

POLITECHNIKA LUBELSKA

WYDZIAŁ MECHANICZNY



ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Mariusz Kłonica

**Badania stanu energetycznego warstwy wierzchniej wybranych
materiałów konstrukcyjnych po ozonowaniu**

Promotor:

prof. dr hab. inż. Józef Kuczmaszewski

Politechnika Lubelska

Lublin 2014

Spis treści

Wykaz ważniejszych symboli i oznaczeń	5
Wstęp	7
1. Stan energetyczny warstwy wierzchniej.....	9
1.1. Metody wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej	9
1.1.1. Metoda Fowkesa	14
1.1.2. Metoda Owensa-Wendta	14
1.1.3. Metoda van Ossa-Chaudhury`ego-Gooda.....	16
1.1.4. Metoda Zismana.....	17
1.1.5. Metoda Neumanna	17
1.1.6. Metoda Wu.....	18
1.1.7. Metoda oparta na pomiarach histerezy kąta zwilżania.....	18
1.1.8. Metoda cieczy wzorcowych	19
1.2. Wybrane zagadnienia z teorii adhezji	19
1.2.1. Mechaniczna teoria adhezji.....	20
1.2.2. Adsorpcyjna teoria adhezji.....	22
1.2.3. Elektrostatyczna teoria adhezji.....	24
1.2.4. Dyfuzyjna teoria adhezji	24
1.2.5. Termodynamiczna teoria adhezji	25
1.3. Wybrane sposoby przygotowania oraz modyfikacji warstwy wierzchniej	25
1.4. Ozon oraz procesy otrzymywania ozonu.....	32
1.5. Podsumowanie	38
2. Hipotezy badawcze oraz cel pracy	40
3. Metodyka badań oraz stanowisko badawcze.....	41
3.1. Materiał badawczy	41
3.2. Materiały i urządzenia pomocnicze	43
3.3. Stanowisko do ozonowania	44
3.4. Pomiar kąta zwilżania oraz wyznaczanie wartości swobodnej energii powierzchniowej	45
3.5. Pomiar parametrów chropowatości.....	46
3.6. Spektroskopia fotoelektronowa XPS	48
3.7. Analiza powierzchni metodą elektronowej mikroskopii skaningowej	50

3.8. Badania mikroskopowe oraz AFM	50
3.9. Badania FT-IR	51
3.10. Badania wytrzymałości	51
4. Badania wstępne	53
4.1. Parametry chropowatości powierzchni	54
4.2. Pomiary kąta zwilżania	55
4.3. Swobodna energia powierzchniowa	55
4.4. Wytrzymałość statyczna na ścinanie zakładkowego połączenia klejowego.....	56
4.4.1. Wybór kleju dla klejenia poliamidu 6	57
4.4.2. Wybór kleju dla klejenia stali 316L	59
4.4.3. Wybór kleju dla klejenia Ti-6Al-4V	60
4.4.4. Wyznaczenie liczby próby w badaniach wytrzymałościowych.....	61
5. Wyniki badań zasadniczych	62
5.1. Mikroskopia optyczna.....	62
5.1.1. Poliamid 6	62
5.1.2. Stal 316L	63
5.1.3. Stop tytanu Ti-6Al-4V	63
5.2. Chropowatość powierzchni.....	64
5.2.1. Pomiar parametrów chropowatości powierzchni metodą stykową	64
5.2.2. Badanie mikroteometrii powierzchni metodą profilometrii optycznej	70
5.3. Badania metodą AFM.....	74
5.4. Spektroskopia FT-IR.....	77
5.5. Analiza warstwy wierzchniej metodą elektronowej mikroskopii skaningowej.....	78
5.5.1. Stal 316L	78
5.5.2. Stop tytanu Ti-6Al-4V	82
5.6. Badanie metodą spektroskopii fotoelektronów XPS	85
5.6.1. Stal 316L	85
5.6.2. Stop tytanu Ti-6Al-4V	94
5.7. Swobodna Energia Powierzchniowa SEP.....	100
5.7.1. Poliamid 6	100
5.7.2. Stal 316L	102
5.7.3. Stop tytanu Ti-6Al-4V	105
5.8. Wytrzymałość połączenia klejowego	107

6. Analiza statystyczna wyników badań.....	111
6.1. Sprawdzenie normalności rozkładu uzyskanych wyników	112
6.1.1. Poliamid 6	112
6.1.2. Stal 316L	113
6.1.3. Stop tytanu Ti-6Al-4V	113
6.2. Weryfikacja hipotez o równości wariancji oraz równości średnich	114
6.2.1. Poliamid 6	115
6.2.2. Stal 316L	118
6.2.3. Stop tytanu Ti-6Al-4V	120
6.3. Program statyczny randomizowany kompletny.....	122
7. Wnioski.....	125
Literatura	130
Spis rysunków	140
Spis tabel	144
Streszczenie	146
Abstract.....	146

Wykaz ważniejszych symboli i oznaczeń

d	– maksymalny błąd szacunku
F	– statystyka Fishera-Snedecora
f_1	– liczba stopni swobody dla licznika
f_2	– liczba stopni swobody dla mianownika
n	– całkowita liczba pomiarów
n_i	– liczba pomiarów czynnika wejściowego na danym poziomie
n_0	– liczebność próby wstępnej
p	– liczba poziomów zmienności czynnika wejściowego
Q	– ciepło
H	– entalpia
H_0	– hipoteza zerowa
H_1	– hipoteza alternatywna
O	– tlen atomowy
O_2	– tlen cząsteczkowy
O_3	– ozon
O_{kr}	– obszar krytyczny
R	– stała gazowa
R_a	– średnia arytmetyczna rzędnych profilu chropowatości
R_c	– średnia wysokość elementów profilu chropowatości
R_{dc}	– różnica wysokości części profilu chropowatości
R_{ku}	– współczynnik nachylenia profilu (kurtoza profilu chropowatości)
R_{mr}	– względny stosunek materiałowy profilu chropowatości
R_p	– maksymalna wysokość piku profilu chropowatości
R_q	– odchylenie średnie kwadratowe profilu chropowatości
R_{sk}	– współczynnik asymetrii profilu chropowatości
R_t	– całkowita wysokość profilu chropowatości
R_v	– maksymalna głębokość wgłębienia profilu chropowatości
R_z	– maksymalna wysokość profilu chropowatości
s	– odchylenie standardowe próby losowej
s^2	– wariancja
S	– jednostka pola powierzchni danego ciała
S_a	– średnia arytmetyczna rzędnych profilu 3D
S_p	– wysokość najwyższego wzniesienia profilu 3D
S_q	– średnia kwadratowa rzędnych profilu 3D
S_v	– wartość najniższego wgłębienia profilu 3D
S_z	– maksymalna wysokość profilu 3D
t_α	– wartość zmiennej t-Studenta
T	– temperatura
U	– energia wewnętrzna
V	– objętość
$V_{(y)}$	– współczynnik zmienności Pearsona

$\bar{y}$	– średnia arytmetyczna
y_i	– wartość czynnika wynikowego w i -tym pomiarze
$\bar{y}_i$	– średnia wyników pomiarów w i -tym wierszu
y_{ij}	– wartość j -tego czynnika wynikowego na poziomie i
Θ_V	– równowagowy kąt zwilżania
Θ_d	– kąt zwilżania diiodometanem
Θ_w	– kąt zwilżania wodą
γ	– swobodna energia powierzchniowa
α	– poziom istotności
γ_s	– swobodna energia powierzchniowa ciała stałego
γ_s^d	– składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej badanych materiałów
γ_s^p	– składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej badanych materiałów
ρ	– gęstość masy
σ	– napięcie powierzchniowe
σ_{LV}	– napięcie powierzchniowe na granicy faz ciecz – gaz
σ_{SL}	– napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe – ciecz
σ_{SV}	– napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe – gaz

Wstęp

Zastosowanie technologii klejenia umożliwia nie tylko przyspieszenie procesu montażu, zmniejszenie ciężaru konstrukcji, ale przede wszystkim uzyskanie odpowiedniej wytrzymałości połączeń przy jednoczesnym zwiększeniu stopnia ich szczelności, co ma decydujące znaczenie zwłaszcza w przemyśle lotniczym i motoryzacyjnym.

Do łączenia materiałów konstrukcyjnych wykorzystuje się między innymi adhezyjne właściwości substancji klejowych. Dlatego tak ważnym elementem połączeń adhezyjnych jest odpowiednie przygotowanie warstwy wierzchniej materiałów łączonych. Metody chemiczne takie jak: fotolitograficzne wytrawianie powierzchni polimeru, radiacyjne metody modyfikacji poprzez działanie promieniami UV, γ lub bombardowaniem elektronami powierzchni materiału są przykładami wielu metod obecnie stosowanych do modyfikacji warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych.

W pracy podjęto próbę opracowania ekologicznej technologii konstytuowania stanu energetycznego warstwy wierzchniej wybranych materiałów konstrukcyjnych - w efekcie zastosowania procesu ozonowania. Na wstępie przeprowadzono analizę literatury poświęconej tematyce związanej z metodami wyznaczania wartości swobodnej energii powierzchniowej, technologii klejenia oraz technologii modyfikacji warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych. Analizowano również stan wiedzy w aspekcie wytrzymałości połączeń klejowych.

Na podstawie przeprowadzonej analizy stanu wiedzy z zakresu modyfikacji warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych w atmosferze ozonu, opracowano plan badań eksperymentalnych. W pierwszej fazie przeprowadzono badania wstępne w celu określenia niezbędnej liczby pomiarów przy założonym poziomie istotności oraz wybór odpowiedniego kleju do prowadzenia dalszych badań. Kolejnym etapem było przeprowadzenie badań zasadniczych, które obejmowały swoim zakresem modyfikację warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu poliamidu 6, stali 316L oraz stopu tytanu Ti-6Al-4V.

Uzyskane wyniki poddano weryfikacji statystycznej określając wielkość rozrzutu wyników oraz weryfikując istotność różnic w uzyskanych wartościach średnich odpowiednimi hipotezami statystycznymi. Uzyskane wyniki przedstawiono w pracy w postaci tabel i wykresów.

W pracy podjęto próbę opracowania technologii modyfikacji warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych w atmosferze ozonu, w szczególności przeznaczonych do operacji klejenia.

Rozprawa doktorska została podzielona na siedem głównych rozdziałów. Pierwszy z nich zawiera przegląd aktualnego stanu wiedzy z zakresu rozprawy. W drugim rozdziale zawarto hipotezy badawcze oraz cel pracy. W trzecim rozdziale przedstawiono metodykę badań oraz stanowiska badawcze. Rozdział czwarty zawiera badania wstępne. Wyniki badań zasadniczych przedstawiono w rozdziale piątym. Prezentowane wyniki dotyczą mikroskopii optycznej, chropowatości powierzchni, badań metodą AFM oraz spektroskopii FT-IR, a także analizy powierzchni metodą elektronowej mikroskopii skaningowej, spektroskopii fotoelektronów XPS. Przedstawiono również badania dotyczące swobodnej energii powierzchniowej oraz wytrzymałości połączenia klejowego. Analizę statystyczną wyników badań przedstawiono w rozdziale szóstym. W ostatnim rozdziale, siódmym, przedstawiono wnioski oraz dyskusję wyników.

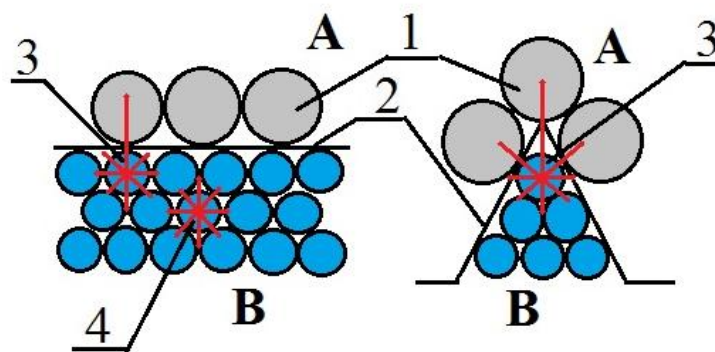
Badania realizowano w ramach projektu: "Wykorzystanie ozonowania jako ekologicznej metody modyfikacji właściwości warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych", Nr 2965/B/T02/2010/39. W ramach badań współpracowano z Wydziałem Inżynierii Środowiska Politechniki Lubelskiej oraz Wydziałem Chemii UMCS.

1. Stan energetyczny warstwy wierzchniej

W rozdziale pierwszym przedstawiono studium literatury z zakresu metod wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej, zaprezentowano wybrane zagadnienia z teorii adhezji, omówiono wybrane sposoby przygotowania i modyfikacji warstwy wierzchniej oraz opisano zagadnienia związane z procesem ozonowania. Rozdział zakończono podsumowaniem.

1.1. Metody wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej

W świetle współczesnej wiedzy z nauk podstawowych takich jak fizyka oraz chemia wiemy, że w obszarach międzyfazowych atomy wchodzące w skład każdej z faz podlegają działaniu innego układu sił niż atomy znajdujące się w głębi fazy. Możemy wyróżnić następujące układy fazowe: ciało stałe - ciecz, ciało stałe - gaz, ciecz - gaz [62, 63]. Atomy znajdujące się wewnątrz danej fazy są otoczone atomami tego samego rodzaju, a zatem poddane są działaniu zrównoważonego układu sił przyciągania oraz odpychania. Natomiast atomy, które znajdują się w obszarze międzyfazowym lub na granicy faz podlegają innemu rozkładowi sił. Z jednej strony są one przyciągane przez sąsiednie atomy rodzimej fazy, a z drugiej strony są przyciągane przez atomy z fazy sąsiedniej. Taki układ można określić jako asymetryczne pole sił. W przypadku, kiedy siły przyciągania w kierunku jednej z faz są odpowiednio duże, atomy migrują w głąb tej fazy, tak długo, dopóki nie osiągną stanu równowagi. Na rysunku 1.1 przedstawiono w uproszczony sposób oddziaływanie zachodzące w głębi i na granicy faz różnych powierzchni.



Rys. 1.1. Wpływ chropowatości powierzchni na oddziaływania międzycząsteczkowe w głębi i na granicy faz: 1 - cząsteczka fazy A, 2 - granica faz, 3 - cząsteczka fazy B znajdująca się na granicy faz, 4 - cząsteczka fazy B znajdująca się w głębi tej fazy

Na podstawie przeglądu literatury można stwierdzić, że stan równowagi atomów w warstwie wierzchniej jest opisany przez różne funkcje termodynamiczne, między innymi:

napięcie powierzchniowe, energię powierzchniową, swobodną energię powierzchniową oraz swobodną entalpię powierzchniową [62, 63, 85, 111, 113, 115].

Swobodna energia powierzchniowa jest równa liczbowo pracy potrzebnej do utworzenia nowej jednostki powierzchni, podczas rozdziału dwóch znajdujących się w równowadze faz, w odwracalnym procesie izotermicznym [63, 64, 76, 114]. Miarą swobodnej energii powierzchniowej jest $[mJ/m^2]$. Natomiast napięcie powierzchniowe definiowane jest jako siła styczna do danej powierzchni, działająca na jednostkę długości, a jednostką jest $[mN/m]$. Według [111] związek między swobodną energią powierzchniową a napięciem powierzchniowym jest następujący $[mJ/m^2] = [mN/m]$. Natomiast autor pracy [62] słusznie zauważa, że dla ciał stałych napięcie powierzchniowe jest wielkością wektorową, a jednostka swobodnej energii powierzchniowej jest skalarem.

Zależność między swobodną energią powierzchniową a napięciem powierzchniowym ma postać (1.1):

$$\sigma = \gamma + S \frac{\partial \gamma}{\partial S}, \quad (1.1)$$

gdzie: σ - napięcie powierzchniowe,

γ - swobodna energia powierzchniowa,

S - jednostka pola powierzchni danego ciała.

Dla cieczy przyjmuje się zależność (1.2):

$$\frac{\partial \gamma}{\partial S} = 0 \Rightarrow \sigma = \gamma, \text{ dla } S \neq 0. \quad (1.2)$$

Według teorii Gibbsa w ciele stałym napięcie powierzchniowe jest równe swobodnej energii powierzchniowej tylko wtedy, gdy adsorpcja na nim jest równa zero [111, 114].

W wyniku procesu adsorpcji, cząsteczki kleju na powierzchni ciała stałego tracą swobodę ruchu, co oznacza, że ich entropia zmniejsza się, podobnie jak energia swobodna Gibbsa [63].

Entalpia H jest wielkością termodynamiczną, wprowadzona przez Gibbsa jako suma energii wewnętrznej U układu oraz iloczynu jego ciśnienia p i objętości V (1.3):

$$H = U + pV, \quad (1.3)$$

$$dh = du + d\left(\frac{p}{\rho}\right), \quad (1.4)$$

gdzie: ρ - gęstość masy.

Równanie 1.4 odnosi się do układu o jednostkowej masie, entalpia jest tzw. potencjałem termodynamicznym. Jednostkowa entalpia wyrażona funkcją Gibbsa dla gazu doskonałego przyjmuje postać (1.5) [33]:

$$h = u + \frac{p}{\rho} = u + RT, \quad (1.5)$$

gdzie: R - stała gazowa,

T - temperatura.

Należy również wspomnieć o drugiej zasadzie termodynamiki dotyczącej entropii układu. Zasada ta mówi o nieodwracalności procesów makroskopowych, które przebiegają ze skończoną prędkością [33]. Entropia S opisana jest równaniem (1.6):

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.6)$$

gdzie: Q - ciepło.

Każdy nieodwracalny proces adiabatyczny prowadzi do wzrostu entropii.

Analiza molekularno-kinetyczna uwzględnia budowę cząsteczkową kleju, zachowanie się cząsteczek w warstwie granicznej oraz wzajemne oddziaływanie. Analiza ta zakłada, że wytrzymałość połączenia jest równa sumie oddziaływań kleju oraz powierzchni (1.7) [63]:

$$R_{ad} = S \sum_i U_i n_i, \quad (1.7)$$

gdzie: U_i - energia wiązania i-tego typu,

n_i - liczba wiązań i-tego typu.

Uwzględniając wpływ szybkości odkształcenia oraz temperatury, przy założeniu, że wytrzymałość adhezyjna będzie określana naprężeniami niszczącymi, zależność (1.7) ma postać równania (1.8):

$$R_{ad} = K S n v e^{\frac{U}{R \cdot T}}, \quad (1.8)$$

gdzie: K - funkcja entropii elementarnej dekohezji,

n - liczba elementarnych dekohezji przypadająca na jednostkę rzeczywistej powierzchni kontaktu,

v - szybkość rozrywania wiązań,

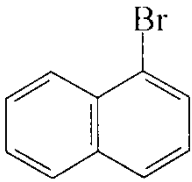
U - bariera energetyczna elementarnej dekohezji (energia aktywacji procesu destrukcji).

Przedstawiona analiza pozwala na lepsze zrozumienie zjawisk związanych z adhezją.

W nauce i technice występuje wiele metod wyznaczania wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) [35, 41, 63, 76, 78, 85, 96] i wciąż są opisywane nowe metody. Dla cieczy są to metody bezpośrednie, natomiast dla ciał stałych są to metody pośrednie, bazujące przede wszystkim na pomiarze wartości kąta zwilżania cieciami pomiarowymi [14, 18, 35, 42, 75, 87]. Można wymienić następujące metody wyznaczenia wartości swobodnej energii powierzchniowej: metodę Fowkesa, Owensa-Wendta, van Ossa-Chaudhury`ego-Gooda, [21, 22, 31, 37, 41] Zismana, Neumanna, Wu oraz inne [2, 8, 21, 34, 62, 63, 92, 93, 111, 113, 116].

W badaniach najczęściej wykorzystuje się następujące ciecze pomiarowe: wodę destylowaną, glicerynę 99%, formamid 98%, diiodometan 99%, α -bromonaftalen 97% [116]. W tabeli 1.1 przedstawiono wzory sumaryczne oraz strukturalne wymienionych cieczy stosowanych do pomiarów kąta zwilżania.

Tabela 1.1. Wzory sumaryczne oraz strukturalne cieczy stosowanych w pomiarach kąta zwilżania [116]

Lp.	Ciecz pomiarowa	Wzory:	
		sumaryczny	strukturalny
1.	Woda destylowana	H_2O	H-O-H
2.	Gliceryna 99%	$C_3H_8O_3$	$\begin{array}{c} CH_2-OH \\ \\ CH-OH \\ \\ CH_2-OH \end{array}$
3.	Formamid 98%	$HCONH_2$	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-C-NH_2 \end{array}$
4.	Dijodometan 99%	CH_2J_2	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-J \\ \\ J \end{array}$
5.	α -bromonaftalen 97%	$C_{10}H_7Br$	

W zależności od wybranej metody oszacowania wartości swobodnej energii powierzchniowej stosuje się odpowiednie ciecze pomiarowe do pomiarów kąta zwilżania.

Najczęściej do wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej materiałów konstrukcyjnych stosuje się metody pośrednie wykorzystujące pomiary kąta zwilżania [3, 14, 18, 63, 94, 114, 116].

Energia adhezji jest parametrem decydującym o skuteczności łączenia powierzchni materiałów konstrukcyjnych, opisywana jest poprzez pracę niezbędną do rozdzielenia dwóch faz bez wnikania w naturę oddziaływań powodujących powstanie trwałego złącza.

Istotę oddziaływania w układzie ciało stałe – ciecz – gaz opisuje charakterystyczne równanie Younga (1.9) [32, 62, 63, 94, 111, 116], którego graficzną interpretację oraz sposób pomiaru kąta zwilżania przedstawiono na rysunku 1.2.

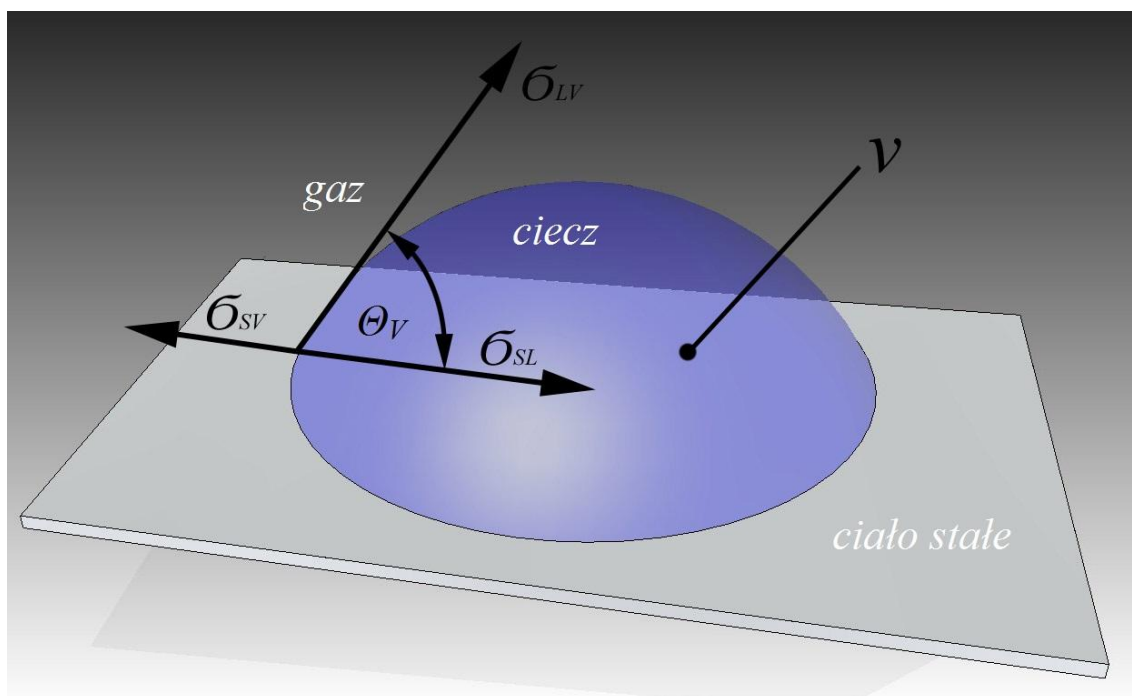
$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \theta_V, \quad (1.9)$$

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.



Rys. 1.2. Graficzna interpretacja równania Younga oraz schemat pomiaru kąta zwilżania

Z bilansu energetycznego dla punktu równowagi trzech faz równanie to jest zapisane w postaci (1.10):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_V, \quad (1.10)$$

gdzie: symbol γ oznacza swobodną energię powierzchniową, natomiast pozostałe symbole zachowują takie samo znaczenie jak w równaniu (1.9).

Pomimo upływu ponad dwóch wieków od kiedy zostało sformułowane równanie Younga, nadal jest podstawą wyznaczania wartości swobodnej energii powierzchniowej materiałów konstrukcyjnych. Wiele metod bazujących na pomiarze kąta zwilżania cieczami pomiarowymi opartych jest o to równanie.

1.1.1. Metoda Fowkesa

Metoda Fowkesa pozwala na obliczenia wartości swobodnej energii powierzchniowej ciała niepolarnego [113, 114], dla którego $\gamma_s = \gamma_s^d$ według równania (1.11) :

$$\gamma_s = \gamma_s^d = \frac{\gamma_l^2 (1 + \cos \theta)^2}{(4\gamma_l^d)}. \quad (1.11)$$

Gdy użyta ciecz pomiarowa jest cieczą niepolarną równanie przyjmuje postać (1.12):

$$\gamma_s = \gamma_s^d = 0,25\gamma_l(1 + \cos \theta)^2. \quad (1.12)$$

W celu obliczenia składowej dyspersyjnej dowolnej cieczy pomiarowej, jako materiał referencyjny używa się politetrafluoroetyleny (teflonu), który jest materiałem niepolarnym, a wartość $\gamma_s^d = 18 \text{ mJ/m}^2$. Po przekształceniu równania (1.11) oraz wstawieniu γ_s^d , otrzymano równanie (1.13):

$$\gamma_l^d = \frac{\gamma_l^2 (1 + \cos \theta)^2}{72}. \quad (1.13)$$

W metodzie Fowkesa [114] zaleca się stosowanie wody destylowanej jako cieczy polarnej oraz diiodometanu jako cieczy niepolarnej. Najczęściej metodę tą wykorzystują specjalistyczne laboratoria do pomiaru wartości SEP materiałów polimerowych.

1.1.2. Metoda Owensa-Wendta

Metoda Owensa-Wendta jest jedną z najczęściej stosowanych metod do wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej materiałów konstrukcyjnych [61-64, 92, 94, 96, 111, 113-116]. W metodzie tej przyjęto, że wartość swobodnej energii powierzchniowej jest sumą

dwóch składowych: dyspersyjnej γ_s^d i polarnej γ_s^p oraz, że istnieje zależność addytywna między tymi wielkościami (1.14):

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p, \quad (1.14)$$

gdzie: γ_s - swobodna energia powierzchniowa ciała stałego,

γ_s^d - składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej badanych materiałów,

γ_s^p - składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej badanych materiałów.

Do obliczenia składowych: dyspersyjnej i polarnej swobodnej energii powierzchniowej, niezbędna jest znajomość wartości kątów zwilżania powierzchni badanych materiałów. Do ich określenia stosuje się ciecze pomiarowe o znanych wartościach swobodnej energii powierzchniowej oraz składowych: polarnej i dyspersyjnej. W badaniach najczęściej jako cieczy polarnej używa się wody destylowanej oraz jako cieczy apolarnej diiodometanu. Składową dyspersyjną swobodnej energii powierzchniowej oblicza się z równania (1.15):

$$(\gamma_s^d)^{0,5} = \frac{\gamma_d(\cos \theta_d + 1) - \sqrt{\frac{\gamma_d^p}{\gamma_w^p}} \gamma_w(\cos \theta_w + 1)}{2 \left(\sqrt{\gamma_d^d} - \sqrt{\gamma_d^p \frac{\gamma_w^d}{\gamma_w^p}} \right)} \quad (1.15)$$

oraz składową polarną swobodnej energii powierzchniowej według równania (1.16):

$$(\gamma_s^p)^{0,5} = \frac{\gamma_w(\cos \theta_w + 1) - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_w^d}}{2\sqrt{\gamma_w^p}}, \quad (1.16)$$

gdzie: γ_d - swobodna energia powierzchniowa diiodometanu,

γ_d^d - składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej diiodometanu,

γ_d^p - składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej diiodometanu,

γ_w - swobodna energia powierzchniowa wody,

γ_w^d - składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej wody,

γ_w^p - składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej wody,

θ_d - kąt zwilżania diiodometanem,

θ_w - kąt zwilżania wodą.

Opisana metoda wyznaczenia wartości swobodnej energii powierzchniowej jest metodą pośrednią bazującą na pomiarach kątów zwilżania cieczami pomiarowymi.

W tabeli 1.2 przedstawiono wartości swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych [116] dla cieczy pomiarowych przyjmowane do obliczeń metodą Owensa-Wendta.

Tabela 1.2. Wartości SEP oraz jej składowe: dyspersyjna i polarna [116]

Lp.	Ciecz pomiarowa	Swobodna energia powierzchniowa i jej składowe [mJ/m ²]		
		SEP γ	Dyspersyjna γ^d	Polarna γ^p
1.	Woda destylowana	72,8	21,8	51,0
2.	Gliceryna 99%	64,0	37,0	27,0
3.	Formamid 98%	58,0	39,0	19,0
4.	Dijodometan 99%	50,8	48,5	2,3
5.	α -bromonaftalen 97%	44,4	44,4	0,0

Najczęściej w metodzie Owensa-Wendta jako cieczy pomiarowe stosuje się wodę destylowaną oraz diiodometan.

1.1.3. Metoda van Ossa-Chaudhury`ego-Gooda

Metoda van Ossa-Chaudhury`ego-Gooda zakłada, że wartość swobodnej energii powierzchniowej uzależniona jest od oddziaływania dalekiego zasięgu oraz oddziaływania kwasowo-zasadowego [2, 31, 37, 63, 94, 108, 114]. Zależność tą opisuje równanie (1.17) [39, 94, 113].

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB}, \quad (1.17)$$

gdzie: γ_s^{LW} - składowa SEP związana z oddziaływaniem dalekiego zasięgu,

γ_s^{AB} - składowa SEP związana z oddziaływaniem kwasowo-zasadowym.

Składowa SEP γ_s^{LW} wiąże się z oddziaływaniem dyspersyjnym, polarnym oraz indukcyjnym, natomiast składowa SEP γ_s^{AB} wynika z teorii kwasów i zasad Lewisa. Na podstawie teorii kwasów i zasad Lewisa można dokonać podziału związków chemicznych na: związki bipolarne (woda, formamid, gliceryna), związki monopolarne (chloroform - kwas Lewisa, etery - zasady Lewisa) oraz związki apolarne (α -bromonaftalen).

W celu wyznaczenia wartości SEP materiału konstrukcyjnego należy wykonać pomiary kąta zwilżania trzema cieczami pomiarowymi. Wartość SEP określa zależność (1.18):

$$(\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW})^{0,5} + (\gamma_s^+ \gamma_L^-)^{0,5} + (\gamma_s^- \gamma_L^+)^{0,5} = 0,5 \gamma_L (1 + \cos \Theta). \quad (1.18)$$

W badaniach należy użyć dwóch cieczy pomiarowych bipolarnych oraz jednej apolarnej. Z przeglądu literatury wynika, że najczęściej w badaniach jako ciecze bipolarne stosuje się wodę i glicerynę lub wodę i formamid, natomiast jako ciecze apolarne używa się diiodometanu lub α -bromonaftalenu.

Metoda van Ossa-Chaudhury`ego-Gooda jest jedną z nowszych metod określania wartości swobodnej energii powierzchniowej materiałów konstrukcyjnych [2].

1.1.4. Metoda Zismana

Metoda Zismana służy do wyznaczenia wartości krytycznej swobodnej energii powierzchniowej γ_c . Według Zismana wartość γ_c nie jest tożsama z wartością γ_s , wartość γ_c jest równa wartości γ_L cieczy tworzącej z materiałem kąt zwilżania równy zero i wyznaczona jest na podstawie badań empirycznych. Metodę opisano w [111, 114, 115]. Wyniki pomiarów można opisać za pomocą zależności (1.19):

$$\cos \Theta = 1 + b(\gamma_c - \gamma_L), \quad (1.19)$$

gdzie: b - współczynnik kierunkowy prostej, stanowiącej aproksymację wyników pomiarów.

Zależność między γ_s oraz γ_c badanego materiału konstrukcyjnego określa (1.20):

$$\gamma_s = \frac{(b\gamma_c + 1)^2}{4b}. \quad (1.20)$$

Obecnie, ze względu na niepełne uzasadnienie teoretyczne oraz na dość pracochłonne procedury badawcze metoda ta nie jest powszechnie stosowana.

1.1.5. Metoda Neumanna

W metodzie tej do wyznaczenia wartości swobodnej energii powierzchniowej stosuje się pomiary kąta zwilżania tylko jedną cieczą pomiarową [92, 94, 111, 114, 115]. Jedne z nowszych wersji równania Neumanna przedstawiają zależności (1.21) oraz (1.22).

$$\left(\frac{\gamma_s}{\gamma_L}\right)^{0,5} \exp\{-\beta_1(\gamma_L - \gamma_s)^2\} = 0,5(1 + \cos \Theta), \quad (1.21)$$

$$\left(\frac{\gamma_s}{\gamma_L}\right)^{0,5} \{1 - \beta_2(\gamma_l - \gamma_s)^2\} = 0,5(1 + \cos \Theta). \quad (1.22)$$

Zaletą metody jest prosta procedura pomiarowa ograniczona do pomiaru kąta zwilżania tylko jedną cieczą pomiarową o znanej γ_L . Niewystarczające podstawy teoretyczne równania Neumanna, pomimo prostej procedury pomiarowej sprawiły, że metoda ta nie jest powszechnie stosowana do badań swobodnej energii powierzchniowej.

1.1.6. Metoda Wu

Efektem pracy Wu jest zmodyfikowana postać równania Owensa-Wendta przedstawiona poniżej (1.23):

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - \frac{4\gamma_s^d \gamma_L^d}{\gamma_s^d + \gamma_L^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_L^p}{\gamma_s^p + \gamma_L^p}. \quad (1.23)$$

Analogicznie jak przy wyprowadzaniu układu równań dla metody Owensa-Wendta (dla wody i diiodometanu), uzyskano układ równań (1.24) [92, 111]:

$$\frac{\gamma_s^d}{\gamma_s^d + 21,8} + 2,34 \frac{\gamma_s^p}{\gamma_s^p + 51} = 0,83(1 + \cos \Theta_1), \quad (1.24)$$

$$\frac{\gamma_s^d}{\gamma_s^d + 48,5} - 0,05 \frac{\gamma_s^p}{\gamma_s^p + 2,3} = 0,26(1 + \cos \Theta_2),$$

który jest podstawą do obliczeń wartości swobodnej energii powierzchniowej materiałów konstrukcyjnych metodą zaproponowaną przez Wu. Metoda ta nie znalazła tak powszechnego zastosowania w badaniach naukowych nad swobodną energią powierzchniową materiałów jak metoda Owensa-Wendta.

1.1.7. Metoda oparta na pomiarach histerezy kąta zwilżania

Metoda oparta na pomiarach histerezy kąta zwilżania jest jedną z najnowszych metod wyznaczania wartości swobodnej energii powierzchniowej materiałów konstrukcyjnych [16, 17, 27, 107, 114]. Metoda ta polega na pomiarach kąta napływu Θ_a i kąta cofania Θ_r cieczą pomiarową o znanej wartości γ_l . Wartość SEP określana jest na podstawie zależności (1.25):

$$\gamma_s = \gamma_l(\cos \Theta_r + \cos \Theta_a) \left\{ \frac{(1 + \cos \Theta_a)^2}{[(1 + \cos \Theta_r)^2 - (1 + \cos \Theta_a)^2]} \right\}. \quad (1.25)$$

Wyprowadzając powyższe równanie (1.25) założono, że:

- kąt zwilżania występujący w równaniu Younga jest kątem napływu, równanie to ma postać (1.26):

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma \cos \Theta_a, \quad (1.26)$$

- wartość SEP γ_{sf} danego ciała z uwzględnieniem zjawiska adsorpcji występującego podczas pomiaru Θ_r można opisać zależnością (1.27):

$$\gamma_{sf} = \gamma_{sl} + \gamma \cos \Theta_r, \quad (1.27)$$

- pracę adhezji cieczy można określić na podstawie równania stanu, stosując odpowiednio Θ_a i Θ_r w zależności od układu międzyfazowego.

1.1.8. Metoda cieczy wzorcowych

Metoda cieczy wzorcowych dość powszechnie stosowana jest w przemyśle jako test techniczny umożliwiający dobrą ocenę skuteczności prowadzonego procesu modyfikacji warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych. Metoda ta polega na nanoszeniu na badaną powierzchnię cieczy pomiarowych w postaci pasma o szerokości około 10 mm i długości kilkudziesięciu milimetrów [111, 116]. Następnie dokonuje się pomiaru czasu po jakim naniesiona warstwa cieczy pomiarowej rozdzieli się na pojedyncze krople. Jeżeli nie nastąpi podział na pojedyncze krople w czasie zbliżonym do 2 sekund, pomiar należy powtórzyć stosując ciecz pomiarową o swobodnej energii powierzchniowej większej o wartość 1 mJ/m². Podczas badań używa się następujących cieczy pomiarowych:

- mieszaniny metanolu CH₃OH i wody H₂O do pomiaru swobodnej energii powierzchniowej w zakresie (22-29) mJ/m²,
- mieszaniny monoetyloeteru glikolu etylenowego CH₃CH₂OCH₂CH₂OH i formamidu HCONH₂ do pomiaru swobodnej energii powierzchniowej w zakresie (30-56) mJ/m²,
- mieszaniny formamidu i wody do pomiaru swobodnej energii powierzchniowej w zakresie (57-73) mJ/m² [111, 116].

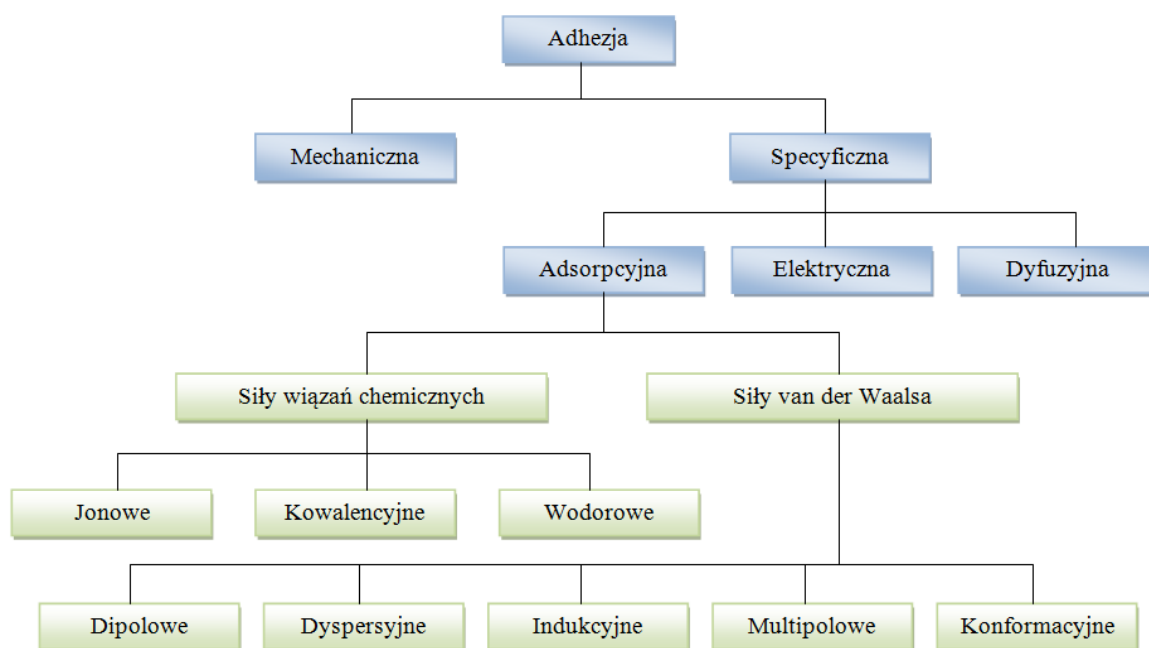
Wyniki uzyskane za pomocą tej metody nie mogą być jedynym kryterium oceny zwilżalności.

1.2. Wybrane zagadnienia z teorii adhezji

Słowo adhezja pochodzi od łacińskiego słowa *adhaesio* i oznacza w dosłownym tłumaczeniu szczepienie. Zjawisko adhezji jest jednym z podstawowych zjawisk fizycznych

związanych z budową materii. Współcześnie wiele dziedzin nauki takich jak: fizyka, chemia, chemia fizyczna, mechanika, termodynamika i inne, zajmuje się i próbuje opisać w sposób uogólniony zjawisko adhezji. Procesy związane z tym zjawiskiem są różnorodne i brak jest jednoznacznej definicji. Przy współczesnym rozwoju techniki trudno jest wymienić obszar technologii, w którym zjawisko to nie występuje. Szczególnie w procesach klejenia zjawisko adhezji ma kluczowe znaczenie [5, 7, 61, 63, 97, 112].

Na rysunku 1.3 przedstawiono klasyczny schemat blokowy rodzajów adhezji i sił wiązań adhezyjnych opisany między innymi w [61-64, 94, 111, 114].

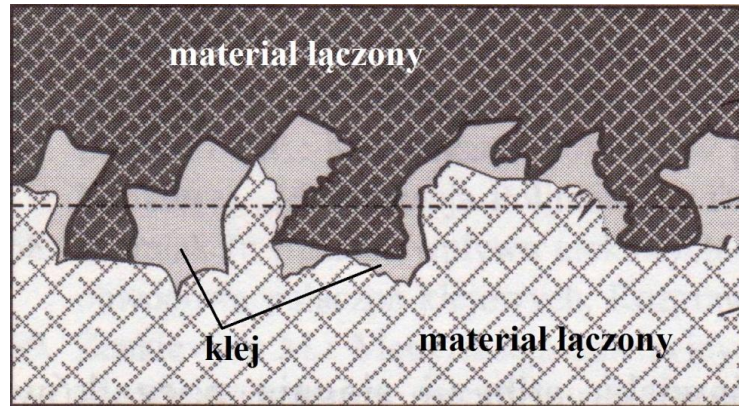


Rys. 1.3. Schemat blokowy rodzajów adhezji i sił wiązań adhezyjnych [64]

Istnieje wiele zdefiniowanych teorii adhezji [5, 7, 63, 98]. Na podstawie przeglądu literatury można wymienić następujące teorie adhezji: mechaniczną, adsorpcyjną, elektrostatyczną, dyfuzyjną, termodynamiczną i inne.

1.2.1. Mechaniczna teoria adhezji

Jedną z pierwszych teorii adhezji, przedstawioną przez J. W. McBaina, była mechaniczna teoria adhezji mówiąca o zależności między wytrzymałością połączenia klejowego a chropowatością powierzchni łączonych materiałów. Na rysunku 1.4 przedstawiono schemat mechanicznej teorii adhezji.



Rys. 1.4. Schemat połączenia adhezyjnego materiałów o chropowatej powierzchni, łączonych za pomocą kleju, przedstawiający mechaniczną teorię adhezji [111]

Według tej teorii gwarancją uzyskania odpowiedniej wytrzymałości połączenia klejowego jest konieczność wniknięcia kleju w pory materiałów łączonych i utworzenia zakotwiczeń mechanicznych, które są zdolne do przenoszenia obciążeń [63, 97, 111].

Wnikanie kleju w nierówności i wgłębienia materiałów łączonych zależy od wielu czynników, między innymi od: lepkości kleju, temperatury, ciśnienia, czasu wnikania, a przede wszystkim od wielkości porów i wgłębień.

Proces wnikania kleju w nierówności materiału opisuje prawo Poiseulle'a oraz równanie ciśnienia kapilarnego (1.28) [111]:

$$h \frac{dh}{dt} = \frac{r}{4\eta} \gamma_{Lk} \cos \Theta, \quad (1.28)$$

gdzie: h - głębokość wnikania kleju we wgłębienia materiału chropowatego,

t - czas wnikania,

r - promień wgłębienia,

η - lepkość kleju,

γ_{Lk} - swobodna energia powierzchniowa kleju,

Θ - kąt zwilżania, jaki tworzy klej z materiałem chropowatym.

Głębokość wnikania kleju przedstawia równanie Washburna (1.29) [4, 15, 63]:

$$h = \left(\frac{rt\gamma_{Lk} \cos \Theta}{2\eta} \right)^{0,5}. \quad (1.29)$$

Podczas wyprowadzania powyższych równań przyjęto pewne założenia, które w warunkach rzeczywistych nie są spełnione. Dotyczy to przede wszystkim kształtu oraz wielkości nierówności w materiale łączonym (jako wgłębienia przyjęto kapilary o promieniu r), przyjęto

również brak oddziaływań chemicznych i innych na powierzchni łączonych materiałów i kleju, jak również brak zanieczyszczeń powierzchni. Czas niezbędny do wypełnienia wgłębień przez klej można określić z zależności (1.30):

$$t = \frac{2\eta(h)^{0,5}}{r\gamma_{Lk} \cos \Theta}. \quad (1.30)$$

Według mechanicznej teorii adhezji połączenie utworzone przez klej z materiałem łączonym nie ulega dekohezji na granicy faz pod wpływem obciążeń zewnętrznych. Dekohezja następuje wewnątrz najsłabszego materiału połączenia. Wytrzymałość połączenia uwarunkowana jest wytrzymałością kleju lub łączonych materiałów konstrukcyjnych.

1.2.2. Adsorpcyjna teoria adhezji

Adsorpcyjna teoria adhezji została sformułowana przez L. H. Sharpe'a oraz H. Schornhorna [62, 63, 111, 115]. Według tej teorii podstawą adsorpcji i adhezji jest różnica między stanem energetycznym cząsteczek na powierzchni cieczy lub ciał stałych i cząsteczek znajdujących się w głębi tych faz. Podstawą poznania adsorpcyjnej teorii adhezji jest poznanie natury i właściwości sił międzycząsteczkowych. Istnieje wiele różnych rodzajów oddziaływań międzycząsteczkowych, a ich poznanie umożliwia zrozumienie procesów konstituowania połączeń adhezyjnych.

Duże znaczenie w opisywanej teorii adhezji przypisuje się siłom van der Waalsa [5], w skład których wchodzi siły dipolowe, dyspersyjne, indukcyjne, multipolowe oraz konformacyjne.

Równanie Lennarda-Jonesa przedstawia zależność energii potencjalnej układu cząsteczek (atomów) od odległości ich jąder (1.31):

$$E_p = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}, \quad (1.31)$$

gdzie: A, B - stała odpychania i stała przyciągania charakterystyczne dla danego rodzaju cząsteczek lub atomów,

r - odległość między jądrami atomów.

Siły oddziaływań międzycząsteczkowych można określić z równania (1.32):

$$F = -\frac{dE}{dr} = \frac{12A}{r^{13}} - \frac{6B}{r^7}. \quad (1.32)$$

Analiza van der Waalsa dotycząca prawa Clayperona dla gazów doskonałych pozwoliła sformułować równanie (1.33):

$$\left(p + \frac{a^2}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (1.33)$$

gdzie: symbole dotyczą parametrów gazu:

a - stała charakteryzująca siły przyciągania,

b - stała charakteryzująca siły odpychania.

Największe znaczenie mają siły dyspersyjne zwane siłami Londona. Powstają w wyniku tworzenia się dipoli elementarnych wskutek ruchów elektronów wokół jądra. Efekt działania tych sił istnieje zawsze i jest niezależny od temperatury. Cechą charakterystyczną sił dyspersyjnych jest ich uniwersalność. Pomimo niewielkiej energii oddziaływań (≤ 10 kJ/mol), ze względu na ich powszechność, oddziaływania dyspersyjne są znaczące w zjawiskach adhezji [70].

Siły dipolowe zwane siłami Keesoma mają charakter elektrostatyczny i występują między cząsteczkami, które są dipolami trwałymi. Tworzą je cząstki, w skład których wchodzi atomy o różnej elektrojemności. Połączenie między klejem a materiałem łączonym powstaje wówczas, gdy materiały te zawierają podobne dipole trwałe. Energia oddziaływań między dipolami cząsteczkowymi nie przekracza 10 kJ/mol. Oddziaływania te zależą od temperatury.

Siły indukcyjne (siły Debye'a) występują między cząsteczkami niepolarnymi a dipolami trwałymi. Energia oddziaływań indukcyjnych nie przekracza 2 kJ/mol, a więc jest mniejsza od wymienionych wyżej sił (dyspersyjnych oraz dipolowych). Znaczenie tych sił w procesach adhezji jest nieduże. Energia oddziaływań indukcyjnych zależy od temperatury i maleje z jej wzrostem.

Siły multipolowe wynikają z oddziaływań kwadrupoli i multipoli wyższego rzędu i wiążą się ze zjawiskiem wewnętrznej kompensacji składowych dipoli atomów lub grup atomów w cząsteczce. Siły te występują powszechnie lecz ich znaczenie w adhezji jest niewielkie.

Siły konformacyjne powstają wskutek rotacji atomów lub ich grup, wokół wiązań cząsteczkowych, które powodują zmiany ich położenia [94, 111].

Analizując zjawisko adhezji należy wymienić siły wiązań chemicznych, do których zalicza się między innymi siły: kowalencyjne, jonowe, wodorowe i inne [94, 111]. Wiązanie kowalencyjne powstaje przez utworzenie wspólnej pary elektronowej dla obu łączących się

atomów. Odznaczają się najwyższą energią zawierającą się w granicach 400-600 kJ/mol. Wiązania jonowe powstają wówczas, gdy między dwoma łączącymi się atomami występują duże różnice w elektroujemności. Udział tych wiązań w adhezji jest niewielki, a energia wiązań nie przekracza 400 kJ/mol. Istotne znaczenie w adhezji, jak również w kohezji mają wiązania wodorowe. Ich energia zawiera się w granicach 15-50 kJ/mol i zapewnia dużą wytrzymałość tworzyw polimerowych.

1.2.3. Elektrostatyczna teoria adhezji

Elektrostatyczna teoria adhezji wykorzystuje w opisie prawa elektrostatyki. Według tej teorii, między dwoma materiałami, doprowadzonymi do bezpośredniego kontaktu, może nastąpić przepływ strumienia elektronów [113]. Im bardziej materiały są elektroujemne względem siebie, tym większy jest przepływ elektronów. Efektem tego procesu jest tzw. podwójna warstwa elektryczna, znajdująca się w obszarze międzyfazowym. Siły przyciągania mają charakter sił opisanych prawem Coulomba. Wartość tych sił zależy głównie od gęstości ładunku powierzchniowego w obu częściach podwójnej warstwy elektrycznej [63, 113, 116].

Elektrostatyczna teoria adhezji na związek z teorią adsorpcyjną. Przejścia elektronów wywołuje orientowana adsorpcja grup polarnych kleju na powierzchni materiałów łączonych, związane jest to z obecnością i ilością grup polarnych. Omawiana teoria nie ma znaczenia podstawowego, jednak dobrze wyjaśnia niektóre aspekty zjawiska adhezji [116].

1.2.4. Dyfuzyjna teoria adhezji

Zjawisko wzajemnej dyfuzji cząsteczek różnych materiałów doprowadzonych do kontaktu jest podstawą rozważań dyfuzyjnej teorii adhezji. Wskutek różnicy potencjałów termodynamicznych cząstek w przylegających do siebie materiałach następuje dyfuzja. Wyrównanie potencjałów odbywa się w wyniku zmiany wzajemnego położenia atomów i cząstek znajdujących się w obszarze międzyfazowym. Zaletą dyfuzyjnych połączeń adhezyjnych są ograniczone naprężenia własne w strefie międzyfazowej. Proces dyfuzyjny zależy w dużej mierze od materiałów, temperatury oraz ciśnienia. Niewiele materiałów posiada zdolności do tworzenia tego typu połączeń. Znane są sposoby tworzenia połączeń polegające na częściowym rozpuszczeniu warstwy wierzchniej materiałów, dzięki temu cząsteczki uzyskują swobodę ruchu i mogą wzajemnie dyfundować. Po usunięciu rozpuszczalnika połączenie to ma dość dużą wytrzymałość.

1.2.5. Termodynamiczna teoria adhezji

Termodynamiczna teoria adhezji szczegółowo rozpatruje układ: ciało stałe - ciecz. W układzie tym cieczą może być klej, farba, powłoki ochronne i dekoracyjne oraz inne. Teoria mówi, że podstawowym warunkiem adhezji w tym układzie jest dobre zwilżanie ciała stałego przez ciecz [63, 111, 114, 132]. Kryterium oceny procesu zwilżania przyjmuje współczynnik zwilżania definiowany według zależności (1.34):

$$S = W_a - 2\gamma_L, \quad (1.34)$$

gdzie: W_a - praca adhezji,

γ_L - swobodna energia powierzchniowa cieczy zwilżającej.

Dobra zwilżalność zachodzi, gdy spełniony jest warunek (1.35):

$$S > 0. \quad (1.35)$$

Termodynamiczna teoria adhezji obejmuje analizę swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego oraz cieczy jak i wzajemne relacje między poszczególnymi składowymi tej energii.

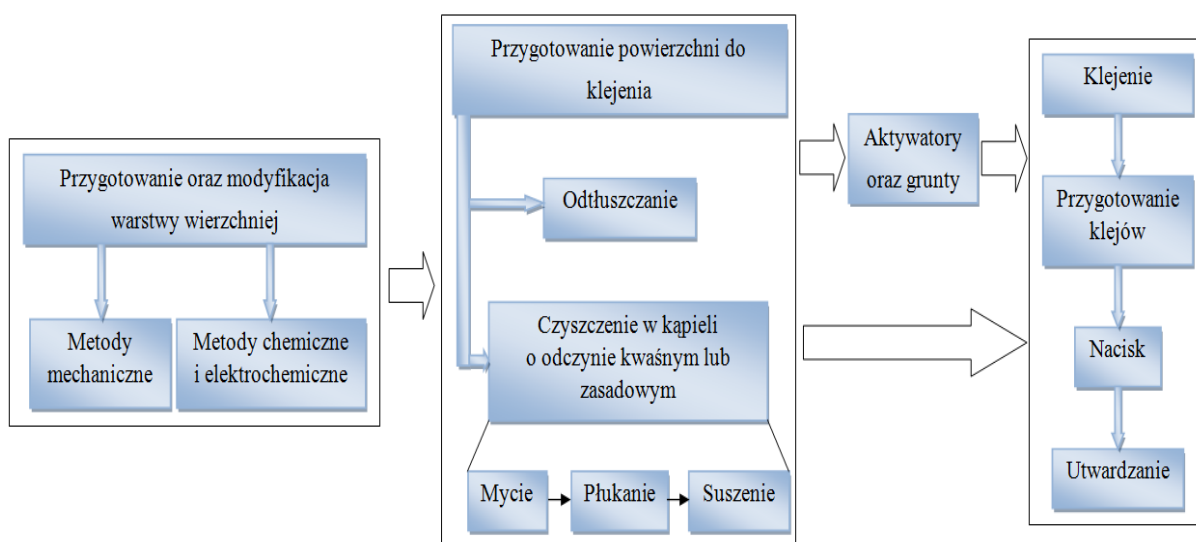
Podsumowując, można przyjąć, że im mniejszy kąt zwilżania tym ciecz lepiej zwilża rozpatrywany materiał.

