaływania pomiędzy ciałem stałym i cieczą opisuje równanie Younga (1) [11, 17, 18, 19].

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \Theta_V \quad (1)$$

gdzie: σ_{SV} - napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe – gaz, σ_{SL} - napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe – ciecz, σ_{LV} - napięcie powierzchniowe na granicy faz ciecz – gaz, Θ_V - równowagowy kąt zwilżania.

Rysunek 1 przedstawia graficzną interpretację równania Younga.



Rys. 1. Uproszczony model przedstawiający graficzną interpretację równania Younga oraz pomiar kąta zwilżania

Fig. 1. Simplified model of graphic interpretation of Young's equation and wetting angle measurement

Z bilansu energetycznego dla punktu równowagi trzech faz równanie to jest zapisane w postaci (2):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \Theta_V \quad (2)$$

gdzie: symbol γ oznacza swobodną energię powierzchniową, a pozostałe symbole zachowują znaczenie jak w równaniu (1).

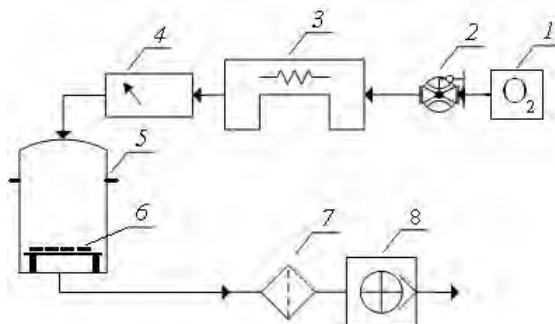
Najczęściej stosowaną metodą do wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej jest metoda Owens – Wendta [11, 18] w której przyjęto, że swobodna energia powierzchniowa jest sumą dwóch składowych: dyspersyjnej i polarnej.

METODYKA BADAŃ I MATERIAŁ BADAWCZY

Do pomiarów kątów zwilżania oraz wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej użyto goniometru PGX. Ciecze pomiarowe (woda destylowana oraz diiodometan) były наносzone w postaci kropli o stałej objętości 4 μ l na badaną powierzchnię w sposób automatyczny przez mechanizm goniometru.

Na rysunku 2 w sposób schematyczny przedstawiono stanowisko do syntezy ozonu i modyfikacji warstwy wierzchniej badanych próbek. W skład stanowiska

laboratoryjnego wchodzą: 1 – koncentrator tlenu, 2 – przepływomierz z regulacją, 3 – generator ozonu, 4 – miernik stężenia ozonu, 5 – komora reakcyjna, 6 – próbki poddawane modyfikacji warstwy wierzchniej, 7 – destruktor ozonu, 8 – pompa ssąca.



Rys. 2. Schemat stanowiska do ozonowania
Fig. 2. Model of ozonization work-stand

Przepływ ozonu podczas ozonowania próbek wynosił $0,90 \text{ dm}^3/\text{min}$. Stężenie ozonu wynosiło 2 g/m^3 , a czas ekspozycji próbek w komorze reakcyjnej wynosił $0,25\text{h}$.

WYNIKI BADAŃ

Do pomiaru chropowatości zastosowano profilografometr firmy Taylor Hobson Surtronic3+. Długość odcinka elementarnego przyjęto wg tabeli [6] na poziomie $L_c=0,8\text{mm}$. Do ozonowania zastosowano stop aluminium EN-AW-2017A (PA6). W tabeli 1 przedstawiono wyniki pomiarów chropowatości dla próbek wykonanych ze stopu aluminium EN-AW-2017A przed ozonowaniem.

