

Jacek Domińczuk<sup>1</sup>

## WŁAŚCIWOŚCI ADHEZYJNE WARSTWY WIERZCHNIEJ MATERIAŁÓW KONSTRUKCYJNYCH

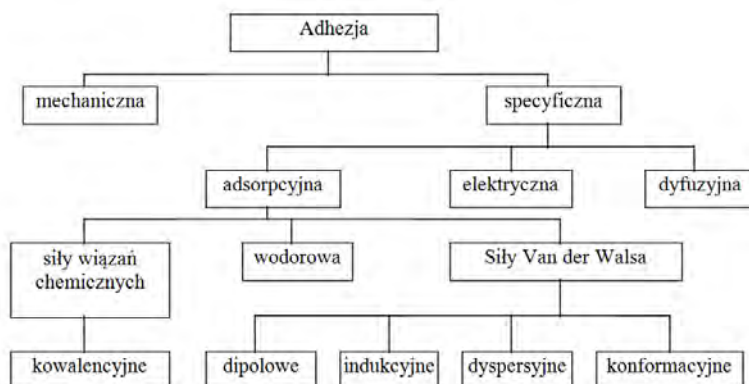
**Streszczenie.** W artykule przedstawiono informacje związane z właściwościami adhezyjnymi warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych. Przedstawiono rodzaje adhezji. Szczególną uwagę poświęcono wyjaśnieniu zjawisk fizycznych i chemicznych od których zależy wytrzymałość połączeń klejowych.

**Słowa kluczowe:** adhezja, wytrzymałość, energia powierzchniowa.

### WPROWADZENIE

Wytrzymałość połączeń klejowych jest związana ze zjawiskami adhezyjnymi występującymi w procesie klejenia. Potwierdzają to prowadzone prace własne [4, 5] jak i informacje literaturowe [3, 7, 8, 9, 10, 13]. Celem właściwego zrozumienia problemu niezbędne jest poznanie zjawisk opisujących proces szepiania, czyli zjawisk powierzchniowych prowadzących do powstania nowego układu. Dla połączeń klejowych nowy układ cechuje zbiór szczególnych charakterystyk związanych z właściwościami kleju i materiałów łączonych oraz występowania granicy rozdziału między nimi [6, 12].

Autor pracy [14] proponuje sklasyfikować teorie adhezji, które powstawały i rozwijały się od lat dwudziestych ubiegłego stulecia, według schematu przedstawionego na rys. 1.



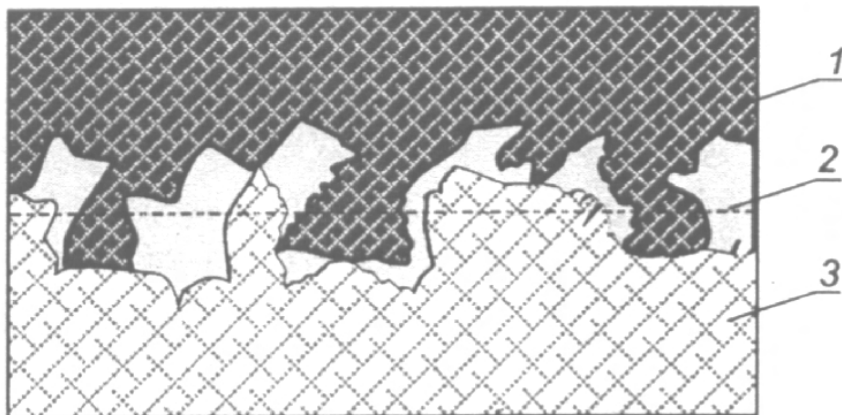
**Rys. 1.** Klasyfikacja teorii adhezji i sił wiązań adhezyjnych [14]

<sup>1</sup> Instytut Technologicznych Systemów Informatycznych, Wydział Mechaniczny, Politechnika Lubelska.