1.3. Wybrane sposoby przygotowania oraz modyfikacji warstwy wierzchniej

Na wstępie tego podrozdziału należy wyjaśnić różnicę między powierzchnią a warstwą wierzchnią [9, 71, 86, 120]. W technologiach, w których zjawisko adhezji ma dominujące znaczenie często używa się pojęć: powierzchnia, warstwa przypowierzchniowa oraz warstwa wierzchnia. Ze względów technologii adhezji, zjawiska zachodzące w warstwie wierzchniej są kluczowe w projektowaniu połączeń adhezyjnych.

Warstwa wierzchnia w odróżnieniu od powierzchni ma różną grubość i jest zależna od wielu cech fizycznych i chemicznych danego materiału konstrukcyjnego. Wartość jej może wynosić od ułamka nanometra do kilku czy kilkudziesięciu mikrometrów. Natomiast powierzchnia w sensie fizycznym jest jednym z podstawowych pojęć geometrii, definiowana jako zbiór punktów lub prostych, a zatem nie posiada grubości. W literaturze występuje definicja powierzchni, określona w sposób stosowany w analizie inżynierii powierzchni, jako warstwa o grubości od 1 do 4 zewnętrznych warstw atomowych. Stosuje się również określenie warstwa powierzchniowa lub warstwa przypowierzchniowa.

Pierwszym etapem w technologii klejenia jest przygotowanie warstwy wierzchniej [19, 20, 29, 30, 91, 99, 101] łączonych materiałów. Etap ten powinien uwzględniać operacje technologiczne mające na celu uzyskanie pożądanego połączenia klejowego [109]. Celem tego etapu jest uzyskanie odpowiedniego rozwinięcia powierzchni w sensie geometrycznym [91, 101] oraz zwiększenie aktywności fizykochemicznej warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych. Na rysunku 1.5 przedstawiono schemat operacji klejarskich. Podstawowy sposób przygotowania materiałów pod operację klejenia jest stosunkowo prosty, powszechnie stosowana jest obróbka mechaniczna [39, 91, 98]. Wśród tej metody można wyróżnić następujące sposoby obróbki: obróbkę narzędziami nasypowymi o różnej ziarnistości (coraz częściej stosowana włóknina do odróbki stopów aluminium czy stopów tytanu), obróbkę strumieniowo ścierną (piaskowanie, śrutowanie, kulkowanie) [98, 99], szczotkowanie, szlifowanie oraz używaną w mniejszym stopniu obróbkę frezowaniem, toczenie, struganie i inne.



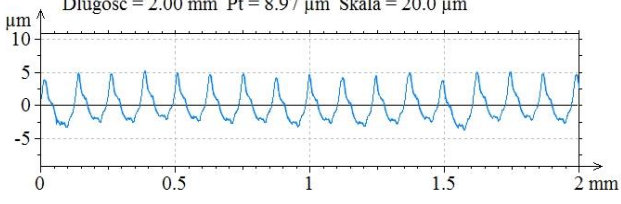
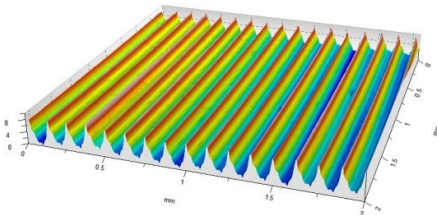
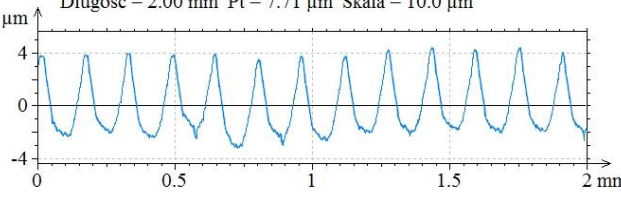
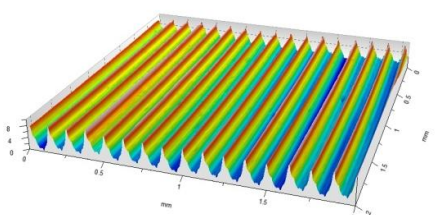
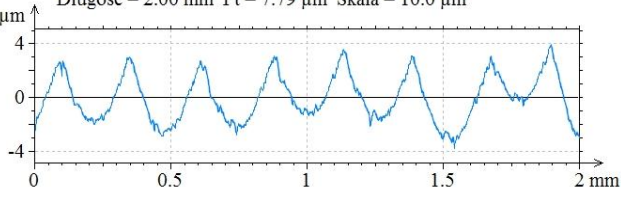
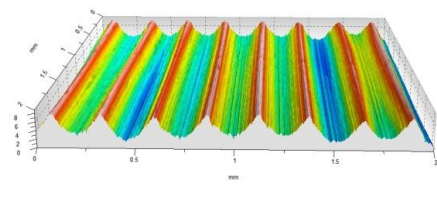
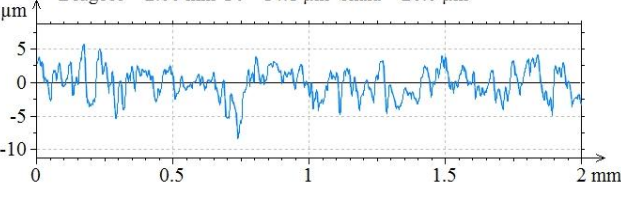
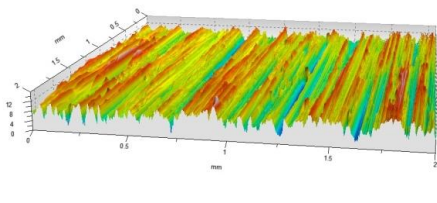
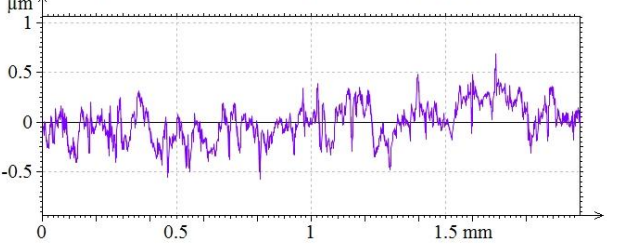
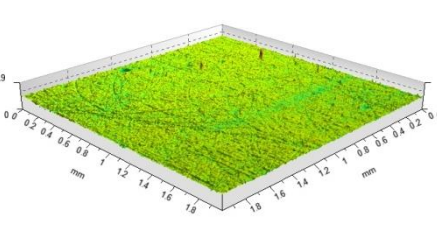
Rys. 1.5. Schemat operacji klejarskich

Obróbka mechaniczna zapewnia skuteczne usunięcie zanieczyszczeń z warstwy wierzchniej [36, 44, 72] oraz odpowiednie rozwinięcie geometryczne powierzchni łączonych elementów, natomiast aktywacja powierzchniowa jest ograniczona.

W tabeli 1.3 przedstawiono profile chropowatości [1, 40] oraz mapy topografii powierzchni po typowej obróbce mechanicznej (frezowanie, toczenie, struganie, szlifowanie, obróbka ścierna narzędziem nasypowym).

1. Stan energetyczny warstwy wierzchniej

Tabela 1.3. Profile chropowości powierzchni po różnych sposobach obróbki

Lp.	Profile chropowości 2D	Topografia 3D
1.	Długość = 2.00 mm Pt = 8.97 μm Skala = 20.0 μm 	
	Frezowanie	
2.	Długość = 2.00 mm Pt = 7.71 μm Skala = 10.0 μm 	
	Toczenie	
3.	Długość = 2.00 mm Pt = 7.79 μm Skala = 10.0 μm 	
	Struganie	
4.	Długość = 2.00 mm Pt = 14.1 μm Skala = 20.0 μm 	
	Szlifowanie	
5.	Długość = 2.00 mm Pt = 1.26 μm Skala = 2.00 μm 	
	Obróbka ścierna narzędziem nasypowym	

We wszystkich przypadkach zauważono charakterystyczne zagłębienia przedstawiające kinematyczno-geometryczne odwzorowanie narzędzia. Z przedstawionych w tabeli 1.3 profili chropowości powierzchni powstałych po różnych sposobach obróbki,

z punktu widzenia technologii klejenia najkorzystniejsza wydaje się obróbka ścierna narzędziem nasypowym.

Metody chemiczne [25, 43] oraz elektrochemiczne przygotowania warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych za pomocą związków chemicznych są skuteczne w przypadkach, kiedy zachodzi konieczność usunięcia zanieczyszczeń silnie związanych z powierzchnią. Pozwalają na skuteczne rozwinięcie powierzchni oraz zapewniają dużą aktywność fizykochemiczną powierzchni w odniesieniu do użytego kleju. Chronią także przed korozją oraz nadmierną degradacją warstwy wierzchniej w wyniku utleniania. Obróbka chemiczna [25] najczęściej polega na trawieniu elementów przeznaczonych do klejenia w kąpielach o odczynie kwaśnym bądź zasadowym. Ważnymi czynnikami podczas trawienia są: skład chemiczny stosowanej kąpieli, czas trawienia oraz temperatura.

Najbardziej obiecującą metodą wydaje się działanie ozonem wygenerowanym w reaktorach plazmowych z wyładowaniami barierowymi [13, 81]. Utlenianie warstwy wierzchniej materiałów polimerowych poprzez działanie ozonu przebiega według mechanizmu (1.36):



gdzie: P – cząsteczka polimeru.

Ozon charakteryzujący się dużą nietrwałością ulega rozpadowi (1.37):



Ze względu na swój silny charakter utleniający zachodzi reakcja (1.38):



Poza ozonem i O w reakcji z wierzchnią warstwą polimeru biorą udział inne wolne rodniki (np. $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{H}$) powstałe w trakcie generowania ozonu i jego ciągłej reaktywności [104]. W produktach tych reakcji występują więc rodniki nadtlenkowe, grupy wodoronadtlenkowe, produkty rozpadu wodoronadtlenków i grupy hydroksylowe. Jednak do dziś nie są w pełni poznane mechanizmy i reakcje zachodzące na warstwie wierzchniej polimerów będących pod działaniem ozonu i wolnych rodników.

W wyniku utleniania warstwy wierzchniej polimerów tworzą się w nich polarne grupy funkcyjne, które znacznie zwiększają zwilżalność, a tym samym zdolności adhezyjne materiału. Obecność wspomnianych grup funkcyjnych wykorzystuje się np. w procesie metalizacji, kiedy to zwiększenie adhezji następuje w wyniku powstawania wiązań chemicznych z udziałem tych grup i metalu, np. glinu [82].

Zaletami ozonowania warstwy wierzchniej tworzyw polimerowych jest prosta konstrukcja komór reakcyjnych, brak odpadów i prowadzenie procesu w warunkach ciśnienia atmosferycznego i temperatury pokojowej.

Autorzy prac [59, 73, 74, 80] wykazali utleniające, bakteriobójcze oraz czyszczące właściwości ozonu. Proces ozonowania warstwy wierzchniej odbywał się na wybranej grupie materiałów polimerowych. W pracach wykazano znaczący wpływ ozonu na zwilżalność badanych powierzchni. Poza teflonem wykazano wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej na próbkach po ozonowaniu w stosunku do próbek przed ozonowaniem. Wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej badanych materiałów autorzy tłumaczą "przekształceniem" się powierzchni z hydrofobowej na powierzchnię z grupami hydrofilowymi [66, 103, 105]. Przeprowadzone badania XPS oraz FT-IR wykazały istnienie utlenionej warstwy polimeru po ozonowaniu oraz wpływ ozonu na wiązania polarne takie jak C–O lub C=O. Analiza AFM wykazała spadek wartości parametrów chropowatości po ozonowaniu materiałów polimerowych.

Liu C., Shen S. Z., Han Z. w pracy [69] przedstawili wyniki badań dotyczące poprawy zwilżalności kolagenowych podpór używanych w medycynie po zastosowaniu ozonowania jako procesu modyfikacji warstwy wierzchniej. Uzyskali 48% spadek wartości kąta zwilżania wodą badanego materiału z wartości 80° do wartości 42°. Autorzy pracy przeprowadzili również badania starzeniowe, które wykazały niewielki wzrost kąta zwilżania. Kąt zwilżania ustabilizował się po około ośmiu dniach. Jak wspomniano kąt zwilżania wodą przed ozonowaniem wynosił 80°, po ozonowaniu spadł do wartości 42°, natomiast po stabilizacji wynosił 54°. Przeprowadzone badania XPS wykazały istnienie wielu grup funkcyjnych po ozonowaniu, między innymi dla energii 284,9 eV grupy związane z atomami węgla i wodoru (C–(C, H), przy 286,7 eV grupę funkcyjną (C–O), przy 285,9 eV grupa zawierająca pojedyncze wiązanie węgiel-azot (C–N) oraz grupa z wiązaniem amidowym (O=C–N) dla energii 287,8 eV. Analiza ilościowa wykazała, że po procesie ozonowania następuje znaczący wzrost względnego stężenia grup funkcyjnych zawierających tlen między innymi C–O.

W pracy [24] przedstawiono wyniki badań dotyczące rozpuszczalności ozonu w wybranych materiałach polimerowych (teflon 65N, polidimetylosiloksan (PDMS), hyflon AD80 oraz polietylen HDPE). Badania przeprowadzono przy stosunkowo niskim stężeniu ozonu mieszczącym się w przedziale (0,3 - 0,8) g/m³. Przeprowadzone badania wykazały, że polimer o nazwie hyflon AD80 charakteryzuje się najwyższym współczynnikiem sorpcji. Dowodzi to, że ozon oddziałuje nie tylko z powierzchnią materiału polimerowego, a również z warstwą wierzchnią.

W badaniach przeprowadzonych przez Emel Yilgor i innych [26, 106] dotyczących kopolimeru polidimetylosiloksanu-mocznika przedstawiono wpływ promieniowania UV oraz ozonowania na właściwości warstwy wierzchniej. Zmiany fizyczne oraz chemiczne na badanych powierzchniach kopolimeru analizowano za pomocą metod spektroskopowych (XPS, ATR-FTIR), technik mikroskopowych (SEM), wykonano również pomiary kąta zwilżania wodą.

Wyniki badań przedstawione przez R. Oosteroma i innych [83] dotyczące polietylenu o ultra wysokiej masie cząsteczkowej UHMWPE potwierdzają przydatność ozonowania jako skutecznej metody modyfikacji warstwy wierzchniej. Uzyskano 50% przyrost wartości swobodnej energii powierzchniowej na próbkach po naświetlaniu UV i ozonowaniu w stosunku do próbek przed modyfikacją warstwy wierzchniej, uzyskano również 55% wzrost naprężeń ścinających połączenie zakładkowe na próbkach modyfikowanych w stosunku do próbek przed modyfikacją.

Okuda T., Kurose K., Reddy M. S. i inni [81, 82, 88, 89] zastosowali proces ozonowania do oddzielenia polichlorku winylu od innych tworzyw polimerowych przeznaczonych do recyklingu. Obecnie materiały polimerowe przeznaczone na recykling (odpady) składają się głównie z następujących tworzyw: polietylen (PE), polipropylen (PP), polichlorek winylu (PVC), polistyren (PS), poli(tereftalan etylenu) (PET), akrylonitryl-butadien-styren (ABS), polimetakrylan metylu (PMMA), poliwęglan (PC) i inne. Problemy związane z każdą metodą recyklingu, w tym termicznego oraz chemicznego powodowane są obecnością polichlorku winylu. Recykling termiczny bądź chemiczny PVC prowadzi do produkcji chlorku wodoru oraz gazowego chloru, ponadto powstają dioksyne oraz furany. Z tego względu ważne jest, aby usunąć polichlorek winylu z tworzyw polimerowych przeznaczonych do recyklingu. Autorzy prac zastosowali proces ozonowania do zmiany warstwy wierzchniej PVC z hydrofobowej na hydrofilową. Uzyskali 20% spadek wartości kąta zwilżania na powierzchni PVC po ozonowaniu w stosunku do próbek przed ozonowaniem. Pozwoliło to na skuteczną selekcję oraz separację polichlorku winylu.

Autorzy pracy [28] wykorzystali ozon do uzyskania tlenku tytanu. Przedstawione wyniki badań wykazały przydatność tej metody do uzyskania warstwy wierzchniej o odpowiednich właściwościach.

W pracy [68] autorzy przedstawili wyniki badań potwierdzające skuteczność ozonowania jako metody modyfikującej warstwę wierzchnią materiałów zawierających tytan. Po ozonowaniu uzyskano zwiększoną hydrofilowość powierzchni, a wartość kąta zwilżania znacznie spadła. Badania XPS wykazały nieodwracalne zmiany w warstwie wierzchniej pod

wpływem ozonu. Spadek zawartości węgla powierzchniowego jest wynikiem efektu czyszczącego ozonu, natomiast wzrost tlenu w warstwie wierzchniej wskazuje na powstanie tlenków, jednocześnie zmalała zawartość czystego tytanu.

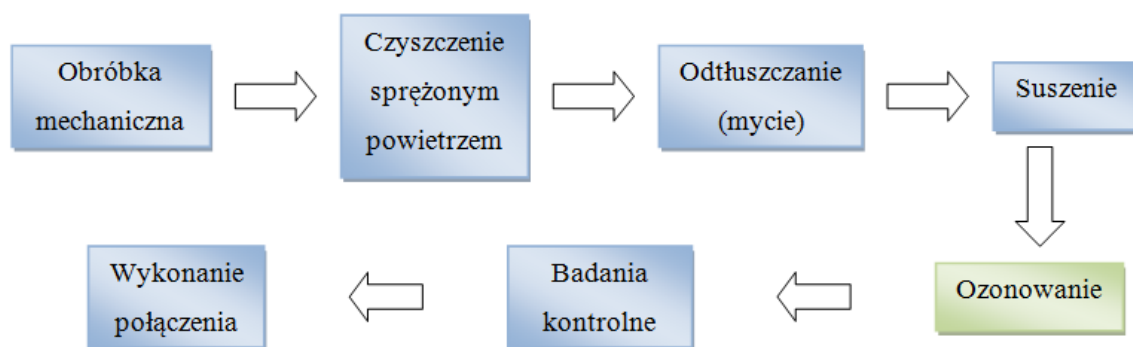
Kolejnym etapem w technologii klejenia jest przygotowanie powierzchni materiałów do klejenia. Etap ten może obejmować między innymi: odtłuszczenie, czyszczenie w kąpeli o odczynie kwaśnym lub zasadowym, mycie, płukanie oraz suszenie.

Jedną z ostatnich operacji klejarskich jest nie zawsze stosowana operacja nanoszenia gruntów tak zwanych aktywatorów lub primerów [79, 94]. Aktywatory zawierają czynne chemicznie grupy funkcyjne reagujące zarówno z klejonymi materiałami, jak i z klejem. Użycie aktywatorów w znacznym stopniu zwiększa wytrzymałość połączenia klejowego, wpływa również na przyspieszenie procesu sieciowania.

Niezmiernie ważnym etapem procesu klejenia jest przygotowanie klejów. Etap ten ma bezpośredni wpływ na jakość uzyskanego złącza klejowego. W praktyce przemysłowej często używa się klejów dwu lub wieloskładnikowych (żywica, utwardzacz, aktywator, katalizator procesu sieciowania, substancje modyfikujące i inne) w postaci płynnej. Proces mieszania składników odbywa się za pomocą przepływowych głowic mieszających, mieszadeł mechanicznych lub mieszania ultradźwiękowego.

Nacisk jest jednym z parametrów technologicznych utwardzania spoiny klejowej. Bezpośredni wpływ na dobór stosowanego nacisku klejenia mają: rodzaj kleju, gęstość kleju, lepkość, skurcz termiczny oraz chemiczny utwardzania, rodzaj materiałów sklepanych oraz sposób przygotowania powierzchni łączonych elementów. Wytworzone ciśnienie w procesie klejenia sprzyja procesowi zwilżania, zwłaszcza przy wypełnianiu mikronierówności powierzchni oraz ułatwia rozprowadzenie kleju. Ponadto nacisk powinien zapewnić dokładne przyleganie do siebie łączonych elementów oraz optymalną grubość spoiny.

Na rysunku 1.6 przedstawiono schemat blokowy typowej technologii z wykorzystaniem procesu ozonowania powierzchni jako sposobu konstytuowania stanu energetycznego warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych.



Rys. 1.6. Schemat blokowy typowej technologii łączenia z wykorzystaniem ozonowania

Zaproponowana technologia przygotowania warstwy wierzchniej dla połączeń adhezyjnych składa się z tradycyjnych metod usuwania zanieczyszczeń, czyli obróbki mechanicznej, czyszczenia sprężonym powietrzem, mycia, suszenia, ozonowania, wykonania badań kontrolnych oraz wykonania połączenia klejowego.

1.4. Ozon oraz procesy otrzymywania ozonu

Ozon (O_3) to trójatomowa cząsteczka zawierająca trzy atomy tlenu. Jest gazem o charakterystycznym zapachu. W środowisku naturalnym ozon występuje w stratosferze – górnej części atmosfery. W stratosferze cząsteczka ozonu powstaje w wyniku zderzeń cząsteczki tlenu z atomem tlenu i w obecności neutralnej cząsteczki M (np. O_2 , N_2) przejmującej nadmiar energii (1.39).



Atomy tlenu powstają poprzez działanie promieniowania UV na cząsteczkę tlenu (1.40).



Ozon występuje we wszystkich stanach skupienia i we wszystkich stanach wykazuje dużą niestabilność. W postaci gazowej jest gazem bezbarwnym o ostrym przenikliwym zapachu, dobrze rozpuszczającym się w wodzie, natomiast w postaci ciekłej i stałej jest substancją wybuchową.

Ozon w atmosferze pełni funkcję warstwy ochronnej dla Ziemi absorbując promieniowanie UV-B i UV-C. Maksimum absorpcji występuje dla 253,7 nm długości fali UV. Do najważniejszych właściwości chemicznych ozonu należy jego niezwykle silna zdolność utleniająca. Potencjał oksydacyjno-redukcyjny wynosi $E = 2,07$ V. Jest gazem silnie

bakteriobójczym (10 razy bardziej skuteczny niż chlor) i wirusobójczym. W warunkach „in vitro” pod wpływem ozonu dochodzi do rozpuszczenia wirionu, poprzez jego reakcje z nienasyconymi kwasami tłuszczowymi w lipidowej otoczce wirusa. Ze względu na silne właściwości utleniające i rodnikotwórcze ozon znalazł szerokie zastosowanie między innymi w przemyśle tworzyw polimerowych, budownictwie, lotnictwie, przemyśle metalurgicznym, ceramicznym i innym. Szerokie zastosowanie znalazł również w medycynie, chemii oraz ochronie środowiska. W medycynie właściwości ozonu wykorzystuje się do dezynfekcji ran różnego pochodzenia oraz w chorobach wywołanych przez bakterie i wirusy. Bezpieczne stężenie ozonu dla ludzi wynosi $0,1 \text{ mg/m}^3$ [10]. Ważniejsze własności fizyczne i termodynamiczne ozonu zestawiono w tabeli 1.4.

Tabela 1.4. Właściwości fizykochemiczne ozonu [84]

Masa molowa	$47.9982 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Gęstość gazu (273,15 K, 1 atm.)	$2.144 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Gęstość cieczy (85.2 K)	$1.59 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Temperatura topnienia (1 atm.)	80.6 K
Temperatura wrzenia (1 atm.)	161.3 K
Temperatura krytyczna	261.1 K
Ciśnienie krytyczne	5.56 Mpa
Rozpuszczalność w wodzie (273.15 K)	$1.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Potencjał jonizacji	12.8 - 13.5 eV
Moment dipolowy	0.58 D
Entalpia dewaluacji	$142.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Potencjał termodynamiczny	$163.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Entropia	$238.89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Ozon jest jednym z najsilniejszych środków utleniających [84], co umożliwia jego efektywne wykorzystanie do utleniania większości zanieczyszczeń znajdujących się na powierzchni materiałów konstrukcyjnych. Jedną z zalet stosowania ozonu jest jego korzystny wpływ na środowisko naturalne. Produkty reakcji ozonu ze związkami chemicznymi stanowiącymi zanieczyszczenia są najczęściej nietoksyczne i ulegają biodegradacji, a sam ozon rozpada się tworząc tlen. W tabeli 1.5 przedstawiono potencjały utleniające wybranych cząstek utleniających.

1. Stan energetyczny warstwy wierzchniej

Tabela 1.5. Potencjały utleniające wybranych cząstek utleniających [84]

Cząstka utleniająca	Potencjał utleniający, V	Względny potencjał utleniający w odniesieniu do chloru
Ditlenek chloru (ClO_2)	1.27	0.93
Chlor (Cl_2)	1.36	1.00
Kwas podchlorawy (HClO)	1.48	1.09
Kwas podbromawy	1.59	1.17
Nadmanganian potasu (KMnO_4)	1.70	1.25
Nadtlenek wodoru (H_2O_2)	1.78	1.31
Ozon (O_3)	2.08	1.52
Tlen atomowy (O)	2.42	1.78
Rodnik hydroksylowy ($\cdot\text{OH}$)	2.80	2.05
Fluor (F_2)	2.87	2.11

Ozon stosunkowo łatwo uwalnia atom tlenu, należy zatem rozróżnić reakcję z udziałem ozonu i reakcje z udziałem tlenu atomowego.

Tabela 1.6. Metody otrzymywania ozonu [84]

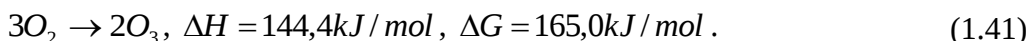
Metoda generowania ozonu	Zasada działania generatora ozonu	Źródło ozonu
Elektryczna	Wyładowanie elektryczne	Powietrze lub tlen
Elektrochemiczna	Elektroliza	Woda oczyszczona
Fotochemiczna	Napromieniowanie	Tlen (powietrze), woda oczyszczona
Radiacyjno-chemiczna	Promieniowanie X oraz γ	Woda oczyszczona
Termiczna	Wzbudzenie promieniowaniem UV	Woda oczyszczona

W reakcjach ozonu z nienasyconymi związkami organicznymi powstają ozonidy, związki o wysokim potencjale oksydoredukcyjnym. Ozonowanie substancji organicznych powoduje powstawanie nadtlenków, posiadających wysoką aktywność biochemiczną [84].

Ze względu na nietrwałość ozonu (nie może być transportowany ani magazynowany) jego produkcja odbywa się w miejscu jego stosowania. W tabeli 1.6 przedstawiono metody otrzymywania ozonu, jednak tylko dwie metody znalazły praktyczne zastosowanie w przemyśle, jest to metoda fotochemiczna oraz wykorzystująca wyładowania elektryczne w tlenie lub powietrzu.

Ozon jest gazem nietrwałym, szybko ulegającym rozkładowi. Wzrost temperatury i wilgotności przyspiesza proces rozkładu. W temperaturze pokojowej i przy małej wilgotności względnej powietrza ozon rozpada się po ok. 20 minutach [104].

Ozon otrzymywany jest obecnie na skalę laboratoryjną i techniczną głównie w reaktorach plazmowych z wyładowaniami barierowymi. Wyładowania tego rodzaju odkrył w 1856 roku W. Siemens [58]. Wyładowania barierowe są wyładowaniami cichymi (niezupełnymi). Synteza ozonu przebiega według reakcji (1.41):



Proces jest silnie endotermiczny (wysoka entalpia reakcji ΔH) i przebiega ze wzrostem entalpii swobodnej ΔG , co wskazuje na konieczność doprowadzenia do układu dużej ilości energii. Reakcja jest nieodwracalna i jej wydajność maleje ze wzrostem temperatury. Dodatnia wartość ΔH wskazuje, że ozon jest związkiem nietrwałym [84].

Znajomość mechanizmów wyładowań elektrycznych w gazach jest podstawą analizy procesów zachodzących w reaktorze. Głównymi parametrami wyładowań elektrycznych są: napięcie, natężenie prądu oraz ciśnienie gazu. W zależności od wartości wymienionych parametrów możemy wyróżnić wyładowania: ciemne (townsendowskie), koronowe, jarzeniowe, iskrowe oraz ciche [84]. Wielkość prądu płynącego w szczelinie reaktora można określić z zależności (1.42) [84]:

$$I_{nas} = I_o \frac{\exp(\alpha \cdot d)}{1 - \gamma[\exp(\alpha \cdot d) - 1]}, \quad (1.42)$$

gdzie: I_o - stan nasycenia prądu,

α - współczynnik jonizacji,

γ - współczynnik jonizacji wtórnej lub jonizacji powierzchniowej,

d - odstęp między elektrodami.

Gęstość elektronów (e) zależy od mocy czynnej dostarczonej do strefy wyładowań i określa ilość cząsteczek zdysocjowanych i zjonizowanych. Związek między tymi parametrami przedstawia zależność (1.43):

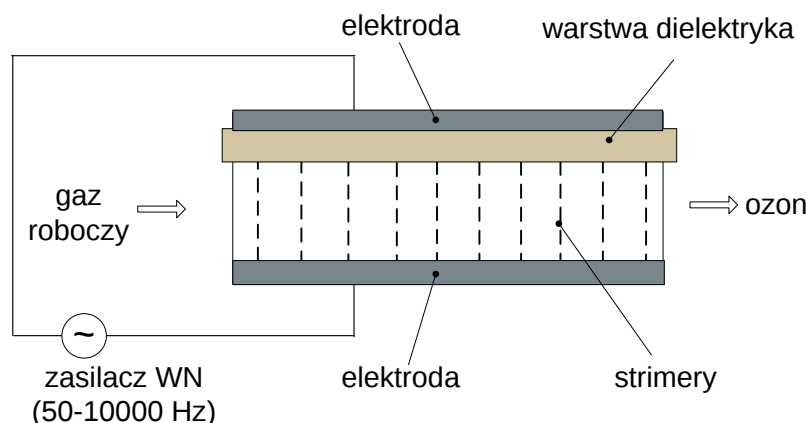
$$e = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{q \cdot v_{de}} \cdot \frac{\frac{P}{S}}{\frac{E}{N} \cdot N \cdot d}, \quad (1.43)$$

gdzie: q - ładunek elektronu,

P/S - powierzchniowa gęstość mocy,

N - ilość cząsteczek w stanie podstawowym,
 E/N - zredukowane natężenie pola elektrycznego,
 v_{de} - prędkość elektronu.

Rysunek 1.7 przedstawia konstrukcję typowego reaktora plazmowego z wyładowaniami barierowymi (cichymi). Reaktory tego typu są najbardziej zaawansowane technologicznie, a przemysłowe instalacje wykorzystywane do otrzymywania ozonu są o mocach przekraczających setki kilowatów. Zaletą takiego reaktora jest to, że elektrody zamontowane są na zewnątrz strefy reakcyjnej. Eliminuje to wiele problemów z erozją elektrod i zanieczyszczaniem ich. Elektrody zasilane są napięciem przemiennym. Przy rozważaniach mechanizmu generowania ozonu należy mieć na uwadze przebieg głównych procesów w szczelinie ozonatora. Prąd elektryczny płynący przez szczelinę jest przenoszony głównie przez elektrony. Szczelina ta stanowi obszar wyładowania złożony z wielkiej liczby „kanałów” mikrowyładowań, zwanych również strimerami (okres „życia” $\sim 10^{-6}$ s).



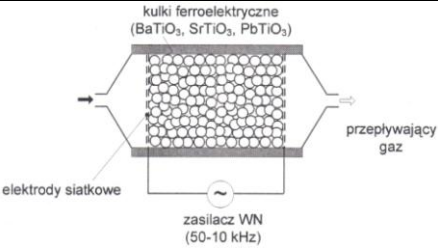
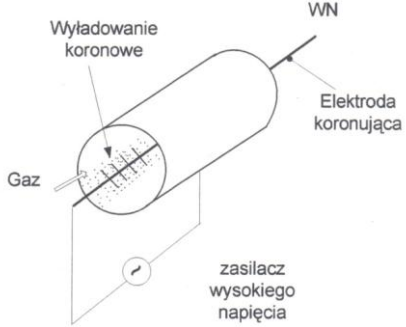
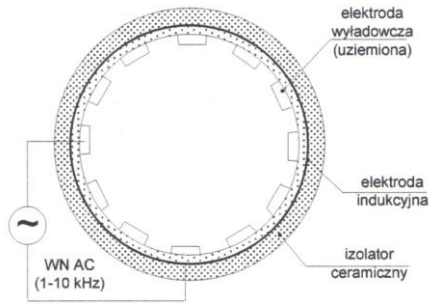
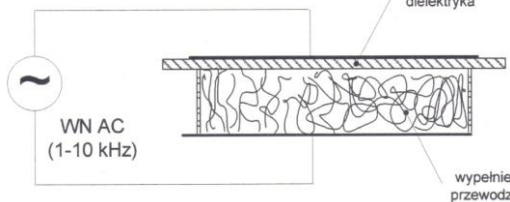
Rys. 1.7. Schemat generatora ozonu z wyładowaniami barierowymi [84]

W wyładowaniu barierowym średnia energia elektronów wynosi kilka eV. Zaletą tego typu wyładowania jest praca przy ciśnieniu atmosferycznym, niska temperatura gazu roboczego (300-400 K), niezależność parametrów wyładowania od składu gazu poddawanego obróbce oraz prostota jego otrzymywania. Wadą reaktorów z wyładowaniami barierowymi jest mała odległość międzyelektrodowa (nie przekraczająca 5 mm) i związana z tym ograniczona przestrzeń robocza reaktora [57].

W tabeli 1.7 przedstawiono schematy reaktorów stosowanych do produkcji ozonu.

1. Stan energetyczny warstwy wierzchniej

Tabela 1. 7. Schematy reaktorów do produkcji ozonu [84]

Lp.	Schemat reaktora	Opis
1.		Reaktora ze złożem ferrodielektrycznym
2.		Reaktor z wyładowaniem koronowym typu drut - cylinder
3.		Reaktor z wyładowaniem powierzchniowym
4.		Reaktor z wypełnieniem przewodzącym w szczeliny wyładowczej

Proces otrzymywania ozonu [84] w mikrowyładowaniu możemy podzielić na trzy fazy:

- faza wyładowań w gazie, składają się na nią liczne mikrowyładowania, w czasie których następuje dysocjacja cząsteczek tlenu na atomy pod wpływem zderzenia z elektronem o wysokiej energii, przekraczającej energię dysocjacji molekuł tlenu (powyżej 6.0 eV),
- faza reakcji, jest to czas, w którym następuje powstanie wzbudzonych cząsteczek ozonu w wyniku zderzeń atomów tlenu z cząsteczkami tlenu,
- faza przepływu, w tym czasie następuje przejście wzbudzonych cząsteczek ozonu do stanu podstawowego, w wyniku zderzenia z nie reaktywną cząsteczką, odgrywającą rolę ciała

trzeciego, któremu przekazywany jest nadmiar energii niezbędny dla osiągnięcia równowagi energetycznej.

Analizując poszczególne fazy mikrowyładowania stwierdzić można, że proces dysocjacji tlenu jest znacznie szybszy, niż proces syntezy ozonu.

1.5. Podsumowanie

Względy ekonomiczne oraz wymogi ekologiczne powodują konieczność wprowadzania nowych rozwiązań, zapewniających zmniejszenie jednostkowych kosztów wytwarzania przy jednoczesnym zapewnieniu odpowiedniej jakości wytworzonych połączeń. Właściwości fizyczne warstwy wierzchniej są istotne ze względu na stabilność procesu technologicznego wykorzystującego zjawisko adhezji.

Bardzo ważnym etapem wykonania połączeń adhezyjnych jest odpowiednie przygotowanie warstwy wierzchniej materiałów łączonych. Praktyczne znaczenie w inżynierii powierzchni mają badania stanu energetycznego warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych. Badania właściwości warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych, takich jak zwilżalność i swobodna energia powierzchniowa są od blisko pięćdziesięciu lat obiektem zainteresowań wielu dyscyplin naukowych: fizyki, chemii, inżynierii materiałowej oraz biotechnologii. Zwilżalność różnymi cieczami materiałów wykorzystywanych w przemyśle ma duże znaczenie praktyczne, głównie w takich procesach przemysłowych jak klejenie, uszczelnianie, malowanie, drukowanie oraz nanoszenie różnego rodzaju powłok ochronnych.

Najbardziej obiecującą metodą modyfikacji warstwy wierzchniej jest oddziaływanie ozonu na powierzchnię materiałów konstrukcyjnych [45-56, 67]. Ze względu na silne właściwości utleniające i rodnikotwórcze ozonu metoda ta może mieć szerokie zastosowanie zarówno w przemyśle tworzyw sztucznych, budownictwie, lotnictwie, przemyśle metalurgicznym i ceramicznym. W porównaniu z innymi metodami modyfikacji warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych ozonowanie jest metodą prostą w wykonaniu, o niskich kosztach eksploatacji i braku odpadów negatywnie wpływających na stan środowiska naturalnego.

Rozwój klejenia konstrukcyjnego znacznie rozwinął się kilkadziesiąt lat temu, wraz z opracowaniem tzw. klejów wzmocnionych lub klejów konstrukcyjnych, choć oczywiście klejenie jest znane od wieków i jest uważane za jedną z najstarszych technik łączenia. Ze względu na ciągły rozwój inżynierii materiałowej oraz inżynierii powierzchni zagadnienie

klejenia konstrukcyjnego jest nadal aktualne i stawiane ciągle przed nowymi problemami. Połączenia klejowe są bardzo często stosowane w budowie maszyn, przede wszystkim jako połączenia nierozłączne, choć znane są także połączenia klejowe, zwłaszcza w elektronice, o podwyższonej elastyczności, które mogą być traktowane jako rozłączne. Połączenia adhezyjne wykorzystuje się ze względu na możliwość łączenia materiałów o różnych właściwościach fizycznych i chemicznych, możliwość jednoczesnego łączenia i uszczelniania konstrukcji, dobrych właściwości tłumiących kleju, możliwości łączenia elementów o bardzo małych i bardzo dużych rozmiarach, a także zróżnicowanych cechach geometrycznych.

Bardzo ważny i aktualny jest aspekt ochrony środowiska w przygotowaniu materiałów konstrukcyjnych dla technologii, gdzie dominujące znaczenie odgrywa zjawisko adhezji. Obecnie stosowane w przemyśle metody przygotowania warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych dla „technologii adhezyjnych” wykorzystują w dużej mierze kąpiele o odczynie kwaśnym lub zasadowym, co negatywnie wpływa na stan środowiska naturalnego. Olbrzymi problem stanowią związki chemiczne zużyte podczas procesu klejenia oraz sposób ich utylizacji. Nowoczesna produkcja wymaga stosowania innowacyjnych rozwiązań w całym procesie powstawania produktu począwszy od projektowania, a skończywszy na technologii wykonania ze szczególnym uwzględnieniem ochrony środowiska.

Na podstawie dokonanej analizy literatury, związanej z zagadnieniem dotyczącym modyfikacji warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych w atmosferze ozonu, możliwe jest stwierdzenie, że problem ten jest istotny z punktu widzenia naukowego oraz wykorzystania uzyskanych wyników badań w praktyce przemysłowej.

Szczególnie istotna jest próba naukowego wyjaśnienia mechanizmów oddziaływania ozonu z warstwą wierzchnią materiału, jakie zjawiska decydują o zmianach wartości SEP.

Analiza literatury potwierdziła, że problematyka podjęta w pracy nie jest w dostatecznym stopniu poznana. Brak jest w literaturze opracowań dotyczących modyfikacji warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych na potrzeby technologii klejenia z użyciem ozonowania jako technologii dominującej, a także prób wyjaśnienia mechanizmów oddziaływania ozonu z warstwą wierzchnią materiałów konstrukcyjnych, decydujących o istotnych zmianach stanu energetycznego w tych warstwach.

2. Hipotezy badawcze oraz cel pracy

Przeprowadzone prace analityczne, studia literaturowe oraz własne badania wstępne pozwoliły na sformułowanie następujących hipotez badawczych, stanowiących podstawę do określenia obszaru i metodyki badań.

Hipoteza 1

Ozonowanie może być skuteczną, ekologiczną metodą konstytuowania stanu energetycznego warstwy wierzchniej wybranych materiałów konstrukcyjnych do operacji klejenia.

Hipoteza 2

Ozonowanie, poprzez specyficzne, fizykochemiczne oddziaływanie na warstwę wierzchnią wybranych materiałów konstrukcyjnych zwiększa wartość składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej.

Cel pracy

Celem pracy jest ocena możliwości zastąpienia niektórych, o dużej szkodliwości dla środowiska technologii, takich jak obróbka chemiczna i elektrochemiczna - ozonowaniem, jako technologią ekologiczną i relatywnie tanią. Prowadzone badania powinny być naukową podstawą do interpretacji zmian fizykochemicznych zachodzących po ozonowaniu i mających wpływ na stan energetyczny warstwy wierzchniej.

Celem pracy jest również pogłębienie wiedzy z zakresu modyfikacji warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych w atmosferze ozonu, mające istotne znaczenie podczas konstytuowania stanu energetycznego warstwy wierzchniej materiałów oraz projektowania procesów technologicznych i wykonywania połączeń adhezyjnych.

3. Metodyka badań oraz stanowisko badawcze

W rozdziale trzecim przedstawiono metodykę badań, materiały użyte w eksperymencie oraz stanowisko badawcze. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem: stanowiska do ozonowania, goniometru PGX, urządzeń do pomiaru parametrów chropowatości powierzchni, stanowiska do analizy XPS, mikroskopii skaningowej, spektrometru FT-IR oraz maszyny wytrzymałościowej. Przedstawiono również materiały i urządzenia pomocnicze wykorzystane w przeprowadzonych badaniach.

3.1. Materiał badawczy

Do badań użyto próbki wykonane z trzech materiałów konstrukcyjnych: poliamid 6, stal 316L oraz stop tytanu Ti-6Al-4V. Z poliamidu 6 wykonano próbki o wymiarach 25x100x2mm. W tabeli 3.1 przedstawiono wybrane właściwości poliamidu 6.

<i>Tabela 3.1. Wybrane właściwości poliamidu 6 [77]</i>			
	Wzór chemiczny	Gęstość [g/cm ³]	Temperatura topnienia [°C]
Poliamid 6	$[-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$	1,14 – 1,15	215 - 225

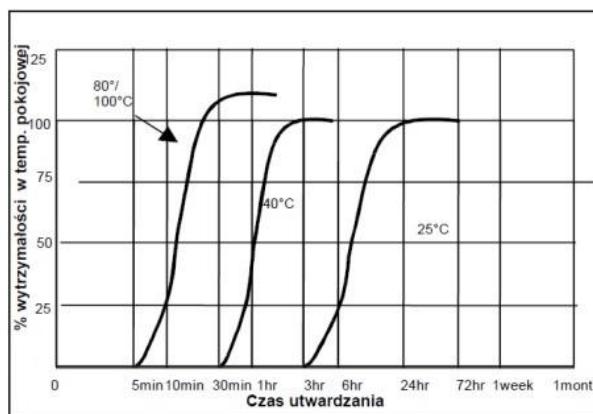
Ze względu na bardzo szerokie zastosowanie w przemyśle maszynowym poliamidu 6 oraz konieczność wykonywania połączeń adhezyjnych i uszczelniania konstrukcji zdecydowano się na prowadzenie badań na tym materiale.

Kolejnym materiałem użytym do badań była stal 316L według normy ASTM A480 [117]. Inne oznaczenia tej popularnej stali to: A4 według PN-EN ISO 3506-1 [124] oraz 1.4404 według normy PN-EN 10088-5 [131]. Skład chemiczny stali typu A4 wg EN ISO 3506-1 to: 16-18,5%Cr; 10-15%Ni; 2%Mn; 1%Si; 1%Cu; 0,08%C. Stale rodzaju A4 są stalami kwasoodpornymi, dzięki dodatkowi Mo mają znacznie wyższą odporność na korozję, zwłaszcza wżerową. Ze względu na bardzo częste występowanie oznaczenia 316L w przemyśle, w dalszej części pracy przyjęto oznaczenie według normy ASTM A480. Ze stali 316L przygotowano próbki o wymiarach 25x100x1,5mm.

W badaniach wykorzystano również stop tytanu Ti-6Al-4V (Grade 5) według norm: AMS4911 [119] oraz ASTM B265 [118]. Jest to stop najczęściej używany w przemyśle lotniczym, kosmicznym oraz morskim. Ze stopu tytanu Ti-6Al-4V wykonano próbki o wymiarach 25x100x1,6mm.

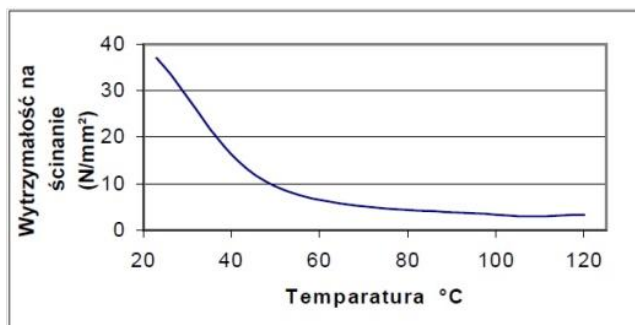
Po przeprowadzeniu badań wstępnych oraz analizy statystycznej w badaniach zasadniczych zdecydowano się na wykonanie połączeń klejowych [123, 127-129] z wykorzystaniem dwuskładnikowego kleju epoksydowego firmy Loctite Hysol 9466. Wyniki badań wstępnych oraz analizę statystyczną przedstawiono w rozdziale czwartym. Wytypowany klej jest klejem przemysłowym o średniej lepkości, charakteryzuje się wysoką wytrzymałością i wydłużonym czasem przydatności. Po zmieszaniu składników utwardza się w temperaturze pokojowej tworząc spoinę o wysokiej wytrzymałości na oddzieranie i ścinanie.

Klej Hysol 9466 osiąga w temperaturze pokojowej wysoką wytrzymałość po 24 godzinach. W celu przyspieszenia utwardzania można zastosować wyższe temperatury. Na rysunku 3.1 przedstawiono wzrost wytrzymałości na ścinanie na próbkach stalowych w funkcji czasu i temperatury (przy szczelinie 0,05 mm). Badania prowadzono zgodnie z normą DIN EN 1465 [121].



Rys. 3.1. Wytrzymałość na ścinanie w zależności od czasu utwardzania [133]

Na rysunku 3.2 przedstawiono zależność wytrzymałości na ścinanie połączenia klejowego w funkcji temperatury dla kleju Hysol 9466.

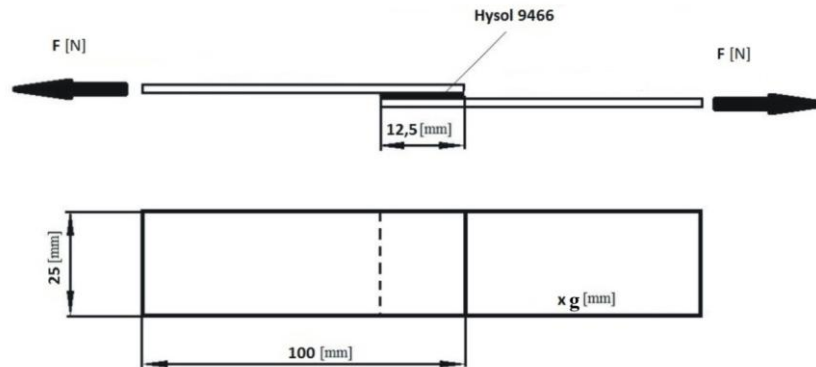


Rys. 3.2. Wytrzymałość na ścinanie w funkcji temperatury dla kleju Hysol 9466 [133]

Przygotowanie kleju odbywało się z użyciem statycznego mieszadła przepływowego. Nanoszono klej na powierzchnie łączone, zgodnie z zaleceniami producenta kleju.

Równomierną grubość kleju uzyskano stosując odpowiedni nacisk na stanowisku laboratoryjnym (rys. 3.4).

Rysunek 3.3 przedstawia schemat jednozakładowego połączenia klejowego.



Rys. 3.3. Próbką jednozakładowa - schemat połączenia klejowego: g - grubość elementów klejonych, F - siła obciążająca połączenie

Wymiary próbek klejonych zostały wykonane z dokładnością $\pm 0,1\text{mm}$, natomiast połączenie klejowe z dokładnością $\pm 0,5\text{mm}$ o grubości kleju $g_k = 0,1 \pm 0,01\text{mm}$. Grubość łączonych próbek g była uzależniona od rodzaju łączonego materiału (poliamid 6 - $g = 2\text{mm}$, stal 316L - $g = 1,5\text{mm}$ oraz stop tytanu Ti-6Al-4V - $g = 1,6\text{mm}$).

3.2. Materiały i urządzenia pomocnicze

Przed przystąpieniem do pomiaru kątów zwilżania dokonano geometrycznego „rozwinienia” powierzchni narzędziem nasypowym (papier ścierny) o ziarnistości P320 oraz odtłuszczono powierzchnię środkiem odtłuszczającym Loctite 7061 (stal 316L oraz stop tytanu Ti-6Al-4V) oraz Loctite 7063 (poliamid 6). Obróbkę ścierną narzędziem nasypowym prowadzono w sposób mechaniczny za pomocą szlifierki Hilti WFO 280.

Do pomiarów kątów zwilżania jako cieczy pomiarowych użyto wody destylowanej (składowa polarna $\gamma_w^p = 51,0 \text{ [mJ/m}^2\text{]}$, składowa dyspersyjna $\gamma_w^d = 21,8 \text{ [mJ/m}^2\text{]}$, swobodna energia powierzchniowa $\gamma_w = 72,8 \text{ [mJ/m}^2\text{]}$) i diiodometanu (składowa polarna $\gamma_d^p = 2,3 \text{ [mJ/m}^2\text{]}$, składowa dyspersyjna $\gamma_d^d = 48,5 \text{ [mJ/m}^2\text{]}$, swobodna energia powierzchniowa $\gamma_d = 50,8 \text{ [mJ/m}^2\text{]}$).

Na rysunku 3.4 przedstawiono stanowisko do wykonywania połączeń klejowych badanych próbek.

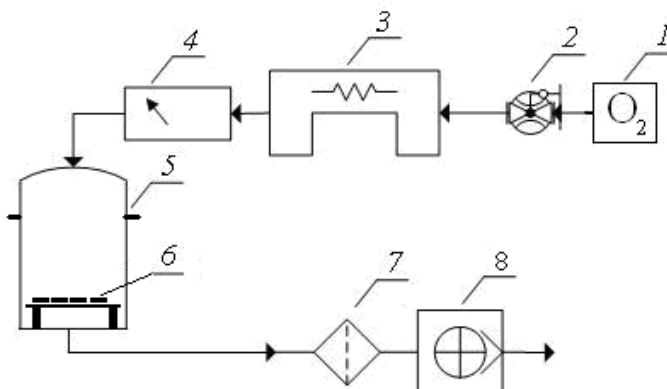


Rys. 3.4. Stanowisko laboratoryjne do wykonywania połączeń klejowych

Stanowisko umożliwia odpowiednie pozycjonowanie próbek oraz powtarzalny nacisk w procesie utwardzania. Proces utwardzania kleju przebiegał w temperaturze otoczenia, wynoszącej 19 - 22°C, przy wilgotności względnej (38 – 45)%. Czas utwardzania ustalono na poziomie 120 godzin, a wartość ciśnienia jednostkowego wywieranego na powierzchni próbek w procesie klejenia wynosiła 0,2 MPa. Parametry chropowatości powierzchni użytych materiałów konstrukcyjnych przedstawiono w rozdziale piątym.

3.3. Stanowisko do ozonowania

Schemat stanowiska do modyfikacji warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych w atmosferze ozonu przedstawiono na rysunku 3.5.



Rys. 3.5. Schemat stanowiska do ozonowania próbek materiałów konstrukcyjnych:

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

Na rysunku 3.6 przedstawiono widok stanowiska do ozonowania materiałów konstrukcyjnych. Rysunek przedstawia generatory ozonu użyte podczas badań.

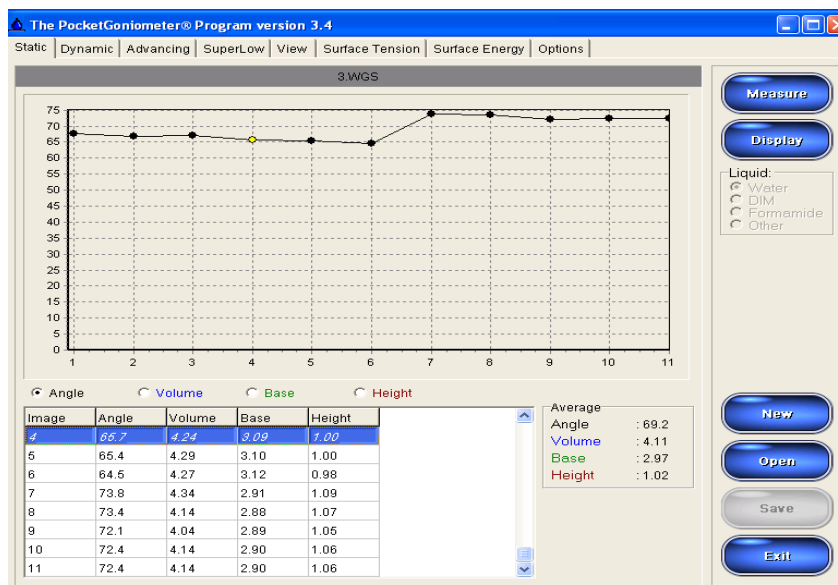


Rys. 3.6. Stanowisko do ozonowania materiałów konstrukcyjnych

Przepływ ozonu podczas prowadzenia procesu ozonowania próbek wynosił $0,9 \text{ dm}^3/\text{min}$. Do pomiaru stężenia ozonu użyto miernika ozonu Ozone ANALYZER BMT 964. Badania prowadzono w zakresie stężeń od $5 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ do $50 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ przy różnych czasach kondycjonowania próbek w komorze (od 5 do 45 minut).