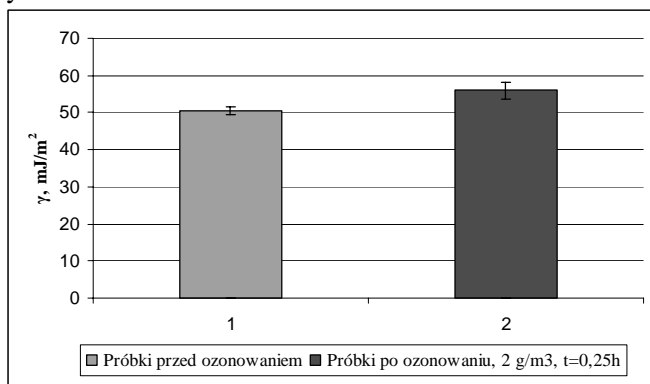
Tabela 1. Chropowatość powierzchni badanych próbek wykonanych ze stopu aluminium EN-AW-2017A

Table 1. The surface roughness parameters of aluminium alloy specimens

Nr próbki	Ra	Rq	Rz	Rt	Ry	Sm
1	0,62	0,86	4,00	6,76	6,60	83,45
2	0,61	0,85	4,32	5,92	5,92	85,10
3	0,52	0,63	3,47	4,60	4,30	77,30
4	0,54	0,69	3,60	4,47	4,23	68,00
5	0,68	0,82	4,00	5,07	5,07	89,00
6	0,60	0,81	4,00	5,93	5,74	78,67
7	0,56	0,78	4,00	6,30	6,07	71,32

Chropowatość powierzchni po obróbce płótnem ściernym o ziarnistości P320 w tych samych warunkach analizowanego stopu Al zachowuje powtarzalność. Ma to wpływ na metodologiczne aspekty badania kątów zwilżania.

Podczas badań analizowano po siedem próbek wykonanych ze stopu aluminium AW-2017A. Wartości swobodnej energii powierzchniowej, wyznaczonej na podstawie pomiarów kąta zwilżania cieczami pomiarowymi, uśredniono i przedstawiono na rysunku 3.

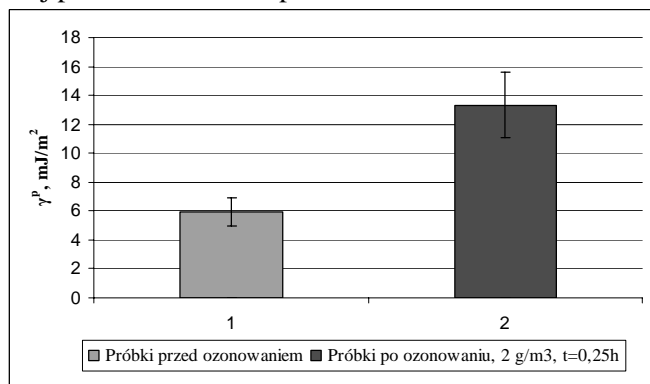


Rys. 3. Wpływ ozonu na wartość swobodnej energii powierzchniowej stopu aluminium EN-AW-2017A

Fig. 3. Influence of ozone on value of surface free energy of aluminium alloy

Na rysunku 3 przedstawiono wpływ ozonu na wartość swobodnej energii powierzchniowej stopu aluminium. Zaobserwowano wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej o 11%.

Na rysunku 4 przedstawiono wartości składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej po ozonowaniu stopu aluminium EN-AW-2017A.