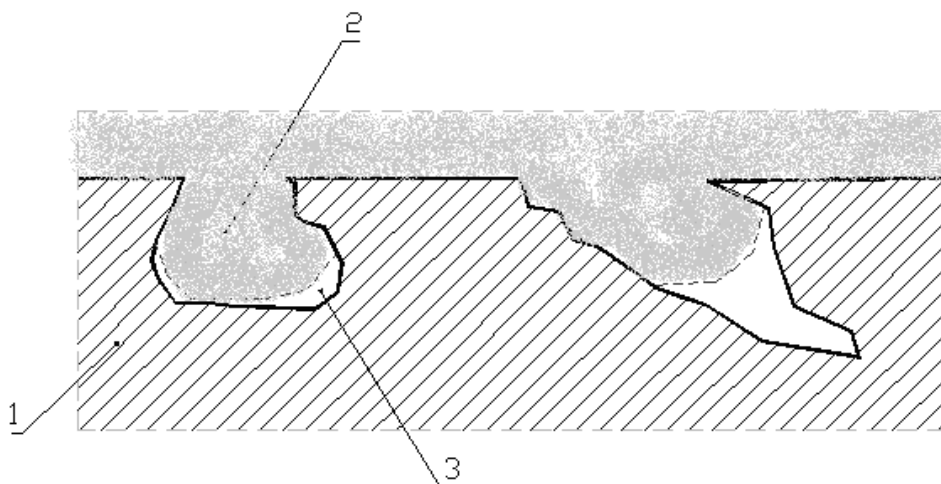
Najogólniej rozróżnia się adhezję mechaniczną i specyficzną (właściwą), przy czym w warunkach rzeczywistych nie występują one w czystych postaciach. Najczęściej dominuje adhezja właściwa przy równoczesnym udziale adhezji mechanicznej.

## ADHEZJA MECHANICZNA

Twórcą tej teorii jest Mc Bain. Teoria ta opiera się na spostrzeżeniu, że wytrzymałość złącz klejowych zwiększa się wraz ze wzrostem chropowatości powierzchni łączonych materiałów. Polega ona na przenikaniu kleju do porów i nierówności klejonych powierzchni i wytwarzaniu po utwardzeniu w kapilarach podłoża wiążących mostków. Jest więc ona wynikiem oporu jaki stawia siła zewnętrznej masa klejowa będąca w postaci stałej w wyniku mechanicznego zakotwiczenia (rys. 2.).



**Rys. 2.** Schemat złącza adhezyjnego o rozwiniętej powierzchni dwóch, łączonych za pomocą kleju ciał stałych, ilustrujący mechaniczną teorię adhezji, 1, 3-ciała łączące, 2-warstwa kleju [19]



**Rys. 3.** Schematyczne przedstawienie istoty adhezji mechanicznej,  
1–materiał klejony; 2–klej;  
3–niewypełnione przez klej dna wgłębień i porów

Wraz ze zwiększeniem chropowatości powierzchni danego materiału następuje zwiększenie ilości wgłębień i rys a tym samym zwiększenie powierzchni geometrycznej klejenia. Do powstałych wgłębień o nieregularnym kształcie może wnikać klej wypełniając pory (rys. 3.). Stopień penetracji kleju zależy głównie od jego lepkości, temperatury, ciśnienia, czasu wnikania, a także od wymiarów geometrycznych wgłębień.

Mechaniczna teoria adhezji zakłada, że złącza utworzone przez klej z materiałem nie ulegają dekohezji na granicy faz pod wpływem obciążeń zewnętrznych. Dekohezja może wystąpić wyłącznie wewnątrz najsłabszego materiału złącza. A zatem o wytrzymałości złącza decyduje wytrzymałość kleju lub łączonych materiałów, a nie zjawiska zachodzące na granicy obu faz. Rozwinięcie w sposób mechaniczny powierzchni klejenia nie zwiększa adhezji tylko w wyniku zakotwiczeń utwardzonego kleju w nierównościach powierzchni. Wpływa także między innymi na stopień wysycenia sił międzycząsteczkowych, a więc także na adhezję właściwą. Adhezja mechaniczna w sposób istotny decyduje o efektach klejenia materiałów porowatych ze względu na znacznie większą powierzchnię kontaktu z klejem niż w przypadku materiału, który ma powierzchnię gładką.