3.4. Pomiar kąta zwilżania oraz wyznaczanie wartości swobodnej energii powierzchniowej

Okna dialogowe oprogramowania goniometru PGX do pomiaru kąta zwilżania oraz do wyznaczania wartości swobodnej energii powierzchniowej za pomocą dwóch cieczy pomiarowych przedstawiono na rysunku 3.7. Zaprezentowano również przykładowy wynik pomiaru kąta zwilżania.

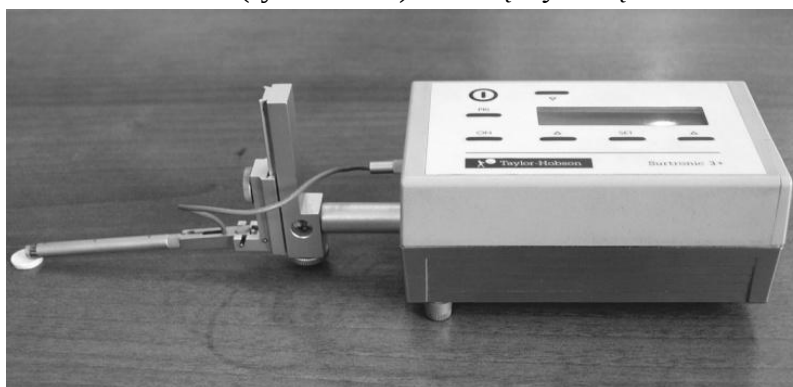


Rys. 3.7. Interfejs programowy goniometru PGX

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

3.5. Pomiar parametrów chropowatości

Badania chropowatości powierzchni przeprowadzono za pomocą profilografometru firmy Taylor Hobson Surtronic3+ (rysunek 3.8) metodą stykową.



Rys. 3.8. Profilografometr firmy Taylor Hobson Surtronic3+

Z przeprowadzonych badań uzyskano wyniki następujących parametrów chropowatości powierzchni:

- Ra – średnia arytmetyczna rzędnych profilu chropowatości,
- Rc – średnia wysokość elementów profilu chropowatości,
- Rdc – różnica wysokości części profilu chropowatości,
- Rku – współczynnik nachylenia profilu (kurtoza profilu chropowatości),
- Rmr – względny stosunek materiałowy profilu chropowatości,
- Rp – maksymalna wysokość piku profilu chropowatości,
- Rq – odchylenie średnie kwadratowe profilu chropowatości,
- Rsk – współczynnik asymetrii profilu chropowatości,
- Rt – całkowita wysokość profilu chropowatości,
- Rv – maksymalna głębokość wgłębienia profilu chropowatości,
- Rz – maksymalna wysokość profilu chropowatości.

Przedstawione parametry z badań są zgodnie z normą PN-EN ISO 4287:1999/A1:2010P [125].

Przeprowadzono również badania mikrogeometrii powierzchni metodą profilometrii optycznej. Profilometr optyczny Contour GT-K1 (rysunek 3.9) umożliwia rejestrację precyzyjnych, trójwymiarowych pomiarów metrologicznych powierzchni. Pomiar parametrów chropowatości powierzchni pozwala na wszechstronną ocenę jej mikrogeometrii.

Topografię powierzchni, zwłaszcza chropowatość i falistość, można scharakteryzować za pomocą wielu parametrów. W badaniach posługiwano się następującymi parametrami: S_a - średnia arytmetyczna rzędnych profilu 3D, S_q - średnia kwadratowa rzędnych profilu 3D, S_p - wysokość najwyższego wzniesienia profilu 3D, S_v - wartość najniższego wgłębienia profilu 3D oraz S_z - maksymalna wysokość profilu 3D.



Rys. 3.9. Profilometr optyczny Contour GT-K1

Zaletą metody interferencyjnej jest rozdzielczość w osi Z, która jest niezależna od zakresu skanowania.

Badania przeprowadzono w trybie VSI (Vertical Scanning Interferometry) - maksymalna wysokość skanowania wynosi 10 mm. W tym trybie wykorzystuje się szeroki zakres widmowy światła. Możliwa do zmierzenia różnica w wysokości między sąsiednimi pikselami wynosi $\frac{1}{4}$ długości światła. Metoda służy do pomiarów nanometrycznych. Rozdzielczość metody w osi Z: 3nm - pojedynczy pomiar oraz < 1 nm - pomiar wielokrotny.

Przed analizą optyczną fragmenty powierzchni próbek ze stali 316L oraz stopu tytanu Ti-6Al-4V zostały wygładzone jonami galu, techniką FIB (mikroskop z zogniskowaną wiązką jonów) w komorze mikroskopu skaningowego DualBeam. Tak przygotowana powierzchnia pozwala wykazać nawet subtelne zmiany zachodzące podczas ozonowania. Wygładzone obszary zostały specjalnie oznaczone, aby po procesie ozonowania można było zeskanować dokładnie ten sam fragment próbki.

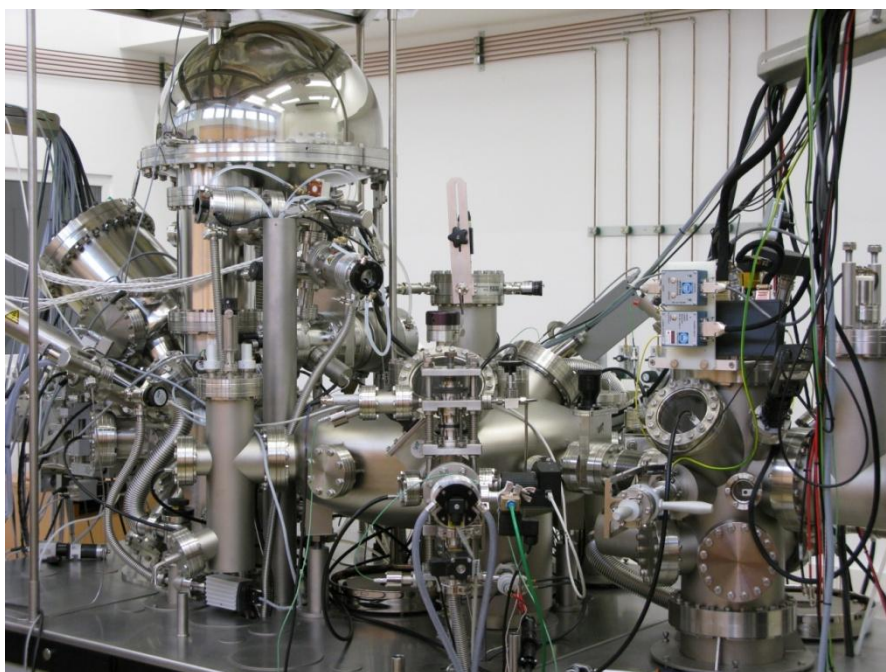
3.6. Spektroskopia fotoelektronowa XPS

Technika XPS jest wykorzystywana do analizy składu chemicznego powierzchni próbki. Istotą tej metody jest efekt fotoelektryczny, a do wzbudzenia atomów próbki używane jest promieniowanie rentgenowskie. Energia wybitych fotoelektronów jest analizowana w hemisferycznym analizatorze. Widmo spektralne otrzymywane jest w postaci funkcji intensywności (liczebności) elektronów od ich energii kinetycznej, która jest miarą wiązania elektronów w rdzeniach atomowych. W skład widma wchodzi linie rezonansowe charakterystyczne dla elektrycznej struktury atomów znajdujących się na powierzchni badanej próbki. Ponadto widoczne są również piki pochodzące od fotoelektronów wybitych w procesie Auger'a [11].

Promieniowanie rentgenowskie może wnikać bardzo głęboko w strukturę badanego materiału, natomiast głębokość, z której pochodzą fotoelektrony jest ograniczona. Wraz ze wzrostem głębokości penetracji maleje prawdopodobieństwo wybitcia fotoelektronu z powierzchni próbki bez strat energii, co jest przyczyną powstawania sygnału tła. Zatem rzeczywiste widmo XPS uwzględnia tylko fotoelektrony będące skutkiem oddziaływań elastycznych.

Interpretacja widma XPS polega na powiązaniu intensywności zmierzonych pików z ich pozycją energetyczną. Intensywność pików daje informację o zawartości procentowej danego pierwiastka w próbce, natomiast pozycja energetyczna pozwala na zidentyfikowanie jego stanu chemicznego. Podstawowym narzędziem służącym do oznaczenia koncentracji atomów na powierzchni próbki jest kwantyfikacja regionów w widmach ogólnych (szerokopasmowych). Ze względu na znaczący udział tła w widmach XPS istotnym czynnikiem jest wybór formy odcięcia tego tła i kształtowanie linii bazowej widma (standardowo stosuje się funkcję Shirley) [100]. Dopasowanie linii do kształtu pików (dekonwolucja) jest realizowane przez dobór odpowiednich składowych pasm spektralnego. Wzorem kształtu jest zazwyczaj funkcja będąca złożeniem dystrybucji krzywych Gaussa i Lorentza w odpowiednich proporcjach. W przypadku pierwiastków w widmach, w których występuje antysymetryczny kształt pików stosuje się funkcję DS (Doniach-Sunjić) [38], która bardziej dokładnie odwzorowuje kształt takich linii spektralnych.

Przedmiotem badań była analiza chemiczna stanu i składu powierzchniowego stali 316L oraz stopu tytanu Ti-6Al-4V, aby ocenić stopień i rodzaj zmian zachodzących podczas procesu ozonowania. Próbki były analizowane w wysokiej próżni systemu UHV, przed oraz po procesie ozonowania.



Rys. 3.10. Wielokomorowy system analityczny UHV

Konfiguracja systemu analitycznego UHV (rysunek 3.10) umożliwia badanie składu i stanu chemicznego warstwy wierzchniej w warunkach wysokiej próżni. Uzyskane informacje pochodzą z warstwy próbki o grubości od kilku do kilkunastu warstw atomowych, co pozwala na kontrolowanie nawet subtelnych zmian tekstury i chemicznej zmiany powierzchni analizowanych materiałów.

Zaletą metody XPS jest technika analityczna dedykowana wyłącznie do analizy powierzchni. Przy pomocy tej metody można zmierzyć nie tylko skład ilościowy i jakościowy pierwiastków tworzących warstwę wierzchnią badanego materiału, ale także skład fazowy oraz stopień utlenienia jonów. Układ detektora zapewnia wykonywanie analiz techniką XPS z rozdzielczością $< 1\text{ meV}$. Komora analityczna jest wyposażona w 5-cio osiowy manipulator, układ do neutralizacji ładunku powierzchniowego, działo jonowe i elektronowe, dwa źródła promieniowania rentgena, źródło UV oraz elektrostatyczny analizator energii kinetycznej elektronów.

Parametry spektrometru XPS:

Źródło: lampa rentgenowska z monochromatorem (moc 360W, $U=12\text{ kV}$, $I=30\text{ mA}$), anoda: Al ($K\alpha = 1486,6\text{ eV}$), detektor: hemisferyczny analizator energii fotoelektronów: R4000, VG Scienta.

Parametry rejestracji widm XPS:

Widmo przeglądowe: Pass Energy 200, krok 300 meV.

Widmo wysokiej rozdzielczości: Pass Energy 50, krok 100meV.

Oś X (na widmach XPS - energia wiązania, EB) skalibrowano na pikie neutralnego węgla C1s (EB = 284,7eV). Próżnia w komorze analitycznej podczas pomiaru utrzymywała się na poziomie 5×10^{-9} mbar lub niższym.

Do graficznej obróbki widm XPS i obliczeń ilościowego składu powierzchniowego badanych materiałów wykorzystano oprogramowanie CasaXPS. Po zamontowaniu na nośniku molibdenowym próbki zostały odgazowane w temperaturze pokojowej do stałej wysokiej próżni rzędu $\sim 5 \times 10^{-8}$ mbar, w śluzie załadowniczej systemu UHV. Dla każdej badanej próbki pomiary wykonywano 3-krotnie:

- w stanie naturalnym (przed ozonowaniem),
- po ozonowaniu,
- po usunięciu powierzchniowych zanieczyszczeń w postaci zaadsorbowanej warstwy tzw. „węgla powierzchniowego”, przez zastosowanie czyszczenia w plazmie argonowej. Operacja plazmowego czyszczenia była prowadzona w komorze preparatywnej systemu, przy użyciu działła jonowego.

Technika spektroskopii XPS została w rozprawie wykorzystana do rejestracji zmian zachodzących na powierzchni analizowanych materiałów pod wpływem procesu ozonowania.

3.7. Analiza powierzchni metodą elektronowej mikroskopii skaningowej

Zmiany topografii i morfologii powierzchni oraz skład jakościowy i ilościowy badanych próbek kontrolowano przy użyciu mikroskopu DualBeam Quanta 3D FEG. Analizę elementarną wykonano metodą fluorescencji rentgenowskiej EDX w trzech losowo wybranych mikroobszarach o rozmiarach 1x1 mm. Wyniki analizy elementarnej przedstawiono w formie tabel oraz widm XRF. Dystrybucję pierwiastków w badanych mikroobszarach przedstawiają mapy o rozmiarach minimum 120x120 pixeli.

3.8. Badania mikroskopowe oraz AFM

Zdjęcia powierzchni badanych próbek zostały wykonane przy użyciu optycznego mikroskopu konfokalnego Nikon MA 200M. Fotografie zostały zarejestrowane techniką odbicia w białym polu, BF oraz techniką kontrastu interferencyjnego - DIC.

Pomiary mikroskopowe poliamidu 6 wykonano niekonwencjonalną techniką PeakForce QNM. Technika PeakForce Tapping oraz PeakForce QNM są technikami obrazowania topografii powierzchni opartymi na bezpośrednim monitorowaniu siły

oddziaływania pomiędzy sondą i powierzchnią próbki. W odróżnieniu od klasycznych technik pomiarowych trybu kontaktowego ContactMode AFM i TappingMode AFM opcja PeakForce Tapping znacząco zmniejsza siłę, a tym samym powierzchnię oddziaływania między sondą a próbką. Wprowadzenie takich zmian zdecydowanie poprawiło rozdzielczość skanowania w płaszczyźnie XY. Technika PeakForce QNM jest rozszerzeniem trybu PeakForce Tapping umożliwiającym oprócz obrazowania topografii, równoczesne mapowanie właściwości mechanicznych, np. takich jak adhezja, deformacja czy moduł Young'a. W przeciwieństwie do klasycznego, fazowego obrazowania, które odzwierciedla jedynie różnice w składzie materiałowym, PeakForce QNM pozwala na precyzyjne określenie, który parametr mechaniczny wpływa na generowanie mapy kontrastu materiałowego oraz pozwala na ilościowe pomiary własności nanomechanicznych (np. różnicy w module „sztywności”) w mapowanym obszarze. Rozwiązania konstrukcyjne stosowanego mikroskopu AFM umożliwiają pomiary modułu Young'a w zakresie od 1 MPa do 50 GPa oraz „siły” adhezji w zakresie od 10 pN do 10 μ N.

3.9. Badania FT-IR

Badania spektroskopowe próbek poliamidu 6 wykonano metodą spektroskopii w podczerwieni na spektrometrze FT-IR Nicolet 8700A (Thermo Scientific) techniką ATR, z użyciem przystawki VariGATR™ z germanową półsfery analizującą. Przystawka jest dedykowana do analizy supercienkich (głębokość penetracji promieniowania IR, do 200nm) warstw.

Przed serią analiz mikroskopowych i spektroskopowych, próbki materiału były myte i odtłuszczane acetonem w myjce ultradźwiękowej (Ultron 501) przez 10 minut. Po wykonaniu pomiarów próbki poliamidu 6 zostały poddane operacji ozonowania oraz ponownie zbadane metodami mikroskopii AFM, profilometrii optycznej oraz spektroskopii FT-IR.

3.10. Badania wytrzymałości

Na rysunku 3.11 przedstawiono maszynę wytrzymałościową Zwick/Roell Z150, na której prowadzono badania wytrzymałościowe na ścinanie jednozakładowych połączeń klejowych.



Rys. 3.11. Maszyna wytrzymałościowa Zwick/Roell Z150

Badania prowadzono zgodnie z normami [122, 126, 130]. Prędkość trawersy podczas próby niszczącej wynosiła 2 mm/minutę, a odległość uchwytów przy pozycji startowej wynosiła 85 mm.

4. Badania wstępne

Pierwszym etapem badań były badania wstępne. Na podstawie analizy rozrzutu oraz przyjętego poziomu istotności $\alpha = 0,05$ określono niezbędną liczbę pomiarów: parametrów chropowatości powierzchni, kąta zwilżania, wartości swobodnej energii powierzchniowej oraz naprężenia ścinającego w badaniach wytrzymałości połączeń klejowych. Celem badań wstępnych był również wybór odpowiedniego kleju do prowadzenia dalszych badań.

Średnią arytmetyczną obliczono ze wzoru:

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i, \quad (4.1)$$

gdzie: y_i – wartość czynnika wynikowego w i -tym pomiarze,
 n – całkowita liczba pomiarów.

Odchylenie standardowe obliczono z następującego wzoru:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}}. \quad (4.2)$$

Wariancję wyznaczono z zależności:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}. \quad (4.3)$$

Liczbę pomiarów oszacowano na podstawie zależności:

$$n = \frac{t_{\alpha}^2 \cdot s^2}{d^2} \leq n_0, \quad (4.4)$$

gdzie: n_0 – liczebność próby wstępnej,

t_{α} – wartość zmiennej t-Studenta,

s^2 – wariancja z próby wstępnej,

d – maksymalny błąd szacunku, równy maksymalnemu błędowi pomiarowemu.

W celu wybrania najodpowiedniejszego kleju do przeprowadzenia badań niszczących połączenie zakładkowe przeprowadzono badania wstępne z różnymi rodzajami klejów. Następnie posłużono się współczynnikiem zmienności Pearsona i wytypowano najlepszy klej. Współczynnik zmienności obliczono ze wzoru:

$$V_{(y)} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}}{\bar{y}} \cdot 100\%. \quad (4.5)$$

Współczynnik ten informuje, ile procent średniej arytmetycznej stanowi odchylenie standardowe.

4.1. Parametry chropowatości powierzchni

Do wyznaczenia liczby pomiarów parametrów chropowatości powierzchni Ra oraz Rz w badaniach wstępnych przyjęto liczbę powtórzeń równą $n_0 = 10$. Na tej podstawie oraz dla przyjętego poziomu istotności odczytano wartość współczynnika $t_\alpha = 2,262$, przyjęto również maksymalny błąd szacunku równy $d = 0,1 \mu\text{m}$. W tabeli 4.1 przedstawiono liczbowe dane z pomiarów wstępnych parametru chropowatości dla poliamidu 6, stali 316L oraz stopu tytanu Ti-6Al-4V.

Tabela 4.1. Parametry Ra oraz Rz chropowatości powierzchni

	Poliamid 6		Stal 316L		Ti-6Al-4V	
	Ra [μm]	Rz [μm]	Ra [μm]	Rz [μm]	Ra [μm]	Rz [μm]
$\bar{y}$	0,79	6,32	0,09	1,12	0,16	1,07
s	0,0900	0,1123	0,0165	0,0977	0,0284	0,0943
s^2	0,00809	0,01261	0,00027	0,00955	0,00080	0,00889
n	4,14	6,45	0,14	4,89	0,41	4,55

Pomiar chropowatości odbywał się na próbkach po obróbce mechanicznej narzędziem nasypowym o ziarnistości P320, realizowanej za pomocą szlifierki Hilti WFO 280. Powierzchnię próbek oczyszczono z produktów procesu szlifowania oraz poddano trzykrotnemu odtłuszczeniu środkiem odtłuszczającym firmy Loctite (dla poliamidu 6 użyto środka odtłuszczającego o numerze 7063, a dla stali 316L oraz stopu tytanu środka oznaczonego numerem 7061). Następnie próbki poddano suszeniu oraz dalszym badaniom.

Na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej ustalono minimalną liczbę powtórzeń pomiarów parametrów chropowatości. Dla poliamidu 6 minimalna liczba powtórzeń pomiarów wynosi siedem, natomiast dla stali 316L oraz stopu tytanu Ti-6Al-4V liczba ta wynosi pięć. W celu zwiększenia dokładności wykonywanych pomiarów zdecydowano się na wykonanie dziewięciu powtórzeń pomiarów dla poliamidu 6 oraz siedmiu powtórzeń dla stali 316L oraz stopu tytanu Ti-6Al-4V. Wartości skrajne odrzucano.

4.2. Pomiary kąta zwilżania

Przed przystąpieniem do badań zasadniczych wykonano serie badań wstępnych mających na celu ustalenie liczebności pomiarów kąta zwilżania cieczami pomiarowymi.

Liczba pomiarów wynosiła $n_0 = 10$, a maksymalny błąd szacunku $d = 1^\circ$. Liczbę pomiarów oszacowano na podstawie pomiarów kąta zwilżania wodą destylowaną oraz kąta zwilżania diiodometanem.

W tabeli 4.2 przedstawiono dane z pomiarów wstępnych kąta zwilżania cieczami pomiarowymi dla omawianych materiałów.

Tabela 4.2. Pomiary wstępne kąta zwilżania cieczami pomiarowymi

	Poliamid 6		Stal 316L		Ti-6Al-4V	
	$\Theta_w [^\circ]$	$\Theta_d [^\circ]$	$\Theta_w [^\circ]$	$\Theta_d [^\circ]$	$\Theta_w [^\circ]$	$\Theta_d [^\circ]$
$\bar{y}$	68,70	24,59	60,49	29,48	50,32	20,69
s	1,1795	1,1921	1,2106	0,9864	1,2399	1,1789
s^2	1,39111	1,42100	1,46544	0,97289	1,53733	1,38989
n	7,12	7,27	7,50	4,98	7,87	7,11

Pomiar kąta zwilżania odbywał się na próbkach po obróbce mechanicznej. Stan powierzchni opisano w podrozdziale 4.1.

Na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej ze wstępnych badań ustalono minimalną liczbę pomiarów kąta zwilżania dla wody destylowanej oraz diiodometanu. Dla analizowanych materiałów konstrukcyjnych przyjęto minimalną liczbę pomiarów równą osiem. W celu zwiększenia dokładności wykonywanych pomiarów zdecydowano się na wykonanie dziesięciu powtórzeń pomiarów, a wartości skrajne odrzucono.

4.3. Swobodna energia powierzchniowa

Badania wstępne dotyczące wyznaczania wartości swobodnej energii powierzchniowej mają na celu ustalenie liczby pomiarów wartości SEP (pomiar pośredni poprzez wyznaczanie kąta zwilżania). Na wstępie ustalono liczbę powtórzeń równą $n_0 = 10$ oraz przyjęto maksymalny błąd szacunku $d = 1 \text{ mJ/m}^2$.

Tabela 4.3 zawiera dane z wyznaczenia wstępnych wartości SEP dla poliamidu 6, stali 316L oraz stopu tytanu Ti-6Al-4V.

Tabela 4.3. Pomiaru wstępne SEP

	Poliamid 6	Stal 316L	Ti-6Al-4V
	[mJ/m ²]	[mJ/m ²]	[mJ/m ²]
$\bar{y}$	53,66	61,68	68,19
s	1,3713	1,3871	1,2206
s ²	1,88044	1,92400	1,48989
n	9,62	9,84	7,62

Na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej ustalono minimalną liczbę powtórzeń w wyznaczaniu wartości SEP.

4.4. Wytrzymałość statyczna na ścinanie zakładkowego połączenia klejowego

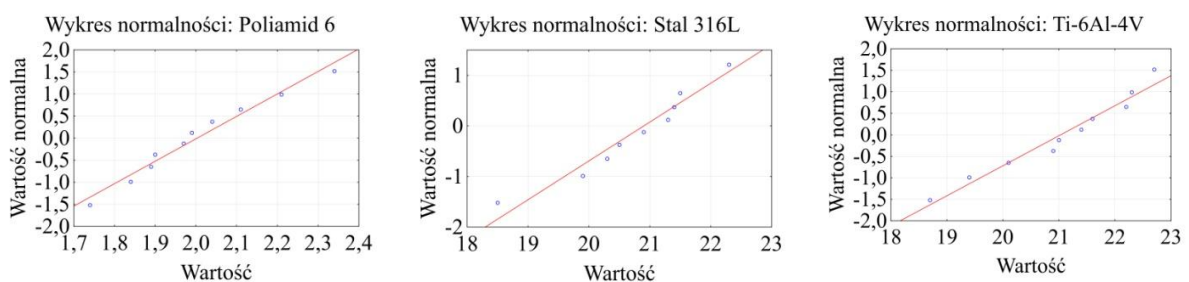
Minimalną liczbę próbek połączenia klejowego przeznaczonych do badań niszczących oszacowano przy założeniu, że wytrzymałość statyczna na ścinanie jednozakładkowego połączenia klejowego jest zgodna z rozkładem normalnym. Do tego celu wykorzystano test Lillieforsa (Kolmogorow-Smirnow) oraz test W Shapiro-Wilka. Do wykonania obliczeń oraz wykresów wykorzystano program Statistica v10. Postawiono następujące hipotezy:

H_0 : Rozpatrywane wyniki naprężenia niszczącego podlegają rozkładowi normalnemu,

H_1 : Rozpatrywane wyniki naprężenia niszczącego podlegają rozkładowi innemu niż normalny.

Jeżeli obliczona przez program Statistica wartość p (prawdopodobieństwo testowe) jest mniejsza od przyjętego poziomu istotności testu $\alpha=0,05$ to sprawdzaną hipotezę odrzucamy. W przeciwnym przypadku stwierdzamy, że nie ma podstaw do jej odrzucenia.

Na rysunku 4.1 przedstawiono wykresy normalności rozkładu wyników badań wstępnych dotyczące wartości naprężenia niszczącego jednozakładkowego połączenia klejowego rozpatrywanych materiałów.



Rys. 4.1. Wykresy normalności rozkładu wyników naprężenia niszczącego

Na rysunku 4.2 przedstawiono przykładowe wyniki testów normalności rozkładu z programu Statistica, gdzie:

- N - liczebność,
- Lillief. p - wartość prawdopodobieństwa testowego wg Lillieforsa,
- W - wartość prawdopodobieństwa testowego wg Shapiro-Wilka,
- p - prawdopodobieństwo testowe.

Zmienna	Napężenia niszczące [MPa]				
	N	maks D	Lillief. p	W	p
Poliamid 6	10	0,128886	p > ,20	0,973944	0,924814
Stal 316L	10	0,138904	p > ,20	0,939540	0,547909
Stop tytanu Ti-6Al-4V	10	0,160160	p > ,20	0,950434	0,673643

Rys. 4.2. Test normalności rozkładu: Lillieforsa (Kolmogorow-Smirnow) oraz test W Shapiro-Wilka

Po wykonaniu testów stwierdzono, że uzyskane wyniki z badań wstępnych podlegają rozkładowi normalnemu.

W celu wybrania najodpowiedniejszego kleju do przeprowadzenia badań niszczących połączenia zakładkowego przeprowadzono badania wstępne. Następnie posłużono się współczynnikiem zmienności Pearsona i wytypowano najodpowiedniejszy klej.

4.4.1. Wybór kleju dla klejenia poliamidu 6

Dla materiału polimerowego poliamid 6 wyboru kleju dokonano z pośród następującej grupy:

- klej epoksydowy Hysol 9466,
- klej akrylowy Hysol 3038,
- klej epoksydowy Hysol 9484,
- klej epoksydowy Epidian 57 z utwardzaczem Z1.

Przyjęte w badaniach wstępnych kleje cechowały się odmiennymi właściwościami fizycznymi osiągając kilkunastokrotną różnicę wartości w zakresie modułu Younga oraz wydłużenia. Taki dobór miał na celu przyjęcie kleju charakteryzującego się najmniejszym rozrzutem, było to istotne, gdyż istotą prowadzonych badań było porównywanie cech fizycznych i geometrycznych materiałów poddanych, lub nie, procesowi ozonowania.

Badania przeprowadzono na próbkach z poliamidu 6 przed obróbką mechaniczną oraz po obróbce mechanicznej narzędziem nasypowym o ziarnistości P320. Przed wykonaniem

połączenia klejowego próbki odtłuszczone trzy razy środkiem odtłuszczającym firmy Loctite 7063.

W tabeli 4.4 przedstawiono wyniki badań wstępnych oraz niezbędne obliczenia statystyczne pozwalające dokonać wyboru najodpowiedniejszego kleju dla próbek z poliamidu 6 przed obróbką mechaniczną. Najwyższą wartość naprężenia ścinającego połączenie otrzymano dla kleju Hysol 9484, najniższą natomiast otrzymano dla kleju Hysol 3038.

Tabela 4.4. Naprężenia ścinające połączenie klejowe poliamidu 6 przed obróbką mechaniczną

	Naprężenia ścinające [MPa]			
	Hysol 9466	Hysol 3038	Hysol 9484	Epidian 57 +Z1
$\bar{y}$	1,88	0,57	3,97	1,06
s	0,2238	0,1234	0,4862	0,2552
$V_{(y)}$	11,93%	21,63%	12,25%	24,15%

Największym rozrzutem charakteryzuje się Epidian 57 z utwardzaczem Z1, najmniejszym rozrzut zanotowano dla kleju Hysol 9466.

W tabeli 4.5 przedstawiono wyniki badań wstępnych oraz obliczenia statystyczne pozwalające dokonać wyboru najodpowiedniejszego kleju dla próbek poliamidu 6 po obróbce mechanicznej narzędziem nasypowym o ziarnistości P320.

Tabela 4.5. Naprężenia ścinające połączenie klejowe poliamidu 6 po obróbce mechanicznej

	Naprężenia ścinające [MPa]			
	Hysol 9466	Hysol 3038	Hysol 9484	Epidian 57 +Z1
$\bar{y}$	2,00	1,86	4,86	2,13
s	0,1794	0,1961	0,6638	0,4153
$V_{(y)}$	8,96%	10,54%	13,67%	19,48%

Po przeprowadzonych badaniach wstępnych stwierdzono, że próbki z poliamidu 6 klejone klejem Epidian 57 z utwardzaczem Z1 charakteryzowały się największym rozrzutem zarówno przed obróbką mechaniczną jak i po obróbce mechanicznej. Kleje z grupy Hysol charakteryzowały się około dwukrotnie mniejszymi rozrzutami. Najmniejszym rozrzutem zarówno dla próbek przed jak i po obróbce charakteryzował się klej Hysol 9466.

Ze względu na charakter prowadzonych badań oraz niewielki rozrzut uzyskany w badaniach wstępnych z udziałem poliamidu 6, zdecydowano się na klej Hysol 9466.

4.4.2. Wybór kleju dla klejenia stali 316L

Badania wstępne dla stali 316L prowadzono z użyciem następującej grupy klejów:

- klej epoksydowy Hysol 9466,
- klej epoksydowy Hysol 9484,
- klej epoksydowy Epidian 53 z utwardzaczem Z1,
- klej epoksydowy Epidian 57 z utwardzaczem Z1.

Badania przeprowadzono na próbkach ze stali 316L przed obróbką mechaniczną oraz po obróbce mechanicznej.

W tabeli 4.6 przedstawiono wyniki badań wstępnych dla próbek wykonanych ze stali 316L przed obróbką mechaniczną.

Najwyższą wartość naprężenia ścinającego połączenie oraz najmniejszy rozrzut otrzymano dla kleju Hysol 9466. Największym rozrzutem charakteryzuje się klej Hysol 9484 (około trzykrotnie większy niż Hysol 9466).

Tabela 4.6. Naprężenia ścinające połączenie klejowe - stal 316L przed obróbką mechaniczną

	Naprężenia ścinające [MPa]			
	Hysol 9466	Hysol 9484	Epidian 57 +Z1	Epidian 53 +Z1
$\bar{y}$	19,08	7,25	9,39	5,46
s	1,2550	1,4223	0,9919	0,8479
$V_{(y)}$	6,58%	19,61%	10,56%	15,52%

Najniższe naprężenia ścinające uzyskano dla kleju Epidian 53 z utwardzaczem Z1, naprężenia te były czterokrotnie niższe niż dla kleju Hysol 9466 przy ponad dwukrotnie większym rozrzucie.

Tabela 4.7 przedstawia wyniki badań wstępnych naprężenia ścinającego jednozakładkowe połączenie klejowe wykonane ze stali 316L po obróbce mechanicznej narzędziem nasypowym o ziarnistości P320 dla analizowanych klejów.

Tabela 4.7. Naprężenia ścinające połączenie klejowe - stal 316L po obróbce mechanicznej

	Naprężenia ścinające [MPa]			
	Hysol 9466	Hysol 9484	Epidian 57 +Z1	Epidian 53 +Z1
$\bar{y}$	20,89	7,56	12,07	5,70
s	1,1532	0,8212	1,4494	1,0738
$V_{(y)}$	5,52%	10,87%	12,01%	18,84%

Podobnie jak dla próbek przed obróbką mechaniczną, największe naprężenia ścinające otrzymano dla kleju Hysol 9466 jednocześnie uzyskując najniższy rozrzut, rzędu 5%. Ze względu na uzyskane wyniki z badań wstępnych, w badaniach zasadniczych zdecydowano się na użycie kleju Hysol 9466.

4.4.3. Wybór kleju dla klejenia Ti-6Al-4V

Wyboru kleju dla próbek wykonanych ze stopu tytanu Ti-6Al-4V dokonano z tej samej grupy co dla próbek wykonanych ze stali 316L.

Wyniki badań wstępnych oraz niezbędne obliczenia statystyczne pozwalające dokonać wyboru najodpowiedniejszego kleju dla próbek wykonanych ze stopu tytanu Ti-6Al-4V zestawiono w tabelach 4.8 i 4.9.

Najwyższą wartość naprężenia ścinającego połączenie oraz najmniejszy rozrzut otrzymano dla kleju Hysol 9466.

Tabela 4.8. Naprężenia ścinające połączenie klejowe - stop tytanu Ti-6Al-4V przed obróbką mechaniczną

	Naprężenia ścinające [MPa]			
	Hysol 9466	Hysol 9484	Epidian 57 +Z1	Epidian 53 +Z1
$\bar{y}$	26,83	7,95	12,35	5,58
s	2,3575	0,7474	1,1297	0,9332
$V_{(y)}$	8,79%	9,40%	9,15%	16,72%

Pozostałe kleje charakteryzowały się co najmniej dwukrotnie niższą wytrzymałością połączenia zakładkowego w stosunku do kleju Hysol 9466. W przypadku Epidianu 53 z utwardzaczem Z1 ta różnica była pięciokrotna przy dwukrotnie wyższym rozrzucie.

Tabela 4.9. Naprężenia ścinające połączenie klejowe - stop tytanu Ti-6Al-4V po obróbce mechanicznej

	Naprężenia ścinające [MPa]			
	Hysol 9466	Hysol 9484	Epidian 57 +Z1	Epidian 53 +Z1
$\bar{y}$	21,03	11,67	14,96	10,51
s	1,2996	1,5910	1,9254	1,9617
$V_{(y)}$	6,18%	13,64%	12,87%	18,67%

Dla próbek stopu tytanu po obróbce mechanicznej oraz kleju Hysol 9466 uzyskano rozrzut rzędu 6%. Na podstawie badań wstępnych oraz przeprowadzonych analiz statystycznych w dalszych badaniach zdecydowano się na klej Hysol 9466.

4.4.4. Wyznaczenie liczebności próby w badaniach wytrzymałościowych

Badania wstępne dotyczące wytrzymałości statycznej na ścinanie jednozakładkowego połączenia klejowego mają także na celu oszacowanie liczebności próby. Badania wstępne dotyczą kleju Hysol 9466. Liczba powtórzeń wynosiła $n_0 = 10$, natomiast maksymalny błąd szacunku $d = 0,15\text{MPa}$ - dla poliamidu 6 oraz $d = 1\text{MPa}$ dla 316L i dla Ti-6Al-4V.

W tabeli 4.10 przedstawiono uzyskane wyniki z badań wstępnych dotyczące naprężenia niszczącego jednozakładkowe połączenie klejowe z użyciem kleju Hysol 9466 oraz analizowanych materiałów.

Tabela 4.10. Pomiaru wstępne naprężenia niszczącego

	Poliamid 6	Stal 316L	Stop tytanu Ti-6Al-4V
	[MPa]	[MPa]	[MPa]
$\bar{y}$	2,00	20,89	21,03
s	0,1794	1,1532	1,2996
s^2	0,03218	1,32989	1,68900
n	7,32	6,80	8,64

Minimalna liczba powtórzeń w badaniach wytrzymałościowych dla poliamidu 6 to osiem, dla stali 316L liczba ta wynosi siedem, natomiast dla stopu tytanu Ti-6Al-4V liczba ta wynosi dziewięć.

Przeprowadzone badania wstępne pozwoliły na oszacowanie koniecznej liczby powtórzeń pomiarów dla przyjętego poziomu istotności.

5. Wyniki badań zasadniczych

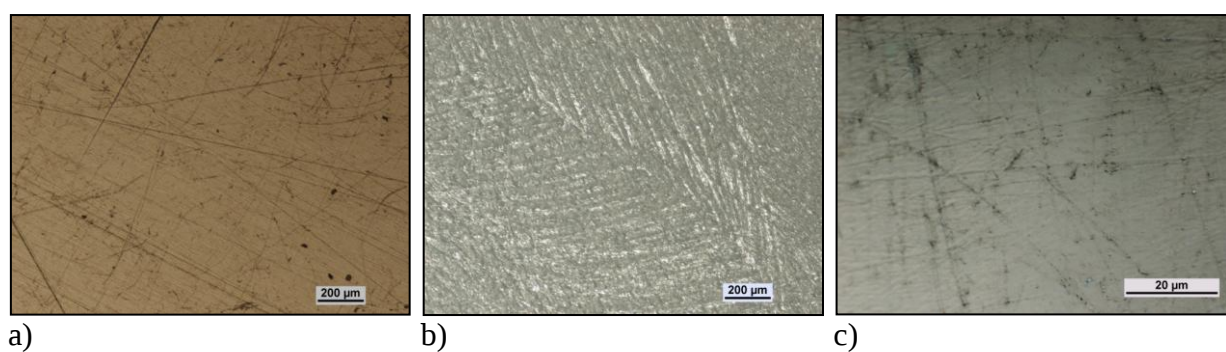
W rozdziale piątym przedstawiono wyniki badań zasadniczych, dotyczące wpływu ozonowania na stan energetyczny warstwy wierzchniej, omówionych w rozdziale trzecim materiałów konstrukcyjnych. Badania dotyczą mikroskopii optycznej, chropowatości powierzchni, analizy AFM, spektroskopii FT-IR, analizy powierzchni metodą elektronowej mikroskopii skaningowej SEM, spektroskopii fotoelektronów XPS, swobodnej energii powierzchniowej oraz wytrzymałości połączeń klejowych analizowanych materiałów konstrukcyjnych sklejanych przed i po ozonowaniu. Istotą badań jest nie tylko ocena ilościowa wpływu ozonowania jako metody kształtowania właściwości warstwy wierzchniej do operacji klejenia, ale także próba wyjaśnienia mechanizmów, obserwowanych na poziomie submikroskopowym, decydujących o tym wpływie.

5.1. Mikroskopia optyczna

Fotografie powierzchni badanych próbek zostały wykonane przy użyciu optycznego mikroskopu metalurgicznego Nikon MA200. Fotografie zostały zarejestrowane techniką odbicia w białym polu BF oraz techniką kontrastu interferencyjnego DIC.

5.1.1. Poliamid 6

Na rysunku 5.1 przedstawiono fotografie poliamidu 6 przed obróbką mechaniczną oraz po obróbce mechanicznej.



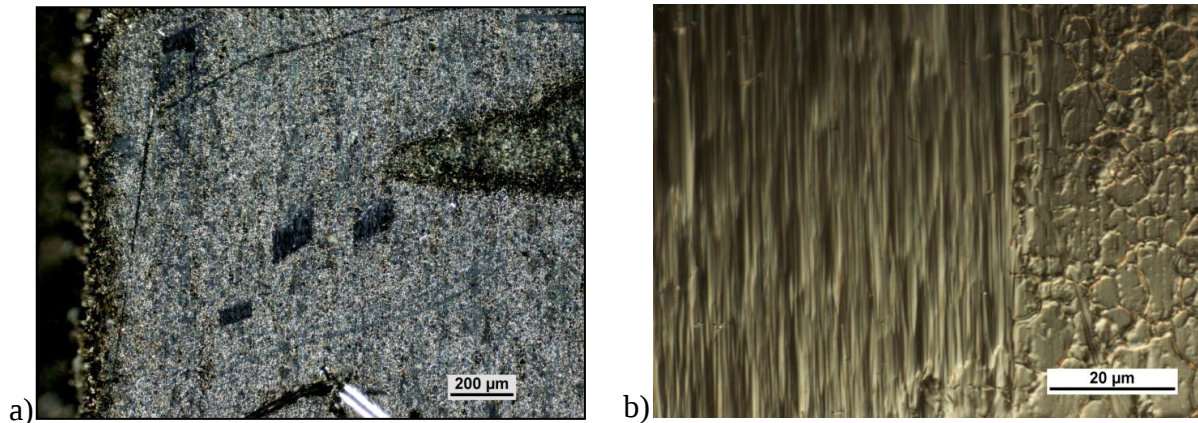
Rys. 5.1. Poliamid 6: a) powierzchnia poliamidu przed obróbką mechaniczną - powiększenie 50x, b) po obróbce mechanicznej - powiększenie 50x, c) obraz DIC powierzchni przed obróbką mechaniczną - powiększenie 1000x

Po obróbce mechanicznej, przy powiększeniu 50x, widać charakterystyczne rysy po obróbce ścierniej, które nie wprowadzają kierunkowości struktury. Powierzchnię przed

obróbką mechaniczną narzędziem nasypowym charakteryzują długie, losowo rozmieszczone rysy.

5.1.2. Stal 316L

Na rysunku 5.2 przedstawiono fotografie stali 316L. Ciemne pola w środku obrazu (a) są efektem jonowego polerowania w celu usunięcia zanieczyszczeń warstwy wierzchniej.

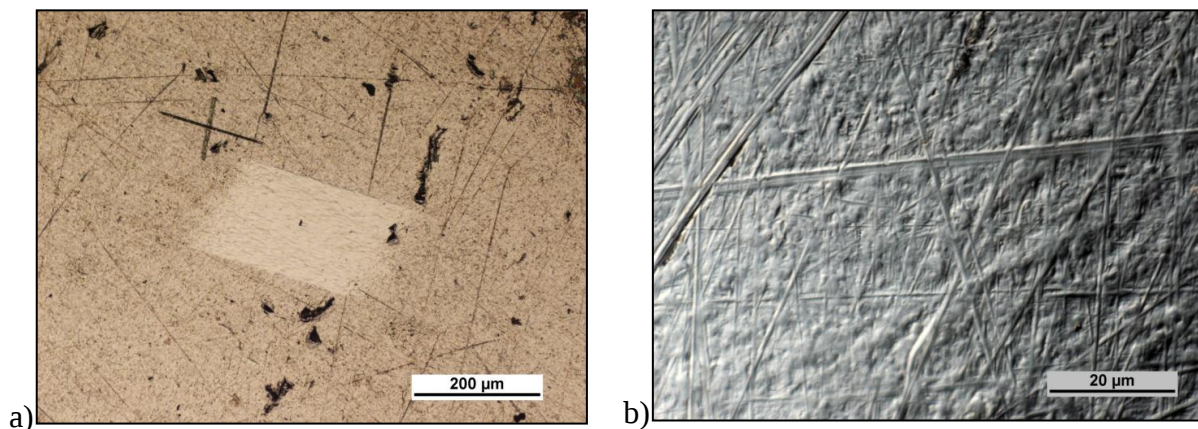


Rys. 5.2. Powierzchnia stali 316L: a) w świetle spolaryzowanym przy powiększeniu 50x, b) obraz DIC przy powiększeniu 1000x

Po polerowaniu jonowym powierzchnia została poddana modyfikacji warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu. Na rysunku 5.2 b przedstawiono obraz DIC fragmentu zglądu na powierzchni stopu przy powiększeniu 1000x. Na fotografii widoczna jest wyraźna granica obszaru po jonowym trawieniu.

5.1.3. Stop tytanu Ti-6Al-4V

Fotografie powierzchni stopu tytanu Ti-6Al-4V przedstawiono na rysunku 5.3.



Rys. 5.3. Powierzchnia stopu tytanu Ti-6Al-4V: a) w świetle spolaryzowanym przy powiększeniu 50x, b) obraz DIC przy powiększeniu 1000x

Na rysunku 5.3 a pokazano fragment powierzchni stopu tytanu z widocznym zględem wykonanym techniką ścieniania jonowego w mikroskopie Quanta 3D FEG. Widoczny jest również znacznik w kształcie skrzyżowanych linii. Znacznik posłużył do identyfikacji miejsca pomiarów przed i po ozonowaniu. Dzięki precyzyjnym pomiarom możliwa była rejestracja zmian jakie zachodzą pod wpływem ozonowania warstwy wierzchniej tego samego miejsca.

5.2. Chropowatość powierzchni

Do pomiaru chropowatości powierzchni wykorzystano profilografometr firmy Taylor Hobson Surtronic3+. Do opracowania oraz analizy profili wykorzystano program TalyProfile Lite. Przeprowadzono również badania metodą profilometrii optycznej wykorzystując profilometr optyczny Contour GT-K1. Celem badań było określenie wpływu procesu modyfikacji warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu na warstwę wierzchnią materiałów konstrukcyjnych.

5.2.1. Pomiar parametrów chropowatości powierzchni metodą stykową

W podrozdziale 5.2.1 przedstawiono wyniki badań chropowatości powierzchni dla poliamidu 6, stali 316L oraz stopu tytanu Ti-6Al-4V przed i po modyfikacji warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu.

W tabeli 5.1 przedstawiono profile chropowatości powierzchni oraz krzywe udziału materiałowego dla poliamidu 6 przed i po ozonowaniu. Wyniki badań poliamidu 6 uzyskano z eksperymentu przeprowadzonego w następujących warunkach:

Nr 1- próbki po obróbce mechanicznej przed ozonowaniem,

Nr 2- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: 5g O₃/m³ w czasie 5 minut,

Nr 3- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: 5g O₃/m³ w czasie 10 minut,

Nr 4- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: 10g O₃/m³ w czasie 5 minut,

Nr 5- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: 10g O₃/m³ w czasie 10 minut,

Nr 6- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: 10g O₃/m³ w czasie 20 minut,

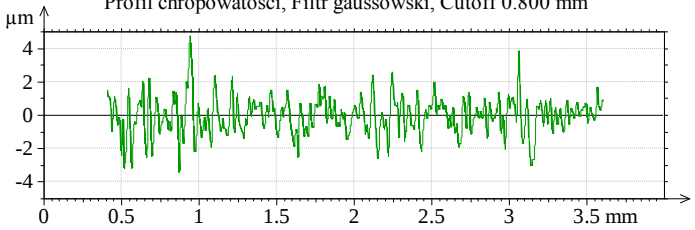
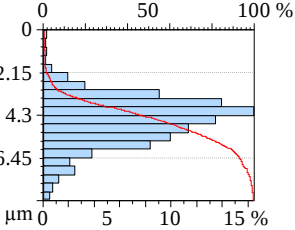
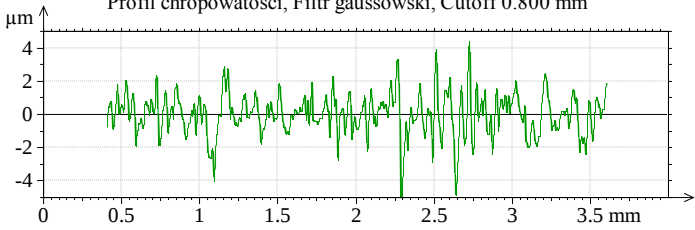
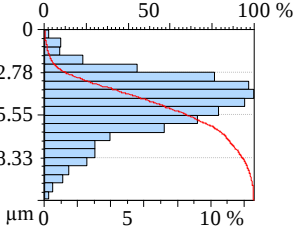
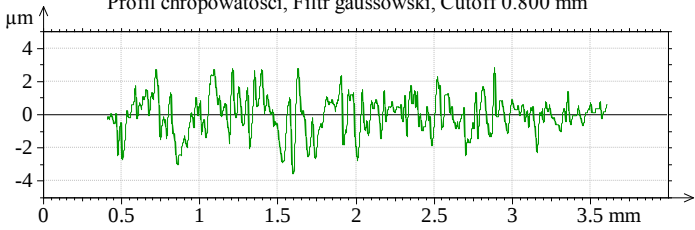
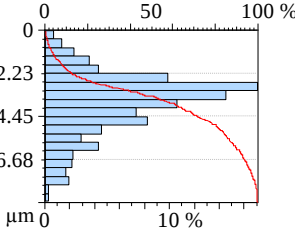
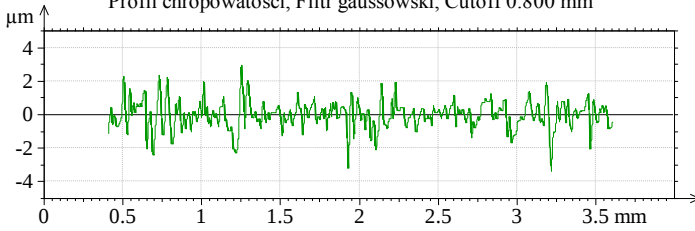
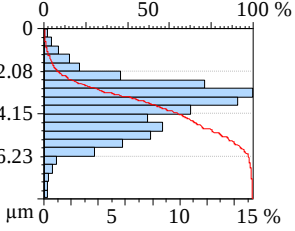
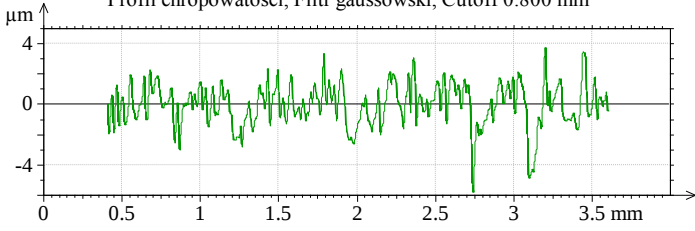
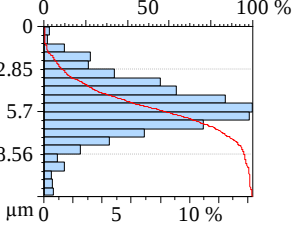
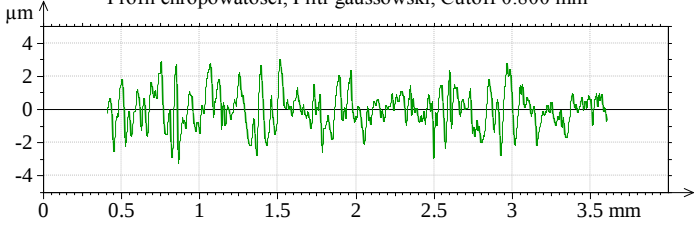
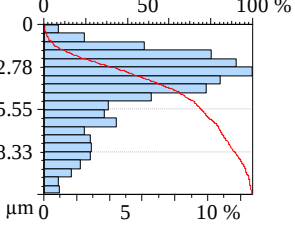
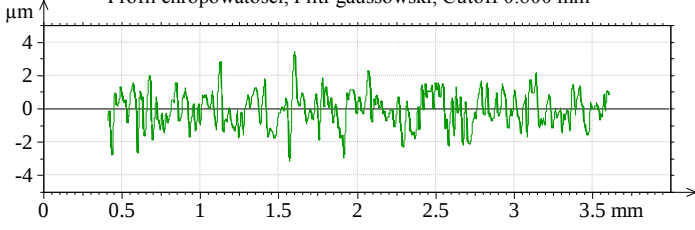
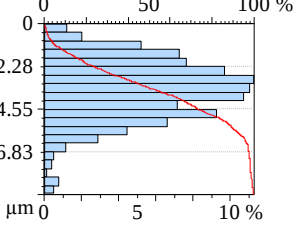
Nr 7- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: 15g O₃/m³ w czasie 20 minut.

Jako obróbkę mechaniczną stosowano obróbkę ścierną płótnem o ziarnistości P320 w czasie jednej minuty.

Krzywa Abbotta-Firestone'a przedstawia udział materiałowy profili chropowatości powierzchni.

5. Wyniki badań zasadniczych

Tabela 5.1. Profile chropowatości powierzchni oraz krzywa Abbotta-Firestone`a poliamidu 6

Nr	Profil chropowatości	Krzywa Abbotta-Firestone`a
1	Profil chropowatości, Filtr gaussowski, Cutoff 0.800 mm 	
2	Profil chropowatości, Filtr gaussowski, Cutoff 0.800 mm 	
3	Profil chropowatości, Filtr gaussowski, Cutoff 0.800 mm 	
4	Profil chropowatości, Filtr gaussowski, Cutoff 0.800 mm 	
5	Profil chropowatości, Filtr gaussowski, Cutoff 0.800 mm 	
6	Profil chropowatości, Filtr gaussowski, Cutoff 0.800 mm 	
7	Profil chropowatości, Filtr gaussowski, Cutoff 0.800 mm 	

5. Wyniki badań zasadniczych

Po analizie uzyskanych profili zauważono charakterystyczne zagłębienia przedstawiające kinematyczno-geometryczne odwzorowanie narzędzia dla wszystkich siedmiu wariantów.

W tabeli 5.2 przedstawiono wartości wybranych parametrów chropowatości powierzchni poliamidu 6.

