

УДК 621.43  
UDC 621.43

## ANALIZA MOŻLIWOŚCI KONSTYTUOWANIA SWOBODNEJ ENERGII POWIERZCHNIOWEJ PRZED NAKŁADANIEM POWŁOK OCHRONNYCH

CIECIŃSKA Barbara, Dr inż., Politechnika Rzeszowska, Rzeszów, Polska

## АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ВІЛЬНОЇ ЕНЕРГІЇ ПОВЕРХНІ ПЕРЕД НАНЕСЕННЯМ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

ЧЕЧИНСЬКА Барбара, Доктор інженер, Жешовська Політехніка, Жешув, Польща

## THE ANALYSIS OF POSSIBILITY OF SURFACE FREE ENERGY FORMING BEFORE THE APPLICATION OF PROTECTIVE COATINGS

CIECINSKA Barbara, PhD., Rzeszow University of Technology, Rzeszow, Poland

**Powłoki malarskie i ochrona przed korozją.** Pomiedzy powierzchnią materiału a otaczającym go środowiskiem zachodzą procesy niszczenia, nazywane korozją. Dotyczy ona różnorodnych rodzajów materiałów (metalicznych, ceramicznych, kompozytów, tworzyw sztucznych) i może mieć zróżnicowany charakter (chemiczny, mikrobiologiczny, fizyczny lub elektrochemiczny). Mechanizm korozji jest zależny od rodzaju środowiska i w związku z tym wyróżnia się korozję atmosferyczną, ziemną, w suchych gazach, w wodach morskich [6, 10]. W przypadku motoryzacji szczególnym zagrożeniem są gazy spalinowe, korozja wówczas jest uzależniona od ich składu, temperatury, warunków spalania paliwa. Wyróżnia się tu zwłaszcza gazy zawierające siarkę i popioły, jako te najbardziej wpływające na szybkość zniszczeń korozyjnych [9]. W związku z tym stosuje się warstwy ochronne, jak np. powłoki lakiernicze w celu uniknięcia lub opóźnienia zniszczenia materiałów spowodowanego korozją.

Zabezpieczenie przed korozją jest skuteczne, o ile w odpowiedni sposób przygotowuje się powierzchnię do niego przeznaczoną. Stan powierzchni i jej czystość ma istotny wpływ na jakość powłoki, równomierność podczas nakładania, przyczepność i trwałość. Dlatego przed nakładaniem powłok lakierniczych stosuje się szereg operacji poprzedzających, zwłaszcza mycie w kąpielach odtłuszczających, zawierających fosforan sodu, odtłuszczanie alkaliczne lub w parach rozpuszczalników. Niejednokrotnie, po takich kąpielach konieczne jest wypłukanie części wodą [6]. Po przeprowadzeniu operacji przygotowawczych można nakładać powłoki ochronne. Jednak pojawia się problem natury organizacyjnej w kontekście postępowania z zużyтыми chemikaliami, ochrony pracowników przed utratą zdrowia i wypełniania postanowień dyrektyw UE regulujących zadania w kwestii poszanowania środowiska naturalnego.

**Lasery i ich zastosowanie w obróbce materiałów konstrukcyjnych.** Kształtowanie właściwości części maszyn może odbywać się na wiele sposobów. Obok znanych sposobów, jak np. kształtowania formującego (jak odlewanie, metalurgia proszków), plastycznego (m. in. kucia, walcowania, wyciskania, tłoczenia) i ubytkowego (obróbki ściernej, skrawaniem, erozyjnej) wykorzystujących powszechnie znane i dostępne urządzenia technologiczne i obrabiarki, pojawia się obróbka wiązką lasera.

W celu zmodyfikowania właściwości warstwy wierzchniej wiązką lasera, stosuje się różnorodne sposoby. Są to m.in.: *umacnianie przemianą*, *nadtapianie warstwy wierzchniej* - podczas której laser nagrzewa cienką warstwę powierzchni obrabianej (np. hartowanie powierzchniowe); w wyniku obróbki uzyskuje się strukturę drobnodispersyjną i bardziej jednorodną, pogorszeniu ulega wprawdzie chropowatość powierzchni, ale polepszają się właściwości eksploatacyjne – tribologiczne, zmęczeniowe i antykorozyjne; *szklwienie* stosowane w celu uzyskania struktury amorficznej w warstwie wierzchniej materiałów metalicznych i trudnotopliwych; *zagęszczanie laserowe*, polegające na przetopieniu materiału na pewną głębokość, w celu uzyskania materiału o większej gęstości. Najczęściej w wyniku zagęszczania usuwa się porowatość, defekty powierzchniowe jak rysy, rozwarstwienia, itp. Podobnie, porównując parametry obróbki, przebiega *wygładzanie laserowe*, którego celem jest zmniejszenie chropowatości powierzchni i zmiana kształtu profilu nierówności [2]. Wiazką lasera *wprowadza się pierwiastki stopowe*, *natapia i regeneruje* części. Istnieje również grupa technik bezprzetopieniowych, dzięki którym poprawia się strukturę, zmniejsza defekty lub nadaje określone właściwości (np., wyżarzanie, odpuszczanie, hartowanie laserowe).