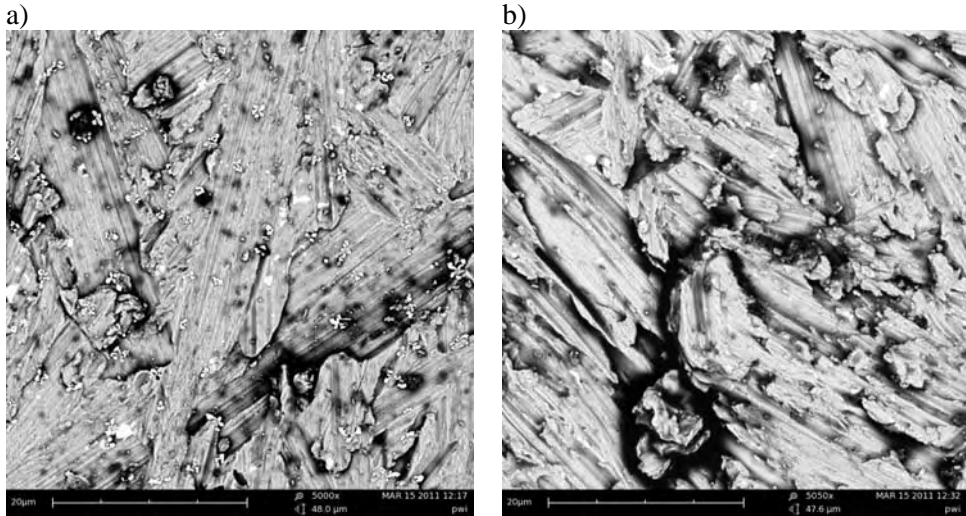


Rys. 4. Wartości składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej po ozonowaniu stopu aluminium EN-AW-2017A

Fig. 4. Value of component polar of surface free energy after ozonization of aluminium alloy

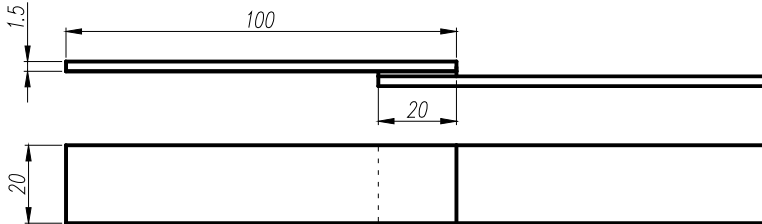
Na podstawie przeprowadzonych badań możemy zaobserwować znaczącą dynamikę wzrostu wartości składowej polarnej SEP po ozonowaniu. Wzrost ten wynosi 124%.

Na rysunku 5 przedstawiono topografię powierzchni stopu aluminium. Rysunek 6a przedstawia powierzchnię próbki przed ozonowaniem, natomiast rysunek 6b przedstawia powierzchnię próbki po ozonowaniu. Do wykonania fotografii użyto mikroskopu skaningowego Phenom G2. Zdjęcia wykonano przy powiększeniu 5000x. Na prezentowanych zdjęciach zauważono różnice w strukturze geometrycznej powierzchni.



Rys. 5. Topografia powierzchni: a) przed ozonowaniem, b) po ozonowaniu
Fig. 5. Surface topography: a) before ozonization, b) after ozonization

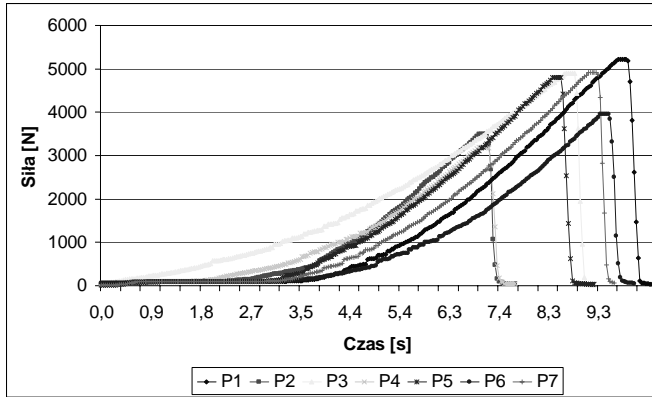
Z próbek po ozonowaniu wykonano połączenia klejowe. Na rysunku 6 przedstawiono schemat jednozakładkowego połączenia klejowego. Wymiary geometryczne próbek oraz połączenia klejowego wynosiły: długość łączonych elementów $l=100\text{mm}$, szerokość $b=20\text{mm}$, grubość łączonych blach $g_b=1,5\text{mm}$, grubość warstwy kleju $g_k=0,1\text{mm}$ oraz długość zakładki spoiny klejowej $l_z=20\text{mm}$.



Rys. 6. Próbką jednozakładkowa – schemat połączenia klejowego
Fig. 6. Single-lap bonded joint geometry

W badaniach wykorzystano klej Epidian 57 utwardzony trietylenotetraaminą (utwardzaczem Z1) w temperaturze otoczenia wynoszącej 18 - 20°C, przy wilgotności względnej (35 - 42)%. Czas utwardzania ustalono na poziomie 72 godzin.