## ADHEZJA SPECYFICZNA

Twórcami tej teorii są N.A. de Bruyne (1944 r.) oraz A.D. McLaren (1949 r.). Obejmuje ona teorie: adsorpcyjną, elektryczną oraz dyfuzyjną. Adhezja specyficzna jest wynikiem oddziaływania sił przyciągania pomiędzy powierzchnią łączoną a spoiwem. Są to siły międzycząsteczkowe i atomowe. Międzycząsteczkowe przyciąganie na granicy styku różnorodnych materiałów to wynik kompleksowych oddziaływań na granicy faz. Według tej teorii utworzenie trwałego połączenia jest możliwe dzięki oddziaływaniu walencyjnych sił międzycząsteczkowych występujących między stykającymi się powierzchniami.

### Adhezja adsorpcyjna

Po raz pierwszy adhezja adsorpcyjna została przedstawiona w 1963 roku przez L. H. Sharpe'a i H. Schornhorna [14], opiera się ona na założeniu, że podstawę adsorpcji i adhezji stanowi różnica między stanem energetycznym cząsteczek na powierzchni cieczy lub ciał stałych i cząsteczek znajdujących się w głębi tych faz. Według tej teorii na granicy faz cząsteczki zarówno kleju, jak i materiału klejonego oddziałują bezpośrednio na siebie. W przypadku istnienia oddziaływań polarnych następuje ponadto orientacja cząsteczek na granicy faz. Wówczas zachodzi adsorpcja fizyczna kleju na powierzchni klejonego materiału. Może zaistnieć także chemisorpcja cząsteczek kleju na powierzchni materiału, co powoduje zwiększenie wytrzymałości połączenia. Zwykle w teorii adsorpcyjnej adhezji największe znaczenie przypisuje się siłom Van der Waalsa, które najsilniej działają w kryształach i cieczach, a najslabiej w gazach. Siły te są tym większe, im bliżej siebie znajdują się cząstki. Wśród sił międzycząsteczkowych można wyróżnić cztery główne grupy: siły dipolowe, indukcyjne, dyspersyjne oraz konformacyjne.

### Siły wiązań chemicznych – kowalencyjne

Efekt oddziaływania sił kowalencyjnych zależy od aktywności chemicznej cząstek zaadsorbowanych i stanu energetycznego powierzchni. Wiązanie kowalencyjne polega na uwspólnieniu elektronów pochodzących (po jednym) z obu łączonych atomów i utworzeniu pomiędzy atomami jednej, dwóch lub trzech par elektronów wiążących, czyli par elektronów o wspólnym dla obu atomów orbitalu. Orbital ten nazywany jest orbitalem cząsteczkowym. Do jego utworzenia dochodzi w ten sposób, że przy zbliżaniu do siebie dwóch atomów, elektron należący do jednego z atomów, dostaje się w zasięg działania pola elektrycznego jądra drugiego atomu. Obydwa jądra atomowe zostają jakby "zanurzone" w jednej wspólnej chmurze elektronowej obu atomów. Powstający w ten sposób wiążący orbital cząsteczkowy jest zajęty przez dwa elektrony o przeciwnym spinie. W tworzeniu orbitali cząsteczkowych mogą brać udział orbitale powłok

zewnętrznych, gdyż wnikaniu do głębszych powłok przy zbliżaniu się atomów do siebie przeciwdziałają siły odpychania. Wiązanie kowalencyjne może powstać wtedy, gdy tworzące go orbitale atomowe nie różnią się od siebie znacznie energią, tak więc przy tworzeniu takiego wiązania zazwyczaj uczestniczą orbitale należące do tej samej powłoki. Przy tworzeniu orbitalu cząsteczkowego wydzielana jest energia. Utworzone wiązanie kowalencyjne jest tym trwalsze, im więcej energii wydzielono, a więc im niższy będzie stan energetyczny nowego układu [2].

## Wiązanie wodorowe

Wiązanie wodorowe jest specyficznym rodzajem wiązania, które może być zarówno wewnątrzcząsteczkowe jak i międzycząsteczkowe. Czynnikiem powodującym występowanie tego rodzaju wiązania jest jądro wodoru, czyli proton, który ze względu na swe małe wymiary może przenikać w obszar powłoki elektronowej silnie elektroujemnego atomu tworząc z otaczającymi elektronami silne oddziaływanie elektrostatyczne. Wiązania wodorowe występują szczególnie w cząsteczkach zawierających grupy hydroksylowe. One to między innymi decydują o szczególnej wytrzymałości polimerów. Wiązanie wodorowe stanowi czynnik spójności między poszczególnymi cząsteczkami wody, w wyniku czego obserwuje się stosunkowo wysoką energię parowania wody.