Innym sposobem obróbki powierzchni jest laserowe *czyszczenie*, podczas którego wykorzystywane jest zjawisko ablacji (zw. również odparowywaniem ablacyjnym, desorpcją lub trawieniem laserowym). Polega ono na odparowaniu warstwy wierzchniej po osiągnięciu wartości progowej energii. W wyniku oddziaływania impulsu energia zostaje pochłonięta, warstwa wierzchnia nadtopiona, a materiał ze stopionej strefy gwałtownie odparowany i wyrzucony w postaci plazmy – fragmentów cząsteczek materiału oraz produktów reakcji [1, 3]. Sposób ten znalazł szerokie zastosowanie m. in. do usuwania zanieczyszczeń – z powodzeniem usuwa się warstwy różnorodnych osadów organicznych i nieorganicznych z powierzchni malowanych, betonowych, metalowych; zwłaszcza, że w niektórych przypadkach zastosowanie lasera pozwala wyeliminować powszechnie dotąd stosowane substancje chemiczne, krytykowane niejednokrotnie z uwagi na tendencje próśrodowiskowe. Lasery umożliwiają usuwać niekiedy bardzo stare nawarstwienia o niejednorodnej, często losowej strukturze i grubości [7].

**Swobodna energia powierzchniowa.** Podczas nakładania powłok powierzchnie są zwilżane powłoką-cieczą, między zwilżaną powierzchnią wyrobu-ciała stałego a styczną do menisku cieczy zwilżającej (wyprowadzonej w punkcie styku zetknięcia cieczy z powierzchnią ciała stałego) tworzy się tzw. kąt zwilżania (zw. też kątem granicznym)  $\theta$ . Jego wartość zależy od równowagi sił kohezyjnych przyciągania między cząsteczkami cieczy, sił przyciągania cząsteczek cieczy przez ciało stałe, sił przyciągania tych cząstek cieczy, które nie mają styczności z ciałem stałym, ale znajdują się w zasięgu oddziaływań międzycząsteczkowych, oraz sił grawitacji [5].

Połączenie się dwóch powierzchni różnych ciał – co w naszym przypadku oznaczać może połączenie powłoki z ciałem stałym - zwane jest adhezją i w wielu procesach wytwórczych ma fundamentalne znaczenie [4].

Wielu badaczy właściwości adhezyjne określa przy pomocy swobodnej energii powierzchniowej (dalej SEP) [np. 4, 8, 11] i jest to charakterystyczna wielkość właściwa każdemu ciału. Wartość SEP można wyznaczać różnymi metodami. Jedną z nich jest metoda Owens-Wendta oparta o pomiar kąta zwilżania  $\theta$  wykonany przy użyciu cieczy o znanej energii swobodnej [11]. W metodzie tej przyjmuje się, że swobodna energia powierzchniowa badanego materiału ma dwie składowe – polarną i dyspersyjną:

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d \quad (1)$$

gdzie:  $\gamma_s$  – swobodna energia powierzchniowa materiału,  
 $\gamma_s^p$  – składowa polarna SEP materiału,  
 $\gamma_s^d$  – składowa dyspersyjna SEP materiału.

Swobodna energia cieczy  $\gamma_L$ , podobnie jak  $\gamma_s$ , złożona jest z dwóch składowych, polarnej i dyspersyjnej ( $\gamma_L^p$  i  $\gamma_L^d$ ). Wyraża się wzorem, uwzględniającym składowe energii materiału  $\gamma_s^p$  i  $\gamma_s^d$ :

$$\gamma_L(1 + \cos\theta/2) = (\gamma_s^p \gamma_L^p)^{0,5} + (\gamma_s^d \gamma_L^d)^{0,5} \quad (2)$$

gdzie:  $\theta$  – kąt zwilżania powierzchni wybraną cieczą.