Tabela 5.2. Wartości wybranych parametrów chropowatości poliamidu 6

Parametry amplitudy											Parametry stosunku materiałowego	
Nr	Statystyka	Rp [μm]	Rv [μm]	Rz [μm]	Rc [μm]	Rt [μm]	Ra [μm]	Rq [μm]	Rsk	Rku	Rmr [%]	Rdc [μm]
1	Średnia	1,96	1,87	6,32	2,57	8,22	0,63	1,1	0,185	3,76	3,48	1,59
	Odchylenie standardowe	0,181	0,124	0,131	0,312	0,286	0,056	0,142	0,018	0,172	0,072	0,028
2	Średnia	3,01	3,70	6,71	2,90	10,0	0,93	1,21	-0,23	3,39	0,625	1,79
	Odchylenie standardowe	0,196	0,267	0,142	0,352	0,415	0,038	0,050	0,0307	0,091	0,061	0,064
3	Średnia	2,72	2,89	5,60	2,71	6,44	0,88	1,11	-0,06	3,36	4,59	1,69
	Odchylenie standardowe	0,114	0,274	0,104	0,246	0,352	0,049	0,092	0,0041	0,089	0,142	0,072
4	Średnia	2,34	2,78	5,11	1,87	6,37	0,59	0,80	-0,33	4,51	1,19	1,09
	Odchylenie standardowe	0,199	0,272	0,146	0,224	0,411	0,031	0,082	0,0241	0,068	0,064	0,075
5	Średnia	3,16	4,12	7,28	3,17	9,64	0,59	1,37	-0,44	3,61	1,63	2,19
	Odchylenie standardowe	0,227	0,144	0,151	0,122	0,393	0,032	0,941	0,0312	0,941	0,081	0,146
6	Średnia	2,79	2,94	5,73	2,66	6,31	0,61	1,11	-0,05	2,93	4,83	1,78
	Odchylenie standardowe	0,239	0,229	0,156	0,197	0,358	0,030	0,725	0,0056	0,072	0,152	0,121
7	Średnia	2,73	2,45	5,18	2,62	6,60	0,81	1,00	0,024	2,86	0,92	1,74
	Odchylenie standardowe	0,184	0,361	0,125	0,142	0,224	0,041	0,482	0,0012	0,088	0,022	0,136

Po analizie wyników badań można stwierdzić pewne różnice w wartościach średnich pod względem statystycznym. Szczegółową analizę statystyczną przedstawiono w rozdziale szóstym. Z przedstawionych parametrów chropowatości powierzchni szczególnie koncentrowano się na parametrze Ra oraz jego odchyleniu standardowym, który posłużył do dalszej oceny technologicznego przygotowania powierzchni.

Tabela 5.3 zawiera profile chropowatości powierzchni oraz krzywe udziału materiałowego dla stali 316L przed i po ozonowaniu.

Badania przeprowadzono w następujących warunkach:

Nr 1- próbki po obróbce mechanicznej przed ozonowaniem,

Nr 2- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: 20g O₃/m³ w czasie 10 minut,

Nr 3- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: 20g O₃/m³ w czasie 30 minut,

Nr 4- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: 50g O₃/m³ w czasie 30 minut,

Nr 5- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: 50g O₃/m³ w czasie 45 minut.

Tabela 5.3. Profile chropowatości powierzchni oraz krzywa Abbotta-Firestone`a stali 316L

Nr	Profil chropowatości	Krzywa Abbotta-Firestone`a
1		
2		
3		
4		
5		

Wartości wybranych parametrów chropowatości powierzchni próbek wykonanych ze stali 316L przedstawiono w tabeli 5.4.

Wyniki parametrów chropowatości uzyskane z badań eksperymentalnych odpowiadają parametrom chropowatości uzyskiwanym po procesie szlifowania. Na tym etapie badań nie stwierdzono wpływu parametrów ozonowania na wartości parametrów chropowatości powierzchni stali 316L po obróbce mechanicznej narzędziem nasypowym o ziarnistości P320.

Oznacza to, że na poziomie rozdzielczości przyrządu pomiarowego nie występują rejestrowane zmiany parametrów chropowatości.

Tabela 5.4. Wartości wybranych parametrów chropowatości stali 316L

Parametry amplitudy											Parametry stosunku materiałowego	
Nr	Statystyka	Rp [μm]	Rv [μm]	Rz [μm]	Rc [μm]	Rt [μm]	Ra [μm]	Rq [μm]	Rsk	Rku	Rmr [%]	Rdc [μm]
1	Średnia	0,33	0,91	1,24	0,32	1,95	0,10	0,14	-1,71	11,8	99,4	0,19
	Odchylenie standardowe	0,014	0,081	0,112	0,037	0,159	0,015	0,023	0,090	0,18	0,351	0,021
2	Średnia	0,32	0,72	1,04	0,27	1,76	0,08	0,12	-1,50	13,1	99,6	0,15
	Odchylenie standardowe	0,016	0,089	0,110	0,02	0,099	0,021	0,019	0,098	0,2	0,254	0,032
3	Średnia	0,34	0,51	0,84	0,27	1,19	0,09	0,12	-0,48	4,92	99,7	0,17
	Odchylenie standardowe	0,019	0,076	0,125	0,021	0,201	0,023	0,018	0,084	0,098	0,281	0,02
4	Średnia	0,36	0,95	1,30	0,37	1,85	0,12	0,17	-1,51	9,47	98,8	0,22
	Odchylenie standardowe	0,015	0,069	0,131	0,041	0,161	0,009	0,021	0,097	0,541	0,324	0,019
5	Średnia	0,33	0,87	1,20	0,35	1,96	0,11	0,16	-1,49	8,39	99,3	0,22
	Odchylenie standardowe	0,024	0,074	0,119	0,027	0,169	0,010	0,013	0,094	0,17	0,951	0,017

W tabeli 5.5 przedstawiono profile chropowatości powierzchni oraz krzywe udziału materiałowego dla stopu tytanu Ti-6Al-4V przed i po ozonowaniu.

Badania przeprowadzono w następujących warunkach:

Nr 1- próbki po obróbce mechanicznej przed ozonowaniem,

Nr 2- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: 50g O₃/m³ w czasie 10 minut,

Nr 3- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: 50g O₃/m³ w czasie 30 minut,

Nr 4- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: 50g O₃/m³ w czasie 45 minut.

Również na profilach dla stali 316L jak i dla stopu tytanu Ti-6Al-4V po obróbce ścierniej narzędziem nasypowym o ziarnistości P320 zauważono zagłębienia przedstawiające kinematyczno–geometryczne odwzorowanie narzędzia.

Wartości wybranych parametrów chropowatości powierzchni próbek wykonanych ze stopu tytanu Ti-6Al-4V przedstawiono w tabeli 5.6.

5. Wyniki badań zasadniczych

Tabela 5.5. Profile chropowatości powierzchni oraz krzywa Abbotta-Firestone'a stopu tytanu Ti-6Al-4V

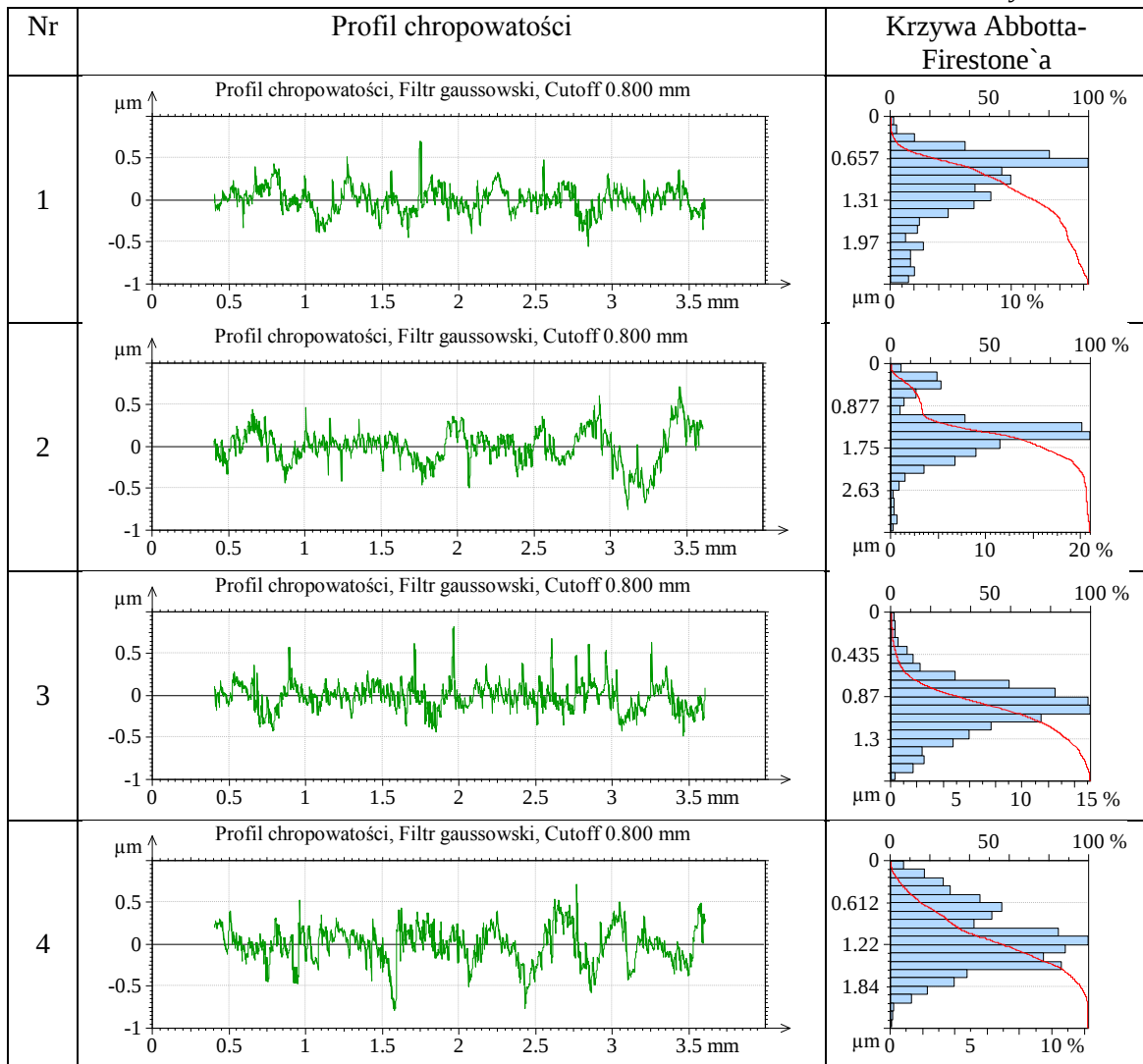


Tabela 5.6. Wartości wybranych parametrów chropowatości stopu tytanu Ti-6Al-4V

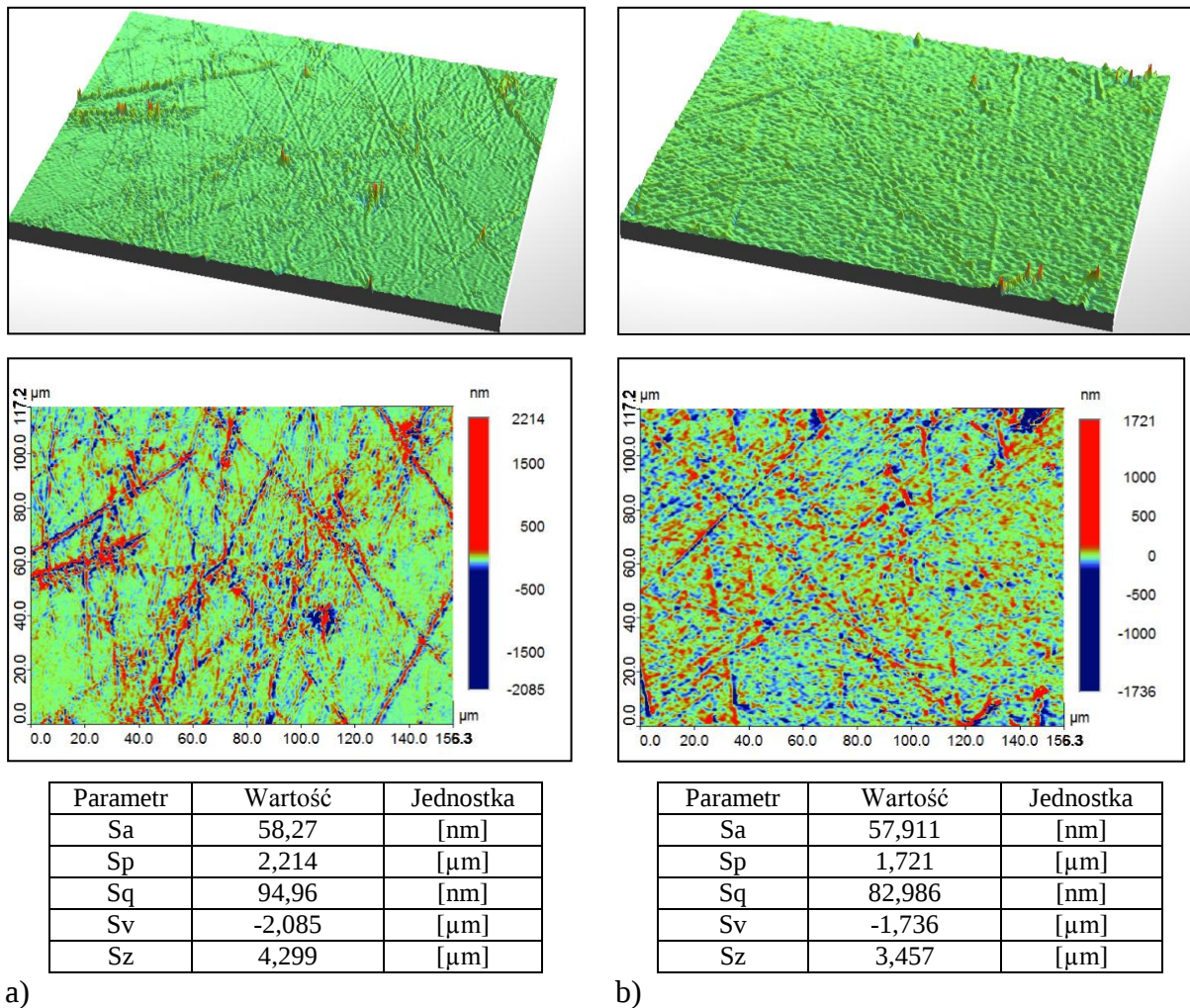
Parametry amplitudy											Parametry stosunku materiałowego	
Nr	Statystyka	Rp [μm]	Rv [μm]	Rz [μm]	Rc [μm]	Rt [μm]	Ra [μm]	Rq [μm]	Rsk	Rku	Rmr [%]	Rdc [μm]
1	Średnia	0,49	0,45	0,94	0,30	1,25	0,11	0,15	0,07	3,93	97,50	0,22
	Odchylenie standardowe	0,039	0,012	0,102	0,033	0,124	0,015	0,022	0,046	0,171	4,590	0,054
2	Średnia	0,48	0,54	1,02	0,41	1,47	0,12	0,20	-0,16	2,80	91,10	0,31
	Odchylenie standardowe	0,029	0,018	0,122	0,013	0,181	0,017	0,027	0,036	0,152	6,230	0,044
3	Średnia	0,70	0,41	1,10	0,37	1,30	0,12	0,16	0,67	5,53	86,50	0,24
	Odchylenie standardowe	0,062	0,034	0,095	0,027	0,110	0,014	0,023	0,047	0,271	5,590	0,034
4	Średnia	0,55	0,64	1,19	0,40	1,50	0,14	0,22	-0,42	3,40	90,00	0,36
	Odchylenie standardowe	0,041	0,037	0,108	0,029	0,141	0,018	0,017	0,046	0,161	3,540	0,024

Po analizie wyników, na tym etapie badań, nie stwierdzono wpływu parametrów ozonowania na wartości parametrów chropowatości powierzchni stopu tytanu Ti-6Al-4V po obróbce mechanicznej.

5.2.2. Badanie mikrogeometrii powierzchni metodą profilometrii optycznej

W punkcie 5.2.2 przedstawiono fotografie oraz wyniki pomiarów wykonane za pomocą profilometru optycznego Contour GT-K1. Za pomocą profilometru wykonano również fotografie powierzchni badanych materiałów w 3D.

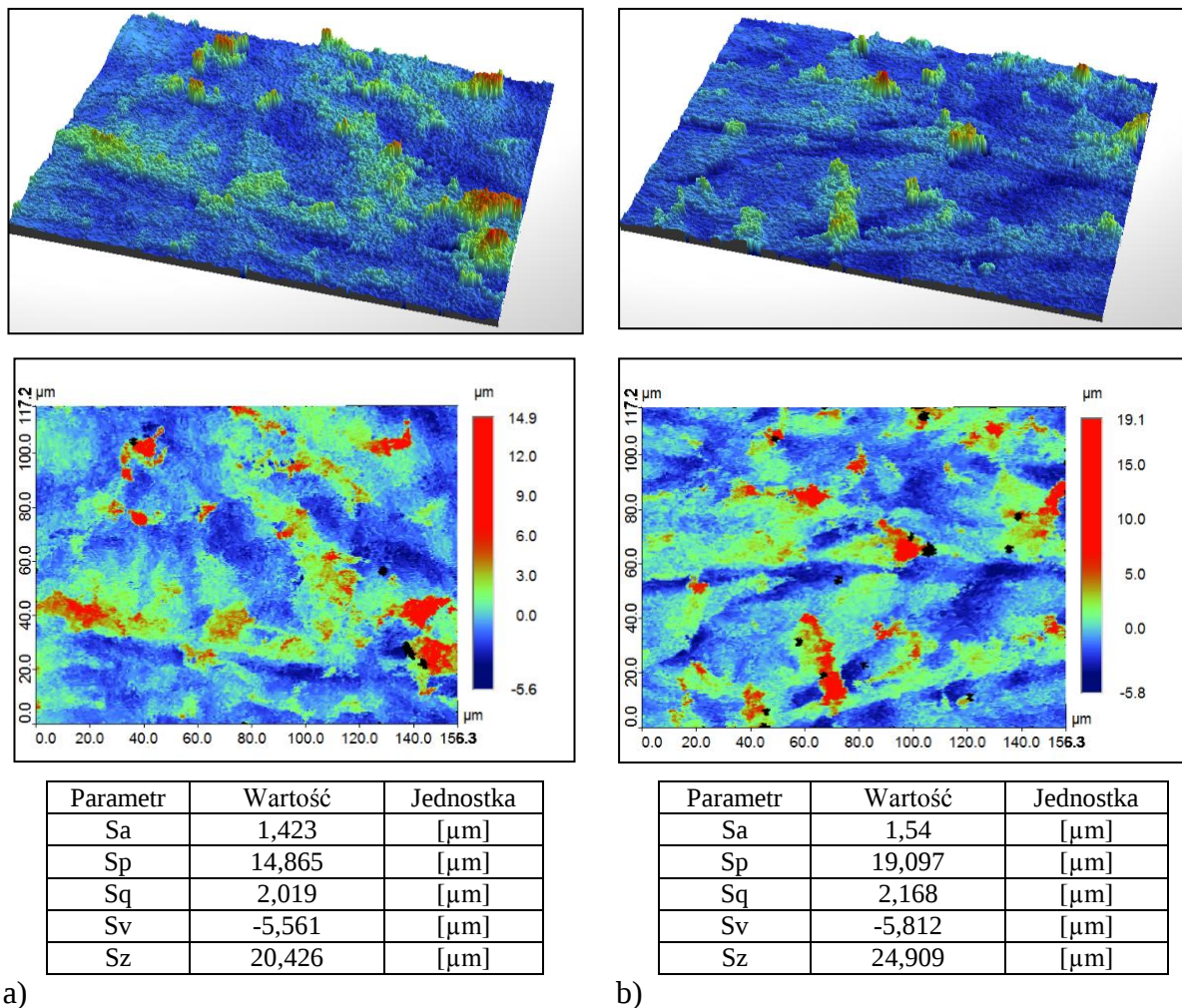
Na rysunku 5.4 przedstawiono fotografie topografii oraz wartości wybranych parametrów chropowatości powierzchni poliamidu 6 przed obróbką mechaniczną. Fotografie oraz pomiary wykonano na próbkach przed modyfikacją warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu oraz po modyfikacji. Rozmiar zeskanowanej powierzchni to 156 x 117 μm . Zdjęcia 2D przedstawiają różne obszary powierzchni próbek.



Rys. 5.4. Fotografie powierzchni oraz wartości wybranych parametrów chropowatości poliamidu 6 przed obróbką mechaniczną: a) przed ozonowaniem, b) po ozonowaniu

Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że proces ozonowania próbek wykonanych z poliamidu 6 powoduje wygładzanie jego powierzchni. Wartość liczbową, S_q maleje po ozonowaniu o 14%. Zaobserwowano spadek wartości liczbowych wszystkich prezentowanych parametrów chropowatości powierzchni.

Na rysunku 5.5 przedstawiono fotografie topografii oraz wartości wybranych parametrów chropowatości powierzchni poliamidu 6 po obróbce mechanicznej o rozmiarze skanowania powierzchni $156 \times 117 \mu\text{m}$. Obrazy w perspektywie 2D oraz 3D przedstawiają ten sam obszar powierzchni próbki przed ozonowaniem jak i po ozonowaniu.



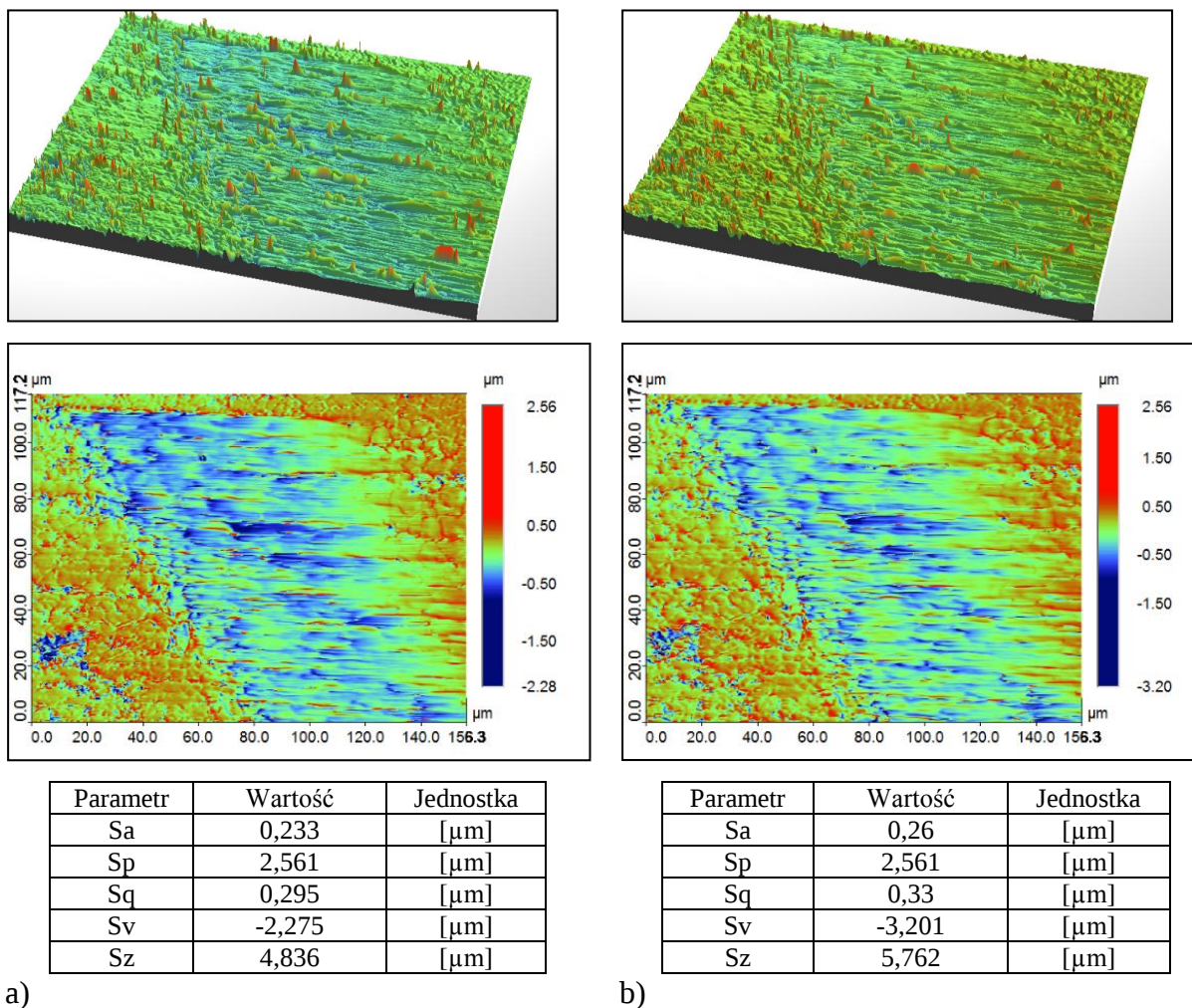
Rys. 5.5. Fotografie powierzchni oraz wartości wybranych parametrów chropowatości poliamidu 6 po obróbce mechanicznej: a) przed ozonowaniem, b) po ozonowaniu

Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że proces ozonowania poliamidu 6 po obróbce mechanicznej nie zmienia w sposób istotny topografii powierzchni materiału.

Podczas obróbki mechanicznej usunięto zanieczyszczenia organiczne, które ozon usuwał w przypadku próbek przed obróbką mechaniczną. Na prezentowanych obrazach

można dostrzec bardzo podobną strukturę obu powierzchni z licznymi wystającymi mikroobiektami o „wyspowej” morfologii.

Na rysunkach 5.6 przedstawiono topografię powierzchni próbek wykonanych ze stali 316L przed i po modyfikacji warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu. Na rysunku widać wyraźną granicę po jonowym polerowaniu próbki. Rozmiar skanowanej powierzchni to 156x117μm.

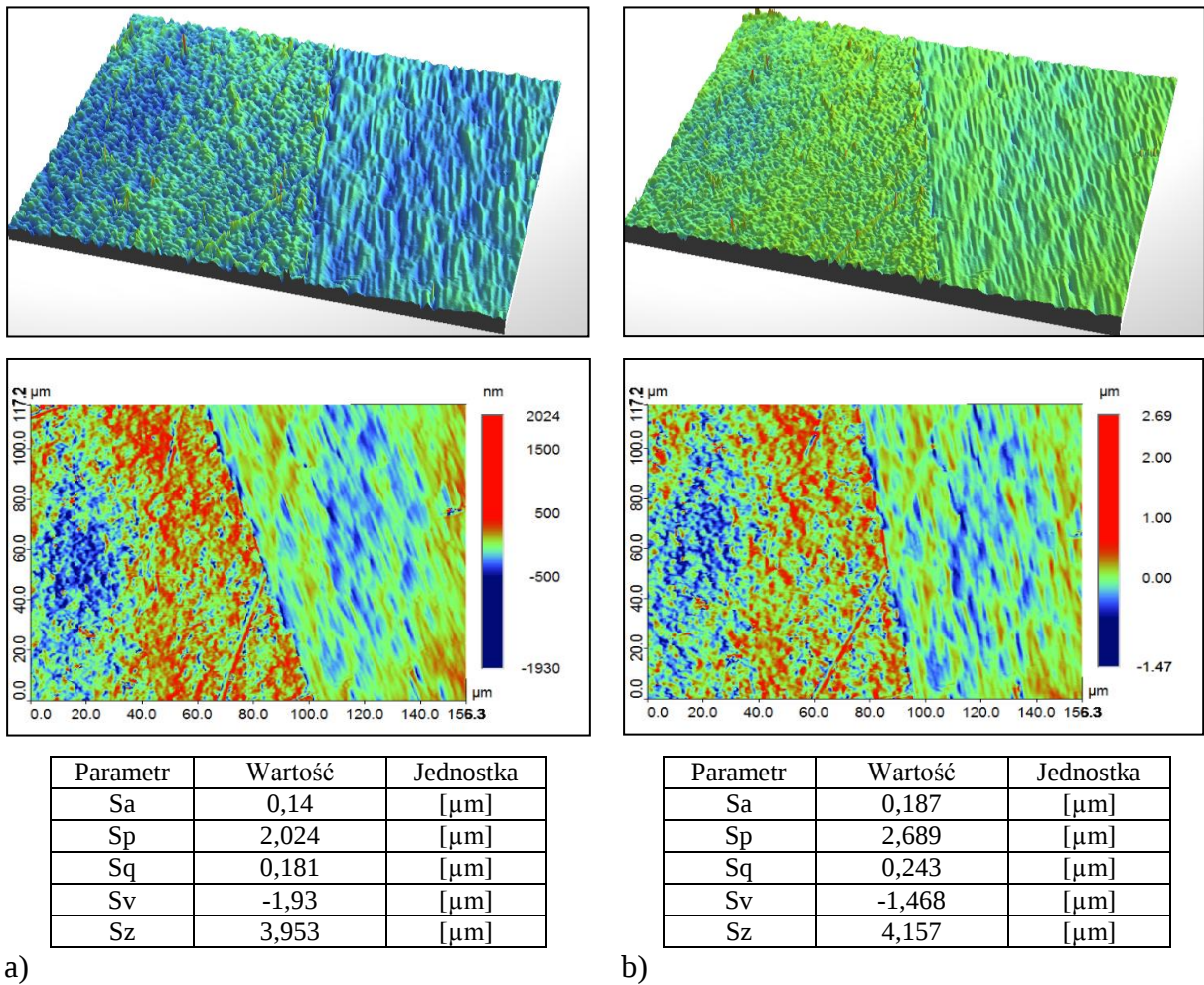


Rys. 5.6. Zdjęcie powierzchni oraz wartości wybranych parametrów chropowatości próbki ze stali 316L: a) przed ozonowaniem, b) po ozonowaniu

Zdjęcia przedstawiają ten sam obszar powierzchni próbki wygładzony techniką FIB. Z pomiarów wynika 12% wzrost chropowatości całego obszaru po ozonowaniu. Wartość liczbową przed ozonowaniem parametru chropowatości Sq wynosi 0,295μm i wzrasta do wartości 0,330μm po procesie ozonowania. Pozostałe parametry również charakteryzują się wzrostem wartości liczbowych po ozonowaniu w stosunku do próbek przed ozonowaniem. Na niezmiennym poziomie pozostał parametr Sp definiujący wysokość najwyższego wzniesienia profilu 3D. Wzrost średniej kwadratowej rzędnych profilu 3D oznacza

w praktyce rozwinięcie powierzchni na poziomie nanometrycznym, co jest korzystne z punktu widzenia celów rozprawy. Na obrazach można dostrzec zmiany wywołane procesem ozonowania. Analizowane powierzchnie charakteryzują się „kolczastą” morfologią.

Topografię powierzchni próbek wykonanych ze stopu tytanu Ti-6Al-4V przed i po ozonowaniu przedstawiono na rysunkach 5.7. Rozmiar skanowanej powierzchni wynosi $156 \times 117 \mu\text{m}$.



Rys. 5.7. Fotografie powierzchni próbki wykonanej ze stopu tytanu Ti-6Al-4V z wyraźną granicą po jonowym polerowaniu: a) przed ozonowaniem, b) po ozonowaniu

Z pomiarów wynika ponad 25% wzrost parametrów chropowatości powierzchni całego obszaru po ozonowaniu w stosunku do powierzchni przed ozonowaniem. Wartość liczbową parametru chropowatości Sq przed ozonowaniem wynosi $0,181 \mu\text{m}$ i wzrasta do $0,243 \mu\text{m}$ po procesie ozonowania. Pozostałe parametry również uległy zmianie po procesie ozonowania.

Z przeprowadzonego eksperymentu wynika, że ozon „oddziałuje” z gładką powierzchnią tego stopu. Wyniki analizy wskazują jednoznacznie, iż ozonowanie polega na trawieniu przestrzeni między ziarnami.

5.3. Badania metodą AFM

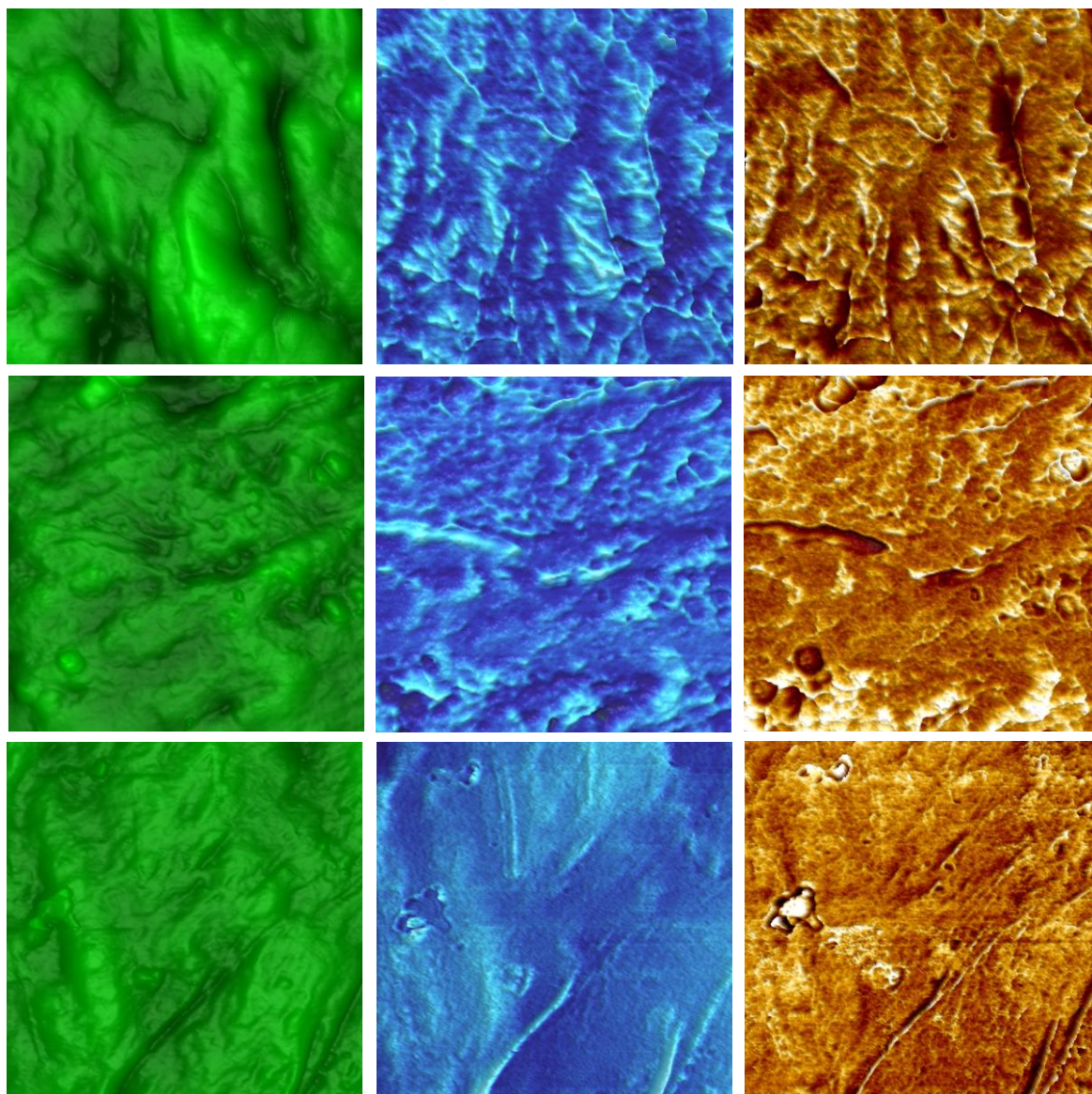
Tabela 5.7 zawiera dane liczbowe średnich wartości chropowatości, adhezji oraz sprężystości warstwy wierzchniej z pomiarów wykonanych w sześciu losowo wybranych miejscach powierzchni przed modyfikacją oraz po modyfikacji poliamidu 6 o rozmiarach $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$. Wszystkie pomiary zostały wykonane przy użyciu igły skalibrowanej za pomocą wzorca kalibracyjnego (Polystyrene film 2,7GPa, Veeco Peak Force ONM sample kit). Analiza parametrów nanomechanicznych pozwala na ilościową ocenę zmian adhezji i sprężystości powierzchni poliamidu 6 po procesie ozonowania w układzie: igła - polimer. Wartości parametrów mikrostruktur zostały ułożone w kolejności malejącego modułu Younga. Uśrednione wyniki ze wszystkich mikroobszarów skanowania wskazują, że ozonowanie poliamidu 6 prowadzi do uelastycznienia powierzchni polimeru, które przejawia się wymiernym zmniejszeniem sprężystości warstwy wierzchniej (spadek wartości średniej modułu Young'a o 29%) z jednoczesnym spadkiem adhezji o 20%. Spada również wartość rozpatrywanego parametru chropowatości powierzchni. Z tabeli wynika również, że nie ma bezpośredniej korelacji pomiędzy średnimi wartościami indywidualnych parametrów nanomechanicznych, a topografią analizowanych powierzchni.

Tabela 5.7. Parametry mikrogeometrii powierzchni poliamidu 6 przed i po ozonowaniu

Lp.	Poliamid 6 przed ozonowaniem			Poliamid 6 po ozonowaniu		
	Moduł Young'a, [MPa]	Adhezja, [nN]	Chropowatość powierzchni, Rq [nm]	Moduł Young'a, [MPa]	Adhezja, [nN]	Chropowatość powierzchni, Rq [nm]
1	5498	4,44	5,54	3951	4,80	4,13
2	5459	7,33	7,66	3833	7,15	5,24
3	5180	8,70	4,30	3656	8,40	5,72
4	4936	5,13	5,61	2970	6,73	6,23
5	3893	8,39	5,37	2953	1,70	6,85
6	3285	6,38	9,81	2756	3,70	5,51
Średnia:	4709	6,72	6,38	3353	5,41	5,61

Zarówno w przypadku poliamidu przed ozonowaniem, jak również po ozonowaniu, wartości adhezji i chropowatości układają się raczej przypadkowo, względem stopniowego spadku sztywności warstwy wierzchniej.

Relacje pomiędzy parametrami nanomechanicznymi z tabeli 5.7 lepiej oddaje graficzne przedstawienie wyników skanowania. Na rysunku 5.8 w projekcji 2D, zostały przedstawione mapy topografii powierzchni oraz mapy wielkości nanomechanicznych poliamidu 6 dla maksymalnej wartości adhezji przed ozonowaniem oraz pośredniej i minimalnej po ozonowaniu.



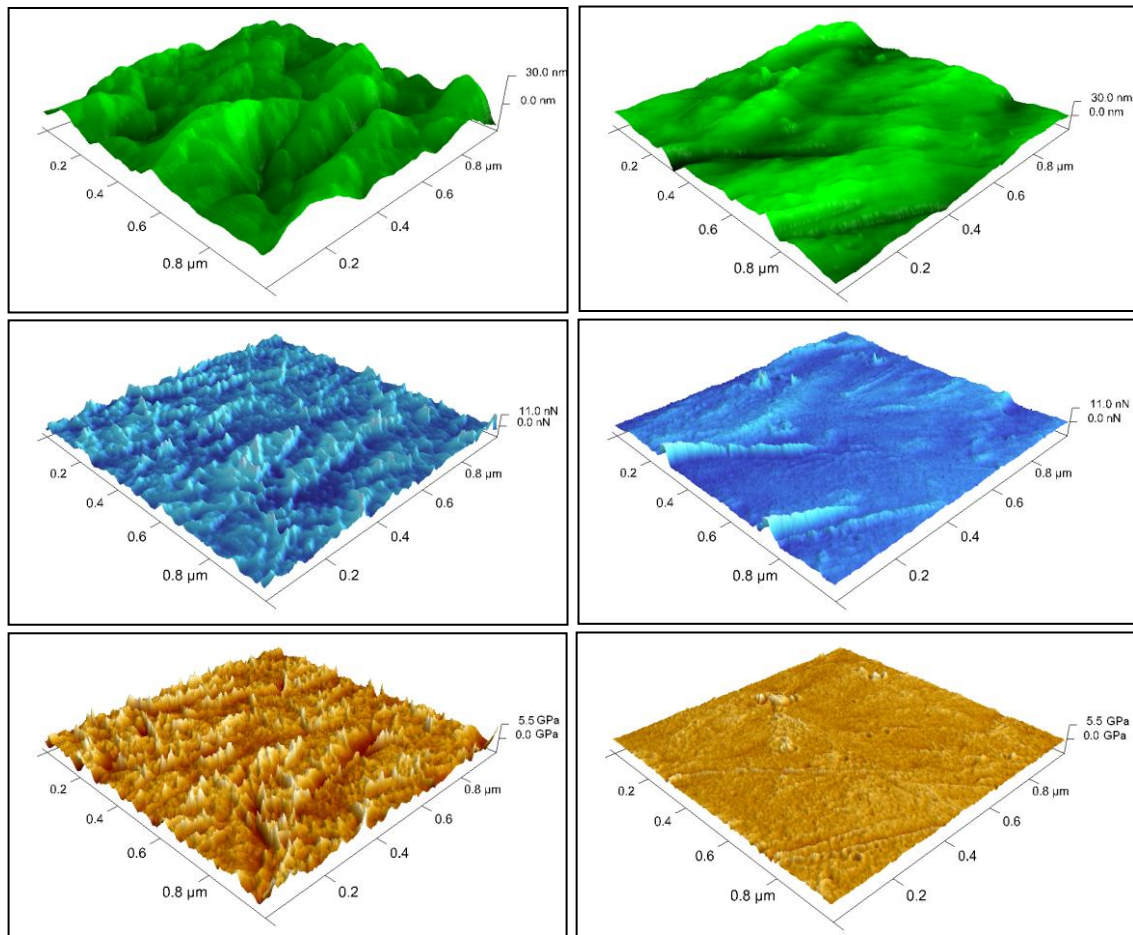
Rys. 5.8. Mapy topografii powierzchni (kolor zielony), adhezji (kolor niebieski) oraz modułu Young'a (kolor brązowy) dla poliamidu 6 przed modyfikacją (górny szereg) i po modyfikacji z pośrednią (panel środkowy) i minimalną wartością adhezji (panel dolny)

Z przedstawionych map materiałowego kontrastu wynika, że ozonowanie w sposób istotny zmienia morfologię badanej warstwy wierzchniej. Powierzchnie sztywne o wysokim module Young'a charakteryzuje wyraźna i gęsta sieć zlokalizowanej adhezji złożona z cienkich łańcuchów polimerowych (białe obszary na mapie). Wzór sieci dokładnie pokrywa

się z mapą zmian modułu Young'a oraz odzwierciedla topografię powierzchni badanego obszaru. Z kolei spadek adhezji oznacza wzrost elastyczności warstwy wierzchniej (spadek wartości modułu Young'a) i związany jest ze stopniowym „rozmywaniem” sztywnych łańcuchów na powierzchni poliamidu 6. W skrajnym przypadku dochodzi do ich całkowitej likwidacji i wygładzenia powierzchni poliamidu jak pokazano na rysunku 5.8.

Omawiany mechanizm ozonowania potwierdzają mapy w projekcji 3D AFM przedstawione na rysunku 5.9.

Na rysunku 5.9 przedstawiono porównanie topografii i właściwości mechanicznych poliamidu 6 dla maksymalnej wartości adhezji przed ozonowaniem (kolumna lewa) i minimalnej po ozonowaniu (kolumna prawa). W rzędach od góry, kolejno przedstawiono: obraz topograficzny, mapę adhezji oraz mapę sprężystości powierzchni (moduł Young'a).



Rys. 5.9. Mapy 3D AFM, obszar skanowania: $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, skala wysokości znormalizowana, kolumna lewa - przed ozonowaniem, kolumna prawa - po ozonowaniu

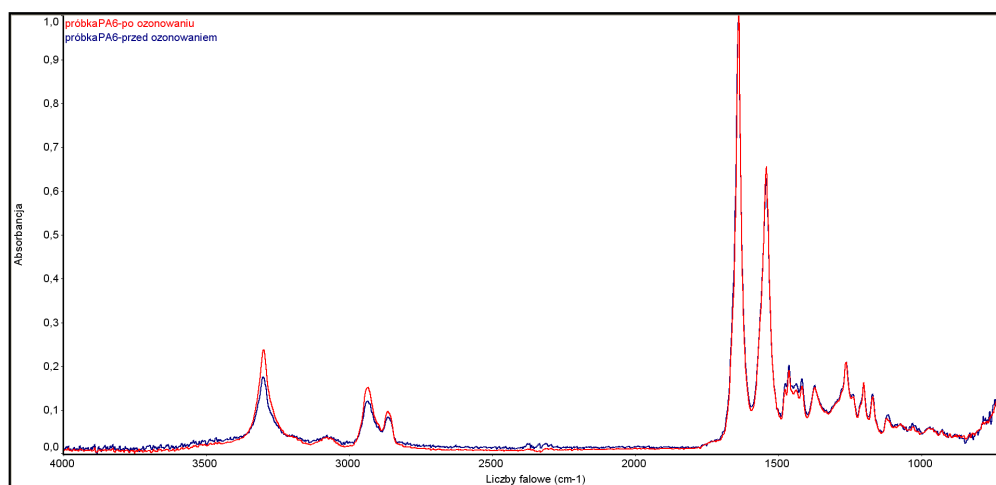
Szczegółowa analiza uzyskanych obrazów uwidacznia efekt „czyszczący” i wygładzający ozonu. W przeciwieństwie do próbki przed ozonowaniem, na której można wyodrębnić obszary o zróżnicowanej adhezji, mapę próbki po ozonowaniu charakteryzuje

bardziej zrównoważona morfologia warstwy adhezyjnej. Uzyskane mapy kontrastu materiałowego potwierdzają, że „sztywne” fragmenty tekstury przebiegają wzdłuż grzbietów polimerowych łańcuchów, a gęstość ich upakowania wpływa na sprężystość oraz właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej. Badania wskazują, że celowość stosowania ozonowania jako metody konstytuowania stanu energetycznego warstwy wierzchniej do operacji klejenia jest dyskusyjna. Cechy stereometryczne powierzchni raczej wskazują na pogorszenie jakości przygotowania powierzchni do klejenia, z kolei dobry efekt czyszczący sprzyja poprawie tej jakości.

5.4. Spektroskopia FT-IR

Powszechnie znane jest zjawisko degradacji polimerów i materiałów polimerowych pod wpływem środowiska. Źródłem tego zjawiska mogą być zarówno czynniki natury fizycznej, chemicznej jak również biologicznej. Degradacja poliamidu polega przede wszystkim na rozerwaniu wiązania pomiędzy atomem azotu w grupie amidowej $-NH$ oraz atomem węgla w sąsiadującej grupie karbonylowej $=C=O$ głównego łańcucha. Wiązanie to jest mało odporne na działanie czynników hydrolizujących. Efektem tego zjawiska jest wzrost intensywności pasm: amidowego oraz grupy karbonylowej w widmie IR zdepolimeryzowanego poliamidu.

Na rysunku 5.10 przedstawiono porównanie widm IR próbki poliamidu przed i po ozonowaniu. Z analizy widm wynika, iż w trakcie ekspozycji w łagodnych warunkach, raczej nie dochodzi do rozerwania wiązań w łańcuchu głównym poliamidu 6, a jedynie utlenieniu do grup hydroksylowych i wodoronadtlenkowych, co uwidacznia się wzrostem intensywności pasma spektralnego tych grup w rejonie 3300 cm^{-1} .



Rys. 5.10. Porównanie widm GATR polimeru, przed (kolor niebieski) i po ozonowaniu (kolor czerwony) - oś intensywności (absorbancja) znormalizowana

Proces tworzenia i rozpadu tych grup został szczegółowo opisany w pracy [12]. Na prezentowanych widmach nie obserwuje się również charakterystycznych zmian, związanych z sugerowanym w literaturze mechanizmem foto- i termoutleniania poliamidów [90, 102]. Mechanizm ten postuluje powstawanie pierwotnych rodników wskutek czego następuje spadek intensywności pasm grup metylenowych sąsiadujących z grupą -NH w rejonie 1180-1200cm⁻¹.

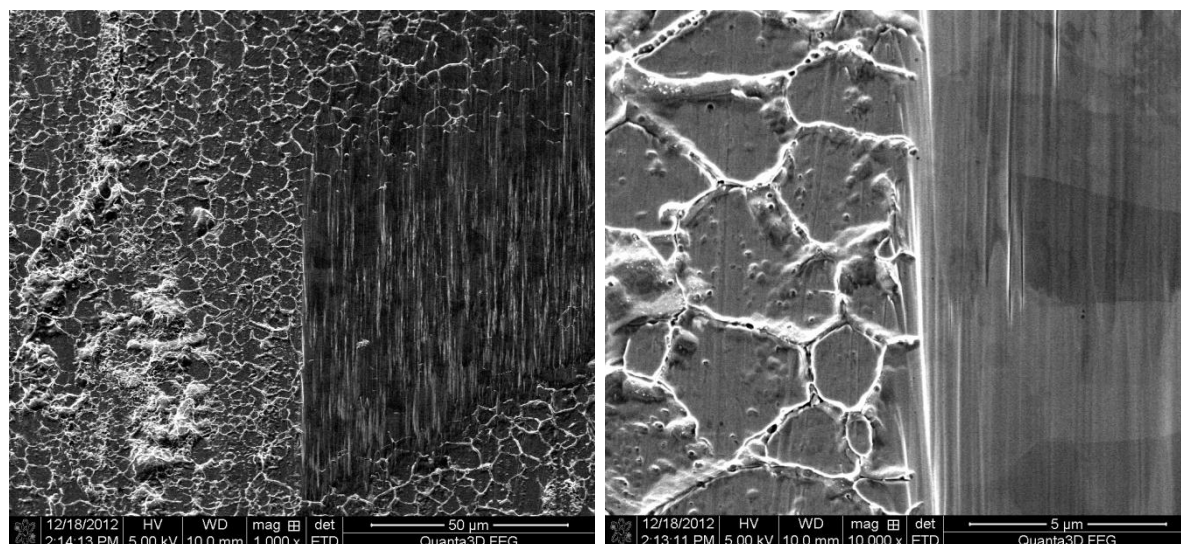
Porównanie widm uwidacznia wzrost intensywności pasma w pozycji 3300 cm⁻¹ związanego prawdopodobnie z drganiami walencyjnymi grup hydroksylowych -OH i wodoronadtlenkowych -OOH, a także nieznaczny wzrost intensywności pasm, asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających wiązania C-H w grupach metylowych dla liczb falowych 2936 cm⁻¹ oraz 2866cm⁻¹. Z punktu widzenia celów rozprawy istotny jest proces utleniania powodujący powstawanie grup hydroksylowych i wodoronadtlenkowych, sprzyjające procesom chemisorpcji.

5.5. Analiza warstwy wierzchniej metodą elektronowej mikroskopii skaningowej

W podrozdziale 5.5. przedstawiono wyniki badań oraz analiz, dotyczące stali 316L oraz stopu tytanu Ti-6Al-4V, metodą elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM). Na zdjęciach przedstawiono topografię oraz morfologię próbek przed i po ozonowaniu. Prezentowane widma EDX oraz tabele przedstawiają rozkład pierwiastków w analizowanej warstwie wierzchniej. Wykonano również mapy dystrybucji pierwiastków analizowanych materiałów.

5.5.1. Stal 316L

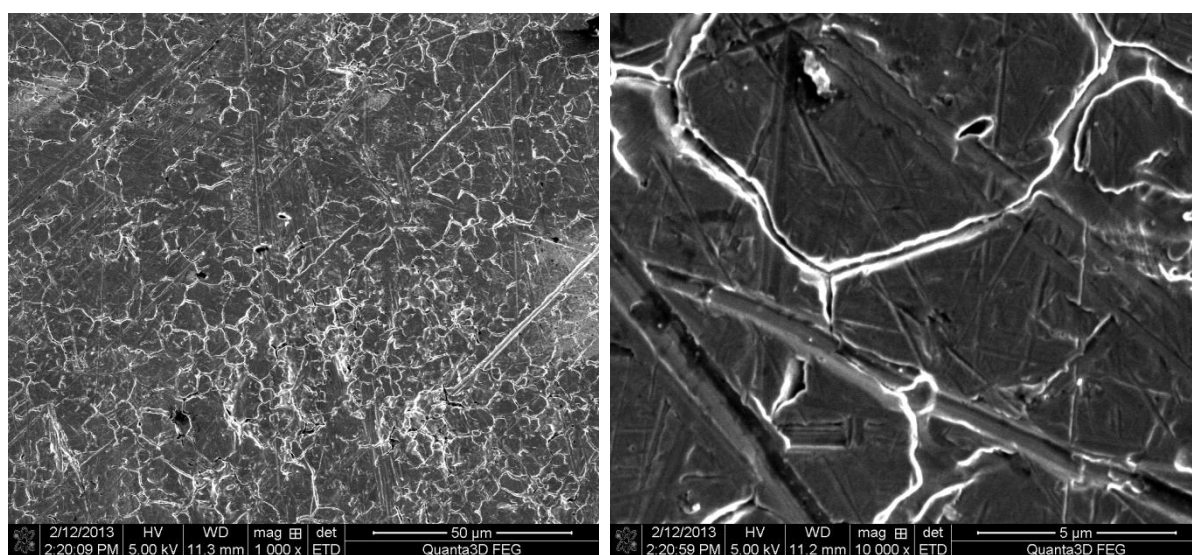
Na rysunku 5.11 przedstawiono fotografie powierzchni stali 316L przed modyfikacją warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu. Na fotografii przedstawiono miejsce próbki przed i po polerowaniu jonowym. Przy dużym powiększeniu ujawnia się „płytowa” morfologia powierzchni.



Rys. 5.11. Topografia powierzchni stali 316L przed ozonowaniem

Pod warstwą polerowaną widać krystaliczną strukturę metalicznego zglądu. Skanowanie powierzchni przeprowadzono w trybie wysokiego kontrastu SE przy rejestracji elektronów wtórnych.

Rysunek 5.12 przedstawia fotografię powierzchni stali 316L po ozonowaniu. Również wykonano skanowanie w trybie SE. Maksymalne powiększenie wynosiło 10000x.

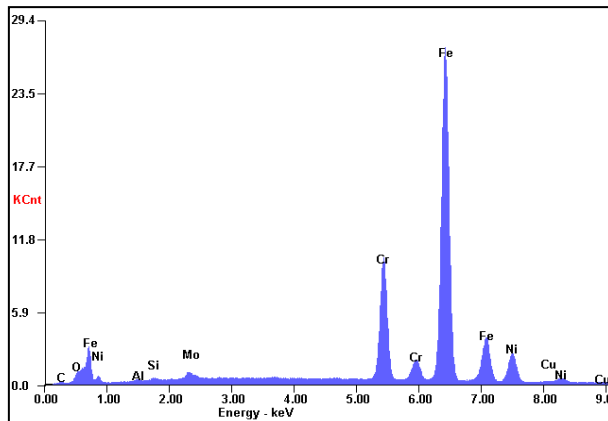


Rys. 5.12. Topografia powierzchni stali 316L po ozonowaniu

Na prezentowanych obrazach nie zauważono znaczących zmian w morfologii i topografii analizowanych obszarów próbek przed i po ozonowaniu.