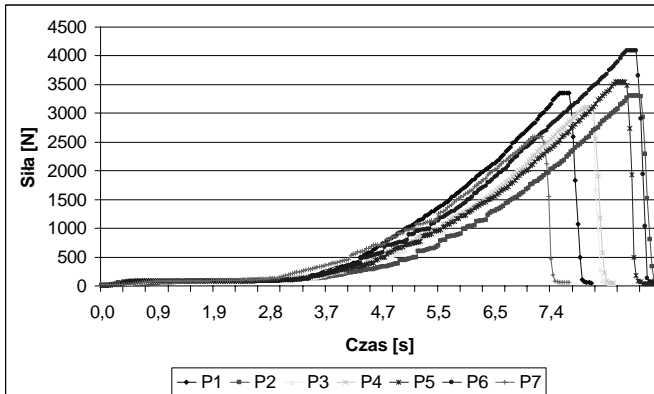
Połączenie zakładkowe wykonano z blach ze stopu aluminium EN-AW-2017A poddanych oczyszczaniu mechanicznemu oraz chemicznemu środkiem odtłuszczającym Loctite 7063 przed aktywowaniem energetycznym warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu. Na rysunku 7 i 8 przedstawiono przykładowe przebiegi sił niszczących jednozakładkowe połączenie klejowe w funkcji czasu.



Rys. 7. Przebiegi sił niszczących jednozakładkowych połączeń klejowych: próbki przed ozonowaniem

Fig. 7. Function of failure force single-lap bonded joint: samples before ozonization

Na rysunku 8 przedstawiono przebiegi sił niszczących jednozakładkowe połączenie klejowe w funkcji czasu. Próbki wykonane z blachy ozonowanej ozonem o stężeniu 2 g/m^3 w czasie 0,25h.



Rys. 8. Przebiegi sił niszczących jednozakładkowych połączeń klejowych – próbki po ozonowaniu w stężeniu ozonu 2 g/m^3 w czasie 0,25h

Fig. 8. Function of failure force single-lap bonded joint – samples after ozonization in concentration ozone 2 g/m^3 in time 0,25h

W tabeli 2 przedstawiono uśrednione wartości sił niszczących uzyskanych w badaniach eksperymentalnych oraz wartości odchylenia standardowego.

Tabela 2. Wartość siły niszczącej uzyskanej w badaniach eksperymentalnych dla próbek wykonanych ze stopu aluminium EN-AW-2017A

Table 2. Values of failure force for aluminium alloy EN-AW-2017A specimens

	Przed ozonowaniem	Po ozonowaniu - 2g/m ³
Wartość siły niszczącej [N]	4356	3295
Odchylenie standardowe	794	463

WNIOSKI

Na podstawie analizy przeprowadzonych badań można przedstawić następujące wnioski:

1. Dla stopu aluminium analizowanego w pracy, aktywowanie energetyczne warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu może być alternatywą dla stosowanych obecnie metod chemicznych, jeśli celem jest podniesienie wartości swobodnej energii powierzchniowej.
2. Szczególnie istotnym efektem jest znaczący wzrost (o 124%) wartości składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej w procesie ozonowania, co może mieć istotne znaczenie w konstytuowaniu wytrzymałości długotrwałej konstrukcyjnych połączeń klejowych.
3. Ozonowanie może być proekologiczną technologią wykorzystywaną w przemyśle, wszędzie tam gdzie adhezja odgrywa ważną rolę, jednak zastosowanie w przemyśle musi być poparte dalszymi badaniami laboratoryjnymi.
4. Po przeprowadzonych badaniach niszczących jednozakładkowe połączenie klejowe zauważono spadek wartości siły niszczącej, może to być spowodowane powstaniem tlenków słabo związanych z podłożem.