Wówczas stosując dwie ciecze pomiarowe o znanych wartościach energii powierzchniowej oraz rozwiązując układ równań:

$$(\gamma_L^d)^{0,5} + 1,53 (\gamma_s^p)^{0,5} = 7,8 (1 + \cos \theta_1) \quad (3)$$

$$(\gamma_L^d)^{0,5} + 0,22 (\gamma_s^p)^{0,5} = 3,65 (1 + \cos \theta_2) \quad (4)$$

można wyznaczyć poszukiwaną  $\gamma_s$  materiału [11]. Ta właśnie metoda wyznaczenia SEP została wykorzystana w badaniach eksperymentalnych, opisanych w pkt. 4.

Ze względu na zjawisko adhezji przygotowanie powierzchni odgrywa istotną rolę w zapewnieniu właściwej przyczepności powłoki i jej trwałości podczas eksploatacji. Stąd, zanim właściwa powłoka zostanie naniesiona na podłoże, jest ono poddawane różnorodnym zabiegom:

- czyszczenia w celu usunięcia pyłów, niepotrzebnych smarów, mikroorganizmów, pęcherzyków gazów, korozji, niepotrzebnej ochrony przed korozją – niejednokrotnie używa się do tego celu kwaśnych lub alkalicznych kąpeli o określonym składzie chemicznym;
- obróbki specjalnej mającej na celu „rozwiniecie” powierzchni – pozwala ona na zwiększenie jej aktywności fizykochemicznej oraz zwiększenie sił wiązań adhezyjnych pomiędzy podłożem a powłoką.

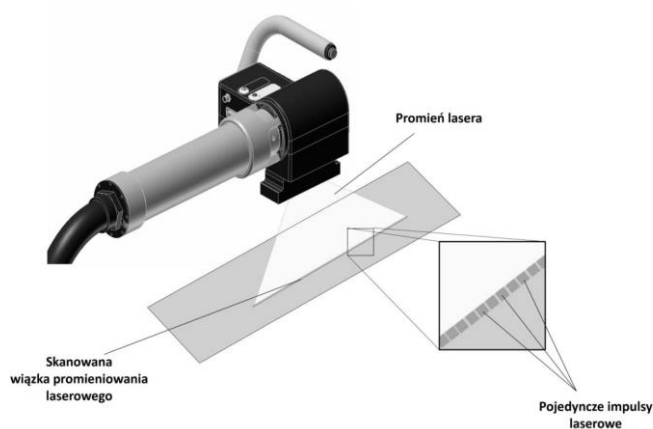
Wykonuje się wówczas obróbkę mechaniczną – np. ścierną, strumieniowo-ścierną, piaskowanie, szrotkowanie – która w efekcie daje określoną strukturę geometryczną powierzchni (określona chropowatość nie jest jednak gwarantem najkorzystniejszej SEP).

Obróbka mechaniczna może być jednak niekiedy złym rozwiązaniem ze względu na konstytuujące się nadmierne naprężenia ściskające w warstwie wierzchniej. Rozwinięcie powierzchni uzyskuje się też poprzez chemiczne trawienie – wówczas w kąpielach trawiących o określonym składzie i temperaturze po określonym czasie otrzymuje się powierzchnie o dużej aktywności fizykochemicznej [8].

Niektóre ciecze, jak farby i kleje z rozpuszczalnikami wodnymi mają większą swobodną energię powierzchniową niż powierzchnia tworzywa, na które są nanoszone. Wówczas konieczne jest zwiększanie SEP podłoża [11].

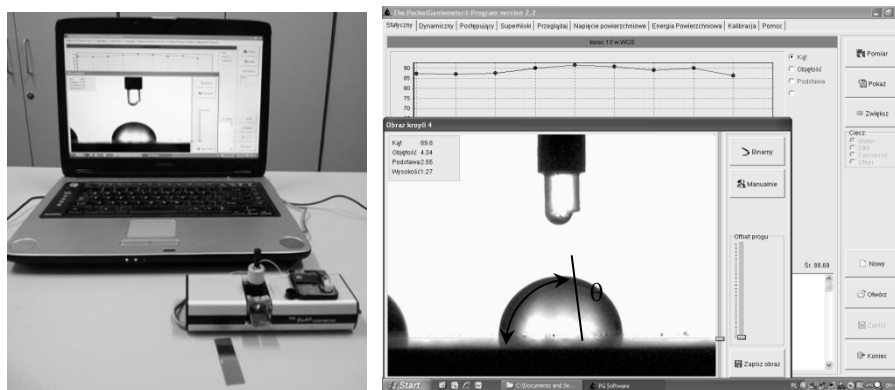
**Badania eksperymentalne energii powierzchniowej konstytuowanej wiązką lasera** W badaniach eksperymentalnych wykorzystano mobilny system laserowy SLCR FL500-N, o standardowej wydajności przemysłowej pojedynczego pulsowania 30mJ przy 16,6 kHz, regulowanej częstotliwości pulsowania w zakresie 2 do 25 kHz oraz o maksymalnej mocy stałej 500W.