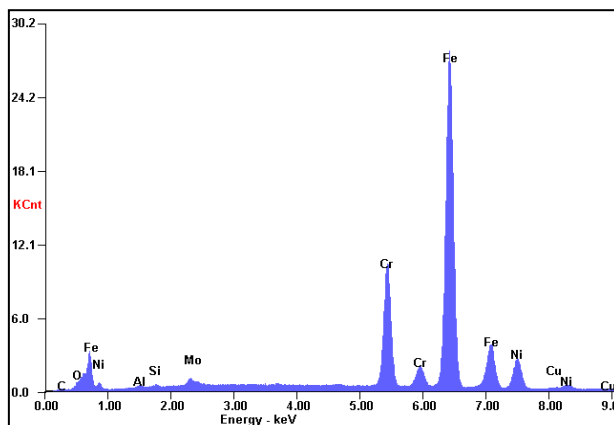
Rysunki 5.13 oraz 5.14 przedstawiają widma EDX oraz wyniki analizy skanowanego obszaru. Widma przedstawiają wyniki badań stali 316L przed i po ozonowaniu. Obszar skanowania wynosił 1mm².

5. Wyniki badań zasadniczych



Element	Wt %	At %
C	1,76	7,14
O	2,96	9,03
Al	0,53	0,95
Si	0,47	0,82
Cr	15,46	14,53
Fe	66,50	58,18
Ni	9,21	7,67
Cu	0,34	0,26
Mo	2,78	1,41

Rys. 5.13. Widmo EDX próbki stali 316L przed ozonowaniem oraz wynik analizy elementarnej obszaru

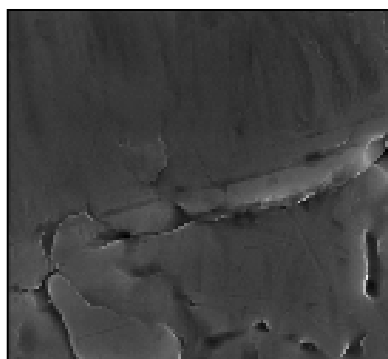


Element	Wt %	At %
C	1,26	5,28
O	2,44	7,70
Al	0,52	0,97
Si	0,38	0,68
Cr	15,62	15,13
Fe	66,61	60,09
Ni	9,43	8,09
Cu	0,36	0,28
Mo	3,38	1,78

Rys. 5.14. Widmo EDX próbki stali 316L po ozonowaniu oraz wynik analizy elementarnej obszaru

W tabelach przedstawiono wagowy (Wt) oraz atomowy (At) udział procentowy poszczególnych pierwiastków znajdujących się na badanych próbkach.

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz analizy uzyskanych wyników można stwierdzić, że ozonowanie skutecznie usuwa węgiel atmosferyczny znajdujący się na powierzchni próbek stanowiący zanieczyszczenie. Przeprowadzone badania wykazały około 30% spadek węgla atmosferycznego na próbkach po ozonowaniu w stosunku do próbek przed ozonowaniem. Usunięty węgiel „odsłonił” i spowodował procentowy wzrost składników stopowych stali 316L.



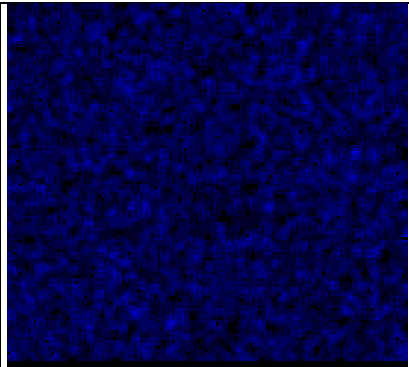
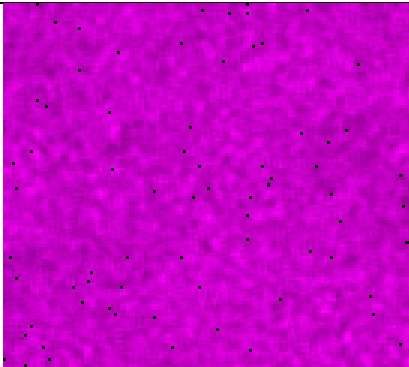
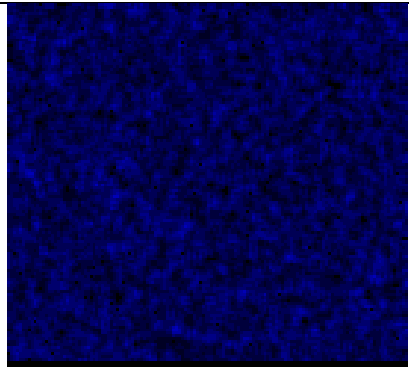
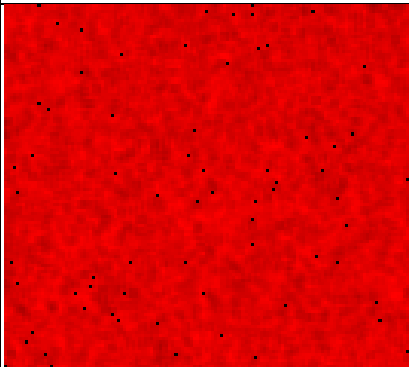
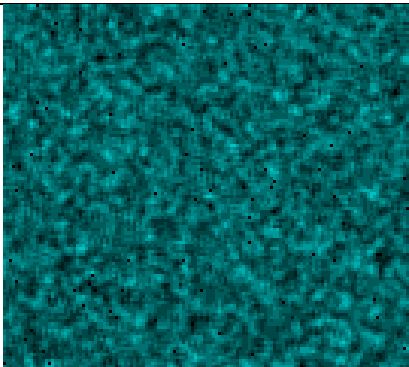
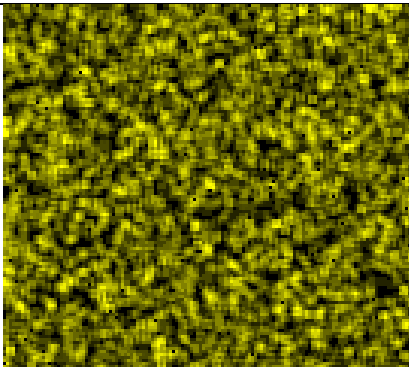
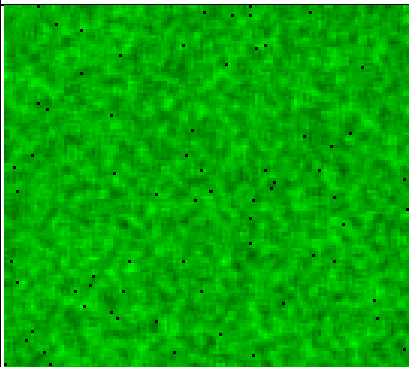
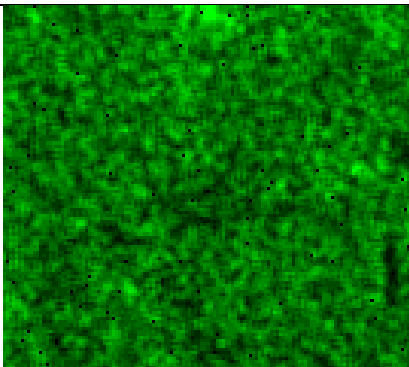
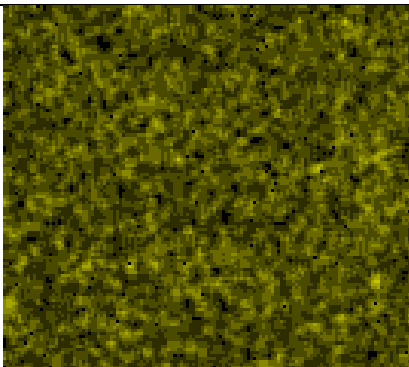
Rys. 5.15. Topografia próbki stali 316L, powiększenie 10000x

Obszar próbki, z którego wykonano mapy rozkładu pierwiastków stali 316L przedstawiono na rysunku 5.15.

Fragment analizowanej powierzchni zawiera część wygładzoną techniką FIB oraz obszar niegładzony. Rozmiar prezentowanych map to 136x123 pikseli, odpowiada to powierzchni około $(10 \times 10) \mu\text{m}$.

W tabeli 5.8 przedstawiono mapy rozkładów pierwiastków warstwy wierzchniej stali 316L. Mapy rozkładów przedstawiono w funkcji stężenia masowego pierwiastków.

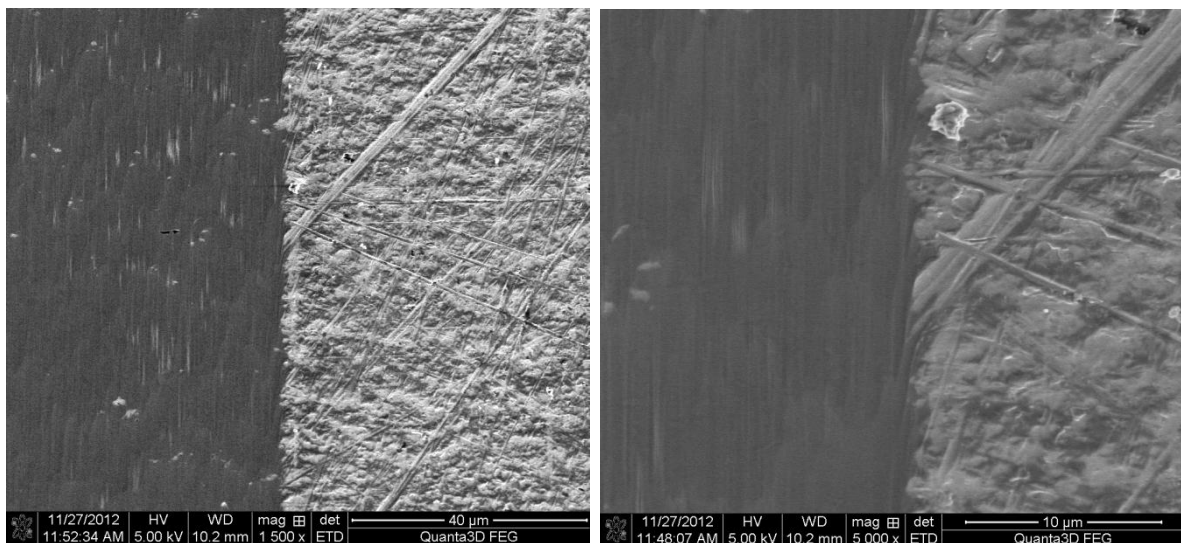
Tabela 5.8. Mapy rozkładu pierwiastków warstwy wierzchniej stali 316L

		
Al	Cr	Cu
		
Fe	Mn	Mo
		
Ni	O	Si

Przedstawione mapy pokazują równomierne rozłożenie pierwiastków stali 316L w analizowanym obszarze. Rozkład poszczególnych pierwiastków ma istotne znaczenie podczas konstituowania stanu energetycznego warstwy wierzchniej materiału oraz projektowania procesów technologicznych i wykonania połączeń adhezyjnych.

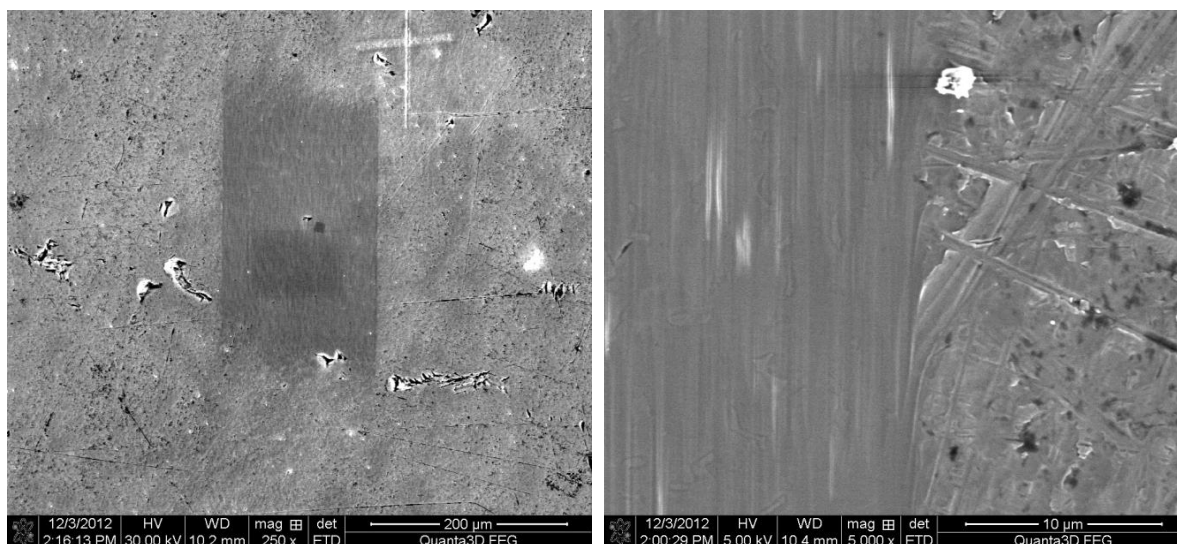
5.5.2. Stop tytanu Ti-6Al-4V

Na rysunkach 5.16 oraz 5.17 przedstawiono fotografie powierzchni stopu tytanu Ti-6Al-4V przed modyfikacją warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu oraz po modyfikacji warstwy wierzchniej. Rysunki przedstawiają miejsca próbki przed i po polerowaniu jonowym.



Rys. 5.16. Topografia powierzchni stopu tytanu Ti-6Al-4V po wygładzaniu techniką FIB przed ozonowaniem

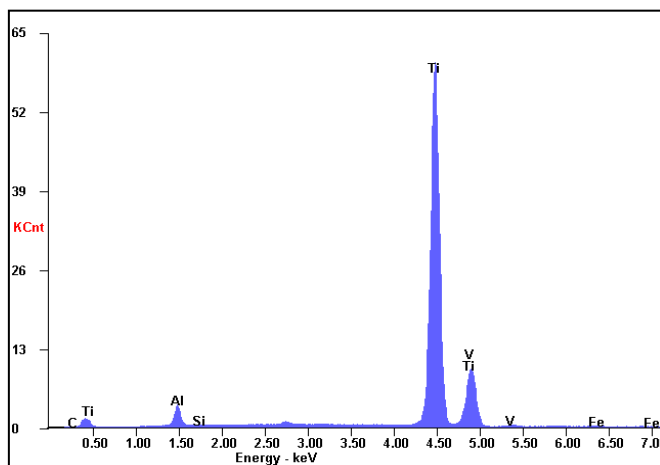
Skanowanie badanej powierzchni przeprowadzono w trybie wysokiego kontrastu SE przy rejestracji elektronów wtórnych. Maksymalne powiększenie wynosiło 5000x.



Rys. 5.17. Topografia powierzchni stopu tytanu Ti-6Al-4V po ozonowaniu

Ciemny, mały prostokąt na fotografii w obszarze polerowania techniką FIB wskazuje miejsce rejestracji mapy dystrybucji pierwiastków metodą EDX.

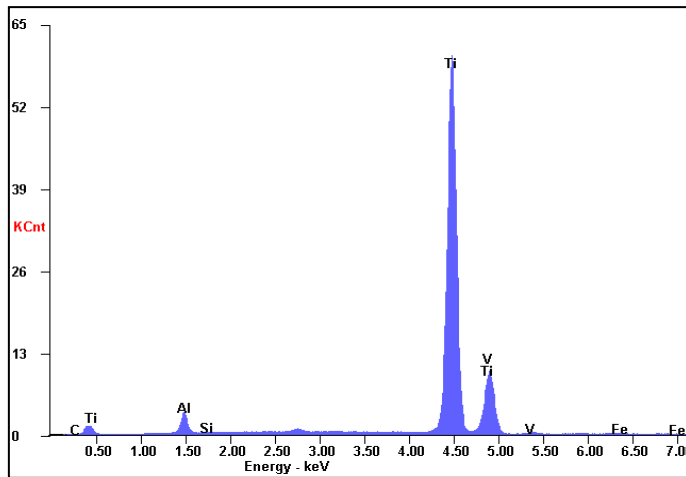
Widma EDX oraz wyniki analizy skanowanego obszaru przedstawiają rysunki 5.18 oraz 5.19. Są to wyniki badań stopu tytanu Ti-6Al-4V przed i po ozonowaniu. Obszar skanowania badanych powierzchni wynosił 1mm².



Element	Wt %	At %
C	0,69	2,58
Al	6,13	10,20
Si	0,21	0,34
Ti	89,14	83,53
V	3,61	3,18
Fe	0,22	0,17

Rys. 5.18. Widmo EDX próbki stopu tytanu Ti-6Al-4V przed ozonowaniem oraz wyniki analizy elementarnej obszaru

5. Wyniki badań zasadniczych

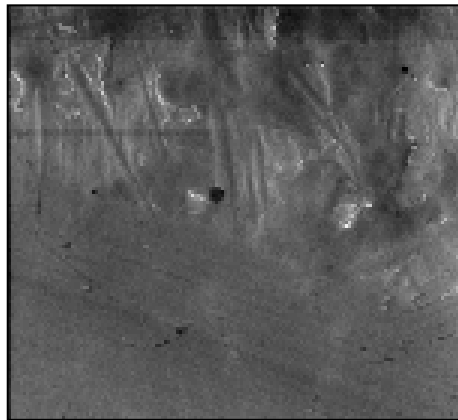


Element	Wt %	At %
C	0,65	2,42
Al	6,08	10,13
Si	0,19	0,30
Ti	89,11	83,65
V	3,73	3,29
Fe	0,25	0,21

Rys. 5.19. Widmo EDX próbki stopu tytanu Ti-6Al-4V po ozonowaniu oraz wynik analizy elementarnej obszaru

Również dla stopu tytanu można stwierdzić, że ozonowanie skutecznie usuwa węgiel znajdujący się na powierzchni próbek stanowiących zanieczyszczenie. Usunięty węgiel atmosferyczny odsłonił i spowodował procentowy wzrost składników stopowych stopu tytanu Ti-6Al-4V.

Na rysunku 5.20 przedstawiono obszar próbki, z którego wykonano mapy rozkładu pierwiastków badanego stopu tytanu Ti-6Al-4V.

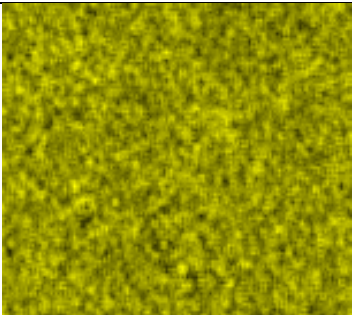
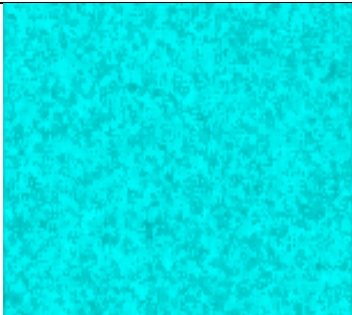
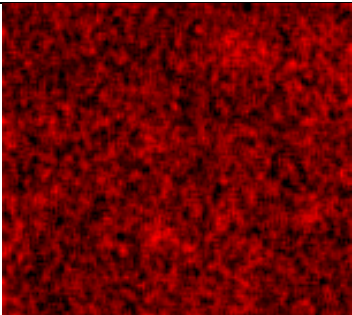
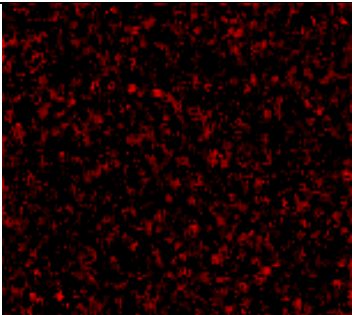
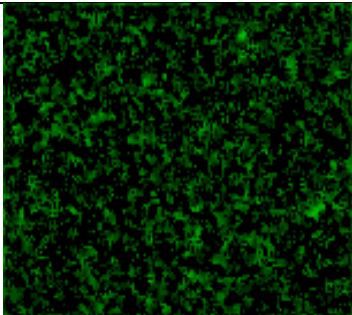
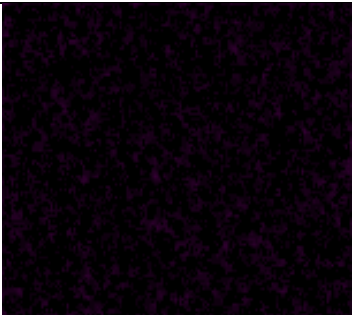


Rys. 5.20. Topografia próbki stopu tytanu Ti-6Al-4V, powiększenie 5000x

Fragment analizowanej próbki zawiera część polerowaną techniką FIB oraz obszar niepolerowany. Rozmiar przedstawionej mapy to 152x121 pikseli, co odpowiada powierzchni mapowania około 10x10μm.

W tabeli 5.9 przedstawiono mapy rozkładów pierwiastków warstwy wierzchniej stopu tytanu Ti-6Al-4V.

Tabela 5.9. Mapy rozkładu pierwiastków warstwy wierzchniej stopu tytanu Ti-6Al-4V

		
Al	Ti	V
		
C	Fe	Si

Również dla stopu tytanu Ti-6Al-4V rozkład pierwiastków w analizowanym obszarze jest równomierny. Taki stan zapewnia również równomierne rozmieszczenie powstałych tlenków wskutek modyfikacji warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu. Z punktu widzenia celów rozprawy istotne jest potwierdzenie efektu „czyszczącego” w postaci skutecznego usuwania zaadsorbowanego węgla atmosferycznego.

5.6. Badanie metodą spektroskopii fotoelektronów XPS

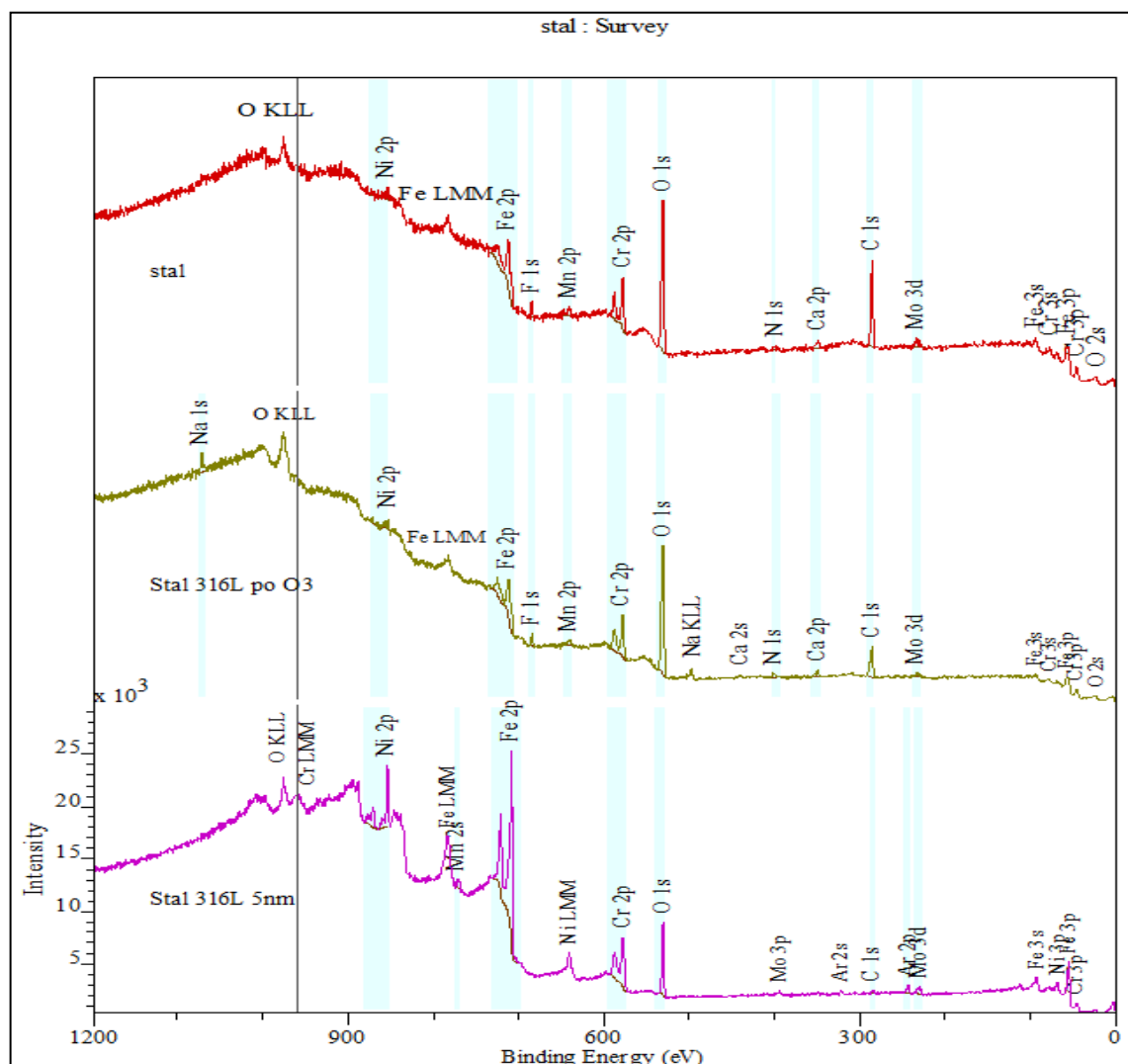
W podrozdziale 5.6 przedstawiono wyniki badań stali 316L oraz stopu tytanu Ti-6Al-4V metodą spektroskopii fotoelektronów XPS. Pozycje pasm na widmie przeglądowym są podstawą do jakościowej identyfikacji atomów tworzących warstwę wierzchnią, a ich intensywność do obliczeń sumarycznego stężenia tych atomów w analizowanej warstwie. Widma wysokiej rozdzielczości służą do określenia typu wiązań chemicznych na podstawie charakterystycznych liczbowych wartości przesunięcia chemicznego. W analizie widma zastosowano standardowy schemat dopasowania opisany w pracy [134].

5.6.1. Stal 316L

Na rysunku 5.21 przedstawiono zestaw szerokopasmowych widm XPS zarejestrowanych dla próbki stali 316L. Oprócz mniej lub bardziej intensywnych pasm

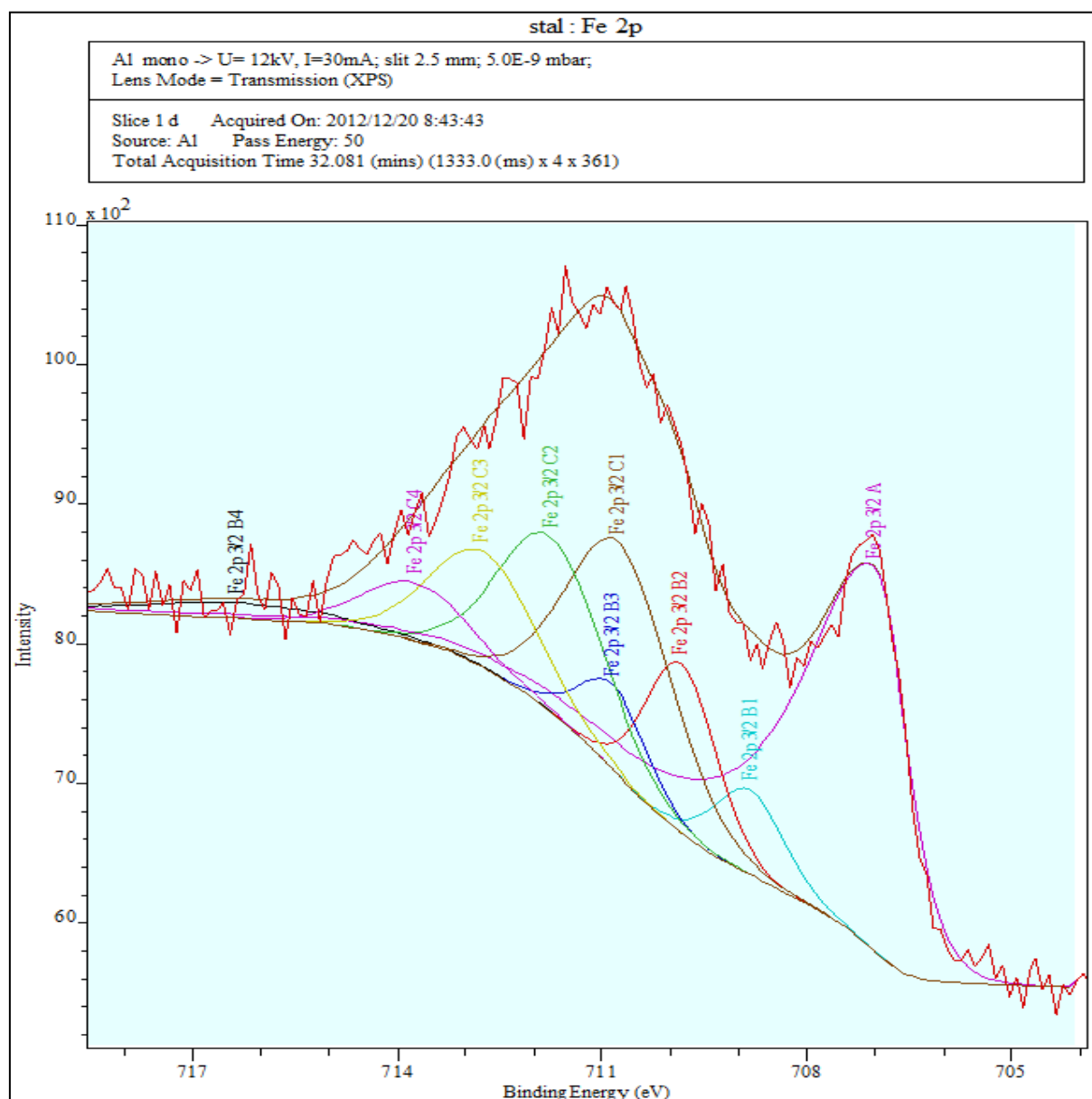
spektralnych charakterystycznych dla głównych składników stali 316L, na widmach XPS widoczne są słabe pasma spektralne atomów manganu i molibdenu. W przypadku próbek stali przed ozonowaniem i po ozonowaniu obecne są powierzchniowe zanieczyszczenia w postaci atomów fluoru, sodu, wapnia, węgla oraz azotu. Po czyszczeniu jonowym na powierzchni stali 316L pozostają jony argonu. Na kolejnych rysunkach przedstawiono procedurę redagowania i interpretacji widm XPS oraz porównanie zmian zachodzących na poszczególnych etapach modyfikacji powierzchni stali 316L.

Regiony spektralne, dla których wykonano wysokorozdzielczą analizę XPS są zaznaczone na widmie kolorem niebieskim. W wysokoenergetycznej części widma XPS widoczne są szerokie pasma KLL Augera tlenu (EB ~980eV) oraz LMM chromu (EB ~970eV), żelaza (EB ~780eV) i niklu (EB~640eV). We wszystkich przypadkach oś intensywności została znormalizowana.



Rys. 5.21. Zestaw przeglądowych, szerokopasmowych widm XPS próbki stali 316L przedstawionych w kolejności: stal przed ozonowaniem (stal), po ozonowaniu (stal 316L po O3) oraz czyszczeniu plazmowym (stal 316L 5nm)

Na rysunku 5.22 przedstawiono dekonwolucję (rozplot) złożonego pasma przejść elektronowych Fe2p_{3/2} w widmie XPS. Parametry pomiaru zamieszczono w tabeli nad widmem. Wyraźnie oddzielony, skrajny pik w krótkofalowej części widma pochodzi od fotoelektronów metalu F(0). Obwiednię pasma można dopasować przy pomocy 9 linii spektralnych - jednej dla formy żelaza F(0) oznaczonej indeksem A oraz po cztery linie dla jonów żelaza Fe(II) - indeks B oraz jonów Fe(III) - indeks C.

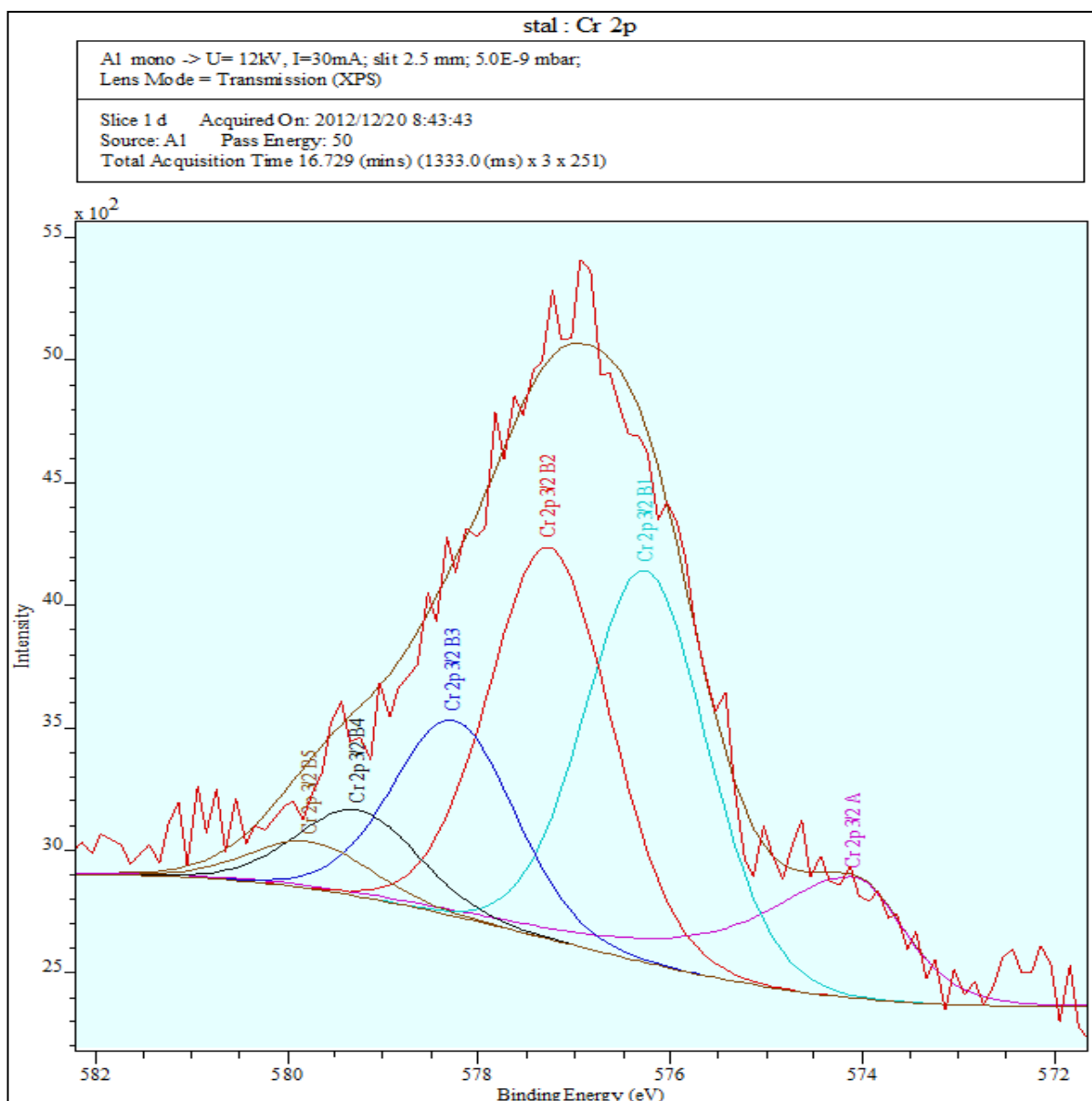


Rys. 5.22. Procedura dekonwolucji złożonego pasma przejść elektronowych Fe2p_{3/2} w widmie XPS

Ilościowa analiza widm XPS metali przejściowych pierwszego rzędu jest skomplikowana ze względu na liczne efekty stanu końcowego wpływające na wygląd

wierzchołków. Jest to szczególnie widoczne dla składników Fe^{2+} i Fe^{3+} , gdzie obecne są liczne efekty poszerzające wierzchołek o największej intensywności - $\text{Fe } 2p$.

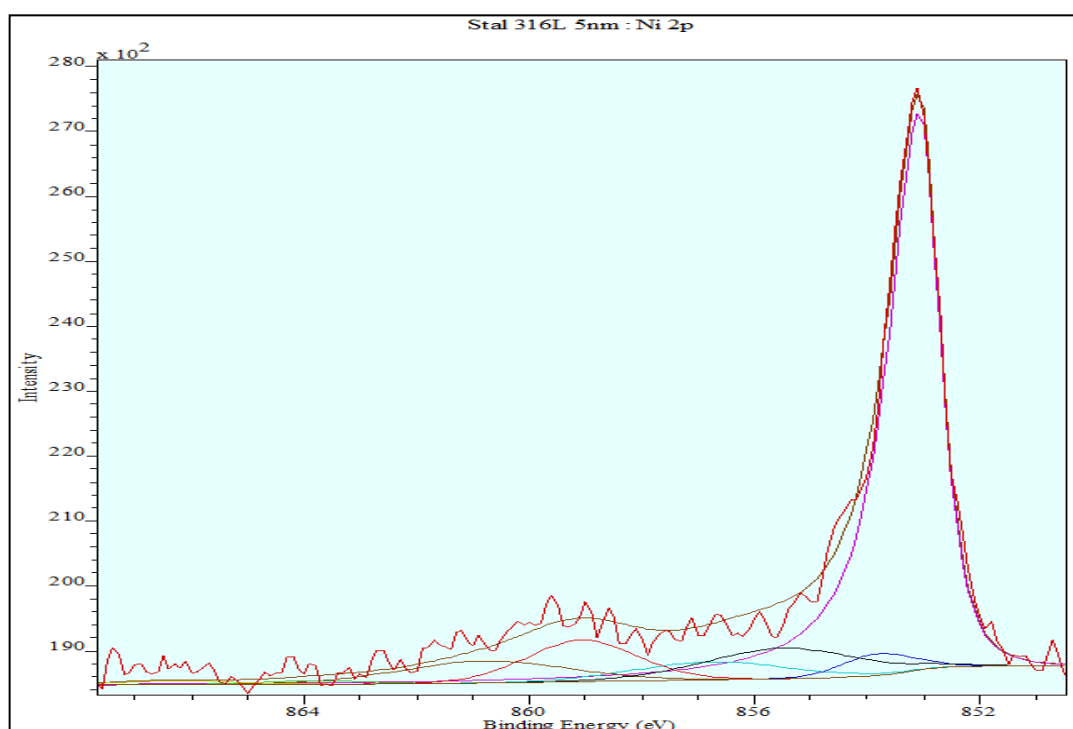
Rysunek 5.23 przedstawia dekonwolucję złożonego pasma gałęzi przejść elektronowych $\text{Cr} 2p_{3/2}$ w widmie XPS. Wyraźnie oddzielony, skrajny pik w krótkofalowej części widma pochodzi od atomów metalicznego $\text{Cr}(0)$.



Rys. 5.23. Procedura dekonwolucji złożonego pasma gałęzi przejść elektronowych $\text{Cr} 2p_{3/2}$ w widmie XPS

Obwiednię pasma można dopasować przy pomocy 6 linii spektralnych - jednej dla formy $\text{Cr}(0)$ oznaczonej indeksem A oraz pięć linii dla jonów chromu $\text{Cr}(\text{III})$ - indeks B. Parametry pomiaru zamieszczono w tabeli nad analizowanym widmem.

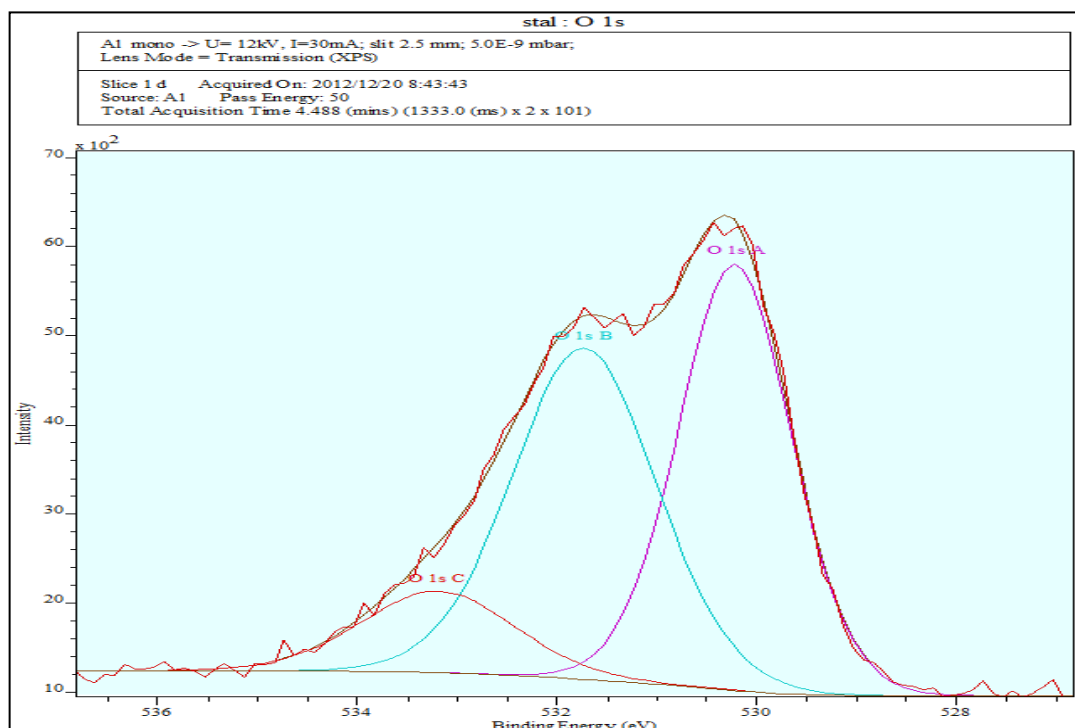
Dekonwolucję widma XPS w rejonie $\text{Ni} 2p$ przedstawiono na rysunku 5.24.



Rys. 5.24. Dekonwolucja widma XPS w rejonie Ni2p

Procedura dekonwolucji pasma O1s wskazuje na dwa rodzaje połączeń niklu w próbce stali. Formą dominującą jest metaliczny nikiel z maksimum pików w położeniu EB = 853 eV.

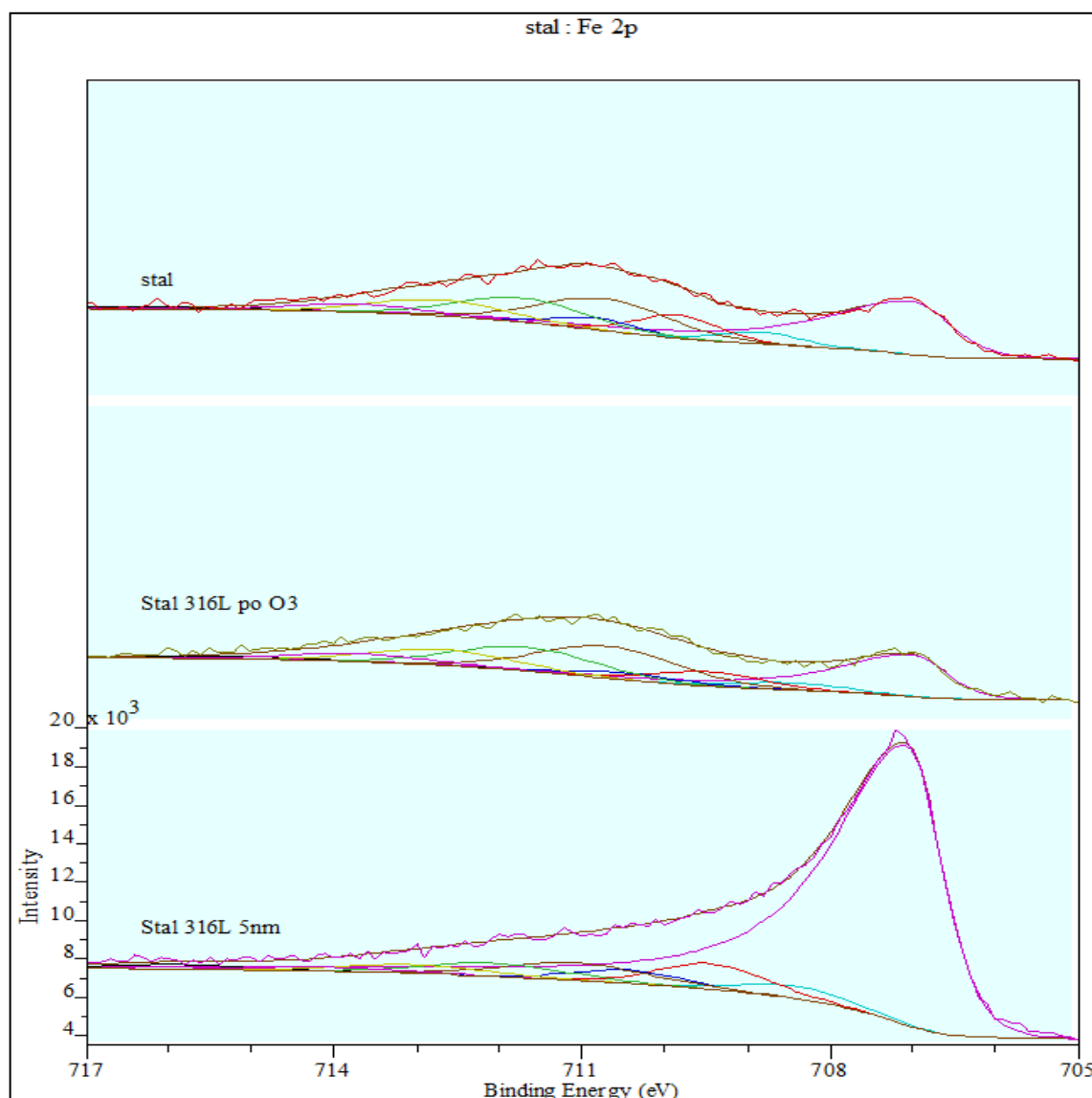
Na poniższym rysunku (rys. 5.25) przedstawiono dekonwolucję widma XPS w rejonie tlenu.



Rys. 5.25. Dekonwolucja widma XPS w rejonie tlenu

Analiza pasma O1s wskazuje na 3 rodzaje połączeń tlenowych w próbce stopu.

Na rysunku 5.26 przedstawiono zestaw widm XPS dla rejonu dubletu przejść Fe2p.

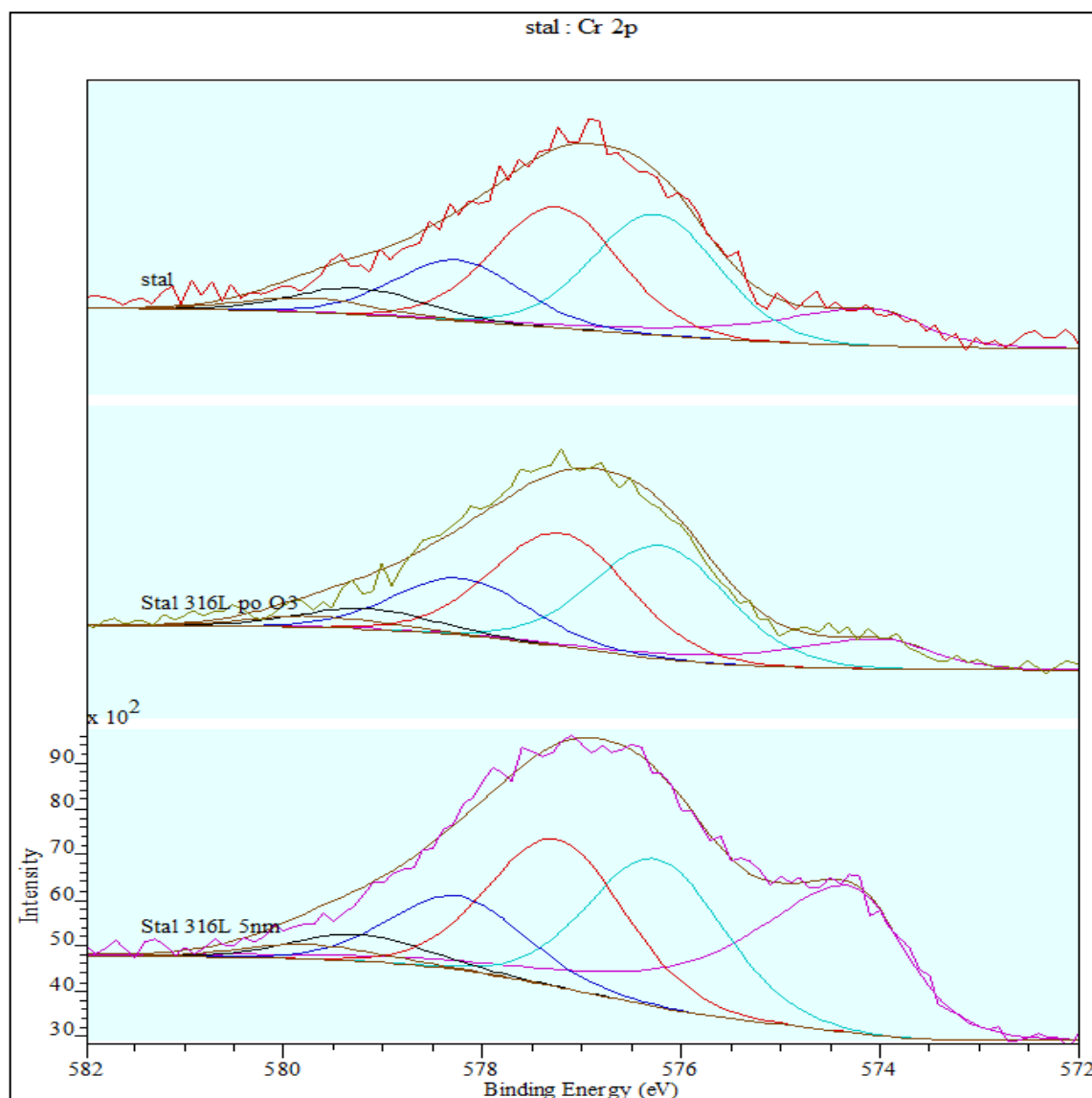


Rys. 5.26. Zestaw wysokorozdzielczych widm XPS dla rejonu dubletu przejść Fe2p próbki stali 316L przedstawionych w kolejności: stal przed ozonowaniem (stal), po ozonowaniu (stal 316L po O3) i po czyszczeniu jonowym (stal 316L 5nm)

Zwraca uwagę bardzo podobny profil pasm spektralnych dla próbki przed ozonowaniem i po ozonowaniu. Zauważalny jest jednak spadek intensywności piku odpowiedzialnego za przejście elektronowe frakcji F(0) w długofalowej części widma XPS (EB=707eV). Profil widma dla próbki po trawieniu jonowym zdecydowanie odbiega od pozostałych. W tym widmie dominuje pasmo przejść Fe2p atomów metalicznego żelaza. W świetle przedstawionych wyników widać, iż trawienie jonowe obok usunięcia węgla atmosferycznego, skutecznie usuwa również warstwę tlenków żelaza. Na krzywej obserwuje

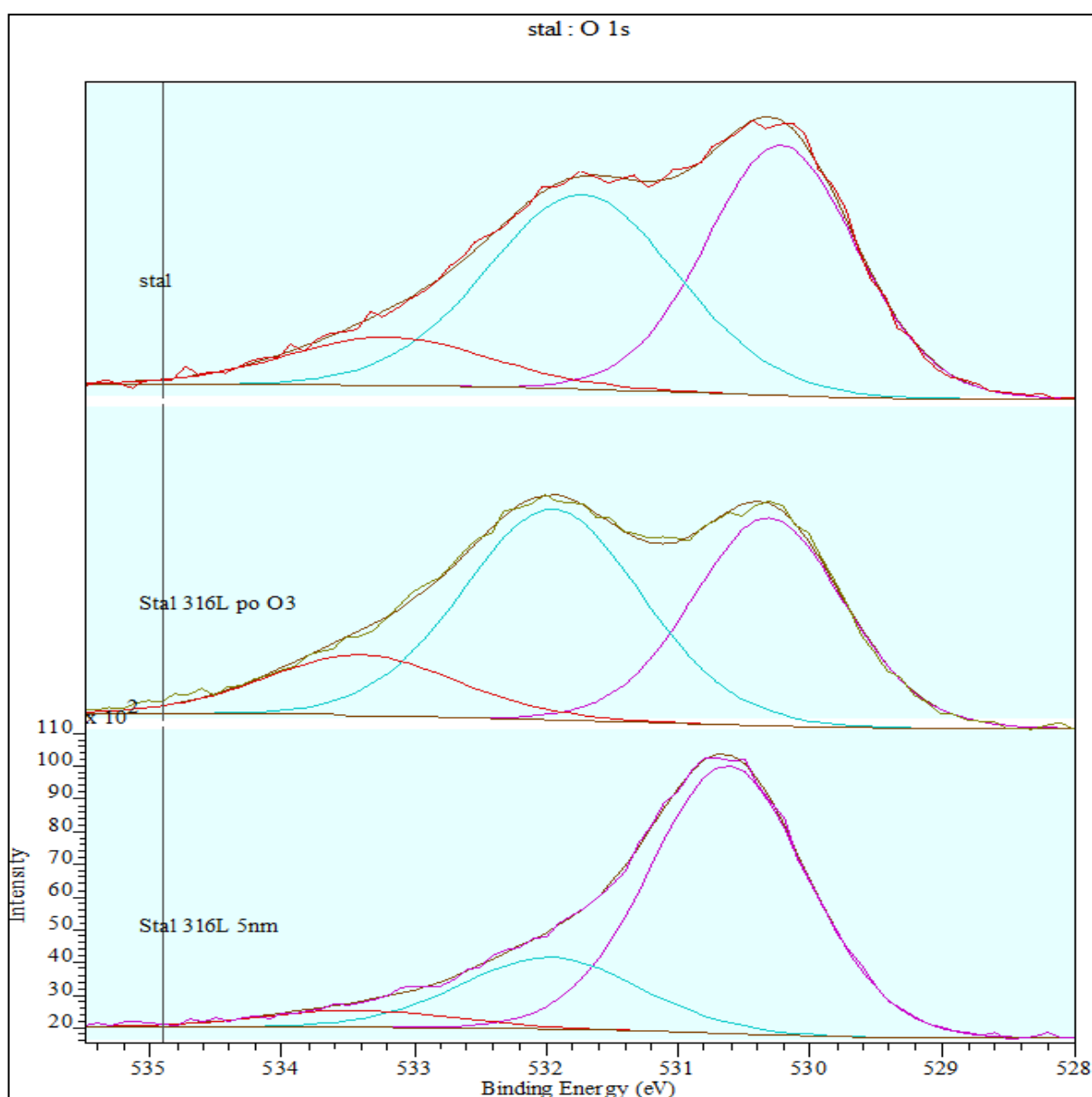
się zdecydowany wzrost maksimum pasma odpowiedzialnego za przejścia elektronowe frakcji F(0) w położeniu EB=707eV.

Poniżej przedstawiono (rysunek 5.27) zestaw porównawczy widm XPS dla rejonu dubletu przejść Cr2p próbki stali 316L.