## Siły Van der Waalsa

Siły Van der Waalsa działają między cząsteczkami substancji gazowych i ciekłych, jak również między cząsteczkami w sieciach kryształów cząsteczkowych. Siły Van der Waalsa najmocniej działają w kryształach i cieczach, a najslabiej w gazach, gdyż są tym większe im bliżej siebie znajdują się cząsteczki [19]. Siły Van der Waalsa można podzielić na cztery zasadnicze grupy: siły dyspersyjne, siły konformacyjne, siły dipolowe oraz siły indukcyjne.

Według autora publikacji [11] największy wpływ na wartość pracy adhezji mają siły dyspersyjne [Londona] – są one wynikiem tworzenia dipoli elementarnych wskutek ruchu elektronów wokół jądra. Występują one nawet wówczas, gdy cząsteczka nie zawiera grup polarnych.

$$F_{dysp} = \frac{3}{4} \cdot h \cdot V \cdot \frac{e^2}{r^6} \quad (1)$$

gdzie:  $F$  – siła przyciągania;  $h$  – stała Plancka;  $V$  – częstość drgań;  
 $e$  – polaryzowalność;  $r$  – odległość między cząstkami.

Siły dyspersyjne są addytywne i nie zależą od temperatury, wielkość ich rośnie ze wzrostem liczby elektronów zewnętrznych, liczby atomowej, długości łańcuchów cząsteczkowych i liczby grup funkcyjnych. Zależą one również w sposób bardzo silny od zbliżenia powierzchni ciał [15].

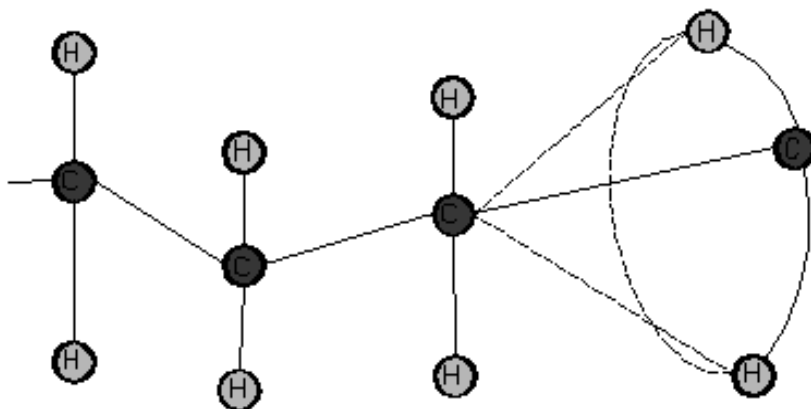
Siły oddziaływania cząstek o dipolach indukcyjnych przez trwałe dipole cząsteczek sąsiednich (Debye'a). Najłatwiej polaryzują się cząsteczki o wiązaniach nienasyconych. Siłę oddziaływania określa się zależnością (2).

$$F_{dipi} = \frac{-2 \cdot \bar{e} \cdot U^2}{r^6} \quad (2)$$

gdzie:  $U$  – moment dipolowy;  $\bar{e}$  – polaryzowalność.

Zasięg ich oddziaływania wynosi  $3,5 \div 4,5 \cdot 10^{-10}$  [m] odgrywają one znaczną rolę przy klejeniu metali, nieco mniejszą natomiast w adhezji tworzyw wielkocząsteczkowych [15, 19].

Siły konformacyjne – są wynikiem zmian w położeniu atomów lub ich grup. Rotacja wokół wiązania, oraz zmiana usytuowania przestrzennego atomów lub ich grup powodują różnice w stanie energetycznym cząsteczek. Siły te są addytywne z siłami dyspersyjnymi. W sposób poglądowy przedstawiono konformację na przykładzie rotacji łańcucha węglowodorowego na rys. 4..