W badaniach przygotowano ze stali nierdzewnej X6Cr17 próbki, które następnie oczyszczono wiązką lasera o założonych parametrach pracy (rys. 1):



Rys. 1. Schemat przebiegu procesu czyszczenia laserowego

Aby wyznaczyć  $\gamma_s$  badanych stali po obróbce laserowej dokonano pomiarów kąta zwilżania  $\theta_1$  używając wodę ( $\gamma_L = 72,8 \text{ mJ/m}^2$ ,  $\gamma_L^p = 51 \text{ mJ/m}^2$ ,  $\gamma_L^d = 21,8 \text{ mJ/m}^2$ ) i  $\theta_2$  używając dijdometan ( $\gamma_L = 50,8 \text{ mJ/m}^2$ ,  $\gamma_L^p = 2,3 \text{ mJ/m}^2$ ,  $\gamma_L^d = 48,5 \text{ mJ/m}^2$ ). W tym celu wykorzystano goniometr PG-3 z oprogramowaniem pozwalającym wyznaczyć wartość SEP (rys. 2), zaś pomiary wykonano bezpośrednio po obróbce.



Rys. 2. Pomiar kąta zwilżania

Analizowane warianty pokazano w tab. 1.

Wyniki pomiarów kąta zwilżania stanowiły podstawę do wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej. Wyniki obliczeń swobodnej energii powierzchniowej pokazano w tab.2.

Prezentację graficzną wyników w celu lepszej ich interpretacji przedstawiono na rys. 3.

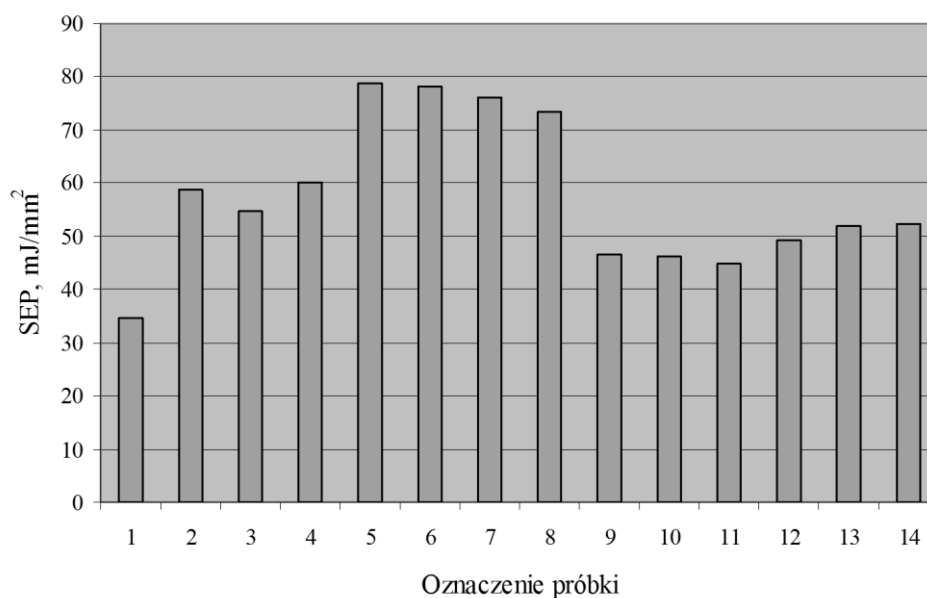
Tabela 1. Warianty obróbki powierzchni

Próbki przygotowane metodami tradycyjnymi		
Oznaczenie próbki	Sposób obróbki	
1	Walcowanie	
2	Mycie w acetonie	
3	Obróbka papierem ściernym i mycie w acetonie	
4	Obróbka elektrokorundem i mycie w acetonie	
Próbki oczyszczone wiązką lasera		
Oznaczenie próbki	Częstotliwość skanowania, kHz	Szybkość skanowania, mm/s
5	1000	2
6	6000	
7	1000	5
8	6000	
9	1000	10
10	6000	
11	1000	15
12	6000	
13	1000	20
14	6000	