PIŚMIENNICTWO

1. Blicharski M. Inżynieria powierzchni. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa 2009.
2. Cataldo F., Angelini G.: Some aspects of the ozone degradation of poly(vinyl alcohol). *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 2793 – 2800.
3. Cataldo F.: Stability of polyynes in air and their degradation by ozonolysis. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 317 – 323.
4. Cataldo F.: The action of ozone on polymers having unconjugated and cross – or linearly conjugated unsaturation: chemistry and technological aspects. *Polymers Degradations and Stability* 73 (2001) 511-520.
5. Chibowski E., Gonzalez-Caballero F.: Interpretation of contact angle hysteresis. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 11 (1993) 1195-1209.
6. Humienny Z. (red.): Specyfikacje Geometrii Wyrobów (GPS) – wykład dla uczelni technicznych. Oficyna wydawnicza PW, 2001, s. 540.
7. Jańczuk B., Białopiotrowicz T.: Swobodna energia powierzchniowa niektórych polimerów. *Polimery*. 32 (1987) 269-271.
8. Kłonica M., Kuczmazewski J.: Analiza energetyczna warstwy wierzchniej po ozonowaniu materiałów konstrukcyjnych stosowanych w przemyśle lotniczym. *Inżynieria*

- powierzchni. Wybrane zagadnienia. Monografie, Studia, Rozprawy, nr M17 pod redakcją B. Antoszewskiego. Politechnika Świętokrzyska, Kielce 2011, s. 171-180.
9. Kłonica M., Kuczmaszewski J., Ozonek J.: Ocena porównawcza właściwości energetycznych warstwy wierzchniej stopu tytanu. *Inżynieria materiałowa* 2009, 5, 171, s. 396-399.
 10. Kuczmaszewski J.: Fundamentals of metal-metal adhesive joint design. Politechnika Lubelska. Oddział PAN w Lublinie, 2006.
 11. Kwiatkowski M., Kłonica M., Kuczmaszewski J., Ozonek J.: Zastosowanie procesu ozonowania do modyfikacji właściwości energetycznych warstwy wierzchniej poliamidu PA6. Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, vol. 59. III Kongres Inżynierii Środowiska, tom 2 pod redakcją J. Ozonka, A. Pawłowskiego, Lublin 2009. s. 71-80.
 12. Ozonek J.: Laboratorium syntezy ozonu. Wydawnictwa Uczelniane, Politechnika Lubelska, Lublin 1993.
 13. Ozonek J.: Ozon w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu zanieczyszczeń przemysłowych. *Ekoinżynieria*, 7 (1996), 20-24.
 14. Ozonek J., Fijałkowski S.: Energetyczne i procesowe aspekty produkcji i zastosowań ozonu w technice., Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Lublin 2007.
 15. Rudawska A., Jacniacka E.: Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen-Wendt method. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 29 (2009) 451-457.
 16. Rudawska A., Kuczmaszewski J.: Surface free energy of zinc coating after finishing treatment. *Material Science*, Vol 24, No. 4 (2006).
 17. Shalel-Levanon S., Marmur A.: Validity and accuracy in evaluating surface tension of solids by additive approaches. *Journal of Colloid and Interface Science*, 262 (2003) 489-499.
 18. Żenkiewicz M.: Porównawcza ocena niektórych metod obliczania swobodnej energii powierzchniowej aktywowanej folii polietylenowej. *Polimery* 33 (1988) 328-331.
 19. Żenkiewicz M.: Adhezja i modyfikowanie warstw wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych. WNT, Warszawa 2000.
 20. Żenkiewicz M.: Analiza głównych metod badania swobodnej energii powierzchniowej materiałów polimerowych. *Polimery* 52 (2007) 760-767.

OZONIZATION AS A ECOLOGIC METHOD OF SURFACE LAYER MODIFICATION OF ALUMINIUM ALLOY

Summary:

The purpose of the article was to present results of energetic properties of the surface layer of aluminium alloy. Values of free surface energy after machining with abrasive cloth of P320 granularity, degreasing and ozonization were compared. The influence of ozonization on dispersive and polar components of free surface energy was concerned. Results of comparative research of shearing strength of aluminium alloys single-lap adhesive bonded joints were presented. The paper ends with conclusions.

Keywords: surface modification, ozone, surface free energy, aluminium alloys.

Badania realizowane w ramach Projektu Nr POIG.0101.02-00-015/08 w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka (POIG). Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.