**Rys. 4.** Poglądowe przedstawienie konformacji na przykładzie rotacji łańcucha węglowodorowego [15]

Siły oddziaływania cząstek o dipolach trwałych są to siły typu elektrostatycznego występujące między cząsteczkami, które są trwałymi dipolami (cząsteczkami w których łańcuchy elektryczne dodatnie i ujemne są rozmieszczone niesymetrycznie). Siły oddziaływań cząsteczek o dipolach są określone zależnością (3).

$$F_{dip} = \frac{2 \cdot (U_1 \cdot U_2)}{e \cdot r^3} \quad (3)$$

gdzie:  $e$  – stała;  $r$  – odległość między cząsteczkami;  $U$  – moment dipolowy.

Nie negując znaczenia sił Van der Waalsa w teorii adhezji należy jednak zwrócić uwagę na wiązania chemiczne, co do roli których brak do dzisiaj w literaturze pełnej zgodności, choć wiadomo, że w wielu procesach klejenia stosuje się podkłady, czyli specjalne powłoki poprawiające adhezję, co wskazuje na istotność chemisorpcji w procesach klejenia. Istotność ta wypływa między innymi z faktu, że siły wiązań chemicznych są około 100 razy większe od sił międzycząsteczkowych. To właśnie wiązania chemiczne dają bardzo wytrzymałe połączenia i są mniej podatne na „desorpcyjne” działanie czynników dyfuzyjnych na granicy faz. Niezawodność w długotrwałej eksploatacji połączeń klejowych jest między innymi uwarunkowana występowaniem wiązań chemicznych [14, 15, 19].

### Adhezja elektryczna

W 1948 roku B. U. Dieragin i N. A. Krotowa [19] wystąpili z hipotezą, że podstawę adhezji stanowi przyciąganie elektrostatyczne podwójnej warstwy elektrycznej. Siły oddziaływania w teorii adhezji elektrycznej są wynikiem oddziaływania spoin i powierzchni ciała klejonego. Powstają w wyniku różnych prac wyjścia elektronów, w efekcie czego następuje przechodzenie elektronów z jednego materiału na drugi. W wyniku tego jedna z warstw staje się względnie uboższa w elektrony, co prowadzi do powstania podwójnej warstwy elektrycznej powodującej efekt przyciągania. Teoria ta ma jednak ścisły związek z teorią adsorpcyjną, gdyż przejścia elektronów wywołuje orientowana adsorpcja grup polarnych kleju na powierzchni ciała łączzonego, co łączy się z obecnością i ilością grup polarnych.

### Adhezja dyfuzyjna

Teoria dyfuzyjna rozwijana przez S.S. Vojuckiego [14] może być wykorzystywana do interpretacji zjawisk wyłącznie w połączeniach, w których klej przynajmniej częściowo rozpuszcza materiał podłoża. Dyfuzja (łac. *Diffundere* – rozlewać, rozprzestrzeniać) w najogólniejszym przypadku polega na względnych zmianach położeń atomów lub cząsteczek w ośrodku stacjonarnym pod wpływem wzbudzenia termicznego. Gdy dwa ciała w dowolnym stanie skupienia znajdują się w zetknięciu, to atomy jednego z nich przenikają do wnętrza drugiego. W ściślejszym tego słowa znaczeniu dyfuzja polega na przenoszeniu cząsteczek jednej substancji względem cząsteczek drugiej wewnątrz tej samej fazy (gazowej, ciekłej, stałej) ze względu na występujący w niej

gradient stężenia, gradient potencjału chemicznego, gradient temperatury (termodyfuzja), gradient potencjału elektrycznego (elektrodyfuzja) [11].

Obecnie przyjmuje się, że teoria adsorpcyjna najlepiej oddaje charakter rzeczywistych zjawisk zachodzących na granicy faz klej – metal klejony, chociaż wpływu oddziaływania elektrostatycznego nie można całkowicie wyeliminować.

Istnieje wiele innych teorii próbujących wyjaśnić zjawisko adhezji, a także określić warunki, w jakich można uzyskać dużą wytrzymałość złącz adhezyjnych. Należą do nich między innymi teoria sieciowania, teoria elektronów, teoria utlenienia, teoria słabej warstwy granicznej. Szerzej zostały one omówione w pracy [19].