Tabela 2. Zestawienie wyników obliczeń SEP

Oznaczenie próbki	Wartość SEP, mJ/m <sup>2</sup>	Oznaczenie próbki	Wartość SEP, mJ/m <sup>2</sup>
1	34,6	8	73,5
2	58,8	9	46,5
3	54,8	10	46,3
4	60,1	11	45,0
5	78,7	12	49,1
6	78,0	13	51,8
7	76,0	14	52,4

SEP po różnych sposobach przygotowania powierzchni



Rys. 3. Swobodna energia powierzchniowa po różnych sposobach przygotowania powierzchni

**Podsumowanie i wnioski.** Pokrywanie powłokami ochronnymi ma istotne znaczenie w procesie zabezpieczania elementów np. pojazdów samochodowych przed negatywnym wpływem otoczenia. Jednakże sam proces pokrywania powłoką może nastręczać szereg problemów. Przykładowo, badana stal X6Cr17, której powierzchnia w stanie dostawy jest niemal lustrzana, charakteryzuje się wysoką gładkością. Stan energetyczny powierzchni tej stali przed wykonaniem jakichkolwiek zabiegów jest dość niski i wynosi  $34,6 \text{ [mJ/m}^2\text{]}$  i może stanowić utrudnienie podczas nanoszenia i schnięcia powłoki.

Zwiększenie energii powierzchniowej umożliwiają sposoby stosowane dotychczas, jak mycie w acetonie oraz połączenie obróbki ścierniej z myciem w acetonie. Wówczas SEP wzrosła i jej wartość pozostawała w przedziale  $54,8 - 60,1 \text{ [mJ/m}^2\text{]}$ .

Wyniki eksperymentu potwierdzają, że polepszanie stanu energetycznego jest możliwe poprzez oddziaływanie wiązką lasera. W określonym przedziale parametrów (warianty 5-8) uzyskano dalszy przyrost SEP do wartości nawet  $78,8 \text{ [mJ/m}^2\text{]}$ , co stanowi ok. 100% poprawę analizowanej właściwości powierzchni w stosunku do stanu dostawy (po walcowaniu). Wdrożenie obróbki laserowej może być również sposobem na wyeliminowanie z procesów produkcyjnych chemikaliów, oszczędność substancji (stosowanych w operacjach mycia, płukania, trawienia), energii (podczas suszenia) oraz materiałów ściernych stosowanych w celu nadania określonej chropowatości. Uzyskana po obróbce laserem energia powierzchniowa determinuje lepszą przyczepność powłoki ochronnej i tym samym wpływa na wzrost trwałości powłoki, lepszą odporność elementu pojazdu na korozję oraz wydłużenie okresu eksploatacji.

Należy jednak mieć na uwadze, że uzyskany korzystny efekt dotyczy konkretnego gatunku materiału w określonym przedziale parametrów pracy lasera określonego typu. Świadczy o tym fakt, iż w wariantach 9-14 SEP była wprawdzie wyższa niż w przypadku powierzchni w stanie dostawy, ale jednak wartości nie były satysfakcjonujące w porównaniu z SEP po obróbce metodami tradycyjnymi.

#### LITERATURA

- [1] Burakowski T., Marczak J., Napadłek W.: Istota ablacyjnego czyszczenia laserowego materiałów. Prace Instytutu Elektrotechniki WAT, z. 228, Warszawa 2006
- [2] Burakowski T., Wierzchoń T.: Inżynieria powierzchni metali. WNT, Warszawa 1995
- [3] Dobrzański L.A., Dobrzańska-Danikiewicz A.D.: Obróbka powierzchni materiałów [1] inżynierskich. <http://www.openaccesslibrary.com/vol05/5.pdf> (z dn. 3.01.2013)
- [4] Dutkiewicz E. T.: Fizykochemia powierzchni. WNT, Warszawa 1998
- [5] Hebda M.: Procesy tarcia, smarowania i zużywania maszyn. Wyd. Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Warszawa 2007
- [6] Hryniewicz T., Rokosz K.: Podstawy teoretyczne i aspekty praktyczne zjawiska korozji. Wyd. Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2010
- [7] Marczak J.: Analiza i usuwanie nawarstwień obcych z różnych materiałów metodą ablacji laserowej. WAT, Warszawa 2004
- [8] Rudawska A., Kuczmaszewski J.: Klejenie blach ocynkowanych. Wydawnictwa Uczelniane, Politechnika Lubelska, Lublin 2005
- [9] Surowska B.: Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją. Wyd. Politechniki Lubelskiej, Lublin 2002
- [10] Wrangler G.: podstawy korozji i ochrony metali. WNT, Warszawa 1985
- [11] Żenkiewicz M.: Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych. WNT, Warszawa 2000