Rys. 5.27. Zestaw porównawczy widm XPS dla rejonu dubletu przejść Cr2p próbki stali 316L w kolejności, od góry: stal 316L przed ozonowaniem (stal), stal 316L po ozonowaniu (stal 316L po O3) oraz po czyszczeniu plazmowym (stal 316L 5nm)

Na rysunku 5.27 widać wyraźną różnicę pomiędzy stanem chemicznym powierzchni czyszczonej jonami argonu, a powierzchnią próbki przed ozonowaniem i po ozonowaniu. Cechą charakterystyczną jest wyraźny spadek intensywności, najsłabszego energetycznie pasma Cr(0), przy przesunięciu chemicznym EB=574 eV. Udział jonów Cr(III) po ozonowaniu wynosi ponad 89%, podczas gdy po jonowym trawieniu, tylko 67%.



Rys. 5.28. Dekonwolucja widma XPS pasma O1s

Profile pasm spektralnych potwierdzają wzrost stopnia utlenienia powierzchni stali 316L po ozonowaniu (rysunek 5.28). Oś intensywności znormalizowano.

Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić, że powierzchnia próbki przed ozonowaniem jest pokryta warstwą węgla „powierzchniowego”, którego udział stanowi ponad 48% ogólnej liczby rezydujących atomów. Powierzchnia stali jest również w znacznym stopniu spasywowana (utleniona), a stosunek liczby atomów metalu do jonów żelaza wynosi: $\text{Fe(0)} : \text{Fe(II)} : \text{Fe(III)} \approx 2 : 1 : 2,5$. W przypadku chromu stosunek $\text{Cr(0)} : \text{Cr(III)}$ wynosi 1 : 6,5. Wynika z tego, że w kontakcie z powietrzem atmosferycznym powierzchniowe atomy chromu są łatwiej utleniane niż atomy żelaza. Po ozonowaniu wskutek procesów utleniania następuje wyraźny ubytek atomów węgla oraz wzrost koncentracji tlenków metali,

głównie żelaza. Zmianie ulega stosunek atomowy $\text{Fe(0)} : \text{Fe(II)} : \text{Fe(III)} \approx 1,5 : 1 : 3$, z którego wynika, iż dalsze utlenianie odbywa się głównie kosztem atomów metalu. Odporny na utlenianie jest nikiel, którego ponad 80 % zachowuje formę metaliczną pomimo ozonowania.

Po oczyszczeniu powierzchni stali jonami argonu przez usunięcie warstwy o grubości 5nm, stężenie atomów węgla powierzchniowego drastycznie spada (około 30 krotnie) do poziomu 1,17%At. Spada również (o ponad 20%) stężenie atomów tlenu. W efekcie jonowego trawienia następuje usunięcie powierzchniowych zanieczyszczeń oraz warstwy tlenków metali. Dzięki temu odsłonięte zostają, głębiej leżące warstwy metalicznego stopu, zwłaszcza żelaza oraz chromu, a względny udział utlenionych form metali znacząco maleje. Po oczyszczeniu powierzchni stopu stosunek udziału poszczególnych faz żelaza i chromu wynosi odpowiednio: $\text{Fe(0)} : \text{Fe(II)} : \text{Fe(III)} \approx 6 : 1 : 1$ oraz $\text{Cr(0)} : \text{Cr(III)} \approx 1 : 2$.

Na podstawie wyników można stwierdzić, że w warstwie wierzchniej próbki przed ozonowaniem, niemal 64 % ogólnej ilości żelaza jest w formie utlenionej, z czego najwięcej (45%) na najwyższym, III stopniu utlenienia. Po ozonowaniu obserwujemy wzrost utlenienia żelaza, o kolejne 10%. Jednak mimo ozonowania ponad 27 % atomów żelaza zachowuje swój metaliczny stan.

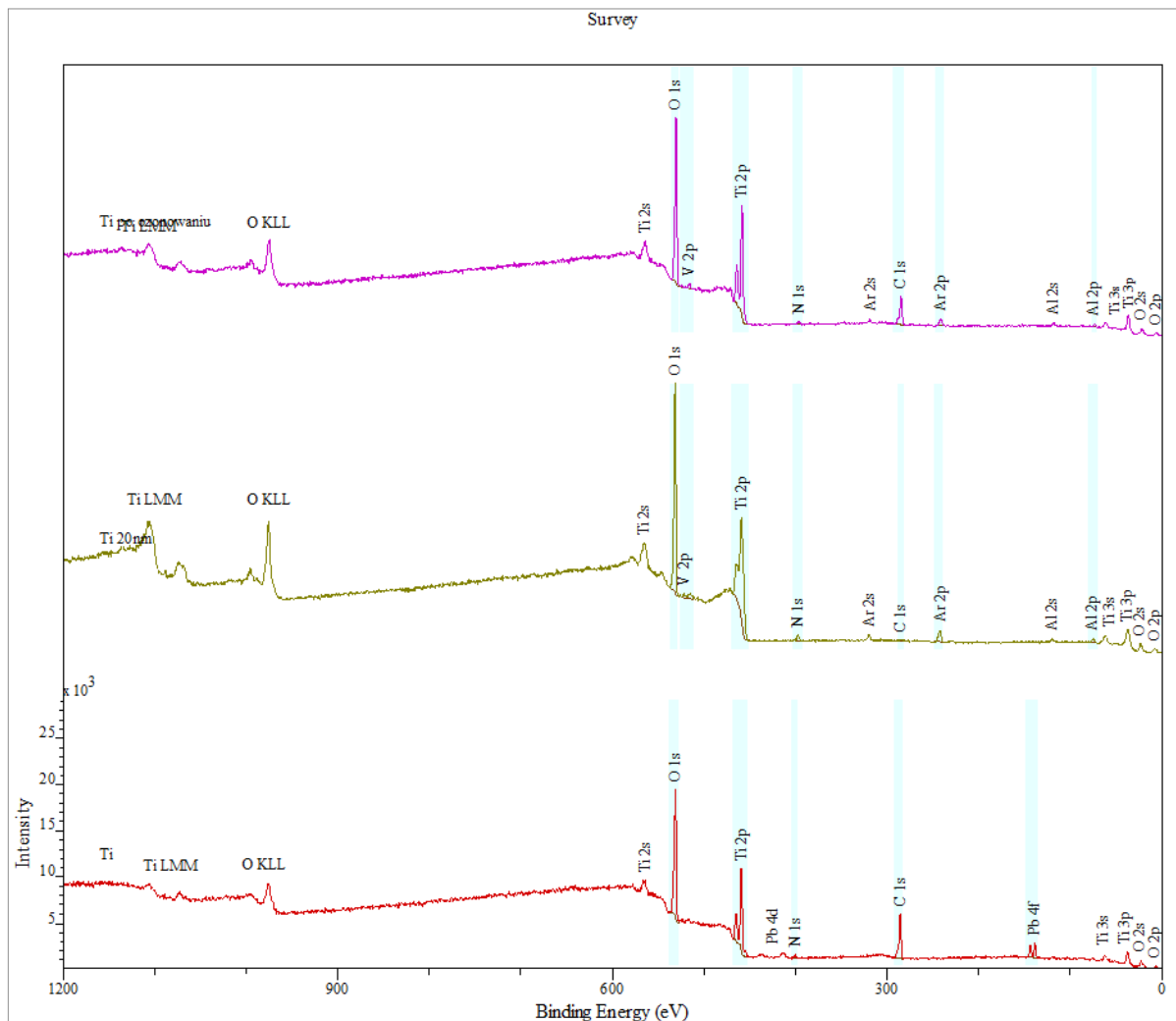
Z przeprowadzonych badań wynika, że powierzchnia stali 316L przed ozonowaniem jest w znacznym stopniu spasywowana przez warstwę tlenków żelaza, chromu oraz niklu, molibdenu i manganu. Analizując szczegółowo zmiany składu warstwy wierzchniej próbki po ozonowaniu w stosunku do próbki przed ozonowaniem widać, że stężenie żelaza metalicznego spada o ponad 23%, podczas gdy jego kosztem wzrasta ilość tlenków żelaza, zwłaszcza Fe_2O_3 . Oznacza to, że ozonowanie powoduje dalsze utlenianie stali oraz stopniowy wzrost stężenia jonów żelaza na maksymalnym stopniu utlenienia, kosztem atomów metalu oraz jonów żelaza II, które są mniej trwałe z uwagi na niekorzystną konfigurację elektronową.

Podobne zmiany można zaobserwować w stosunku do atomów i jonów chromu oraz niklu. Jednak w tym przypadku zmiany są znacznie mniejsze, z uwagi na większą podatność atomów chromu na utlenianie oraz znikomą niklu. W odróżnieniu od żelaza, chrom powierzchniowy występuje jedynie na III stopniu utlenienia tworząc jony proste Cr^{+3} , w postaci tlenku Cr_2O_3 . Po ozonowaniu w warstwie wierzchniej próbki obserwujemy wzrost stężenia atomów żelaza oraz chromu, przy praktycznie niezmiennym udziale atomów niklu i manganu. Wydaje się, że efekt ten jest związany z częściowym usunięciem warstwy powierzchniowego węgla.

5.6.2. Stop tytanu Ti-6Al-4V

Na rysunkach 5.29 - 5.35 przedstawiono wyniki analiz składu powierzchniowego stopu tytanu Ti-6Al-4V. Warstwa wierzchnia tego stopu jest bardzo wrażliwa na zanieczyszczenia. Pomimo mycia i odtłuszczenia powierzchnia stopu tytanu przed ozonowaniem była zanieczyszczona warstwą węgla powierzchniowego oraz ołowiu. Stężenie atomów tytanu wynosi zaledwie ok. 31 % masowej wartości nominalnej, z czego 85 % jest w formie utlenionej.

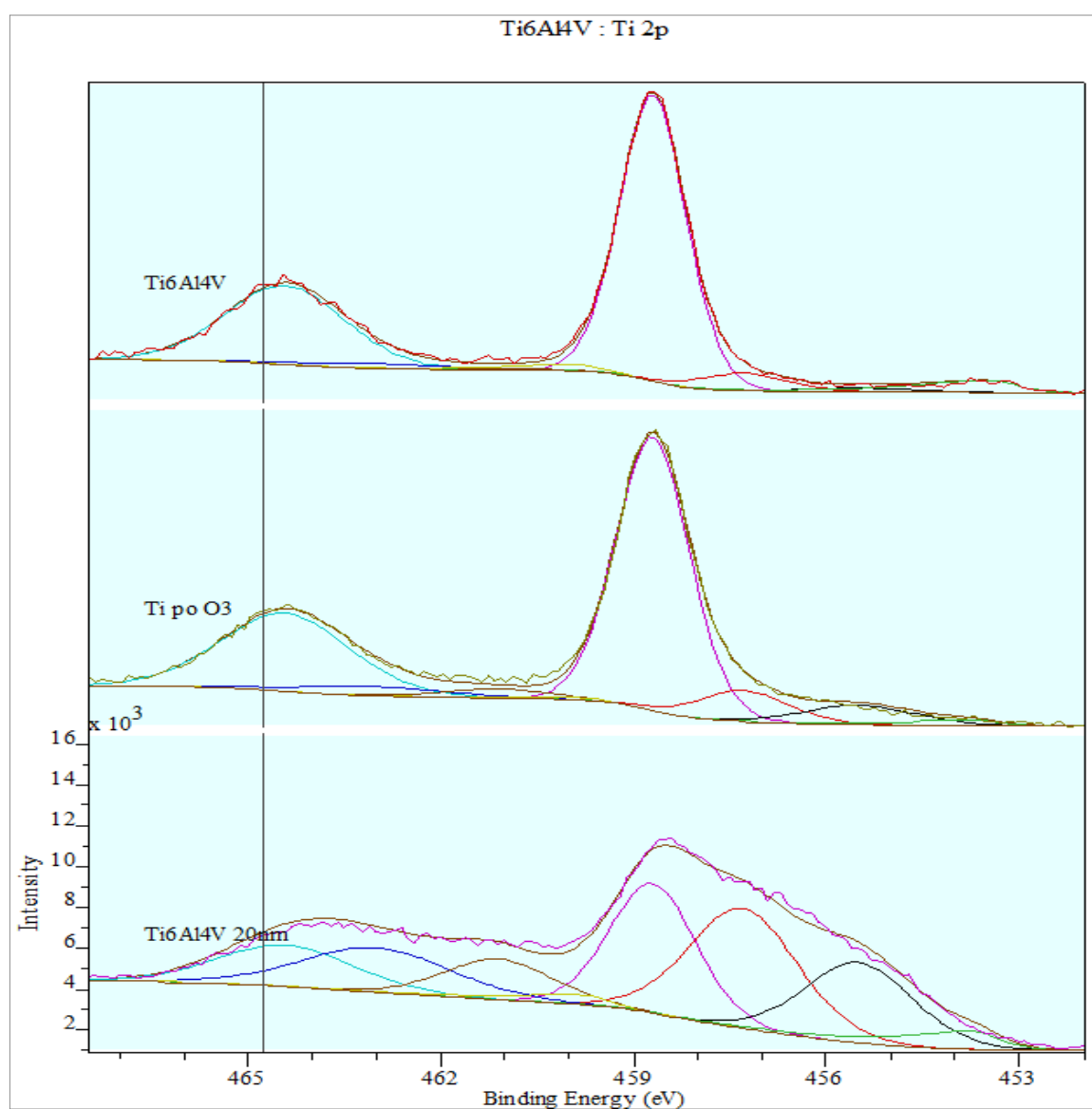
Zestaw porównawczy szerokopasmowych widm XPS próbki stopu tytanu Ti-6Al-4V przedstawiono na rysunku 5.29.



Rys. 5.29. Zestaw porównawczy szerokopasmowych widm XPS próbki stopu tytanu Ti-6Al-4V przedstawionych w kolejności: widmo stopu tytanu przed ozonowaniem (Ti), po czyszczeniu plazmowym (Ti 20nm) i po ozonowaniu (Ti po ozonowaniu)

W wysokoenergetycznej części widma XPS widoczne są szerokie pasma KLL Augera tlenu (EB ~ 980 eV) oraz LMM Ti (EB ~ 1120 eV). Na powierzchni stopu tytanu występuje deficyt atomów wanadu, który utrzymuje się, nawet po jonowym czyszczeniu próbki. Oczyszczenie powierzchni próbki, przez usunięcie warstwy grubości 20 nm, zmienia zasadniczo skład powierzchniowy stopu. Z warstwy wierzchniej próbki został całkowicie usunięty ołów oraz prawie cały węgiel powierzchniowy. Usunięcie warstwy węgla odsłoniło ziarna glinu oraz tytanu.

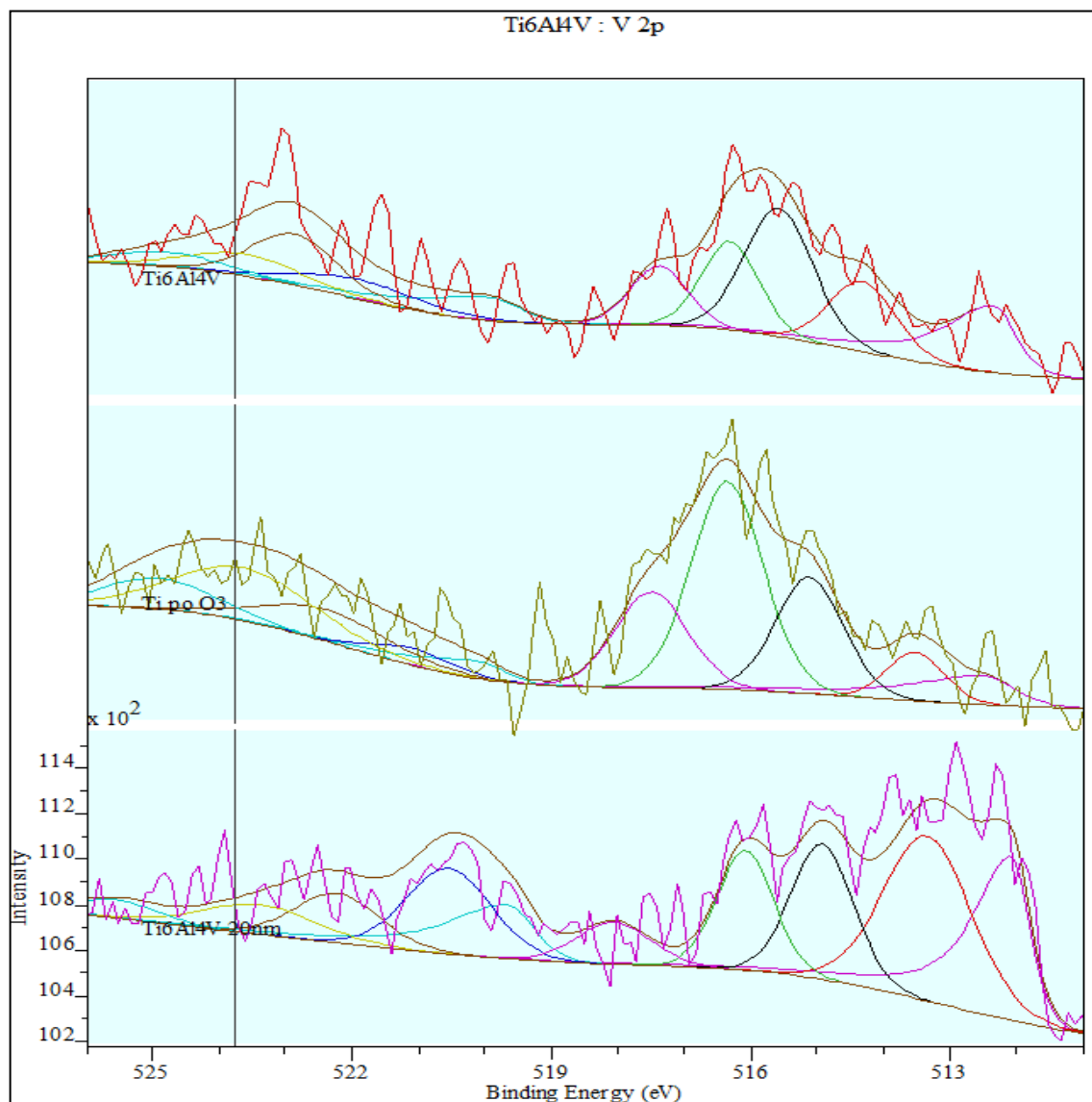
Na rysunku 5.30 przedstawiono zmiany w paśmie dubletów przejść Ti2p po procesach modyfikacji powierzchni stopu tytanu Ti-6Al-4V.



Rys. 5.30. Zmiany w paśmie dubletów przejść Ti2p

Proces ozonowania stopu tytanu Ti-6Al-4V nieznacznie zmienia kształt złożonego pasma oraz intensywności jego składowych. Natomiast porównanie profili pasma spektralnego Ti2p stopu, po trawieniu jonowym i ozonowaniu wskazuje jednoznacznie na proces głębokiego utlenienia warstwy wierzchniej próbki. Na widmie obserwujemy spadek intensywności pików fazy metalicznej oraz jonów Ti (II) i Ti(III) w niskoenergetycznej części widma XPS. Pasmem dominującym jest pik w położeniu EB=459 eV związany z tlenkiem tytanu TiO₂ na najwyższym stopniu utlenienia. Udział formy Ti (IV) w ogólnym stężeniu wynosi 79% po ozonowaniu, co oznacza ponad dwukrotny wzrost w porównaniu do stężenia 28% po procesie jonowego czyszczenia.

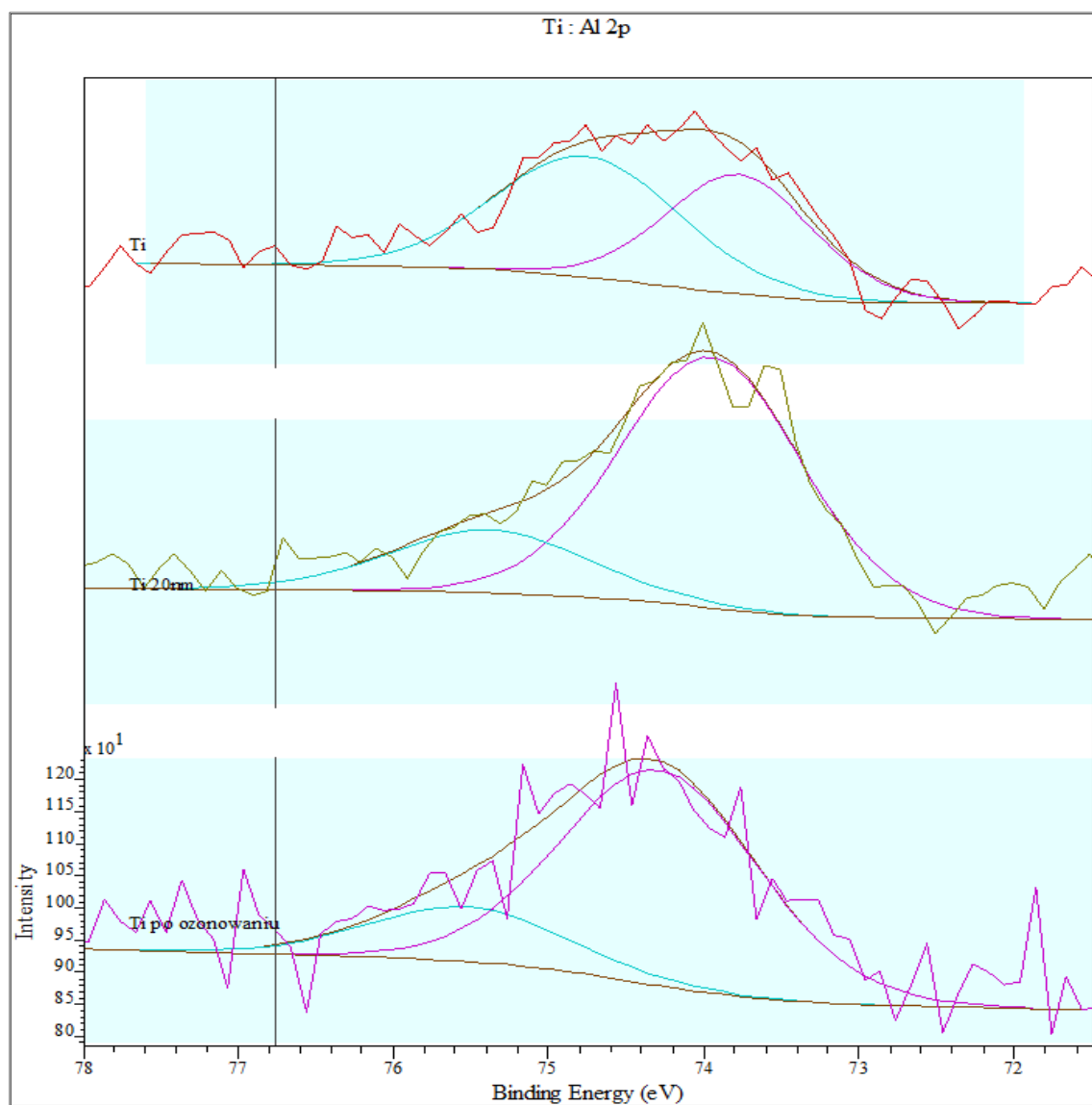
Poniżej przedstawiono (rysunek 5.31) wpływ ozonowania na widmo XPS na podstawie przejść V2p.



Rys. 5.31. Wpływ ozonowania na widmo XPS na podstawie przejść V2p

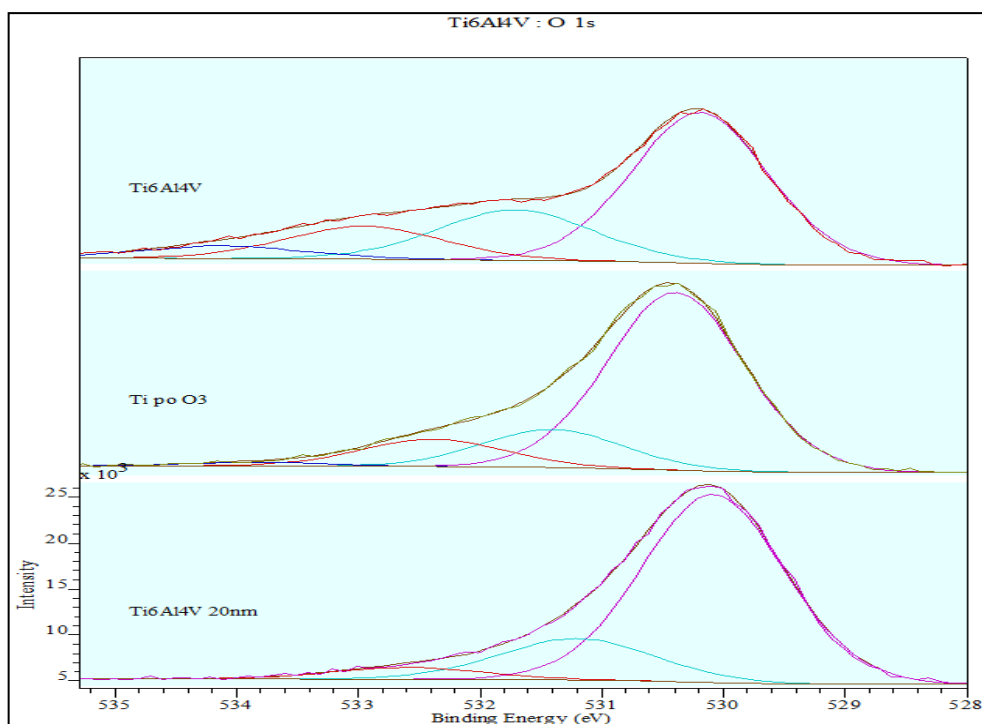
Przebieg i charakter zmian wskazują jednoznacznie na proces utlenienia warstwy wierzchniej próbki stopu tytanu podczas ozonowania. Inaczej, jak dla jonów tytanu, proces ozonowania zasadniczo zmienia kształt złożonego pasma oraz rozkład składowych dopasowania. Zdecydowanie wzrasta stężenie form o wyższym stopniu utlenienia: V(IV) i V(V) kosztem metalu oraz jonów V(II).

Dekonwolucję widma XPS dla pasma Al2p przedstawiono na rysunku 5.32.



Rys. 5.32. Dekonwolucja widma XPS pasma Al2p: stop tytanu przed ozonowaniem (Ti), stop tytanu po czyszczeniu jonowym (Ti 20nm) oraz stop tytanu po ozonowaniu (Ti po ozonowaniu)

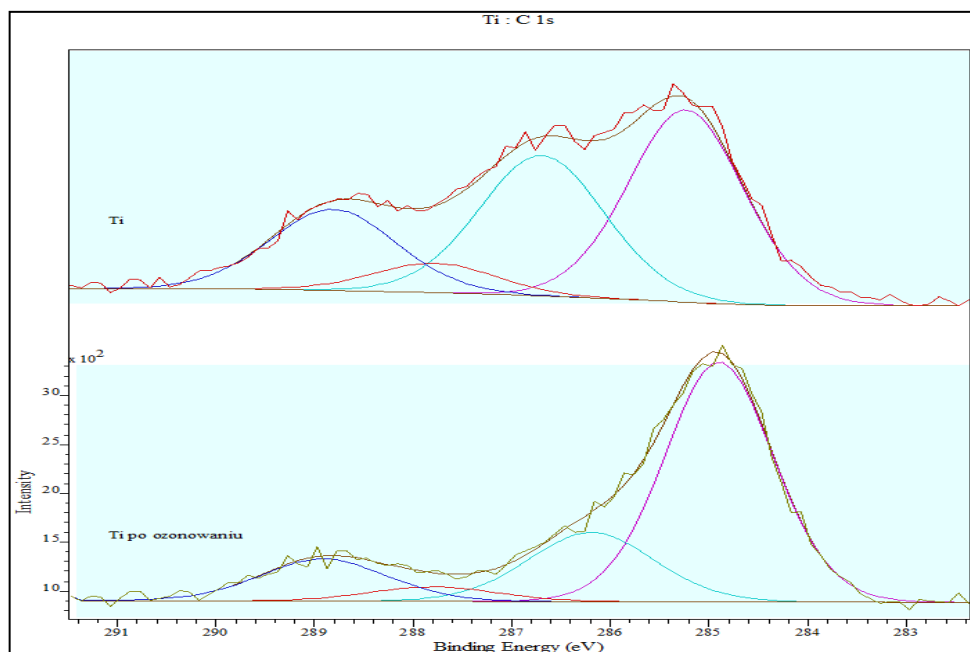
Procedura dekonwolucji pasma ujawnia dwie fazy tlenku glinu na powierzchni stopu. Po ozonowaniu fazę główną tworzy tlenek glinu Al_2O_3 , którego udział wynosi 80% At.



Rys. 5.33. Dekonwolucja widma XPS pasma O1s

Procedura dekonwolucji widma XPS dla pasma O1s (rysunek 5.33) potwierdza współlistnienie różnych tlenków oraz wysoki stopień utlenienia warstwy wierzchniej stopu po ozonowaniu. Oś intensywności została znormalizowana.

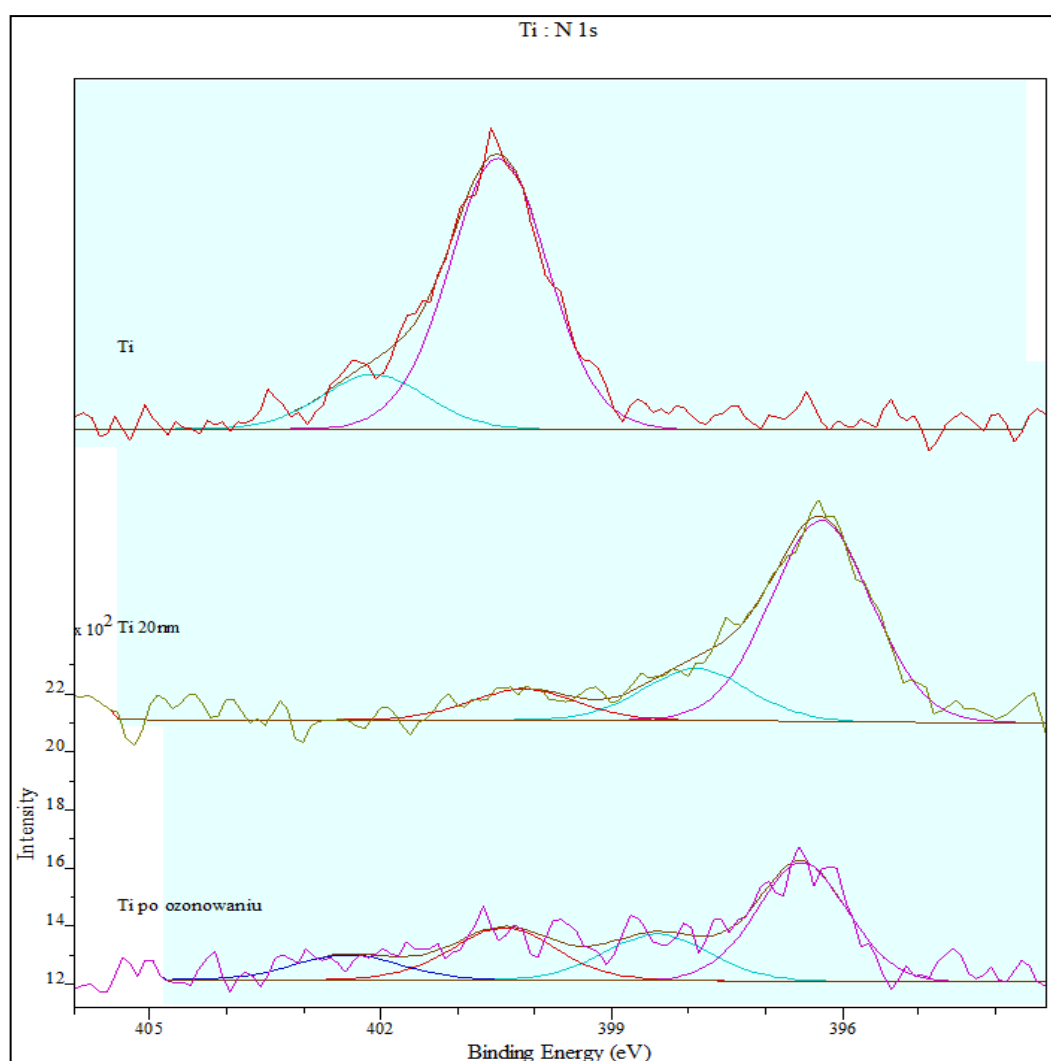
Na rysunku 5.34 przedstawiono dekonwolucję widma XPS pasma C1s.



Rys. 5.34. Dopasowanie widma XPS pasma C1s

Procedura dekonwolucji pasma potwierdza współistnienie utlenionych i nieutlenionych form węgla powierzchniowego. Po ozonowaniu ponad 60% węgla powierzchniowego stanowi faza węglowodorów alifatycznych, odwrotnie, niż w próbce przed ozonowaniem, w której dominują utlenione formy węgla powierzchniowego. Potwierdza to występowanie efektu „czyszczącego” w skutek procesu ozonowania, co jest korzystne z punktu widzenia celów rozprawy.

Rysunek 5.35 przedstawia widmo XPS fotoelektronów azotu w próbce stopu tytanu Ti-6Al-4V.



Rys. 5.35. Widmo XPS fotoelektronów azotu w próbce stopu tytanu

Po dekonwolucji pików na widmie można wyróżnić pasma fotoelektronów N1s pochodzące od trzech chemicznie różnych faz.

Wyniki analizy chemicznej wykazały, że warstwa wierzchnia stopu jest wzbogacona w atomy glinu, których stężenie (ponad 7% masowo) przekracza wartość nominalną i które

w całości występują w formie utlenionej, jako tlenek Al_2O_3 , wodorotlenki $\text{Al}(\text{OH})_3$ oraz bemit $\text{AlO}(\text{OH})$. Wyniki analizy spektralnej pokazały również, że argon trwale wnika w sieć krystaliczną stopu i nie jest usuwany w wysokiej próżni systemu UHV. Badana próbka zawiera również azot, który może tworzyć różne połączenia chemiczne.

Z przedstawionej analizy wynika jasno, że warstwa wierzchnia stopu tytanu przed ozonowaniem jest praktycznie całkowicie pokryta warstwą tlenków metali na różnym stopniu utlenienia oraz zanieczyszczona warstwą węgla. Z przeprowadzonego eksperymentu wynika, że ozonowanie stopu tytanu powoduje usuwanie węgla oraz wzrost stężenia jonów Ti oraz V na wyższych stopniach utlenienia kosztem atomów metalu oraz jonów o niższej wartościowości. Proces modyfikacji warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu spowodował 25% wzrost stężenia pierwiastka Ti warstwy wierzchniej próbek w stosunku do próbek przed ozonowaniem. Usunięcie węgla z próbek stopu tytanu Ti-6Al-4V w procesie ozonowania jest na poziomie 35%. Zanotowano również wzrost tlenków o 13% po ozonowaniu.

5.7. Swobodna Energia Powierzchniowa SEP

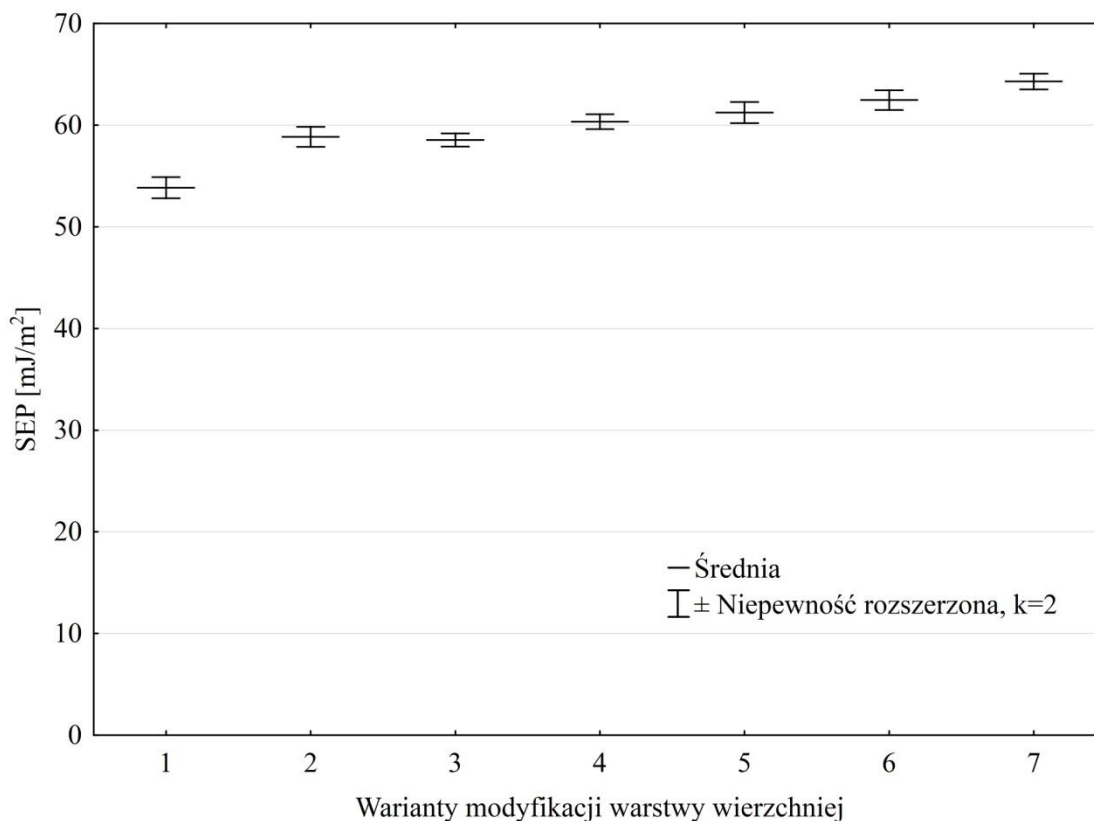
W podrozdziale 5.7 zestawiono wyniki badań dotyczące wartości swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowej polarnej omawianych materiałów po modyfikacji warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu. Przeprowadzono analizę oraz dyskusję uzyskanych wyników.

5.7.1. Poliamid 6

Wartości swobodnej energii powierzchniowej poliamidu 6 po obróbce mechanicznej narzędziem nasypowym o ziarnistości P320 przedstawiono na rysunku 5.36. Próbkę z poliamidu 6 poddano modyfikacji warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu w następujących warunkach:

- 1- próbki po obróbce mechanicznej przed ozonowaniem,
- 2- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: $5\text{g O}_3/\text{m}^3$ w czasie 5 minut,
- 3- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: $5\text{g O}_3/\text{m}^3$ w czasie 10 minut,
- 4- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: $10\text{g O}_3/\text{m}^3$ w czasie 5 minut,
- 5- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: $10\text{g O}_3/\text{m}^3$ w czasie 10 minut,
- 6- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: $10\text{g O}_3/\text{m}^3$ w czasie 20 minut,
- 7- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: $15\text{g O}_3/\text{m}^3$ w czasie 20 minut.

Obróbka mechaniczna przeprowadzona została za pomocą szlifierki Hilti WFO 280 oraz płótna o ziarnistości P320. Jako miarę rozrzutów wartości na przedstawionych rysunkach podano niepewność rozszerzoną [40, 95] ze współczynnikiem rozszerzenia $k=2$, co oznacza pokrycie przedziału niepewności z prawdopodobieństwem 0,95.

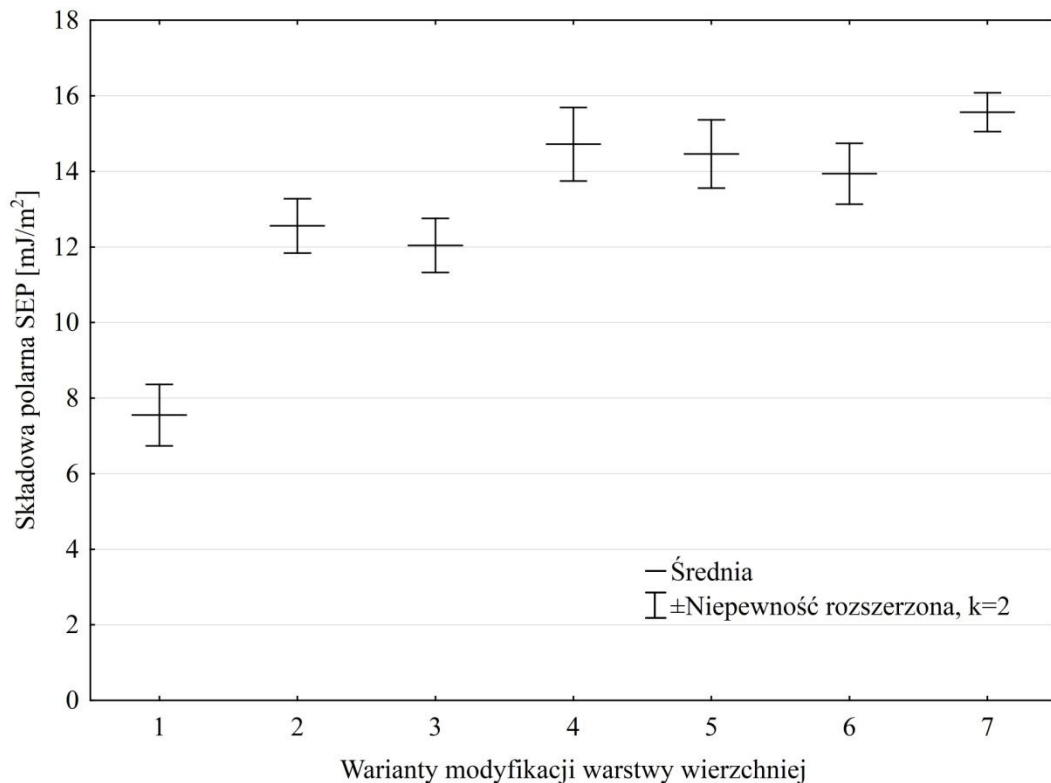


Rys. 5.36. Swobodna energia powierzchniowa poliamidu 6 po obróbce mechanicznej dla warunków ozonowania przedstawionych na str. 100

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej w procesie ozonowania. Największy przyrost wartości swobodnej energii powierzchniowej zaobserwowano dla próbek odpowiadających siódmemu wariantowi i wynosił 20% w stosunku do próbek przed ozonowaniem. Najmniejszy przyrost zanotowano dla trzeciego wariantu i wynosił on około 10%. Znaczący przyrost wartości swobodnej energii powierzchniowej uzyskano stosując wyższe stężenie ozonu, przy tym samym czasie ekspozycji. Dla analizowanych danych maksymalna wartość odchylenia standardowego wynosiła 1,64 [mJ/m²].

Na rysunku 5.37 przedstawiono wartości składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej poliamidu 6 po obróbce mechanicznej dla wymienionych wyżej warunków ozonowania. Największy przyrost składowej polarnej SEP wynosił 106% w stosunku do próbek przed ozonowaniem, natomiast najmniejszy przyrost był rzędu 60%. Dla

analizowanych danych maksymalna wartość odchylenia standardowego wynosiła 1,53 [mJ/m²].



Rys. 5.37. Składowa polarna SEP poliamidu 6 po obróbce mechanicznej dla różnych warunków ozonowania (patrz str. 100)

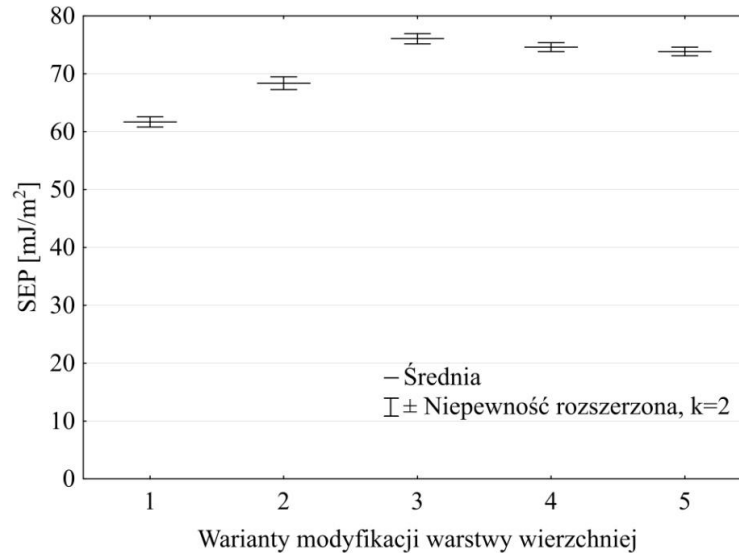
Szczególnie istotnym efektem jest znaczący wzrost wartości składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej po procesie ozonowania, co ma istotne znaczenie w konstytuowaniu wytrzymałości długotrwałej konstrukcyjnych połączeń klejowych z udziałem poliamidu 6.

5.7.2. Stal 316L

Na rysunku 5.38 przedstawiono wartości swobodnej energii powierzchniowej stali 316L po obróbce mechanicznej narzędziem nasypowym o ziarnistości P320. Próbki ze stali poddano modyfikacji warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu w następujących warunkach:

- 1- próbki po obróbce mechanicznej przed ozonowaniem,
- 2- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: 20g O₃/m³ w czasie 10 minut,
- 3- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: 20g O₃/m³ w czasie 30 minut,
- 4- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: 50g O₃/m³ w czasie 30 minut,
- 5- próbki po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: 50g O₃/m³ w czasie 45 minut.

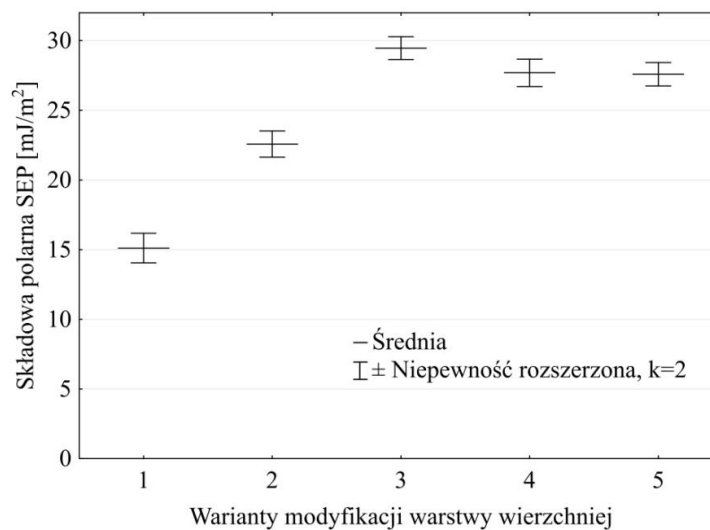
Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej w efekcie procesu ozonowania. Największy przyrost wartości swobodnej energii powierzchniowej zaobserwowano dla próbek odpowiadającym trzeciemu wariantowi i wynosił on 23% w stosunku do próbek przed ozonowaniem.



Rys. 5.38. Swobodna energia powierzchniowa stali 316L po obróbce mechanicznej dla warunków ozonowania przedstawionych na str. 102

Najmniejszy przyrost zanotowano dla drugiego wariantu i wynosił on około 11%. Dla analizowanych danych maksymalna wartość odchylenia standardowego wynosiła 1,74 [mJ/m²].

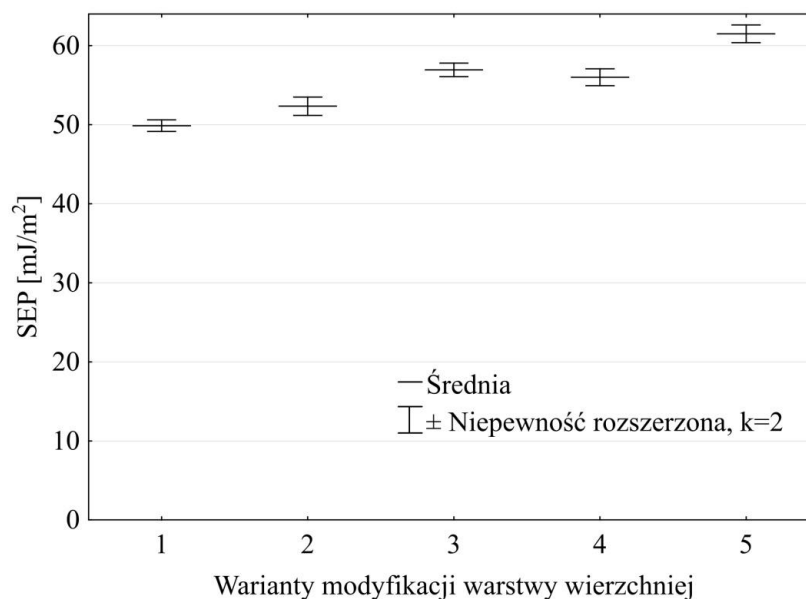
Wartości składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej stali 316L po obróbce mechanicznej dla wymienionych na str. 102 warunków ozonowania przedstawiono na rysunku 5.39.



Rys. 5.39. Składowa polarna SEP stali 316L po obróbce mechanicznej dla różnych warunków ozonowania (patrz str. 102)

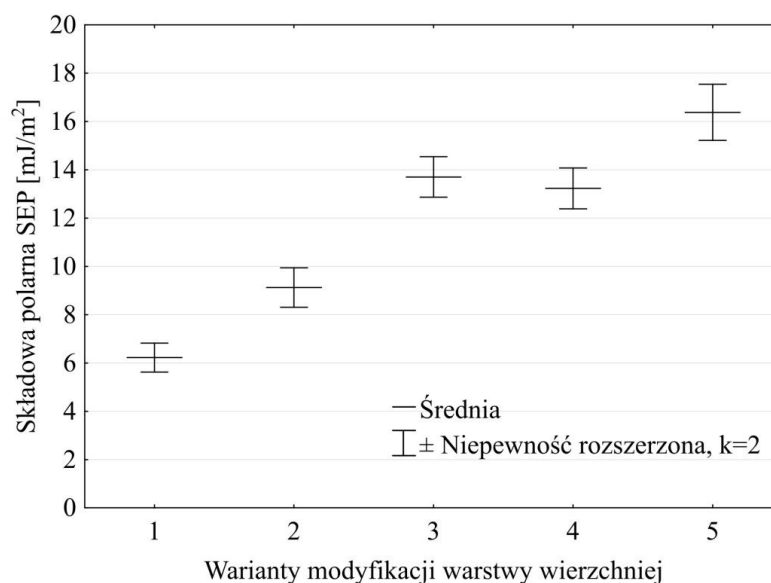
Największy przyrost składowej polarnej SEP wynosił 95% w stosunku do próbek przed ozonowaniem, natomiast najmniejszy przyrost był rzędu 50%. Dla analizowanych danych maksymalna wartość odchylenia standardowego wynosiła $1,05 \text{ [mJ/m}^2\text{]}$.

Na rysunku 5.40 przedstawiono wartości swobodnej energii powierzchniowej stali 316L przed obróbką mechaniczną. Wartość swobodnej energii powierzchniowej wyznaczono na próbkach: 1- przed ozonowaniem, 2- po ozonowaniu: $20 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ w czasie 10 minut, 3- po ozonowaniu: $20 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ w czasie 30 minut, 4- po ozonowaniu: $50 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ w czasie 30 minut, 5- po ozonowaniu: $50 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ w czasie 45 minut.



Rys. 5.40. Swobodna energia powierzchniowa stali 316L przed obróbką mechaniczną dla warunków ozonowania przedstawionych na str. 104

Największy przyrost wartości swobodnej energii powierzchniowej zaobserwowano dla próbek odpowiadającym ostatniemu wariantowi i wynosił on około 24% w stosunku do próbek przed ozonowaniem. Najmniejszy przyrost zanotowano dla drugiego wariantu (5%), natomiast dla analizowanych danych maksymalna wartość odchylenia standardowego wynosiła $1,84 \text{ [mJ/m}^2\text{]}$.



Rys. 5.41. Składowa polarna SEP stali 316L przed obróbką mechaniczną dla różnych warunków ozonowania (patrz str. 104)

Największy przyrost składowej polarnej SEP dla stali 316L przed obróbką (rysunek 5.41) wyniósł 162% w stosunku do próbek przed ozonowaniem, natomiast najmniejszy przyrost był rzędu 47%. Dla analizowanych danych maksymalna wartość odchylenia standardowego wynosiła 1,83 [mJ/m²].

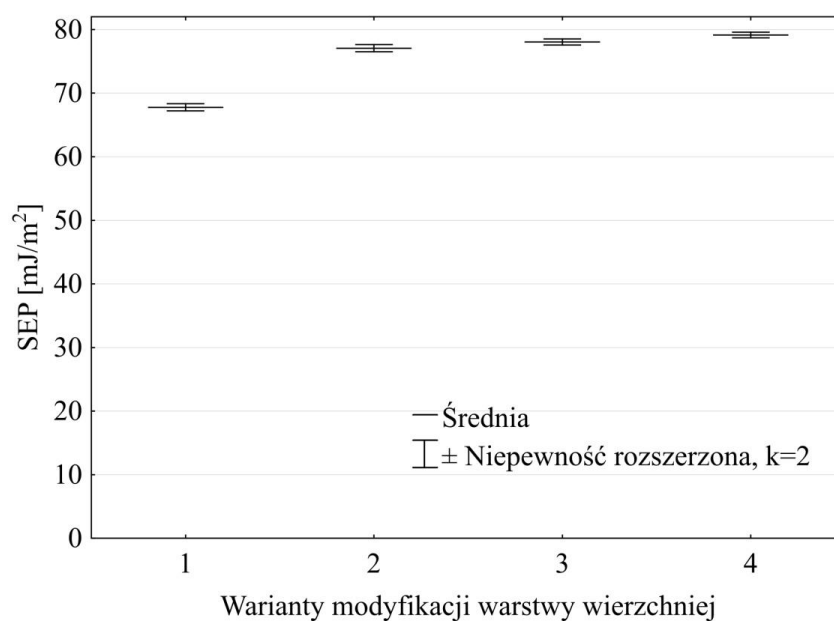
Po przeprowadzonych badaniach zaobserwowano wpływ obróbki narzędziami nasypowymi na wartość swobodnej energii powierzchniowej stali 316L, uzyskano znaczący wzrost tej energii po obróbce mechanicznej. Wzrost ten wynosił 24% dla próbek przed ozonowaniem. Składowa polarna SEP po obróbce mechanicznej dla próbek przed ozonowaniem wzrosła o 141% w stosunku do próbek przed obróbką mechaniczną i przed ozonowaniem. Należy podkreślić, że wartość SEP jest warunkiem koniecznym, ale niewystarczającym do uzyskania wysokiej wartości wytrzymałości, ważny jest charakter ukonstytuowanych tlenków i ich „siła związania” z powierzchnią.

