

# Wyznaczanie wartości swobodnej energii powierzchniowej dla stali 316L po ozonowaniu

## Determining the value of surface free energy 316L stainless steel after the ozone

MARIUSZ KLONICA  
JÓZEF KUCZMASZEWSKI\*

DOI: 10.17814/mechanik.2016.11.457

Stale stopowe, w tym stal 316L, w technologii klejenia, hermetyzacji czy malowania wymagają – obok obróbki mechanicznej – specjalnych metod kształtowania właściwości energetycznych warstwy wierzchniej. Często jest to obróbka chemiczna lub elektrochemiczna. Ze względów ekologicznych i ekonomicznych nie są to technologie chętnie stosowane. W pracy zbadano właściwości energetyczne warstwy wierzchniej stali 316L po ozonowaniu w różnych warunkach. Udowodniono, że ozonowanie może być alternatywną technologią dla obróbki chemicznej lub elektrochemicznej.

**SŁOWA KLUCZOWE:** stan energetyczny, warstwa wierzchnia, kąt zwilżania

*Alloy steels, including 316L stainless steel in adhesion technology, encapsulation or painting, require, in addition to machining, special methods of shaping surface energy properties, it is often a chemical treatment or electrochemical. Due to economic and ecological technologies are not readily used. In this paper was performed to study surface energy properties of 316L stainless steel after ozone under different conditions. It has been shown that the ozonation may be an alternative technology for the chemical or electrochemical.*

**KEYWORDS:** energy state, surface layer, contact angle

Stan energetyczny warstwy wierzchniej nowoczesnych materiałów konstrukcyjnych stosowanych w przemyśle jest szczególnie ważny w technologiach, w których adhezja jest zjawiskiem w sposób istotny decydującym o efektach procesu. Do takich technologii należą m.in.: klejenie, hermetyzacja konstrukcji, nakładanie powłok i technologia spieków [4, 8]. Aby skutecznie połączyć materiały konstrukcyjne, niezbędne jest odpowiednie przygotowanie powierzchni łączonych elementów oraz dobór klejów.

W nauce i technice jest wiele metod wyznaczania wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) i wciąż opisywane są nowe. Dla cieczy są to metody bezpośrednie, natomiast dla ciał stałych są to metody pośrednie, bazujące przede wszystkim na pomiarze wartości kąta zwilżania cieczami pomiarowymi. Ważniejsze metody wyznaczenia wartości SEP to: Fowkesa, Owensa-Wendta, van Ossa-Chaudhury'ego-Gooda, Zismana, Neumanna i Wu [1–3, 5–9].

Według [10, 11] wartość swobodnej energii powierzchniowej dla cieczy jednoskładnikowej jest liczbowo równa jej napięciu powierzchniowemu. Natomiast autor pracy [8] zauważa, że dla ciał stałych napięcie powierzchniowe jest wielkością wektorową, a jednostka swobodnej energii powierzchniowej jest skalarem. Nie można ich więc wprost porównywać, choć dla cieczy jednoskładnikowej i ciała stałego są to wielkości liczbowo równe.

Celem pracy było wykazanie możliwości zastąpienia kosztownych i szkodliwych dla środowiska technologii kształtowania stanu energetycznego warstwy wierzchniej stali 316L relatywnie tanim i przyjaznym dla środowiska ozonowaniem.

### Stanowisko badawcze

Badania dotyczące pomiaru kąta zwilżania prowadzono z użyciem wody destylowanej oraz dijdometanu. Ciecz pomiarową o stałej objętości 4  $\mu$ l nanoszono w sposób automatyczny na badaną powierzchnię przez mechanizm goniometru PGX.

W celu geometrycznego rozwinięcia powierzchni oraz usunięcia warstwy fizysoptycznej badane próbki poddano obróbce mechanicznej szlifierką oscylacyjną (Hilti WFO 280) z zastosowaniem narzędzia nasypowego o ziarnistości P320, w czasie 30 s. Wszystkie próbki oczyszczono środkiem odtłuszczającym Loctite 7061. Następny po szlifowaniu etap przygotowania powierzchni (stosowane warianty) przedstawiono w tablicy.