#### STRESZCZENIE

CIECIŃSKA Barbara. Analiza możliwości konstytuowania swobodnej energii powierzchniowej przed nakładaniem powłok ochronnych / CIECIŃSKA Barbara // Wisnyk Narodowego Uniwersytetu Transportu. – K. : NUT, 2014. - № 32.

W artykule przedstawiono zagadnienie przygotowania powierzchni przed nakładaniem powłok lakierniczych. Zaproponowano czyszczenie wiązką lasera, które wpływa korzystnie na właściwości adhezyjne powierzchni i stanowi obecnie nowe rozwiązanie problemu. Dodatkowo umożliwia rezygnację z używanych dotychczas chemikaliów oraz przyspieszenie procesu przygotowania powierzchni przed nakładaniem powłok ochronnych.

#### РЕФЕРАТ

ЧЕЧИНСЬКА Барбара. Аналіз можливості використання вільної енергії поверхні перед нанесенням захисних покриттів / ЧЕЧИНСЬКА Барбара // Вісник Національного транспортного університету. Серія “Технічні науки”. Науково-технічний збірник. – К.: НТУ, 2015. - Вип. 2 (32).

У статті представлена проблема підготовки поверхні перед нанесенням захисних покриттів. Запропоновано метод обробки з використанням лазера, який чинить сприятливий вплив на адгезійні властивості поверхні і є новим вирішенням проблеми. Крім того, це дає можливість відмовитись від раніше використовуваних хімічних речовин і прискорити процес підготовки поверхні перед нанесенням захисних покриттів.

#### ABSTRACT

СІЕСІНСКА Barbara. The analysis of possibility of surface free energy forming before the application of protective coatings. Visnyk National Transport University. Series “Technical sciences”. Scientific and Technical Collection. - Kyiv. National Transport University, 2015. - Issue 2 (32).

In the paper the problem of preparing of surface before protective coatings application is shown. The laser beam treatment (cleaning) is offered, as a method which has favorable influence on adhesive properties of the surface and is the modern solution of the problem.

Additionally, laser enables to resign the chemicals used at present and to speed up the process of surface pretreatment before the coatings application.

#### AUTOR:

СІЕСІНСКА Barbara, Dr inż., Politechnika Rzeszowska, Katedra Technologii Maszyn i Inżynierii Produkcji, Al. Powstańców Warszawy 12, tel.: +48 17 865 1448, 35-959, Rzeszów, Polska

#### АВТОР:

ЧЕЧИНСЬКА Барбара, доктор інженер, Жешовська Політехніка, Кафедра технології машин і інженерії продукції, Бульвар Повстанців Варшави 12, tel.: +48 17 865 1448,35-959, Жешув, Польща

#### AUTHOR:

МІЧАЛСКИ Jacek, PhD., Rzeszow University of Technology, Department of Manufacturing and Production Engineering, Warsaw Insurgents Boulevard 12, tel.: +48 17 865 1448,35-959,Rzeszow, Poland

#### РЕЦЕНЗЕНТИ:

ЛЕЙДА Казімеж, докторгабілітований, професор, Жешовська Політехніка, завідувач кафедри двигунів внутрішнього згорання і транспорту, Жешув, Польща.

Гутаревич Ю.Ф, доктор технічних наук, професор, Національний Транспортний Університет, завідувач кафедри двигунів і теплотехніки, Київ, Україна.

#### REVIEWERS:

LEJDA Kazimierz, Doctor of Sciences, Professor, Rzeszow Polytechnic, Head of Department of Internal Combustion Engines and Transport, Rzeszow, Poland.

Gutarevych Y.F, Doctor of Sciences, Professor, National Transport University, Head of Department of Engines and Heating Engineering, Kyiv, Ukraine.