5.7.3. Stop tytanu Ti-6Al-4V

Rysunek 5.42 przedstawia wartości swobodnej energii powierzchniowej stopu tytanu Ti-6Al-4V po obróbce mechanicznej narzędziem nasypowym o ziarnistości P320. Próbki ze stopu tytanu poddano modyfikacji warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu w następujących warunkach:

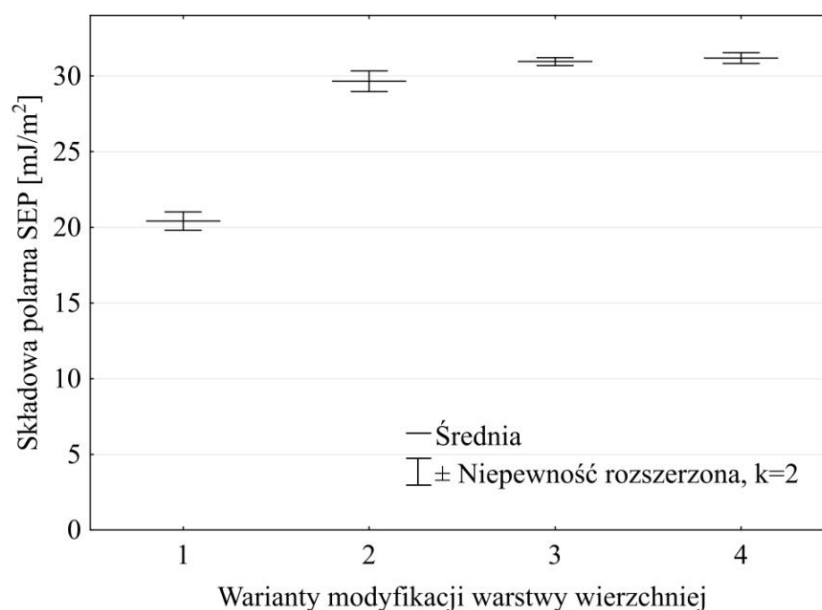
- 1- po obróbce mechanicznej przed ozonowaniem,
- 2- po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: 50g O₃/m³ w czasie 10 minut,
- 3- po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: 50g O₃/m³ w czasie 30 minut,

4- po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu: $50\text{g O}_3/\text{m}^3$ w czasie 45 minut.



Rys. 5.42. Swobodna energia powierzchniowa stopu tytanu Ti-6Al-4V dla warunków ozonowania przedstawionych na str. 105

Po przeprowadzonych badaniach stwierdzono wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej stopu tytanu Ti-6Al-4V w efekcie procesu ozonowania. Największy przyrost wartości swobodnej energii powierzchniowej zaobserwowano dla próbek odpowiadającym czwartemu wariantowi i wynosił on 17% w stosunku do próbek przed ozonowaniem, natomiast najmniejszy przyrost był rzędu 14%. Dla analizowanych danych maksymalna wartość odchylenia standardowego wynosiła $0,99\text{ [mJ/m}^2\text{]}$.



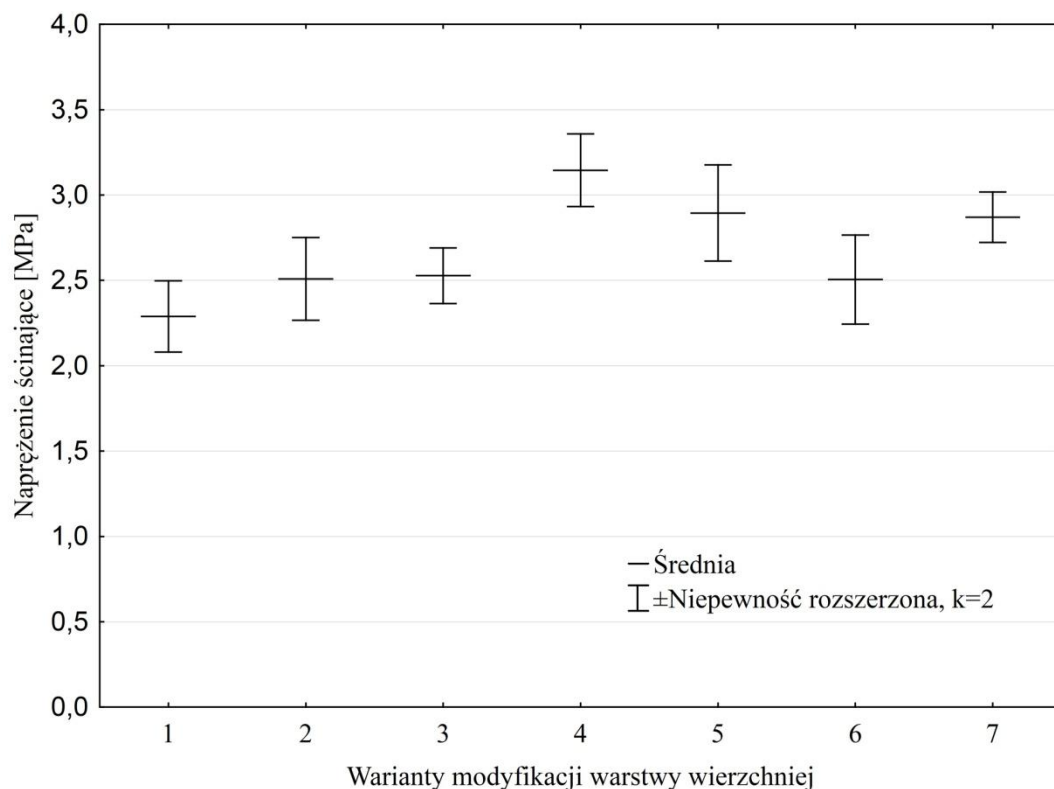
Rys. 5.43. Składowa polarna SEP stopu tytanu Ti-6Al-4V dla różnych warunków ozonowania (patrz str. 105)

Największy przyrost składowej polarnej SEP stopu tytanu Ti-6Al-4V po obróbce mechanicznej (rysunek 5.43) wynosił 51% w stosunku do próbek przed ozonowaniem, natomiast najmniejszy przyrost był rzędu 44%.

Po przeprowadzonych badaniach jednoznacznie można stwierdzić, że proces modyfikacji warstwy wierzchniej omawianych materiałów konstrukcyjnych w atmosferze ozonu znacząco wpływa na wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej oraz na jej składową polarną.

5.8. Wytrzymałość połączenia klejowego

Na rysunku 5.44 przedstawiono uśrednione wartości naprężeń ścinających w jednozakładkowych połączeniach klejowych uzyskane w badaniach eksperymentalnych dla poliamidu 6. Próbki z poliamidu 6 poddano procesowi ozonowania w warunkach opisanych w podrozdziale 5.7 dotyczącym wartości swobodnej energii powierzchniowej.

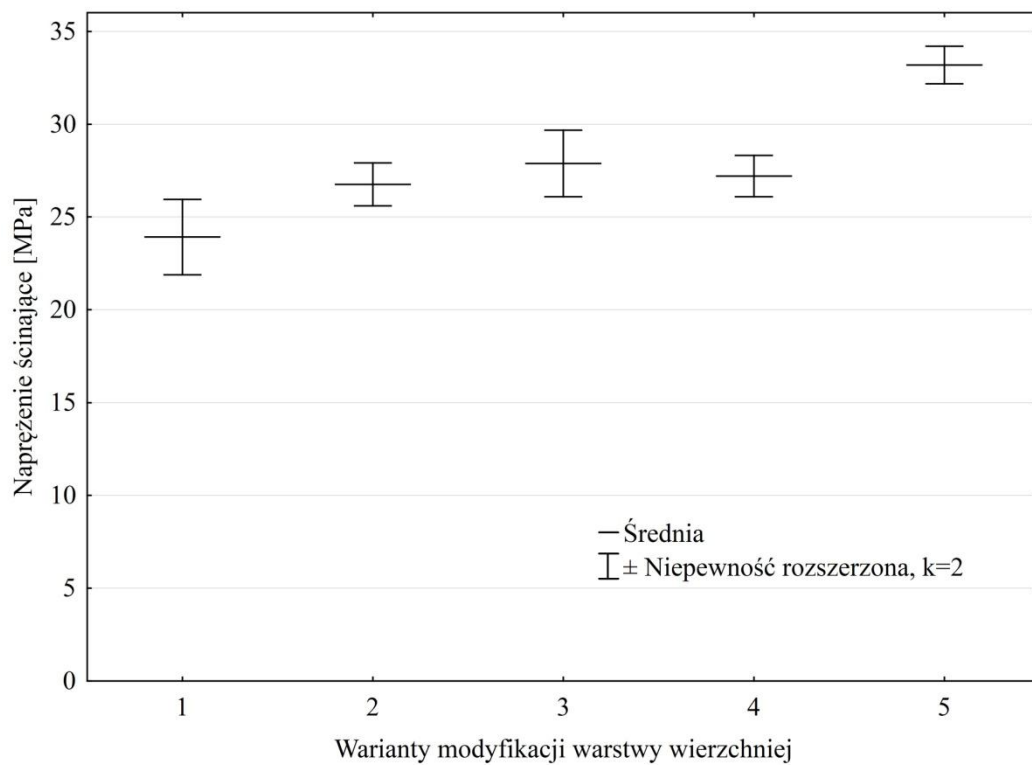


Rys. 5.44. Naprężenie ścinające uzyskane w badaniach eksperymentalnych dla próbek wykonanych z poliamidu 6 z użyciem kleju Hysol 9466 dla różnych warunków ozonowania (patrz str. 100)

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz uzyskanych wyników stwierdzono, że proces ozonowania (2 - 7) próbek wykonanych z poliamidu 6 wpływa na zmianę wytrzymałości jednozakładkowego połączenia klejowego. Największy wzrost wytrzymałości połączenia klejowego zanotowano dla próbek ozonowanych ze stężeniem $10\text{g O}_3/\text{m}^3$ w czasie

5 minut, wzrost ten wynosił 38%. Wraz ze wzrostem czasu ozonowania przy stałym stężeniu ozonu zauważono spadek wytrzymałości połączenia klejowego, wskazuje to na możliwość skrócenia procesu ozonowania warstwy wierzchniej poliamidu 6. Najmniejszy wzrost wytrzymałości połączenia klejowego z wykorzystaniem kleju Hysol 9466 wynosił 10%. Podczas przeprowadzania badań nie zanotowano pogorszenia wytrzymałości połączeń klejowych próbek poddanych procesowi ozonowania. Potwierdzono istnienie korelacji między wytrzymałością jednozakładkowego połączenia klejowego a wartościami składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej. Badania potwierdzają jednocześnie jak ważne są parametry ozonowania dla ostatecznych efektów klejenia.

Uśrednione wartości naprężeń ścinających w jednozakładkowych połączeniach klejowych uzyskane w badaniach eksperymentalnych dla stali 316L po obróbce mechanicznej i ozonowaniu przedstawiono na rysunku 5.45. Warunki modyfikacji warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu opisano w podrozdziale 5.7.

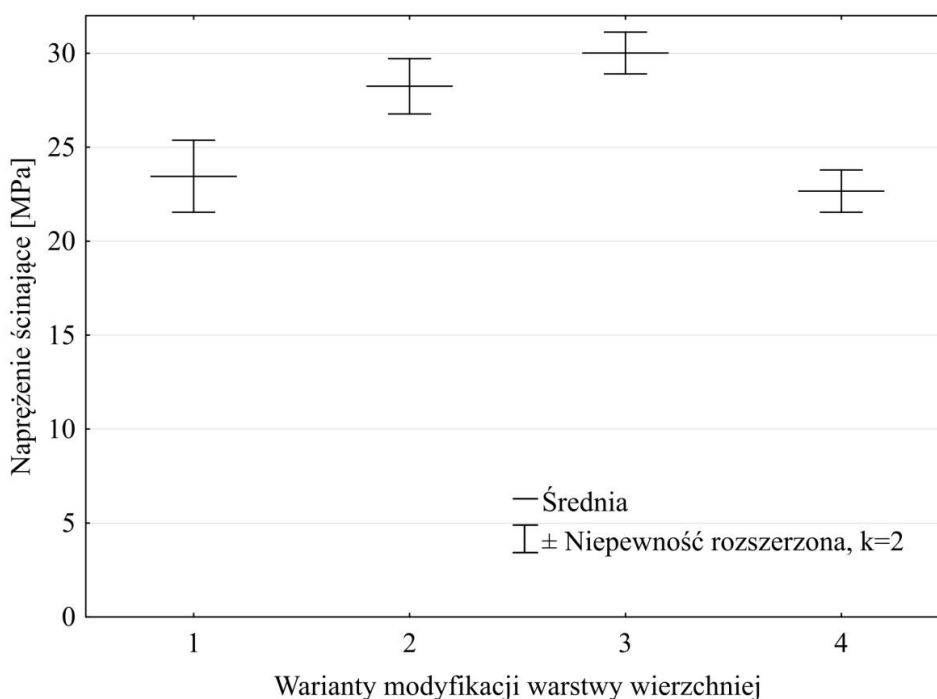


Rys. 5.45. Naprężenie ścinające uzyskane w badaniach eksperymentalnych dla próbek wykonanych ze stali 316L z użyciem kleju Hysol 9466 dla różnych warunków ozonowania (patrz str. 102)

Po przeprowadzonych badaniach stwierdzono, że proces ozonowania próbek wykonanych ze stali 316L wpływa na zwiększenie wytrzymałości jednozakładkowego połączenia klejowego z udziałem kleju Hysol 9466. Największy wzrost wytrzymałości połączenia klejowego zanotowano dla próbek ozonowanych ze stężeniem

50g O₃/m³ w czasie 45 minut, wzrost ten wynosił 39%. Najmniejszy wzrost wytrzymałości połączenia klejowego wynosił 12%. Podczas przeprowadzania badań nie zanotowano pogorszenia wytrzymałości połączeń klejowych próbek wykonanych ze stali 316L poddanych procesowi ozonowania. Potwierdza to przypuszczenia, że wzrost stopnia utlenienia stali o podwyższonej odporności na korozję powoduje wzrost wytrzymałości połączenia klejowego. Jest to ważne, nie można uogólniać wpływu ozonowania na wszystkie gatunki stali, zwłaszcza przenosić efekty na stale niestopowe.

Na rysunku 5.46 przedstawiono uśrednione wartości naprężeń ścinających w jednozakładkowych połączeniach klejowych uzyskane w badaniach eksperymentalnych dla stopu tytanu Ti-6Al-4V po obróbce mechanicznej oraz ozonowaniu. Warunki procesu ozonowania przedstawiono w podrozdziale 5.7 dotyczącym wartości swobodnej energii powierzchniowej.



Rys. 5.46. Naprężenie ścinające w momencie zniszczenia, uzyskane w badaniach eksperymentalnych dla próbek wykonanych ze stopu tytanu Ti-6Al-4V z użyciem kleju Hysol 9466 dla różnych warunków ozonowania (patrz str. 105)

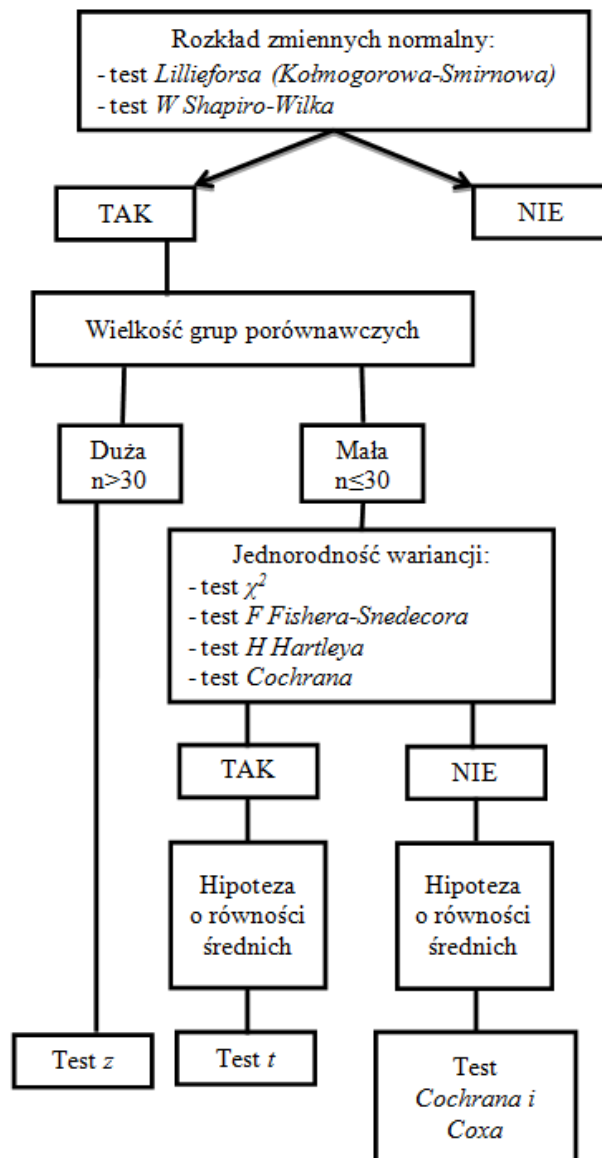
Proces ozonowania próbek wykonanych ze stopu tytanu Ti-6Al-4V w pewnym zakresie wpływa na zwiększenie wytrzymałości jednozakładkowego połączenia klejowego z udziałem kleju Hysol 9466. Największy wzrost wytrzymałości połączenia klejowego zanotowano dla próbek ozonowanych ze stężeniem 50g O₃/m³ w czasie 30 minut, wzrost ten wynosił 28%. W tym przypadku osiągnięto ekstremum. Spadek wartości wytrzymałości dla wariantu 4 oznacza istotność wpływu cech procesu ozonowania na ostateczne efekty.

Wyniki badań zawarte w piątym rozdziale potwierdzają skuteczność modyfikacji warstwy wierzchniej omawianych materiałów konstrukcyjnych w atmosferze ozonu jako metody proekologicznej konstituowania stanu energetycznego warstwy wierzchniej. Przedstawione wyniki badań z zakresu mikroskopii optycznej, chropowatości powierzchni, analizy AFM, spektroskopii FT-IR, analizy powierzchni metodą elektronowej mikroskopii skaningowej SEM, spektroskopii fotoelektronów XPS, swobodnej energii powierzchniowej oraz wytrzymałości połączeń klejowych wykazały znaczącą różnicę stanu energetycznego materiałów po ozonowaniu w stosunku do próbek przed ozonowaniem.

Badania potwierdzają jednocześnie przypuszczenie, że ozonowanie nie może być bezkrytycznie stosowane jako uniwersalna i alternatywna metoda konstituowania właściwości adhezyjnych dla wszystkich materiałów i w porównywalnych warunkach. Efekt czyszczący i zmiana stopnia utlenienia składników stopowych metali nie w każdych warunkach daje równie pozytywne efekty.

6. Analiza statystyczna wyników badań

Wybór testu istotności różnic w wartościach średnich jest determinowany przez wiele czynników [6, 23, 60, 65, 95, 110], między innymi tym, czy próby są zależne czy niezależne. Kolejnymi czynnikami decydującymi o wyborze testu są: ilość grup porównawczych (dwie czy więcej niż dwie grupy) oraz skala pomiarowa (ilościowa, porządkowa, nominalna). Przy założeniu, że rozkład zmiennych jest normalny wybór testu przedstawia rysunek 6.1.



Rys. 6.1. Sposób postępowania podczas wyboru testu

W analizie statystycznej wyników z przeprowadzonych badań przyjęto poziom istotności $\alpha = 0,05$.

6.1. Sprawdzenie normalności rozkładu uzyskanych wyników

Przed przystąpieniem do analizy statystycznej sprawdzono czy uzyskane wyniki z przeprowadzonych badań eksperymentalnych podlegają rozkładowi normalnemu. Do tego celu wykorzystano test Lillieforsa (Kołmogorow-Smirnow) oraz test W Shapiro-Wilka. Do wykonania obliczeń oraz wykresów wykorzystano program Statistica v10.

Postawiono następujące hipotezy:

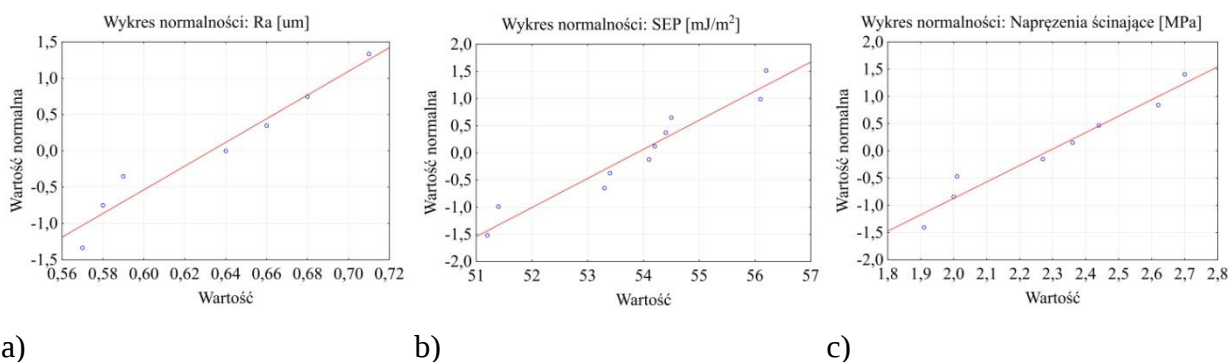
H_0 : Rozpatrywane wyniki (R_a , SEP, naprężenia ścinające) podlegają rozkładowi normalnemu,

H_1 : Rozpatrywane wyniki (R_a , SEP, naprężenia ścinające) podlegają rozkładowi innemu niż normalny.

Jeżeli obliczona przez program Statistica wartość p (prawdopodobieństwo testowe) jest mniejsza od przyjętego poziomu istotności testu $\alpha=0,05$ to sprawdzaną hipotezę odrzucamy. W przeciwnym przypadku stwierdzamy, że nie ma podstaw do jej odrzucenia.

6.1.1. Poliamid 6

Na rysunku 6.2 przedstawiono wykresy normalności rozkładu wyników badań poliamidu 6 po obróbce mechanicznej narzędziem nasypowym o ziarnistości P320 przed ozonowaniem.



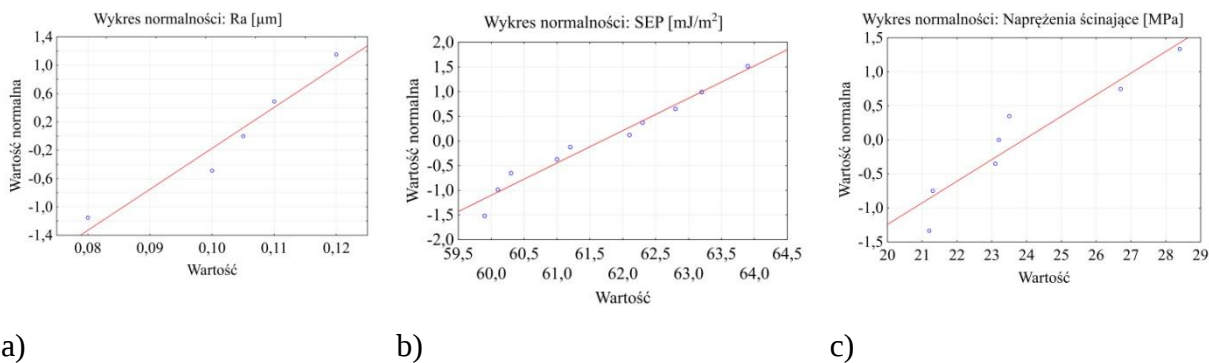
Rys. 6.2. Wykresy normalności rozkładu wyników badań poliamidu 6: a) parametr chropowatości R_a , b) SEP, c) naprężenia niszczące połączenie klejowe

Sprawdzenia normalności rozkładu dokonano dwoma testami: Lillieforsa (Kołmogorow-Smirnow) oraz testem W Shapiro-Wilka. Na podstawie przeprowadzonej analizy wyników przyjęto hipotezę H_0 .

Uzyskane wyniki badań (R_a , SEP, naprężenia ścinające) po modyfikacji warstwy wierzchniej poliamidu 6 w atmosferze ozonu poddano analizie statystycznej, która również wykazała, że podlegają rozkładowi normalnemu.

6.1.2. Stal 316L

Wyniki badań dotyczące stali 316L po obróbce mechanicznej narzędziem nasypowym o ziarnistości P320 przed ozonowaniem przedstawiono na rysunku 6.3. Wyniki badań po ozonowaniu również podlegają rozkładowi normalnemu.

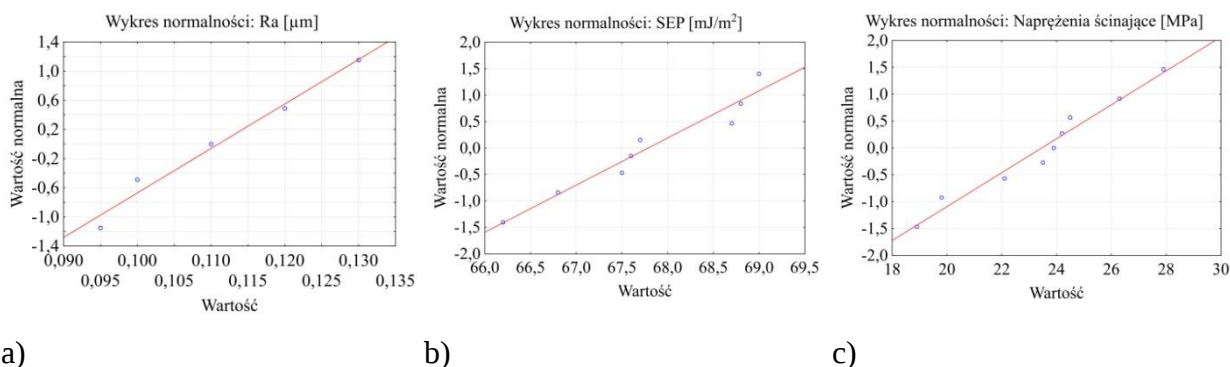


Rys. 6. 3. Wykresy normalności rozkładu wyników badań stali 316L: a) parametr chropowatości Ra, b) SEP, c) napężenia niszczące połączenie klejowe

Przeprowadzona analiza statystyczna pozwoliła przyjąć hipotezę H_0 . Wartość prawdopodobieństwa testowego jest większa od przyjętego poziomu istotności testu $\alpha = 0,05$, a więc nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej.

6.1.3. Stop tytanu Ti-6Al-4V

Na rysunku 6.4 przedstawiono wyniki badań stopu tytanu Ti-6Al-4V po obróbce mechanicznej narzędziem nasypowym o ziarnistości P320 przed ozonowaniem.



Rys. 6. 4. Wykresy normalności rozkładu wyników badań stopu tytanu Ti-6Al-4V: a) parametr chropowatości Ra, b) SEP, c) napężenia niszczące połączenie klejowe

Analogicznie, jak dla wcześniej omawianych materiałów, na wstępie sprawdzono normalność rozkładu uzyskanych wyników eksperymentalnych dla stopu tytanu Ti-6Al-4V. Wykonana analiza potwierdza normalność rozkładu wyników badań dla stopu tytanu.

6.2. Weryfikacja hipotez o równości wariancji oraz równości średnich

Wyniki z przeprowadzonych badań traktowano jako próby o małej liczebności. Do weryfikacji uzyskanych wyników wykorzystano statystyki testu t-Studenta oraz testu F Fishera-Snedecora.

W analizie danych uzyskanych z badań ważne jest wnioskowanie na podstawie testów statystycznych. Pierwszym etapem weryfikacji hipotez jest sprawdzenie hipotezy o równości wariancji.

Hipoteza zerowa ma postać:

$$H_0: \sigma_I^2 = \sigma_{II}^2. \quad (6.1)$$

Hipoteza alternatywna:

$$H_1: \sigma_{II}^2 < \sigma_I^2. \quad (6.2)$$

Tak postawione hipotezy definiują nam test z jednostronnym obszarem krytycznym.

Do weryfikacji hipotezy wykorzystano statystykę opartą na rozkładzie Fischera-Snedecora:

$$F = \frac{S_I^2}{S_{II}^2}, \quad (6.3)$$

gdzie: S_I^2 - wariancja o większej wartości,

S_{II}^2 - wariancja o mniejszej wartości.

Liczbę stopni swobody określono z zależności:

$$f_1 = n_I - 1, \quad (6.4)$$

$$f_2 = n_{II} - 1. \quad (6.5)$$

Korzystając z tablic krytycznych wartości współczynnika F , określamy jednostronny obszar krytyczny:

$$F_{kr} = F_{(\alpha; f_1; f_2)}, \quad (6.6)$$

$$O_{kr} = \langle F_{(\alpha; f_1; f_2)}, +\infty \rangle. \quad (6.7)$$

Jeżeli stwierdzono, że $F < F_{kr}$ to brak jest podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej, czyli wariancje nie różnią się w sposób istotny.

Kolejnym etapem jest weryfikacja hipotezy o równości średnich.

Hipoteza zerowa ma postać:

$$H_0: m_1 = m_2. \quad (6.8)$$

Hipoteza alternatywna:

$$H_1: m_1 > m_2 \quad \text{lub} \quad m_1 < m_2. \quad (6.9)$$

Jeżeli wariancje są równe do weryfikacji wykorzystujemy test oparty na rozkładzie t-Studenta (6.10).

$$t = \frac{\bar{y}_1 - \bar{y}_2}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}} \quad (6.10)$$

Gdy test hipotezy o równości wariancji wykazał, że wariancje są różne do weryfikacji stosujemy test oparty na rozkładzie Cochran-Coxa (6.11).

$$c = \frac{\bar{y}_1 - \bar{y}_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} \quad (6.11)$$

Liczbę stopni swobody określono z zależności:

$$f = n - 1. \quad (6.12)$$

Korzystając z tablic krytycznych wartości współczynnika $t_{(\alpha;f)}$ rozkładu t-Studenta, określamy dwustronny obszar krytyczny:

$$t_{kr} = t_{(\alpha;f)}, \quad (6.13)$$

$$O_{kr} = (-\infty, -t_{(\alpha;f)}) \cup (t_{(\alpha;f)}, +\infty). \quad (6.14)$$

Jeżeli stwierdzono, że wartość statystyki $t_{(\alpha;f)}$ znajduje się w obszarze krytycznym, to hipoteza H_0 zostaje odrzucona na rzecz hipotezy H_1 .

Na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej można formułować jednoznaczne wnioski przy założonym poziomie istotności.

6.2.1. Poliamid 6

Analizie statystycznej pod względem weryfikacji hipotezy o równości wariancji oraz o równości średnich poddano wyniki badań poliamidu 6 uzyskane z eksperymentu przeprowadzonego w warunkach opisanych w rozdziale piątym przy omawianiu wyników

badań. W tabeli 6.1 przedstawiono wyniki testowania hipotezy o równości wariancji oraz hipotezy o równości średnich dotyczące parametru chropowatości powierzchni Ra.

Tabela 6.1. Analiza statystyczna wyników badań parametru chropowatości powierzchni Ra

Chropowatość powierzchni Ra[μm]										
					Hipoteza o równości wariancji			Hipoteza o równości średnich		
Nr	$\bar{y}$	S	S^2	Test	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; f1; f2)}$	Wniosek	Wartość statystyki t	Wartość krytyczna $t_{(\alpha; f)}$	Wniosek
1	0,63	0,056	0,0031	—	—	—	—	—	—	—
2	0,93	0,038	0,0014	1-2	2,2149	4,2839	$S_I^2 = S_{II}^2$	-10,858	2,447	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$
3	0,88	0,049	0,0024	1-3	1,2916	4,2839	$S_I^2 = S_{II}^2$	-8,230	2,447	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$
4	0,59	0,031	0,0010	1-4	3,1	4,2839	$S_I^2 = S_{II}^2$	1,531	2,447	$\bar{y}_1 = \bar{y}_2$
5	0,59	0,032	0,0010	1-5	3,1	4,2839	$S_I^2 = S_{II}^2$	1,519	2,447	$\bar{y}_1 = \bar{y}_2$
6	0,61	0,03	0,0009	1-6	3,4444	4,2839	$S_I^2 = S_{II}^2$	0,771	2,447	$\bar{y}_1 = \bar{y}_2$
7	0,81	0,041	0,0017	1-7	1,8235	4,2839	$S_I^2 = S_{II}^2$	-6,353	2,447	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$

Liczba stopni swobody przy sprawdzaniu hipotez wynosiła odpowiednio: $f_I=f_2=6$ oraz $f=6$.

Z przeprowadzonych analiz hipotez wynika równość wariancji we wszystkich przypadkach. Test hipotezy o równości średnich wykazał istotne różnice w pierwszym, drugim oraz ostatnim przypadku na przyjętym poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Z punktu widzenia technologii wartości średnie parametru chropowatości Ra otrzymane z badań odpowiadają wartościom chropowatości po szlifowaniu.

Wyniki testowania hipotezy o równości wariancji oraz hipotezy o równości średnich dotyczące wyników badań swobodnej energii powierzchniowej przedstawiono w tabeli 6.2. Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono równość wariancji we wszystkich przypadkach, co było podstawą do dalszej weryfikacji hipotezy o równości średniej, wykorzystując statystykę t-Studenta. Test hipotezy o równości średnich wykazał istotne różnice we wszystkich przypadkach na przyjętym poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Po przeprowadzonej analizie statystycznej jednoznacznie można stwierdzić, że proces modyfikacji warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu ma wpływ na wartość swobodnej energii powierzchniowej poliamidu 6. Stwierdzono również wzrost wartości SEP poliamidu 6 po ozonowaniu w stosunku do próbek przed ozonowaniem.

6. Analiza statystyczna wyników badań

Tabela 6.2. Analiza statystyczna wyników badań SEP

SEP [mJ/m ²]										
					Hipoteza o równości wariancji			Hipoteza o równości średnich		
Nr	$\bar{y}$	S	S ²	Test	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna F _(α; f1; f2)	Wniosek	Wartość statystyki t	Wartość krytyczna t _(α; f)	Wniosek
1	53,86	1,6426	2,6981	—	—	—	—	—	—	—
2	58,86	1,5586	2,4292	1-2	1,1107	3,1789	$S_I^2 = S_{II}^2$	-6,624	2,262	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$
3	58,54	1,0298	1,0605	1-3	2,5442	3,1789	$S_I^2 = S_{II}^2$	-7,242	2,262	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$
4	60,34	1,1635	1,3537	1-4	1,9931	3,1789	$S_I^2 = S_{II}^2$	-9,658	2,262	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$
5	61,24	1,6338	2,6693	1-5	1,0107	3,1789	$S_I^2 = S_{II}^2$	-9,556	2,262	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$
6	62,48	1,539	2,3685	1-6	1,1391	3,1789	$S_I^2 = S_{II}^2$	-11,489	2,262	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$
7	64,3	1,2257	1,5023	1-7	1,7959	3,1789	$S_I^2 = S_{II}^2$	-15,282	2,262	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$

W tabeli 6.3 przedstawiono wyniki testowania hipotezy o równości wariancji oraz hipotezy o równości średnich dotyczące wyników badań naprężenia niszczącego jednozakładkowe połączenie klejowe.

Tabela 6.3. Analiza statystyczna wyników badań naprężenia niszczącego

Naprężenia niszczące połączenie zakładkowe [MPa]										
					Hipoteza o równości wariancji			Hipoteza o równości średnich		
Nr	$\bar{y}$	S	S ²	Test	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna F _(α; f1; f2)	Wniosek	Wartość statystyki t	Wartość krytyczna t _(α; f)	Wniosek
1	2,29	0,2956	0,0874	—	—	—	—	—	—	—
2	2,51	0,3424	0,1172	1-2	1,3409	3,7870	$S_I^2 = S_{II}^2$	-1,287	2,365	$\bar{y}_1 = \bar{y}_2$
3	2,53	0,2294	0,0526	1-3	1,6615	3,7870	$S_I^2 = S_{II}^2$	-1,688	2,365	$\bar{y}_1 = \bar{y}_2$
4	3,15	0,3010	0,0906	1-4	1,0366	3,7870	$S_I^2 = S_{II}^2$	-5,370	2,365	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$
5	2,90	0,3988	0,1590	1-5	1,8192	3,7870	$S_I^2 = S_{II}^2$	-3,231	2,365	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$
6	2,51	0,3698	0,1368	1-6	1,5652	3,7870	$S_I^2 = S_{II}^2$	-1,208	2,365	$\bar{y}_1 = \bar{y}_2$
7	2,87	0,2086	0,0435	1-7	2,0092	3,7870	$S_I^2 = S_{II}^2$	-4,251	2,365	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$

Przeprowadzona analiza wykazała równość wariancji we wszystkich przypadkach oraz istotną różnicę w 4, 5 oraz 7 przypadku na przyjętym poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Stwierdzono jednoznacznie, że proces ozonowania poliamidu 6 zwiększa wytrzymałość jednozakładkowych połączeń klejowych w przypadkach 4, 5 oraz 7.

Wyniki te wskazują na konieczność głębszej analizy skutków ozonowania i parametrów procesu dla tego materiału, wskazuje na to brak istotności wpływu ozonowania na wytrzymałość połączeń klejowych dla wariantu 6.

6.2.2. Stal 316L

W analogiczny sposób przeprowadzono analizę wyników dla stali 316L. W tabelach 6.4 - 6.7 przedstawiono wyniki testowania hipotezy o równości wariancji oraz hipotezy o równości średnich dla stali 316L.

Tabela 6.4. Analiza statystyczna wyników badań parametru chropowatości powierzchni Ra

Chropowatość powierzchni Ra[μm]										
					Hipoteza o równości wariancji			Hipoteza o równości średnich		
Nr	$\bar{y}$	S	S ²	Test	Wartość statystyki <i>F</i>	Wartość krytyczna <i>F</i> _(α; f1; f2)	Wniosek	Wartość statystyki <i>t</i>	Wartość krytyczna <i>t</i> _(α; f)	Wniosek
1	0,1	0,015	0,00023	—	—	—	—	—	—	—
2	0,08	0,021	0,00044	1-2	1,9130	6,3883	$S_I^2 = S_{II}^2$	1,549969	2,776	$\bar{y}_1 = \bar{y}_2$
3	0,09	0,023	0,00053	1-3	2,3043	6,3883	$S_I^2 = S_{II}^2$	0,728357	2,776	$\bar{y}_1 = \bar{y}_2$
4	0,12	0,009	0,00008	1-4	2,8750	6,3883	$S_I^2 = S_{II}^2$	-2,28665	2,776	$\bar{y}_1 = \bar{y}_2$
5	0,11	0,01	0,00010	1-5	2,3	6,3883	$S_I^2 = S_{II}^2$	-1,1094	2,776	$\bar{y}_1 = \bar{y}_2$

Z przeprowadzonych analiz hipotez wynika równość wariancji oraz średnich we wszystkich przypadkach na przyjętym poziomie istotności $\alpha = 0,05$ dla omawianego parametru chropowatości powierzchni (tabela 6.4). Po przeprowadzonej analizie wyników stwierdzono brak wpływu procesu ozonowania na wartość parametru chropowatości powierzchni Ra.

W analizie SEP stwierdzono równość wariancji we wszystkich przypadkach, natomiast test hipotezy o równości średnich wykazał istotne różnice na przyjętym poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Wyniki badań SEP przedstawiono w tab. 6.5.

Stwierdzono, że proces modyfikacji warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu ma wpływ na wartość swobodnej energii powierzchniowej stali 316L. Stwierdzono również wzrost wartości SEP stali 316L po ozonowaniu w stosunku do próbek przed ozonowaniem.

6. Analiza statystyczna wyników badań

Tabela 6.5. Analiza statystyczna wyników badań SEP po obróbce mechanicznej

SEP [mJ/m ²]										
					Hipoteza o równości wariancji			Hipoteza o równości średnich		
Nr	$\bar{y}$	S	S ²	Test	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna F _(α; f1; f2)	Wniosek	Wartość statystyki t	Wartość krytyczna t _(α; f)	Wniosek
1	61,68	1,3871	1,9240	—	—	—	—	—	—	—
2	68,36	1,743	3,0380	1-2	1,5790	3,1789	$S_I^2 = S_{II}^2$	-8,996	2,262	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$
3	76,06	1,4009	1,9625	1-3	1,020	3,1789	$S_I^2 = S_{II}^2$	-21,883	2,262	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$
4	74,61	1,1892	1,4142	1-4	1,3605	3,1789	$S_I^2 = S_{II}^2$	-21,231	2,262	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$
5	73,85	1,1984	1,4362	1-5	1,3396	3,1789	$S_I^2 = S_{II}^2$	-19,917	2,262	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$

Przeprowadzono również badania oraz analizę statystyczną dla wyników otrzymanych z badań modyfikacji warstwy wierzchniej na próbkach ze stali 316L przed obróbką mechaniczną (tabela 6.6). Proces ozonowania prowadzono w warunkach jak dla próbek po obróbce mechanicznej.

Tabela 6.6. Analiza statystyczna wyników badań SEP przed obróbką mechaniczną

SEP [mJ/m ²]										
					Hipoteza o równości wariancji			Hipoteza o równości średnich		
Nr	$\bar{y}$	S	S ²	Test	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna F _(α; f1; f2)	Wniosek	Wartość statystyki t	Wartość krytyczna t _(α; f)	Wniosek
1	49,87	1,166	1,3596	—	—	—	—	—	—	—
2	52,33	1,842	3,3930	1-2	2,4955	3,1789	$S_I^2 = S_{II}^2$	-3,385	2,262	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$
3	56,93	1,361	1,8523	1-3	1,3623	3,1789	$S_I^2 = S_{II}^2$	-11,818	2,262	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$
4	56	1,678	2,8157	1-4	2,0709	3,1789	$S_I^2 = S_{II}^2$	-9,000	2,262	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$
5	61,49	1,777	3,1577	1-5	2,3225	3,1789	$S_I^2 = S_{II}^2$	-16,402	2,262	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$

Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono równość wariancji we wszystkich przypadkach natomiast test hipotezy o równości średnich wykazał istotne różnice na przyjętym poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Również w tym przypadku przeprowadzony proces ozonowania ma wpływ na wartość swobodnej energii powierzchniowej stali 316L. Stwierdzono we wszystkich przypadkach wzrost wartości SEP stali 316L po ozonowaniu w stosunku do próbek przed ozonowaniem.

6. Analiza statystyczna wyników badań

Tabela 6.7. Analiza statystyczna wyników badań naprężenia niszczącego

Naprężenia niszczące połączenie zakładkowe [MPa]										
					Hipoteza o równości wariancji			Hipoteza o równości średnich		
Nr	$\bar{y}$	S	S^2	Test	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; f1; f2)}$	Wniosek	Wartość statystyki t	Wartość krytyczna $t_{(\alpha; f)}$	Wniosek
1	23,91	2,679	7,1770	—	—	—	—	—	—	—
2	26,76	1,534	2,3532	1-2	3,0498	4,2839	$S_I^2 = S_{II}^2$	-2,261	2,447	$\bar{y}_1 = \bar{y}_2$
3	27,89	2,374	5,6359	1-3	1,2734	4,2839	$S_I^2 = S_{II}^2$	-2,724	2,447	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$
4	27,2	1,47	2,1609	1-4	3,3213	4,2839	$S_I^2 = S_{II}^2$	-2,637	2,447	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$
5	33,19	1,338	1,7902	1-5	4,0090	4,2839	$S_I^2 = S_{II}^2$	-7,591	2,447	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$

Wyniki badań oraz analizę statystyczną naprężenia niszczącego jednozakładkowe połączenie klejowe przedstawiono w tabeli 6.7.

Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono jednoznacznie, że proces ozonowania stali 316L zwiększa wytrzymałość jednozakładkowych połączeń klejowych w przypadkach 3, 4 oraz 5. Zasadnicze znaczenie w procesie modyfikacji warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu ma czas ozonowania oraz stężenie ozonu. W przypadku drugim czas procesu ozonowania wynosił 10 minut, analiza statystyczna wykazała brak istotnych różnic na przyjętym poziomie istotności w stosunku do próbek przed ozonowaniem. Zwiększenie czasu ozonowania warstwy wierzchniej do 30 minut przy niezmiennym stężeniu ozonu (przypadek 3) powoduje istotne różnice w wartościach naprężenia niszczącego.

6.2.3. Stop tytanu Ti-6Al-4V

W tabelach 6.8 - 6.10 przedstawiono wyniki testowania hipotez statystycznych dotyczących stopu tytanu Ti-6Al-4V.

Tabela 6.8. Analiza statystyczna wyników badań parametru chropowatości powierzchni Ra

Chropowatość powierzchni Ra[μm]										
					Hipoteza o równości wariancji			Hipoteza o równości średnich		
Nr	$\bar{y}$	S	S^2	Test	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna $F_{(\alpha; f1; f2)}$	Wniosek	Wartość statystyki t	Wartość krytyczna $t_{(\alpha; f)}$	Wniosek
1	0,11	0,015	0,0002	—	—	—	—	—	—	—
2	0,12	0,017	0,0003	1-2	1,5	6,3883	$S_I^2 = S_{II}^2$	-0,882	2,776	$\bar{y}_1 = \bar{y}_2$
3	0,12	0,014	0,0002	1-3	1	6,3883	$S_I^2 = S_{II}^2$	-0,975	2,776	$\bar{y}_1 = \bar{y}_2$
4	0,14	0,018	0,0003	1-4	1,5	6,3883	$S_I^2 = S_{II}^2$	-2,561	2,776	$\bar{y}_1 = \bar{y}_2$

6. Analiza statystyczna wyników badań

Na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej uzyskanych wyników badań parametru chropowatości powierzchni (tabela 6.8) stwierdzono równość wariancji oraz równość wartości średnich we wszystkich przypadkach na przyjętym poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Proces modyfikacji warstwy wierzchniej próbek wykonanych ze stopu tytanu Ti-6Al-4V nie zmienił w sposób istotny wartości parametru Ra chropowatości powierzchni.

Tabela 6.9. Analiza statystyczna wyników badań SEP

SEP [mJ/m ²]										
					Hipoteza o równości wariancji			Hipoteza o równości średnich		
Nr	$\bar{y}$	S	S ²	Test	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna F($\alpha; f1; f2$)	Wniosek	Wartość statystyki t	Wartość krytyczna t($\alpha; f$)	Wniosek
1	67,8	0,9942	0,9884	—	—	—	—	—	—	—
2	76,96	0,9455	0,8940	1-2	1,1056	3,7870	$S_I^2 = S_{II}^2$	-17,6640	2,365	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$
3	78,18	0,7629	0,5820	1-3	1,6982	3,7870	$S_I^2 = S_{II}^2$	-21,9146	2,365	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$
4	79,14	0,7835	0,6139	1-4	1,6100	3,7870	$S_I^2 = S_{II}^2$	-23,7022	2,365	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$

Stwierdzono wzrost wartości SEP na podstawie wyników analizy statystycznej (tabela 6.9), stopu tytanu Ti-6Al-4V po ozonowaniu w stosunku do próbek przed ozonowaniem.

Tabela 6.10. Analiza statystyczna wyników badań naprężenia niszczącego

Naprężenia niszczące połączenie zakładkowe [MPa]										
					Hipoteza o równości wariancji			Hipoteza o równości średnich		
Nr	$\bar{y}$	S	S ²	Test	Wartość statystyki F	Wartość krytyczna F($\alpha; f1; f2$)	Wniosek	Wartość statystyki t	Wartość krytyczna t($\alpha; f$)	Wniosek
1	23,46	2,8645	8,2053	—	—	—	—	—	—	—
2	28,24	2,2057	4,8653	1-2	1,6865	3,4381	$S_I^2 = S_{II}^2$	-3,747	2,306	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$
3	30,01	1,6699	2,7886	1-3	2,9424	3,4381	$S_I^2 = S_{II}^2$	-5,592	2,306	$\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2$
4	22,67	1,6882	2,8500	1-4	2,8790	3,4381	$S_I^2 = S_{II}^2$	0,671	2,306	$\bar{y}_1 = \bar{y}_2$

Z przeprowadzonej analizy statystycznej wynika równość wariancji we wszystkich przypadkach oraz istotna różnica w 2 i 3 przypadku na przyjętym poziomie istotności $\alpha = 0,05$ (tabela 6.10). Stwierdzono jednoznacznie, że proces ozonowania stopu tytanu zwiększa wytrzymałość jednozakładkowych połączeń klejowych w przypadkach 2 i 3. Nie stwierdzono istotnych różnic w wartościach wyników badań naprężenia niszczącego w przypadku 4.

6.3. Program statyczny randomizowany kompletny

W pracy dodatkowo, dla celów weryfikacji, wykonano analizę istotności wpływu czasu procesu ozonowania przy stałym stężeniu na czynnik wynikowy (Ra, SEP, naprężenia niszczące). Przyjęta hipoteza zerowa zakłada brak wpływu analizowanego czynnika wejściowego na czynnik wynikowy. W badaniach posłużono się statystyką F Fishera-Snedecora. Wartość testową F obliczono z zależności:

$$F = \frac{\sum_{i=1}^p n_i (\bar{y}_i - \bar{y})^2 (n - p)}{\left[\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q (y_{ij} - \bar{y})^2 - \sum_{i=1}^p n_i (\bar{y}_i - \bar{y})^2 \right] (p - 1)}, \quad (6.15)$$

gdzie: n_i - liczba pomiarów czynnika wejściowego na danym poziomie,

n - całkowita liczba pomiarów,

$\bar{y}_i$ - średnia wyników pomiarów w i -tym wierszu,

$\bar{y}$ - średnia wyników z wszystkich pomiarów,

y_{ij} - wartość j -tego czynnika wynikowego na poziomie i ,

p - liczba poziomów zmienności czynnika wejściowego.

Liczbę stopni swobody dla licznika obliczono z zależności:

$$f_1 = f_l = p - 1, \quad (6.16)$$

a dla mianownika z zależności:

$$f_2 = f_m = n - p. \quad (6.17)$$

Jeżeli obliczona wartość F jest większa lub równa wartości krytycznej F_{kr} , to wpływ badanego czynnika uznano za istotny przy założonym poziomie istotności - w przeciwnym przypadku przyjęto hipotezę zerową.

Analiza wartości parametru chropowatości powierzchni Ra, wartości SEP oraz wartości naprężenia niszczącego jednozakładkowe połączenie klejowe dotyczy wyników omówionych w rozdziale piątym.

Tabela 6.11. Wartość SEP dla poliamidu 6

Czas	Pomiary SEP [mJ/m ²]										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\bar{y}_i$
Przed O ₃	54,1	53,4	51,2	56,1	54,4	54,1	53,4	51,4	56,1	54,4	53,86
Po O ₃ - 5 min.	59,3	61	58,9	60,6	61,9	59,3	61	58,9	60,6	61,9	60,34
Po O ₃ - 10 min.	62,6	61,3	59	63,2	60,1	62,6	61,3	59	63,2	60,1	61,24
Po O ₃ -20 min.	63,9	62,1	62,7	63	65	63,9	61,6	61,7	61,1	59,8	62,48

Dla poliamidu 6 poddano analizie wyniki badań próbek po ozonowaniu przy stężeniu ozonu $O_3 = 10 \text{ g/m}^3$ w czasie, odpowiednio 5, 10, 20 minut w stosunku do próbek przed ozonowaniem. Jako przykład zestawienia danych w tabeli 6.11 przedstawiono wartości SEP. Przy analizie wartości parametru chropowatość powierzchni R_a , liczba stopni swobody wynosi $f_1 = 4 - 1 = 3$ oraz $f_2 = 28 - 4 = 24$. Wartości pomocnicze do wzoru 6.15 wynoszą:

$$\sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^7 (y_{ij} - \bar{y})^2 = (0,64 - 0,607)^2 + \dots + (0,62 - 0,607)^2 = 0,0427,$$

$$\sum_{i=1}^4 n_i (\bar{y}_i - \bar{y})^2 = 7(0,63 - 0,607)^2 + 7(0,59 - 0,607)^2 + 7(0,59 - 0,607)^2 + 7(0,61 - 0,607)^2 = 0,0067.$$

Wartość empiryczna współczynnika F wynosi:

$$F = \frac{\sum_{i=1}^p n_i (\bar{y}_i - \bar{y})^2 (n - p)}{\left[\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q (y_{ij} - \bar{y})^2 - \sum_{i=1}^p n_i (\bar{y}_i - \bar{y})^2 \right] (p - 1)} = \frac{0,0067 \cdot 24}{(0,0427 - 0,0067) \cdot 3} = 1,4889.$$

Z tablic testu Fishera-Snedecora przy istotności $\alpha = 0,05$ oraz liczbie stopni swobody $f_1 = 3$ oraz $f_2 = 24$ określono F_{kr} .

$$F_{kr} = F_{(\alpha; f_1; f_2)} = F_{(0,05; 3; 24)} = 3,0088$$

W tabeli 6.12 przedstawiono wyniki analizy dla wartości parametru chropowatości powierzchni R_a , wartości SEP oraz wartości naprężenia niszczącego jednozakładkowe połączenie klejowe.

Tabela 6.12. Wyniki analizy statystycznej dla poliamidu 6

	F	F_{kr}	Weryfikacja	Wniosek
R_a	1,4889	3,0088	$F < F_{kr}$	Brak istotnych różnic
SEP	65,15	2,9223	$F > F_{kr}$	Istotne różnice
Naprężenia	9,972	2,9467	$F > F_{kr}$	Istotne różnice

Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono jednoznacznie brak istotnych różnic dla wartości parametru chropowatości powierzchni R_a oraz wykazano istotne różnice dla wartości SEP i wartości naprężenia niszczącego jednozakładkowe połączenie klejowe przy przyjętym poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

W tabeli 6.13 w analogiczny sposób przedstawiono wyniki analizy dla stali 316L. Analizie poddano wyniki badań próbek po ozonowaniu przy stężeniu ozonu $O_3 = 20 \text{ g/m}^3$ w czasie, odpowiednio 10 i 30 minut w stosunku do próbek przed ozonowaniem.

Tabela 6.13. Wyniki analizy statystycznej dla stali 316L

	F	F_{kr}	Weryfikacja	Wniosek
Ra	1,915	3,8853	$F < F_{kr}$	Brak istotnych różnic
SEP	224,3	3,3541	$F > F_{kr}$	Istotne różnice
Naprężenia	5,798	3,5546	$F > F_{kr}$	Istotne różnice

W oparciu o przedstawione wyniki analizy statystycznej stwierdzono brak istotnych różnic dla wartości parametru chropowatości powierzchni Ra oraz wykazano istotne różnice dla wartości SEP i wartości naprężenia niszczącego jednozakładkowe połączenie klejowe przy przyjętym poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

Wyniki analizy dla stopu tytanu Ti-6Al-4V przedstawiono w tabeli 6.14. Analizie poddano wyniki badań próbek po ozonowaniu przy stężeniu ozonu $O_3 = 50 \text{ g/m}^3$ w czasie, odpowiednio 10, 30, 45 minut w stosunku do próbek przed ozonowaniem.