**TABLICA. Sposoby modyfikacji warstwy wierzchniej**

Warianty	Stal 316L
1	Próbki przed ozonowaniem
2	Próbki po ozonowaniu: 20 g O <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> w czasie 10 min
3	Próbki po ozonowaniu: 20 g O <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> w czasie 30 min
4	Próbki po ozonowaniu: 50 g O <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> w czasie 30 min
5	Próbki po ozonowaniu: 50 g O <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> w czasie 45 min

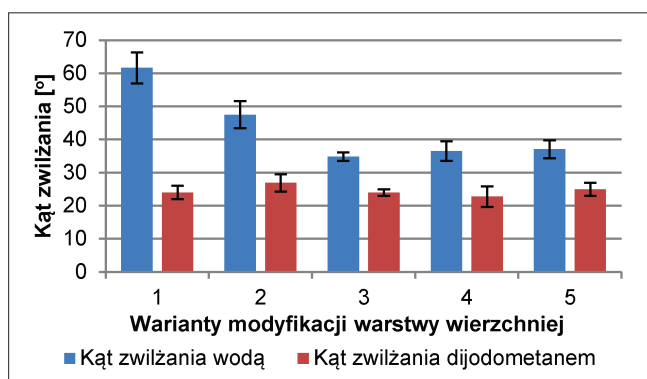
Na podstawie badań wstępnych kąta zwilżania oraz analizy statystycznej oszacowano niezbędną liczbę powtórzeń pomiarów mających na celu wyznaczenie wartości SEP.

### Wyniki badań

Normalność rozkładu uzyskanych wyników sprawdzono dwoma testami: Lillieforsa (Kolmogorow-Smirnow) oraz testem W Shapiro-Wilka. Wszystkie wyniki eksperymentu podlegają rozkładowi normalnemu.

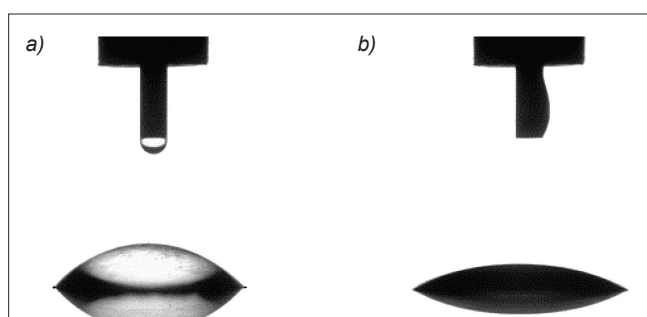
Kąty zwilżania cieczami pomiarowymi dla próbek wykonanych ze stali 316L po obróbce mechanicznej narzędziem nasypowym o ziarnistości P320 w funkcji sposobu modyfikacji warstwy wierzchniej przedstawiono na rys. 1. W przypadku kątów zwilżania wodą destylowaną próbek po obróbce mechanicznej największy spadek wartości odnotowano w trzecim wariantcie modyfikacji warstwy wierzchniej w stosunku do próbek przed modyfikacją; spadek ten był na poziomie 43%. W przypadku wartości kątów zwilżania dijdometanem nie odnotowano istotnych różnic. Kąt ten kształtował się na poziomie 25° z odchyleniem standardowym w granicach 2,5%.

\* Dr inż. Mariusz Klonica (m.klonica@pollub.pl), prof. dr hab. inż. Józef Kuczmaszewski (j.kuczmaszewski@pollub.pl) – Katedra Podstaw Inżynierii Produkcji, Wydział Mechaniczny Politechniki Lubelskiej



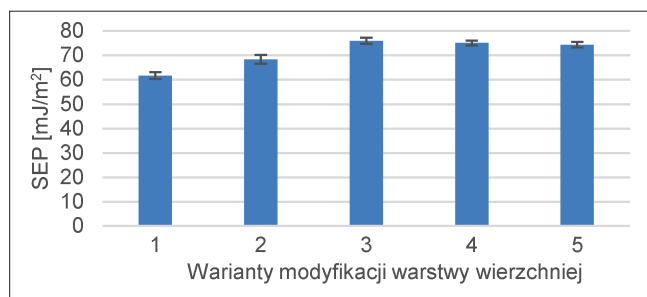
Rys. 1. Wpływ modyfikacji warstwy wierzchniej na wartość kąta zwilżania po obróbce mechanicznej

Na rys. 2 zamieszczono fotografie kropli cieczy pomiarowych naniesionych na powierzchnię badaną przed ozonowaniem.



Rys. 2. Fotografie kropli cieczy pomiarowych użytych podczas pomiaru kąta zwilżania na powierzchniach przed ozonowaniem: a) woda destylowana, b) diiodometan

Stwierdzono wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej dla próbek po obróbce mechanicznej narzędziem nasypowym o ziarnistości P320 w efekcie procesu ozonowania (rys. 3).



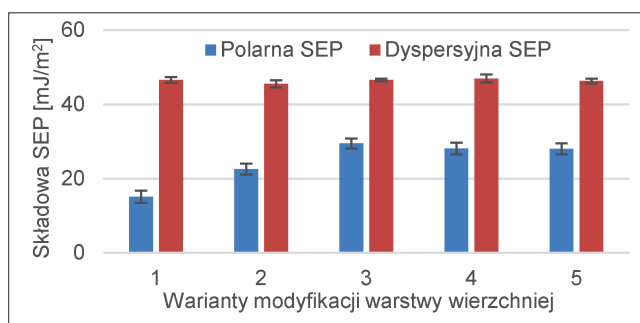
Rys. 3. Wpływ modyfikacji warstwy wierzchniej na wartość SEP po obróbce mechanicznej

Największy przyrost wartości swobodnej energii powierzchniowej zaobserwowano dla próbek odpowiadających trzeciemu wariantowi i wynosił on ok. 20% w stosunku do próbek przed ozonowaniem.