Do opisu właściwości adhezyjnych warstwy wierzchniej stosuje się pracę adhezji. Praca adhezji jest to praca wykonana przeciwko siłom adhezji, będących sumą wszystkich oddziaływań międzycząsteczkowych, konieczna do utworzenia jednostki powierzchni rozdziału dwóch, znajdujących się w równowadze faz, podczas odwracalnego procesu izotermicznego [19]. Jak wynika z przytoczonej definicji na wartość pracy adhezji nie wpływają żadne inne czynniki poza oddziaływaniami międzycząsteczkowymi.

Z analizy zwilżania ciał stałych przez ciecz wynika znane równanie Younga [2, 14, 20]:

$$\frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sc}}{\sigma_{gc}} = \cos \theta \quad (4)$$

gdzie:  $\theta$  – kąt graniczny (kąt zwilżania);  $\sigma_{sg}$  – napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe-gaz;  $\sigma_{sc}$  – napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe-ciecz;  $\sigma_{gc}$  – napięcie powierzchniowe na granicy faz gaz-ciecz.

W oparciu o równanie (4) oraz na mocy przytoczonej definicji Dubre-Young wyprowadził równanie na wartość pracy adhezji w następującej postaci [14]:

$$W_a = \sigma_{gc} (1 + \cos \theta)$$

Równanie to jest słuszne tylko wówczas, gdy można pominąć zmiany napięcia powierzchniowego, wzajemnego rozpuszczania komponentów na granicy faz i zmiany ich potencjałów chemicznych. W pracach [1, 17] przedstawiono sposoby wyznaczania wartości pracy adhezji jak również omówiono wyniki przeprowadzonych doświadczeń.

Adhezja określa wzajemne oddziaływanie między ciałem stałym i znajdującą się z nim w kontakcie cieczą, a zwilżanie to zjawisko, które ma miejsce w rezultacie tego oddziaływania. Oddziaływanie to zależy od wielkości charakteryzujących właściwości powierzchni a mianowicie swobodnej energii powierzchniowej oraz napięcia powierzchniowego. Temu zagadnieniu poświęconych jest wiele prac badawczych [18].



## PODSUMOWANIE

Problem wytrzymałości połączeń klejowych nie został do końca poznany. Złożoność zagadnienia powoduje, że w prezentowanej w pracy [16] analizie możliwości wyznaczenia wytrzymałości w oparciu o zależności analityczne przyjęto wiele założeń upraszczających, co powoduje, że uzyskane zależności są obciążone dużym błędem. Nie można ich stosować do obliczeń wytrzymałościowych. Mają one jednak duże znaczenie praktyczne, pozwalają na ocenę wpływu poszczególnych czynników na wytrzymałość połączeń klejowych.

Złożoność zagadnienia związana z właściwościami adhezyjnymi warstwy wierzchniej łączonych materiałów wynika nie tylko ze złożoności procesu adhezji ale również jego nieliniowości. To powoduje, że stosowanie liniowej charakterystyki kleju i właściwości warstwy wierzchniej prowadzić może do błędnej oceny stopnia wyczerpania spoiny klejowej. Słusznym wydaje się stosowanie modeli reologicznych klejów, pozwala to bowiem na eliminację błędów wynikających z nadmiernych uproszczeń modeli. Ważne jest też, aby analiza zjawisk dotyczących wytrzymałości konstrukcji klejowych była rozpatrywana z uwzględnieniem czasu trwania tych zjawisk. Jest to szczególnie ważne w przypadku oceny właściwości eksploatacyjnych połączenia. Z prezentowanych w literaturze rezultatów badań wynika, że kleje są podatne na starzenie. Ich wytrzymałość długotrwała jest bardzo zróżnicowana i zależy od wielu czynników, między innymi od wilgotności, odporności na korozję materiałów łączonych, agresywności środowiska. Stosowane kleje mogą charakteryzować się znaczącą niejednorodnością chemiczną, zaś powstała spoina może mieć niejednorodną strukturę, wpływającą na wytrzymałość połączenia.