Najmniejszy przyrost zanotowano dla drugiego wariantu i wynosił on 10%. Maksymalna wartość odchylenia standardowego analizowanych danych wynosiła 1,74 mJ/m<sup>2</sup>.

Na rys. 4 przedstawiono wpływ modyfikacji w atmosferze ozonu warstwy wierzchniej próbek wykonanych ze stali 316L po obróbce mechanicznej na wartości składowych SEP.

Największy przyrost składowej polarnej SEP wynosił 95% w stosunku do próbek przed ozonowaniem, natomiast najmniejszy przyrost był rzędu 50%. Maksymalna wartość odchylenia standardowego analizowanych danych wynosiła 1,05 mJ/m<sup>2</sup>.



Rys. 4. Udział składowych SEP w zależności od stopnia modyfikacji warstwy wierzchniej po obróbce mechanicznej

## Podsumowanie

Najważniejsze wnioski z badań eksperymentalnych oraz analizy i dyskusji wyników:

- Największy spadek wartości kąta zwilżania wodą destylowaną (43%) odnotowano dla wariantu trzeciego modyfikacji warstwy wierzchniej w stosunku do próbek przed modyfikacją.
- Największy przyrost wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) zaobserwowano dla próbek odpowiadającym trzeciemu wariantowi i wynosił on ok. 20% w stosunku do próbek przed ozonowaniem.
- Ozonowanie prowadzone przy odpowiednich parametrach może być skuteczną, ekologiczną metodą konstytuowania właściwości energetycznych warstwy wierzchniej stali 316L na potrzeby klejenia.
- Ozonowanie – poprzez specyficzne fizykochemiczne oddziaływanie na warstwę wierzchnią stali 316L – zwiększa wartość składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej. Zgodnie ze stanem wiedzy proces ten korzystnie wpływa na wytrzymałość, zwłaszcza długotrwałą, konstrukcyjnych połączeń klejowych.
- Efekty ozonowania silnie zależą od parametrów procesu, zwłaszcza stężenia ozonu i czasu ozonowania.

## LITERATURA

1. Ahadian S., Mohseni M., Morawian S. „Ranking proposed models for attaining surface free energy of powders using contact angle measurements”. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. Vol. 29 (2009): pp. 458–469.
2. Chibowski E., Perea-Carpio R. „Problems of contact angle and solid surface free energy determination”. *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol. 98 (2002): pp. 245–264.
3. Cieczińska B. Pełowski R. „Swobodna energia powierzchniowa wybranych materiałów lotniczych po obróbce laserowej”. *Technologia i Automatyka Montażu*. 2013: s. 56–62.
4. Dingemans M., Dewulf J., Van Hecke W., Van Langenhove H. „Determination of ozone solubility in polymeric materials”. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 138 (2008): s. 172–178.
5. Jańczuk B., Białopiotrowicz T. „Swobodna energia powierzchniowa niektórych polimerów”. *Polimery*. Vol. 32 (1987): s. 269–271.
6. Kłonica M., Kuczmaszewski J., Kwiatkowski M., Ozonek J. „Polyamide 6 surface layer following ozone treatment”. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. Vol. 64 (2016): pp. 179–187.
7. Kubit A., Mączka T. „Zastosowanie techniki wizyjnej w pomiarze odkształcenia bezwzględnego warstwy kleju w spoinie”. *Pomiary Automatyka Robotyka*. 2012: s. 91–97.
8. Kuczmaszewski J. „Fundamentals of metal-metal adhesive joint design”. Lublin: Oddział PAN w Lublinie, 2006.
9. Kwiatkowski M., Kłonica M., Kuczmaszewski J., Satoh S. „Comparative analysis of energetic properties of Ti6Al4V titanium and EN-AW-2017A(PA6) aluminum alloy surface layers for an adhesive bonding application”. *Ozone-Science&Engineering*. Vol. 35, No. 3 (2013): pp. 220–228.
10. Żenkiewicz M. „New method of analysis of the surface free energy of polymeric materials calculated with Owens-Wendt and Neumann methods”. *Polimery*. Vol. 51 (2006): pp. 584–587.
11. Żenkiewicz M. „Comparative study on the surface free energy of a solid calculated by different methods”. *Polymer Testing*. Vol. 26 (2007): pp. 14–19.