## LITERATURA

1. Bochnia J., Giesko T., Majcher A., Matecki K., Rogoeska R., Samborski T., Wójcicki T.: Metoda i urządzenia do pomiaru kąta zwilżania i napięć międzyfazowych. „Problemy Eksploatacji”, 2/2001, 15–25.
2. Burakowski T., Wierchoń T.: Inżynieria powierzchni metali. WNT, Warszawa, 1995.
3. Comyn J.: Contact angles and adhesive bonding, „International Journal of Adhesion and Adhesives”, vol. 12, no. 3/1992, 145–149.
4. Domińczuk J., Kuczmaszewski J.: Wytrzymałość połączeń klejowych wybranych materiałów konstrukcyjnych. II Symposium Mechaniki Zniszczenia Materiałów i Konstrukcji. Białystok 2003, 73-76.
5. Domińczuk J.: Zmiany właściwości adhezyjnych stali węglowych po wybranych sposobach przygotowania warstwy wierzchniej. Postępy w technice wytwarzania maszyn „Postępy 2001”. IV Ogólnokrajowa Konferencja Naukowo – Techniczna. Kraków 2001, 25-32.

6. Gengkai Hu: Mixed mode fracture analysis of adhesive lap joints. *Composites Engineering*. Vol. 5, No. 8, 1995, 1043-1050.
7. Godzimirski J.: Wytrzymałość doraźna konstrukcyjnych połączeń klejowych. WNT, Warszawa 2002.
8. Hadj-Ahmed R, eda, Foret Gilles, Ehrlacher Alain: Probabilistic analysis of failure in adhesive bonded joints. *Mechanics of Materials* 33 (2001), 77-84.
9. Hashim S.A.: Adhesive bonding of thick steel adherends for marine structures. *Marine Structures* 12 (1999), 405-423.
10. Ishii Kiyoshi, Imanaka Makoto, Nakayama Hideaki, Kodama Hitoshi: Evaluation of the fatigue strength of adhesively bonded CFRP/metal single and single-step double-lap joints. *Composites Science and Technology* 59 (1999), 1675-1683.
11. Jańczuk B.: Adhezja wody do powierzchni polimerów. *Polimery* 1/1989.
12. Kook Kim Jin, Gil Lee Dai: Characteristics of plasma surface treated composite adhesive joints at high environmental temperature. *Composite Structures* 57 (2002), 37-46.
13. Kuczmaszewski J.: Konstytuowanie właściwości adhezyjnych warstwy wierzchniej, „*Folia Societatis Scientiarum Lublinesis*”, vol. 5, nr 2/1996 r., 5-14.
14. Kuczmaszewski J.: Podstawy konstrukcyjne i technologiczne oceny wytrzymałości adhezyjnych połączeń metali. WU Politechnika Lubelska, 1995.
15. Kuczmaszewski J.: Technologia śmigłowców. WU Politechnika Lubelska, 1990.
16. Kuczmaszewski J.: Fundamentals of metal-metal adhesive joint design. Lublin University of Technology: Polish Academy of Sciences, Lublin Branch, 2006.
17. Salwy A. McCarthy: Dynamic contact angle analysis and application to paste PCV products. *Polimery* 1998, 43, nr 5, 314-319
18. Wartanow M. W.: Eksperymentalne badania wpływu właściwości powierzchni części na trwałość połączeń adhezyjnych. *Materiały IV Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej*. Oficyna wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, 2001, 39-40.
19. Żenkiewicz M.: Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych. WNT, Warszawa 2000.
20. Żenkiewicz M., Gołębiowski J., Lutomirski S.: Doświadczalna weryfikacja niektórych elementów metody van Ossa-Gooda, „*Polimery*”, nr 3 (44)/1999, 212-217.

## THE ADHESIVE PROPRIETIES OF THE SURFACE LAYERS OF THE CONSTRUCTION MATERIALS

### Abstract

Information connected with the adhesive proprieties of the surface layer of construction materials was introduced in the article. The types of the adhesion were presented. The paper focuses on explanation of physical and chemical phenomena on which the strength of adhesive connections depends.

**Keywords:** adhesion, strength, surface energy.