Tabela 6.14. Wyniki analizy statystycznej dla stopu tytanu Ti-6Al-4V

	F	F_{kr}	Weryfikacja	Wniosek
Ra	2,2857	3,2389	$F < F_{kr}$	Brak istotnych różnic
SEP	283,47	2,9467	$F > F_{kr}$	Istotne różnice
Naprężenia	24,807	2,9223	$F > F_{kr}$	Istotne różnice

Wyniki analizy dla stopu tytanu Ti-6Al-4V, podobnie jak dla wcześniej omawianych materiałów, wykazały brak istotnych różnic dla wartości parametru chropowatości powierzchni Ra. Istotne różnice stwierdzono dla wartości SEP i wartości naprężenia niszczącego jednozakładkowe połączenie klejowe. Poziom istotności wynosił $\alpha = 0,05$.

Analiza danych w zastosowaniach naukowych oraz przemysłowych stanowi element procesu badawczego. Przeprowadzona analiza statystyczna pozwala na jednoznaczne wnioskowanie o istotności wpływu analizowanych zmiennych niezależnych na czynniki wynikowe w przeprowadzonych badaniach.

7. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań eksperymentalnych oraz analizy i dyskusji wyników, można stwierdzić, że ozonowanie, prowadzone przy odpowiednich parametrach, może być skuteczną, ekologiczną metodą konstytuowania właściwości energetycznych warstwy wierzchniej poliamidu 6, stali 316L oraz stopu tytanu Ti-6Al-4V dla potrzeb klejenia. Stwierdzono również, że ozonowanie, poprzez specyficzne fizykochemiczne oddziaływanie na warstwę wierzchnią poliamidu 6, stali 316L oraz stopu tytanu Ti-6Al-4V zwiększa wartość składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej, co korzystnie wpływa na wytrzymałość, zwłaszcza długotrwałą, konstrukcyjnych połączeń klejowych. Skutki ozonowania dotyczą przede wszystkim „efektu czyszczącego” oraz zmian stopnia utlenienia wybranych pierwiastków oraz zmian chropowatości na poziomie „nano”. Nie stwierdzono zmian chropowatości rejestrowanych na poziomie „makro”. Skutki ozonowania dotyczą również zmian twardości oraz modułu Younga w kilku przypowierzchniowych warstwach atomowych.

Przeprowadzenie badań wstępnych, w tym analizy statystycznej, umożliwiło oszacowanie liczby powtórzeń pomiarów podczas prowadzenia badań zasadniczych, dotyczących pomiarów parametrów chropowatości powierzchni, kątów zwilżania, wyznaczenia wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) oraz statycznej wytrzymałości połączenia zakładkowego.

Analiza wyników badań wstępnych pozwoliła na odpowiedni wybór kleju do prowadzenia badań zasadniczych. W badaniach wstępnych dla poliamidu 6, stali 316L oraz stopu tytanu Ti-6Al-4V użyto następujących klejów epoksydowych: Hysol 9466, Hysol 9484, Epidian 53 z utwardzaczem Z1, Epidian 57 z utwardzaczem Z1 oraz klej akrylowy Hysol 3038.

Przeprowadzone badania własne pozwalają na stwierdzenie, że hipotezy rozprawy zostały zweryfikowane, a główne cele osiągnięte. Jako ważniejsze wnioski należy przede wszystkim wymienić:

1. Ozonowanie jako metoda konstytuowania stanu energetycznego warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych dla potrzeb operacji klejenia może być, w określonych warunkach, operacją skuteczną i ekologiczną.
2. Ozonowanie nie może być traktowane jako metoda uniwersalna i możliwa do stosowania dla każdego materiału i dla każdych warunków klejenia, jest to związane z „subtelnością”

zmian warstwy wierzchniej w wyniku tego procesu, a zwłaszcza ze zmianami stopnia utlenienia pierwiastków stopowych materiałów konstrukcyjnych i „siłą” ich związania z materiałem podłoża.

3. Ozonowanie istotnie wpływa na wartość swobodnej energii powierzchniowej poprzez zmianę „nanochropowości”, twardości, modułu E oraz stopnia utlenienia w strefie przypowierzchniowej warstwy wierzchniej.
4. Efekty ozonowania silnie zależą od parametrów procesu, zwłaszcza stężenia ozonu i czasu ozonowania.
5. Ozonowanie istotnie zmienia wartość składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej - jest to obserwacja charakterystyczna dla wszystkich poddanych badaniom materiałów.
6. Badania parametrów chropowości powierzchni poliamidu 6 za pomocą profilografometru firmy Taylor Hobson Surtronic3+ wykazały pewne różnice w wartościach średnich pod względem statystycznym na przyjętym poziomie ufności. Dla stali 316L oraz stopu tytanu Ti-6Al-4V, po analizie statystycznej wyników badań otrzymanych z pomiarów profilografometrem, nie stwierdzono wpływu parametrów ozonowania na wartości parametrów chropowości powierzchni w rozumieniu makroskopowym.
7. Badania mikrogeometrii powierzchni metodą profilometrii optycznej wykazały wpływ parametrów ozonowania na wartości parametrów chropowości poliamidu 6, stali 316L oraz stopu tytanu. Dla poliamidu 6 przeprowadzone badania wykazały spadek wartości parametru chropowości Sq o 14% po procesie ozonowania w stosunku do próbek przed ozonowaniem. Natomiast dla stali 316L proces ozonowania powoduje wzrost parametru chropowości Sq o 12% w stosunku do próbek przed ozonowaniem. Dla stopu tytanu Ti-6Al-4V również zaobserwowano wzrost parametru chropowości Sq po procesie ozonowania w stosunku do próbek przed ozonowaniem, wzrost ten wynosił 25%.
8. Badania metodą AFM poliamidu 6 wykazały, że ozonowanie prowadzi do uelastycznienia powierzchni polimeru, które przejawia się wymiernym zmniejszeniem sprężystości warstwy wierzchniej (spadek wartości średniej modułu Young’a o 29%) z jednoczesnym spadkiem adhezji o 20%. Spada również wartość rozpatrywanego parametru chropowości powierzchni. Z analizy przedstawionych map materiałowego kontrastu wynika, że ozonowanie w sposób istotny zmienia morfologię badanej warstwy wierzchniej. Powierzchnie sztywne o wysokim module Young’a charakteryzuje wyraźna i gęsta sieć zlokalizowanej adhezji złożona z cienkich łańcuchów polimerowych.

-
9. Przeprowadzone badania spektroskopowe FT-IR dla poliamidu 6 wykazały wzrost intensywności pasma w pozycji 3300 cm^{-1} związanego prawdopodobnie z drganiami walencyjnymi grup hydroksylowych -OH i wodoronadtlenkowych -OOH, a także nieznaczny wzrost intensywności pasm asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających wiązań C-H w grupach metylowych dla liczb falowych 2936 cm^{-1} oraz 2866 cm^{-1} .
 10. Badania powierzchni metodą elektronowej mikroskopii skaningowej wykazały, że ozonowanie skutecznie usuwa węgiel atmosferyczny znajdujący się na powierzchni próbek, stanowiący zanieczyszczenie. Przeprowadzone badania wykazały około 30% spadek węgla atmosferycznego na próbkach wykonanych ze stali 316L po ozonowaniu w stosunku do próbek przed ozonowaniem. Ponadto, badania wykazały zarówno dla stali 316L jak i dla stopu tytanu Ti-6Al-4V równomierne rozłożenie pierwiastków w analizowanych obszarach.
 11. Badanie metodą spektroskopii fotoelektronów XPS wykazały, że powierzchnia próbki stali 316L przed ozonowaniem jest pokryta warstwą węgla „powierzchniowego”, którego udział stanowi ponad 48% ogólnej liczby atomów pierwiastków warstwy wierzchniej. Po ozonowaniu, wskutek procesów utleniania, następuje wyraźny ubytek atomów węgla oraz wzrost koncentracji tlenków metali, głównie żelaza. Badania wykazały, że na powierzchni próbki przed ozonowaniem, niemal 64% ogólnej ilości żelaza jest w formie utlenionej, z czego najwięcej bo 45% na najwyższym, III stopniu utlenienia. Po ozonowaniu obserwujemy wzrost utlenienia żelaza o kolejne 10%. Jednak mimo ozonowania ponad 27 % atomów żelaza zachowuje swój metaliczny stan.
 12. Z przedstawionej analizy wynika, że powierzchnia stopu tytanu Ti-6Al-4V przed ozonowaniem jest praktycznie całkowicie pokryta warstwą tlenków metali na różnym stopniu utlenienia oraz zanieczyszczona warstwą węgla. Z przeprowadzonego eksperymentu wynika, że ozonowanie stopu tytanu Ti-6Al-4V powoduje usuwanie węgla oraz wzrost stężenia jonów Ti oraz V na wyższych stopniach utlenienia, kosztem atomów oraz jonów o niższej wartościowości. Proces modyfikacji warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu spowodował 25% wzrost pierwiastka Ti na powierzchni próbek w stosunku do próbek przed ozonowaniem. Usunięcie węgla z próbek stopu tytanu Ti-6Al-4V w procesie ozonowania jest na poziomie 35%. Zanotowano również wzrost tlenków o 13% po ozonowaniu.
 13. Przeprowadzone badania dla poliamidu 6 wykazały wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej w procesie ozonowania. Największy przyrost wartości swobodnej

energii powierzchniowej zaobserwowano dla próbek ozonowanych ze stężeniem $15\text{g}/\text{m}^3$ w czasie 20 minut i wynosił on 20% w stosunku do próbek przed ozonowaniem. Znaczący przyrost wartości swobodnej energii powierzchniowej uzyskano stosując wyższe stężenie ozonu, przy tym samym czasie ekspozycji. Największy przyrost składowej polarnej SEP dla poliamidu 6 wynosił 106% w stosunku do próbek przed ozonowaniem, natomiast najmniejszy przyrost był rzędu 60%. Największy przyrost wartości swobodnej energii powierzchniowej dla stali 316L wynosił 23% w stosunku do próbek przed ozonowaniem, natomiast największy przyrost składowej polarnej SEP wynosił 95% w stosunku do próbek przed ozonowaniem. Dla stopu tytanu Ti-6Al-4V największy przyrost wartości swobodnej energii powierzchniowej wynosił 17% w stosunku do próbek przed ozonowaniem, a największy przyrost składowej polarnej SEP wynosił 51% w stosunku do próbek przed ozonowaniem. Po przeprowadzonych badaniach jednoznacznie można stwierdzić, że proces modyfikacji warstwy wierzchniej omawianych materiałów konstrukcyjnych w atmosferze ozonu znacząco wpływa na wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej, szczególnie na jej składową polarną.

14. Na podstawie przeprowadzonych badań wytrzymałości oraz uzyskanych wyników stwierdzono, że proces ozonowania próbek wykonanych z poliamidu 6 wpływa na zwiększenie wytrzymałości jednozakładowego połączenia klejowego. Największy wzrost wytrzymałości połączenia klejowego zanotowano dla próbek ozonowanych ze stężeniem $10\text{g O}_3/\text{m}^3$ w czasie 5 minut, wzrost ten wynosił 38%. Dla stali 316L największy wzrost wytrzymałości połączenia klejowego zanotowano dla próbek ozonowanych ze stężeniem $50\text{g O}_3/\text{m}^3$ w czasie 45 minut, wzrost ten wynosił 39%. Natomiast dla stopu tytanu Ti-6Al-4V największy wzrost wytrzymałości połączenia klejowego zanotowano dla próbek ozonowanych ze stężeniem $50\text{g O}_3/\text{m}^3$ w czasie 30 minut i wynosił 28%. Podczas przeprowadzania badań wytrzymałościowych nie zanotowano pogorszenia wytrzymałości połączeń klejowych próbek wykonanych z analizowanych materiałów konstrukcyjnych poddanych procesowi ozonowania.
15. Przeprowadzane badania pozwalają nie tylko na ocenę ilościową (kwantytatywną) wpływu ozonowania na właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej analizowanych materiałów, ale również pozwalają na wyjaśnienie naukowe dlaczego tak jest (ocena kwalitatywna).

W wyniku przeprowadzonych prac potwierdzono postawione w rozprawie hipotezy, że *ozonowanie może być skuteczną, ekologiczną metodą konstytuowania stanu*

energetycznego warstwy wierzchniej wybranych materiałów konstrukcyjnych do operacji klejenia oraz, że ozonowanie, poprzez specyficzne, fizykochemiczne oddziaływanie na warstwę wierzchnią wybranych materiałów konstrukcyjnych, zwiększa wartość składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej. Hipotezy rozprawy zostały zweryfikowane w wyniku przeprowadzonego eksperymentu.

Dla analizowanych materiałów przewidywania dotyczące możliwości zastąpienia ozonowaniem niektórych kosztochłonnych i nieekologicznych technologii w pełni się potwierdziły. Wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej jest ważny z punktu widzenia celów przeprowadzonych badań. Jak wiadomo, wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej jest warunkiem koniecznym, choć niewystarczającym dla oceny właściwości adhezyjnych warstwy wierzchniej analizowanych materiałów. Warto zwrócić uwagę, że największy udział we wzroście sumarycznej wartości SEP ma jej składowa polarna. Jest to interesujące i wskazuje na celowość stosowania tej metody aktywowania stanu energetycznego warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych w sytuacji, kiedy przewidujemy długi czas eksploatacji połączenia.

Literatura

- [1] Adamczak S.: Pomiary geometryczne powierzchni, zarysy kształtu falistości i chropowatości. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa, 2008.
- [2] Adão M. H. V. C., Saramago B. J., Fernandes A. C.: Estimation of the surface properties of styrene-acrylonitrile random copolymers from contact angle measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 217, 319-328.
- [3] 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*, 2009, 29, 458-469.
- [4] Ajaev V.S., Gambaryan-Roisman T., Stephan P.: Static and dynamic contact angles of evaporating liquids on heated surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 342, 550-558.
- [5] Baldan A.: Adhesion phenomena in bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2012, 38, 95-116.
- [6] Benjamin J. R., Cornell C. A.: Rachunek prawdopodobieństwa, statystyka matematyczna i teoria decyzji dla inżynierów. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. Warszawa, 1977.
- [7] Berndt C.C., Lin C.K.: Measurement of adhesion for thermally sprayed materials. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1993, 7, 1235-1264.
- [8] Białopiotrowicz T.: Influence of erroneous data on the results of calculations from acid-base surface free energy theories. I. Simulations for a small input data set. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2007, 21, 1539-1556.
- [9] Blicharski M.: Inżynieria powierzchni. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. Warszawa, 2009.
- [10] Bocci V.: Ozone. A new medical drug. Springer Netherlands, Dordrecht, 2005.
- [11] Briggs D., Grant J. T.: Surface analysis by auger and X-Ray photoelectron spectroscopy. Publications 2003.
- [12] Carroccio S., Puglisi C., Montaudo G.: New vistas in the photo-oxidation of nylon 6. *Macromolecules*, 2003, 36, 7499-7507.
- [13] Chang C-M., Liu Y-L.: Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with non-reactive polymers through an ozone-mediated process for the preparation of a wide range of high performance polymer/carbon nanotube composites. *Carbon*, 2010, 48, 1289-1297.
- [14] Chibowski E., González-Caballero F.: Interpretation of contact angle hysteresis. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1993, 7, 1195-1209.

-
- [15] Chibowski E., Hołysz L.: On the use of Washburn's equation for contact angle determination. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1997, 11, 1289-1301.
- [16] Chibowski E., Ontiveros-Ortega A., Perea-Carpio R.: On the interpretation of contact angle hysteresis. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2002, 16, 1367-1404.
- [17] Chibowski E., Perea-Carpio R.: Problems of contact angle and solid surface free energy determination. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, 98, 245-264.
- [18] Critchlow G.W., Yendall K.A., Bahrani D., Quinn A., Andrews F.: Strategies for the replacement of chromic acid anodizing for the structural bonding of aluminium alloys. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2006, 26, 419-453.
- [19] Czaplicki J., Ćwikliński J., Godzimirski J., Konar P.: *Klejenie tworzyw konstrukcyjnych*, WKiŁ, Warszawa 1987.
- [20] da Silva L.F.M., das Neves P.J.C., Adams R.D., Wang A., Spelt J.K.: Analytical models of adhesively bonded joints Part II: Comparative study. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2009, 29, 331-341.
- [21] Dalet P., Papon E., Villenave J.-J.: Surface free energy of polymeric materials: relevancy of conventional contact angle data analyses. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1999, 13, 857-870.
- [22] Della Volpe C., Siboni S.: Some reflections on acid-base solid surface free energy theories. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 195, 121-136.
- [23] Dietrich E., Schulze A.: *Metody statystyczne w kwalifikacji środków pomiarowych maszyn i procesów produkcyjnych*. Notika System. Warszawa, 2000.
- [24] Dingemans M., Dewulf J., Van Hecke W., Van Langenhove H.: Determination of ozone solubility in polymeric materials. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 138, 172-178.
- [25] Domingues L., Fernandes J.C.S., Da Cunha Belo M., Ferreira M.G.S., Guerra-Rosa L.: Anodising of Al 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid bath for aeronautical applications. *Corrosion Science*, 2003, 45, 149-160.
- [26] Emel Y., Orkun K., Mehmet I., Sevilay B., Iskender Y.: Effect of UV/ozone irradiation on the surface properties of electrospun webs and films prepared from polydimethylsiloxane-urea copolymers. *Applied Surface Science*, 2012, 258, 4246-4253.
- [27] Eral H.B., Mannetje D. J. C.: Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications. *Colloid and Polymer Science*, 2013, 291, 247-260.

-
- [28] Fisher P., Maksimov O., Du H., Heydemann V. D., Skowronski M., Salvador P. A.: Growth, structure, and morphology of TiO₂ films deposited by molecular beam epitaxy in pure ozone ambients. *Microelectronics Journal*, 2006, 37, 1493–1497.
- [29] Godzimirski J.: Czynniki kształtujące wytrzymałość połączeń klejowych. *Technologia i Automatyzacja Montażu*, 1994, 4, 61-64.
- [30] Godzimirski J., Kozakiewicz J., Łunarski J., Zielecki W.: Konstrukcyjne połączenia klejowe elementów metalowych w budowie maszyn. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1997.
- [31] Good R. J., van Oss C.J.: The modern theory of contact angles and the hydrogen bond components of surface energies. *Modern Approaches to Wettability*, M.E. Schrader and G. Loeb (Eds), pp 1-27, Plenum Press, New York 1992.
- [32] González-Martín M., Labajos-Broncano L., Jańczuk B., Bruque J.M.: Wettability and surface free energy of zirconia ceramics and their constituents. *Journal of Materials Science*, 1999, 341, 5923-5926.
- [33] Grabarczyk C.: *Mechanika gazów. Jednowymiarowe przepływy ustalone*. Wydawnictwo WNT, Warszawa 2012.
- [34] Greiveldinger M., Shanahan E.R.: A critique of the mathematical coherence of acid/base interfacial free energy theory. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 215, 170-178.
- [35] Hejda F., Solar P., Kousal J.: Surface free energy determination by contact angle measurements – a comparison of various approaches. *WDS'10 Proceedings of Contributed Papers, Part III*, 2010, 25–30.
- [36] Hejwowski T.: *Nowoczesne powłoki nakładane cieplnie odporne na zużycie ściernie i erozyjne*. Monografie, Politechnika Lubelska. Lublin 2013.
- [37] Hołysz L.: Surface free energy components of silica gel determined by the thin layer wicking method for different layer thicknesses of gel. *Journal of Materials Science*, 1998, 33, 445-452.
- [38] Hufner S.: *Photoelectron Spectroscopy, principles and applications*. Springer 2010.
- [39] Islam M. S., Tong L., Falzon P. J.: Influence of metal surface preparation on its surface profile, contact angle, surface energy and adhesion with glass fibre prepreg. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2014, 51, 32-41.
- [40] Jakubiec W., Malinowski J.: *Metrologia wielkości geometrycznych*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. Warszawa, 2004.
- [41] Jansen W.B.: Overview Lecture. The Lewis acid-base concepts: recent results and prospects for the future. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1991, 5, 1-21.

-
- [42] Jańczuk B., Białopiotrowicz T., Zdziennicka A.: Some remarks on the components of the liquid surface free energy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 211, 96-103.
- [43] Johnsen B.B., Lapique F., Bjørgum A.: The durability of bonded aluminium joints: a comparison of AC and DC anodizing pretreatments. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2004, 24, 153-161.
- [44] Klepka T.: Studium teoretyczne i doświadczalne współdziałania kanału z tworzywa polimerowego z kablem optotelekomunikacyjnym. Monografie, Politechnika Lubelska. Lublin, 2012.
- [45] Kłonica M.: Modyfikacja warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych w atmosferze ozonu. 11th International Scientific Conference Automation In Production Planning And Manufacturing, 03-05 May 2010, Žilina-Słowacja, Scientific and Technical Society at the University of Žilina, 2010, 136-139.
- [46] Kłonica M.: Ozonowanie jako ekologiczna metoda modyfikacji warstwy wierzchniej stopu aluminium. *Postępy Nauki i Techniki / Advances In Science And Technology*, 2011, 7, 86-93.
- [47] Kłonica M.: Modyfikacja warstwy wierzchniej tworzyw polimerowych (PP-H i PE 300) ozonem. *Postępy Nauki i Techniki / Advances In Science And Technology*, 2011, 8, 29-36.
- [48] Kłonica M., Kucmaszewski J.: Analiza porównawcza właściwości energetycznych warstwy wierzchniej wybranych tworzyw polimerowych po ozonowaniu. *Zeszyty Naukowe Politechnik Poznańskiej. Budowa Maszyn i Zarządzanie Produkcją*, 2010, 12, 173-178.
- [49] Kłonica M., Kucmaszewski J.: Ozonowanie jako metoda aktywowania warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych w operacjach klejenia. *Technologia i Automatyzacja Montażu*, 2011, 2, 38-41.
- [50] Kłonica M., Kucmaszewski J.: Badania porównawcze wytrzymałości na ścinanie zakładkowych połączeń klejowych po oczyszczeniu mechanicznym i ozonowaniu. *Technologia i Automatyzacja Montażu*, 2011, 4, 45-48.
- [51] Kłonica M., Kucmaszewski J.: Wpływ stężenia ozonu na stan energetyczny warstwy wierzchniej stopu tytanu Ti-6Al-4V. *Inżynieria Materiałowa*, 2012, 4, 328-332.
- [52] Kłonica M., Kucmaszewski J.: Analiza stanu energetycznego warstwy wierzchniej poliamidu PA 6 po ozonowaniu. *Przetwórstwo Tworzyw*, 2012, 5, 436-440.
- [53] Kłonica M., Kucmaszewski J.: Badania porównawcze wytrzymałości na ścinanie klejonych połączeń zakładkowych po oczyszczaniu mechanicznym i ozonowaniu poliamidu PA6. *Przetwórstwo Tworzyw*, 2012, 5, 441-445.

-
- [54] Kłonica M., Kuczmazewski J.: Badania skuteczności klejenia poliamidu PA6 oraz politetrafluoroetylen (PTFE). *Technologia i Automatyzacja Montażu*, 2013, 3, 45-49.
- [55] Kłonica M., Kuczmazewski J., Ozonek J.: Ocena porównawcza właściwości energetycznych warstwy wierzchniej stopu tytanu. *Inżynieria Materiałowa*, 2009, 5, 396-399.
- [56] Kłonica M., Kuczmazewski J., Kwiatkowski M. P., Satoh S.: Analysis of energetic properties of AZ 91 HP magnesium alloy after ozonization. *Proceedings of the 21st Annual Conference on Ozone Science and Technology in Japan*, 21-22.06. 2012, Hiroshima, Japan, 2012, 136-136.
- [57] Kogelschatz U.: Fundamentals and applications of dielectric-barrier discharges. *HAKONE VII International Symposium On High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry*, Greifswald, 2000.
- [58] Kogelschatz U.: Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, March 2003, 23, No. 1.
- [59] Koo J. B., Kang S. Y., You I. K., Suh K. S.: Effect of UV/ozone treatment on hysteresis of pentacene thin-film transistor with polymer gate dielectric. *Solid-State Electronics* 2009, 53, 621–625.
- [60] Korzyński M.: *Metodyka eksperymentu. Planowanie, realizacja i statystyczne opracowanie wyników eksperymentów technologicznych*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. Warszawa, 2006.
- [61] Kuczmazewski J.: *Technologia śmigłowców. Teoria i technika klejenia*. Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1990.
- [62] Kuczmazewski J.: *Podstawy konstrukcyjne i technologiczne oceny wytrzymałości adhezyjnych połączeń metali*. Politechnika Lubelska. Wydawnictwa Uczelniane. Lublin, 1995.
- [63] Kuczmazewski J.: *Fundamentals of metal-metal adhesive joint design*. Politechnika Lubelska. Oddział PAN w Lublinie. Lublin, 2006.
- [64] Kuczmazewski J.: Konstytuowanie właściwości adhezyjnych warstwy wierzchniej. *Folia Societatis Scientiarum Lublensis*, 1996, 5, 5-14.
- [65] Kukielka L.: *Podstawy badań inżynierskich*. Politechnika Koszalińska. Koszalin, 2000.
- [66] Kumagai H., Kusunoki T., Kobayashi T.: Surface modification of polymers by thermal ozone treatments. *AZojomo. Journal of Materials Online*, 2007, vol. 3.
- [67] Kwiatkowski M. P., Kłonica M., Kuczmazewski 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: The Journal of the International Ozone Association, 2013, 35, 220-228.
- [68] Linderbäck P., Harmankaya N., Askendal A., Areva S., Lausmaa J., Tengvall P.: The effect of heat- or ultra violet ozone-treatment of titanium on complement deposition from human blood plasma. *Biomaterials*, 2010, 31, 4795-4801.
 - [69] Liu C., Shen S. Z., Han Z.: Surface wettability and chemistry of ozone perfusion processed porous collagen scaffold. *Journal of Bionic Engineering*, 2011, 8, 223-233.
 - [70] Lugscheider E., Bobin K.: The influence on surface free energy of PVD-coatings. *Surface Coatings Technology*, 2001, 142-144, 755-760.
 - [71] Łaskawiec J.: *Fizykochemia powierzchni ciała stałego*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej. Gliwice, 2000.
 - [72] Łunarski J., Zielecki W.: Wpływ struktury geometrycznej powierzchni na wytrzymałość na ścinanie połączeń klejowych. *Technologia i Automatyzacji Montażu*, 1994, 2, 3-16.
 - [73] Mahfoudh A., Barbeau J., Moisan M., Leduc A., Séguin J.: Biocidal action of ozone-treated polystyrene surfaces on vegetative and sporulated bacteria. *Applied Surface Science* 256, 2010, 3063–3072.
 - [74] Mahfoudh A., Poncin-Épailard F., Moisan M., Barbeau J.: Effect of dry-ozone exposure on different polymer surfaces and their resulting biocidal action on sporulated bacteria. *Surface Science* 604, 2010, 1487–1493.
 - [75] Mangipudi V., Tirrell M., Pocius A.V.: Direct measurement of molecular level adhesion between poly(ethylene terephthalate) and polyethylene films: determination of surface and interfacial energies. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1994, 8, 1251-1270.
 - [76] McCarthy S.A.: Dynamic contact angle analysis and its application to paste PVC product. *Polimery*, 1998, 43, 314-319.
 - [77] McMurry J.: *Organic Chemistry fourth edition*, International Thomson Publishing Company, 1996.
 - [78] Michalski M.-C., Hardy J., Saramago J.V.: On the surface free energy of PVC/EVA polymer blends: comparison of different calculation methods. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 208, 319-328.
 - [79] Mohseni M., Mirabedini M., Hashemi M., Thompson G.E.: Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers. *Progress in Organic Coatings*, 2006, 57, 307-313.
 - [80] Nie H. -Y., Walzak M.J., Berno B., McIntyre N. S.: Atomic force microscopy study of polypropylene surfaces treated by UV and ozone exposure: modification of morphology and adhesion force. *Applied Surface Science*, 1999, 627–632.

-
- [81] Okuda T., Kurose K., Nishijima W., Okada M.: Separation of polyvinyl chloride from plastic mixture by froth flotation after surface modification with ozone. *Ozone: Science and Engineering*, 2007, 29, No 5, 373-377.
- [82] Okuda T., Kurose K., Reddy M. S., Tsai T-Y., Nakai S., Nishijima W., Okada M.: Selective surface ozonation of polyvinyl chloride for its separation from waste plastic mixture by froth floatation. The 5th ISFR International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials. Part III mechanical recycling. Chengdu, China, October 11-14, 2009.
- [83] Oosterom R., Ahmed T. J., Poulis J.A., Bersee H. E. N.: Adhesion performance of UHMWPE after different surface modification techniques. *Medical Engineering and Physics*, 2006, 28, 323–330.
- [84] Ozonek J., Fijałkowski E.: Energetyczne i procesowe aspekty produkcji i zastosowań ozonu w technice. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Lublin, 2007.
- [85] Packham D. E.: Surface energy, surface topography and adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2003, 23, 437–448.
- [86] Pigoń K., Ruziewicz Z.: *Chemia fizyczna. Część 2*. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa, 1993.
- [87] Qin X., Chang W.V.: The role of interfacial free energy in wettability, solubility, and solvent crazing of some polymeric solids. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1996, 10, 963-987.
- [88] Reddy M. S., Kurose K., Okuda T., Nishijima W., Okada M.: Separation of polyvinyl chloride (PVC) from automobile shredder residue (ASR) by froth flotation with ozonation. *Journal of Hazardous Materials* 2007, 147 1051–1055.
- [89] Reddy M. S., Okuda T., Kurose K., Tsai T. -Y., Nakai S., Nishijima W., Okada M.: Surface ozonation of polyvinyl chloride for its separation from waste plastic mixture by froth floatation. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2010,12, 326-331.
- [90] Rongfu L., Xingzhou H.: Study on discoloration mechanism of polyamide 6 during thermo-oxidative degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 62, 523-528.
- [91] Rożniatowski K., Kurzydłowski K.J., Wierzchnoń T.: Geometryczny opis cech mikrostrukturalnych warstwy powierzchniowej. *Inżynieria Materiałowa*, 1994, 5, 141-149.
- [92] Rudawska A.: Wybrane zagadnienia konstytuowania połączeń adhezyjnych jednorodnych i hybrydowych. Monografie, Politechnika Lubelska. Lublin, 2013.
- [93] Rudawska A., Jacniacka E.: Analysis of determining surface free energy uncertainty with the Owens-Wendt method. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2009, 29, 451-457.

-
- [94] Rudawska A., Kuczmazewski J.: Klejenie blach ocynkowanych. Politechnika Lubelska, Wydawnictwa Uczelniane. Lublin, 2005.
- [95] Sałaciński T.: SPC statystyczne sterowanie procesami produkcji. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa, 2009.
- [96] Shalel-Levanon S., Marmur A.: Validity and accuracy in evaluating surface tension of solids by additive approaches. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 362, 489-499.
- [97] Sikora R.: Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych. Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin, 1992.
- [98] Sikora R.: Obróbka tworzyw wielkocząsteczkowych. Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1995.
- [99] Sikora R.: Konstytuowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych. *Inżynieria Materiałowa* 1997, 4, 160-164.
- [100] Sprenger D., Anderson O.: Deconvolution of XPS spectra. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1991, 341, 116-120.
- [101] Surowska B.: Metody przygotowania powierzchni stopu tytanu w laminatach metal-kompozyt włóknisty. *Inżynieria Materiałowa*, 2009, 30, nr 5, 404-407.
- [102] Thanki P.N., Singh R.P.: Photo-oxidative degradation of nylon 66 under accelerated weathering. *Polymer*, 1998, 39, 6363-6367.
- [103] Wang M.J., Chang Y.I., Poncin-Epaillard f.: Acid and basic functionalities of nitrogen and carbon dioxide plasma-treated polystyrene. *Surface and Interface Analysis* 2005, 37, 348-355.
- [104] Winands G. J.J.: Efficient streamer plasma generation. Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2007.
- [105] Xu J., Yuan Y., Shan B., Shen J., Lin S.: Ozone-induced grafting phosphorylcholine polymer onto silicone film grafting 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine onto silicone film to improve hemocompatibility. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2003, 30, 215-223.
- [106] Yilgor E., Atilla G-E., Ekin A., Kurt P., Yilgor I.: Isopropyl alcohol: an unusual, powerful, 'green' solvent for the preparation of silicone-urea copolymers with high urea contents. *Polymer* 2003, 44, 7787-7793.
- [107] Yuan Y., Lee T. R.: Contact Angle and Wetting Properties. *Surface Science Techniques*. Bracco G., Holst B. (eds.), Springer Series in Surface Sciences, 51, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013, 3-34.
- [108] Zdziennicka A., Szymczyk K., Jańczuk B.: Correlation between surface free energy of quartz and its wettability by aqueous solutions of nonionic, anionic and cationic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 340, 243-248.

-
- [109] Zielecki W., Łunarski J.: Wytrzymałość zmęczeniowa na oddzieranie połączeń klejowych. *Postępy Technologii Maszyn i Urządzeń*, 1995, 29, 59-66.
 - [110] Zięba A.: Analiza danych w naukach ścisłych i technice. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa, 2013.
 - [111] Żenkiewicz M.: Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. Warszawa, 2000.
 - [112] Żenkiewicz M.: Tworzywa wielkocząsteczkowe. Polimeryzacja - właściwości - badania. Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej im. Kazimierza Wielkiego. Bydgoszcz, 2002.
 - [113] Żenkiewicz M.: New method of analysis of the surface free energy of polymeric materials calculated with Owens-Wendt and Neumann methods. *Polimery* 2006, 51, 584-587.
 - [114] Żenkiewicz M.: Methods for the calculation of surface free energy of solids. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2007, 24, 137-145.
 - [115] Żenkiewicz M.: Comparative study on the surface free energy of a solid calculated by different methods. *Polymer Testing*, 2007, 26, 14-19.
 - [116] Żenkiewicz M., Czupryńska J.: Wybrane zagadnienia modyfikowania radiacyjnego materiałów polimerowych. Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej im. Kazimierza Wielkiego. Bydgoszcz, 2003.

Normy i standardy

- [117] ASTM A480: Standard specification for general requirements for flat-rolled stainless and heat-resisting steel plate, sheet, and strip.
- [118] ASTM B265: Standard specification for titanium and titanium alloy strip, sheet, and plate.
- [119] AMS 4911: Titanium alloy, sheet, strip, and plate, 6Al - 4V, annealed.
- [120] PN-87/M-04250: Warstwa wierzchnia. Terminologia. Surface layer. Terminology.
- [121] DIN EN 1465: 2009: Adhesives – Determination of tensile lap-shear strength of bonded assemblies.
- [122] PN-EN ISO 10365:1998P: Kleje. Oznaczenie głównych wzorców zniszczenia połączeń klejowych.
- [123] PN-EN ISO 9664:2000P: Kleje. Metody badań właściwości zmęczeniowych klejów do połączeń konstrukcyjnych przy rozciąganiu ścinającym.
- [124] PN-EN ISO 3506-1:2009E: Własności mechaniczne części złącznych odpornych na korozję ze stali nierdzewnej.

- [125] PN-EN ISO 4287:1999/A1:2010P: Specyfikacje geometrii wyrobów. Struktura geometryczna powierzchni: metoda profilowa. Terminy, definicje i parametry struktury geometrycznej powierzchni.
- [126] PN-EN 2243-1:2006: Lotnictwo i kosmonautyka. Materiały niemetalowe. Kleje konstrukcyjne. Metoda badania. Część 1: Ścinanie pojedynczej zakładki.
- [127] PN-EN 14258:2007P: Kleje do połączeń konstrukcyjnych. Właściwości mechaniczne połączeń klejowych poddanych krótkotrwałemu i długotrwałemu działaniu określonych warunków temperatury.
- [128] PN-EN 15274:2007E: Kleje ogólnego zastosowania do połączeń konstrukcyjnych. Wymagania i metody badań.
- [129] PN-EN 15336:2007P: Kleje. Oznaczanie czasu do zniszczenia połączeń klejowych pod obciążeniem statycznym.
- [130] PN-EN 1465:2009E: Kleje. Oznaczanie wytrzymałości na ścinanie przy rozciąganiu połączeń na zakładkę.
- [131] PN-EN 10088-5:2009E: Stale odporne na korozję. Część 5: Warunki techniczne dostawy prętów, walcówki, drutu, kształtowników i wyrobów o powierzchni jasnej ze stali nierdzewnych do zastosowań konstrukcyjnych.
- [132] PN-EN 828:2013-05E: Kleje. Zwilżalność. Oznaczanie zwilżalności przez pomiar kąta zwilżania i powierzchniowej energii swobodnej powierzchni ciała stałego.
- [133] Materiały firmy Loctite.

Strona internetowa

- [134] <http://www.xpsfitting.com> (z dnia 06. 02. 2013r.)

Spis rysunków

Rys. 1.1. Wpływ chropowatości powierzchni na oddziaływania międzycząsteczkowe w głębi i na granicy faz: 1 - cząsteczka fazy A, 2 - granica faz, 3 - cząsteczka fazy B znajdująca się na granicy faz, 4 - cząsteczka fazy B znajdująca się w głębi tej fazy.....	9
Rys. 1.2. Graficzna interpretacja równania Younga oraz schemat pomiaru kąta zwilżania	13
Rys. 1.3. Schemat blokowy rodzajów adhezji i sił wiązań adhezyjnych.....	20
Rys. 1.4. Schemat połączenia adhezyjnego materiałów o chropowatej powierzchni, łączonych za pomocą kleju, przedstawiający mechaniczną teorię adhezji.....	21
Rys. 1.5. Schemat operacji klejarskich.....	26
Rys. 1.6. Schemat blokowy typowej technologii łączenia z wykorzystaniem ozonowania	32
Rys. 1.7. Schemat generatora ozonu z wyladowaniami barierowymi	36
Rys. 3.1. Wytrzymałość na ścinanie w zależności od czasu utwardzania.....	42
Rys. 3.2. Wytrzymałość na ścinanie w funkcji temperatury dla kleju Hysol 9466	42
Rys. 3.3. Próbką jednozakładkowa - schemat połączenia klejowego: g - grubość elementów klejonych, F - siła obciążająca połączenie.....	43
Rys. 3.4. Stanowisko laboratoryjne do wykonywania połączeń klejowych	44
Rys. 3.5. Schemat stanowiska do ozonowania próbek materiałów konstrukcyjnych: 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	44
Rys. 3.6. Stanowisko do ozonowania materiałów konstrukcyjnych.....	45
Rys. 3.7. Interfejs programowy goniometru PGX	45
Rys. 3.8. Profilografometr firmy Taylor Hobson Surtronic3+	46
Rys. 3.9. Profilometr optyczny Contour GT-K1	47
Rys. 3.10. Wielokomorowy system analityczny UHV.....	49
Rys. 3.11. Maszyna wytrzymałościowa Zwick/Roell Z150	52
Rys. 4.1. Wykresy normalności rozkładu wyników naprężenia niszczącego	56
Rys. 4.2. Test normalności rozkładu: Lillieforsa (Kolmogorow-Smirnow) oraz test W Shapiro-Wilka.....	57
Rys. 5.1. Poliamid 6: a) powierzchnia poliamidu przed obróbką mechaniczną - powiększenie 50x, b) po obróbce mechanicznej - powiększenie 50x, c) obraz DIC powierzchni przed obróbką mechaniczną - powiększenie 1000x	62

Rys. 5.2. Powierzchnia stali 316L: a) w świetle spolaryzowanym przy powiększeniu 50x, b) obraz DIC przy powiększeniu 1000x.....	63
Rys. 5.3. Powierzchnia stopu tytanu Ti-6Al-4V: a) w świetle spolaryzowanym przy powiększeniu 50x, b) obraz DIC przy powiększeniu 1000x	63
Rys. 5.4. Fotografie powierzchni oraz wartości wybranych parametrów chropowatości poliamidu 6 przed obróbką mechaniczną: a) przed ozonowaniem, b) po ozonowaniu	70
Rys. 5.5. Fotografie powierzchni oraz wartości wybranych parametrów chropowatości poliamidu 6 po obróbce mechanicznej: a) przed ozonowaniem, b) po ozonowaniu.....	71
Rys. 5.6. Zdjęcie powierzchni oraz wartości wybranych parametrów chropowatości próbki ze stali 316L: a) przed ozonowaniem, b) po ozonowaniu	72
Rys. 5.7. Fotografie powierzchni próbki wykonanej ze stopu tytanu Ti-6Al-4V z wyraźną granicą po jonowym polerowaniu: a) przed ozonowaniem, b) po ozonowaniu.....	73
Rys. 5.8. Mapy topografii powierzchni (kolor zielony), adhezji (kolor niebieski) oraz modułu Young'a (kolor brązowy) dla poliamidu 6 przed modyfikacją (górny szereg) i po modyfikacji z pośrednią (panel środkowy) i minimalną wartością adhezji (panel dolny)	75
Rys. 5.9. Mapy 3D AFM, obszar skanowania: 1µm x 1µm, skala wysokości znormalizowana, kolumna lewa - przed ozonowaniem, kolumna prawa - po ozonowaniu	76
Rys. 5.10. Porównanie widm GATR polimeru, przed (kolor niebieski) i po ozonowaniu (kolor czerwony) - oś intensywności (absorbancja) znormalizowana.....	77
Rys. 5.11. Topografia powierzchni stali 316L przed ozonowaniem.....	79
Rys. 5.12. Topografia powierzchni stali 316L po ozonowaniu	79
Rys. 5.13. Widmo EDX próbki stali 316L przed ozonowaniem oraz wynik analizy elementarnej obszaru	80
Rys. 5.14. Widmo EDX próbki stali 316L po ozonowaniu oraz wynik analizy elementarnej obszaru..	80
Rys. 5.15. Topografia próbki stali 316L, powiększenie 10000x.....	80
Rys. 5.16. Topografia powierzchni stopu tytanu Ti-6Al-4V po wygładzaniu techniką FIB przed ozonowaniem	82
Rys. 5.17. Topografia powierzchni stopu tytanu Ti-6Al-4V po ozonowaniu.....	83
Rys. 5.18. Widmo EDX próbki stopu tytanu Ti-6Al-4V przed ozonowaniem oraz wyniki analizy elementarnej obszaru.....	83
Rys. 5.19. Widmo EDX próbki stopu tytanu Ti-6Al-4V po ozonowaniu oraz wynik analizy elementarnej obszaru	84
Rys. 5.20. Topografia próbki stopu tytanu Ti-6Al-4V, powiększenie 5000x	84
Rys. 5.21. Zestaw przeglądowych, szerokopasmowych widm XPS próbki stali 316L przedstawionych w kolejności: stal przed ozonowaniem (stal), po ozonowaniu (stal 316L po O3) oraz czyszczeniu plazmowym (stal 316L 5nm)	86
Rys. 5.22. Procedura dekonwolucji złożonego pasma przejść elektronowych Fe2p3/2 w widmie XPS87	
Rys. 5.23. Procedura dekonwolucji złożonego pasma gałęzi przejść elektronowych Cr2p3/2 w widmie XPS.....	88

Rys. 5.24. Dekonwolucja widma XPS w rejonie Ni2p.....	89
Rys. 5.25. Dekonwolucja widma XPS w rejonie tlenu.....	89
Rys. 5.26. Zestaw wysokorozdzielczych widm XPS dla rejonu dubletu przejść Fe2p próbki stali 316L przedstawionych w kolejności: stal przed ozonowaniem (stal), po ozonowaniu (stal 316L po O3) i po czyszczeniu jonowym (stal 316L 5nm).....	90
Rys. 5.27. Zestaw porównawczy widm XPS dla rejonu dubletu przejść Cr2p próbki stali 316L w kolejności, od góry: stal 316L przed ozonowaniem (stal), stal 316L po ozonowaniu (stal 316L po O3) oraz po czyszczeniu plazmowym (stal 316L 5nm)	91
Rys. 5.28. Dekonwolucja widma XPS pasma O1s.....	92
Rys. 5.29. Zestaw porównawczy szerokopasmowych widm XPS próbki stopu tytanu Ti-6Al-4V przedstawionych w kolejności: widmo stopu tytanu przed ozonowaniem (Ti), po czyszczeniu plazmowym (Ti 20nm) i po ozonowaniu (Ti po ozonowaniu)	94
Rys. 5.30. Zmiany w paśmie dubletów przejść Ti2p.....	95
Rys. 5.31. Wpływ ozonowania na widmo XPS na podstawie przejść V2p.....	96
Rys. 5.32. Dekonwolucja widma XPS pasma Al2p: stop tytanu przed ozonowaniem (Ti), stop tytanu po czyszczeniu jonowym (Ti 20nm) oraz stop tytanu po ozonowaniu (Ti po ozonowaniu).....	97
Rys. 5.33. Dekonwolucja widma XPS pasma O1s.....	98
Rys. 5.34. Dopasowanie widma XPS pasma C1s.....	98
Rys. 5.35. Widmo XPS fotoelektronów azotu w próbce stopu tytanu	99
Rys. 5.36. Swobodna energia powierzchniowa poliamidu 6 po obróbce mechanicznej dla warunków ozonowania przedstawionych na str. 100	101
Rys. 5.37. Składowa polarna SEP poliamidu 6 po obróbce mechanicznej dla różnych warunków ozonowania (patrz str. 100).....	102
Rys. 5.38. Swobodna energia powierzchniowa stali 316L po obróbce mechanicznej dla warunków ozonowania przedstawionych na str. 102	103
Rys. 5.39. Składowa polarna SEP stali 316L po obróbce mechanicznej dla różnych warunków ozonowania (patrz str. 102).....	103
Rys. 5.40. Swobodna energia powierzchniowa stali 316L przed obróbką mechaniczną dla warunków ozonowania przedstawionych na str. 104	104
Rys. 5.41. Składowa polarna SEP stali 316L przed obróbką mechaniczną dla różnych warunków ozonowania (patrz str. 104).....	105
Rys. 5.42. Swobodna energia powierzchniowa stopu tytanu Ti-6Al-4V dla warunków ozonowania przedstawionych na str. 105	106
Rys. 5.43. Składowa polarna SEP stopu tytanu Ti-6Al-4V dla różnych warunków ozonowania (patrz str. 105).....	106
Rys. 5.44. Naprężenie ścinające uzyskane w badaniach eksperymentalnych dla próbek wykonanych z poliamidu 6 z użyciem kleju Hysol 9466 dla różnych warunków ozonowania (patrz str. 100)	107

<i>Rys. 5.45. Naprężenie ścinające uzyskane w badaniach eksperymentalnych dla próbek wykonanych ze stali 316L z użyciem kleju Hysol 9466 dla różnych warunków ozonowania (patrz str. 102) .</i>	<i>108</i>
<i>Rys. 5.46. Naprężenie ścinające w momencie zniszczenia, uzyskane w badaniach eksperymentalnych dla próbek wykonanych ze stopu tytanu Ti-6Al-4V z użyciem kleju Hysol 9466 dla różnych warunków ozonowania (patrz str. 105)</i>	<i>109</i>
 <i>Rys. 6.1. Sposób postępowania podczas wyboru testu</i>	 <i>111</i>
<i>Rys. 6.2. Wykresy normalności rozkładu wyników badań poliamidu 6: a) parametr chropowatości Ra, b) SEP, c) naprężenia niszczące połączenie klejowe</i>	<i>112</i>
<i>Rys. 6. 3. Wykresy normalności rozkładu wyników badań stali 316L: a) parametr chropowatości Ra, b) SEP, c) naprężenia niszczące połączenie klejowe</i>	<i>113</i>
<i>Rys. 6. 4. Wykresy normalności rozkładu wyników badań stopu tytanu Ti-6Al-4V: a) parametr chropowatości Ra, b) SEP, c) naprężenia niszczące połączenie klejowe</i>	<i>113</i>

Spis tabel

<i>Tabela 1.1. Wzory sumaryczne oraz strukturalne cieczy stosowanych w pomiarach kąta zwilżania ..</i>	12
<i>Tabela 1.2. Wartości SEP oraz jej składowe: dyspersyjna i polarna</i>	16
<i>Tabela 1.3. Profile chropowatości powierzchni po różnych sposobach obróbki.....</i>	27
<i>Tabela 1.4. Właściwości fizykochemiczne ozonu</i>	33
<i>Tabela 1.5. Potencjały utleniające wybranych cząstek utleniających</i>	34
<i>Tabela 1.6. Metody otrzymywania ozonu.....</i>	34
<i>Tabela 1. 7. Schematy reaktorów do produkcji ozonu</i>	37
<i>Tabela 3.1. Wybrane właściwości poliamidu 6</i>	41
<i>Tabela 4.1. Parametry Ra oraz Rz chropowatości powierzchni</i>	54
<i>Tabela 4.2. Pomiary wstępne kąta zwilżania cieczami pomiarowymi</i>	55
<i>Tabela 4.3. Pomiary wstępne SEP</i>	56
<i>Tabela 4.4. Naprężenia ścinające połączenie klejowe poliamidu 6 przed obróbką mechaniczną.....</i>	58
<i>Tabela 4.5. Naprężenia ścinające połączenie klejowe poliamidu 6 po obróbce mechanicznej</i>	58
<i>Tabela 4.6. Naprężenia ścinające połączenie klejowe - stal 316L przed obróbką mechaniczną.....</i>	59
<i>Tabela 4.7. Naprężenia ścinające połączenie klejowe - stal 316L po obróbce mechanicznej.....</i>	59
<i>Tabela 4.8. Naprężenia ścinające połączenie klejowe - stop tytanu Ti-6Al-4V przed obróbką mechaniczną.....</i>	60
<i>Tabela 4.9. Naprężenia ścinające połączenie klejowe - stop tytanu Ti-6Al-4V po obróbce mechanicznej.....</i>	60
<i>Tabela 4.10. Pomiary wstępne naprężenia niszczącego</i>	61
<i>Tabela 5.1. Profile chropowatości powierzchni oraz krzywa Abbotta-Firestone`a poliamidu 6.....</i>	65
<i>Tabela 5.2. Wartości wybranych parametrów chropowatości poliamidu 6.....</i>	66
<i>Tabela 5.3. Profile chropowatości powierzchni oraz krzywa Abbotta-Firestone`a stali 316L.....</i>	67
<i>Tabela 5.4. Wartości wybranych parametrów chropowatości stali 316L.....</i>	68
<i>Tabela 5.5. Profile chropowatości powierzchni oraz krzywa Abbotta-Firestone`a stopu tytanu Ti-6Al-4V</i>	69
<i>Tabela 5.6. Wartości wybranych parametrów chropowatości stopu tytanu Ti-6Al-4V</i>	69
<i>Tabela 5.7. Parametry mikrogeometrii powierzchni poliamidu 6 przed i po ozonowaniu</i>	74
<i>Tabela 5.8. Mapy rozkładu pierwiastków warstwy wierzchniej stali 316L.....</i>	81

<i>Tabela 5.9. Mapy rozkładu pierwiastków warstwy wierzchniej stopu tytanu Ti-6Al-4V</i>	<i>85</i>
<i>Tabela 6.1. Analiza statystyczna wyników badań parametru chropowatości powierzchni Ra</i>	<i>116</i>
<i>Tabela 6.2. Analiza statystyczna wyników badań SEP</i>	<i>117</i>
<i>Tabela 6.3. Analiza statystyczna wyników badań naprężenia niszczącego.....</i>	<i>117</i>
<i>Tabela 6.4. Analiza statystyczna wyników badań parametru chropowatości powierzchni Ra</i>	<i>118</i>
<i>Tabela 6.5. Analiza statystyczna wyników badań SEP po obróbce mechanicznej.....</i>	<i>119</i>
<i>Tabela 6.6. Analiza statystyczna wyników badań SEP przed obróbką mechaniczną.....</i>	<i>119</i>
<i>Tabela 6.7. Analiza statystyczna wyników badań naprężenia niszczącego.....</i>	<i>120</i>
<i>Tabela 6.8. Analiza statystyczna wyników badań parametru chropowatości powierzchni Ra</i>	<i>120</i>
<i>Tabela 6.9. Analiza statystyczna wyników badań SEP</i>	<i>121</i>
<i>Tabela 6.10. Analiza statystyczna wyników badań naprężenia niszczącego.....</i>	<i>121</i>
<i>Tabela 6.11. Wartość SEP dla poliamidu 6</i>	<i>122</i>
<i>Tabela 6.12. Wyniki analizy statystycznej dla poliamidu 6.....</i>	<i>123</i>
<i>Tabela 6.13. Wyniki analizy statystycznej dla stali 316L.....</i>	<i>124</i>
<i>Tabela 6.14. Wyniki analizy statystycznej dla stopu tytanu Ti-6Al-4V</i>	<i>124</i>

Streszczenie**Badania stanu energetycznego warstwy wierzchniej wybranych materiałów konstrukcyjnych po ozonowaniu**

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące konstytuowania stanu energetycznego warstwy wierzchniej wybranych materiałów konstrukcyjnych po ozonowaniu w aspekcie technologii połączeń adhezyjnych. Ozonowaniu poddano trzy ważne ze względów konstrukcyjnych materiały, mianowicie poliamid 6, stal 316L oraz stop tytanu Ti-6Al-4V. Zaprezentowane wyniki badań mają charakter poznawczy i dotyczą mikroskopii optycznej, badań chropowatości powierzchni, badań metodą AFM, spektroskopii FT-IR, analizy powierzchni metodą elektronowej mikroskopii skaningowej, spektroskopii fotoelektronów XPS. Przedstawiono również badania dotyczące swobodnej energii powierzchniowej oraz wytrzymałości połączenia klejowego. Wyniki otrzymanych badań poddano analizie statystycznej oraz dyskusji. Pracę zakończono wnioskami.

W pracy wykazano przydatność ozonowania, jako metody skutecznej i ekologicznej w procesie przygotowania oraz modyfikacji warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych w aspekcie jej podatności na klejenie.

Abstract**Studies on energy state of surface layer in selected construction materials after ozonization**

This paper presents the results of studies concerning constituting energy state of the surface layer in selected construction materials after ozonization in the aspect of adhesive joint technology. Three constructively important materials were ozonized – these were: polyamide 6, steel 316L and titanium alloy Ti-6Al-4V. The presented study results are of cognitive nature and concern optic microscopy, tests of surface roughness, studies with the use of AFM method, FT-IR spectroscopy, surface analysis with the application of scanning electronic microscopy and XPS photo-electron spectroscopy. Studies were also presented, which concerned free surface energy and durability of a adhesive joint. The obtained study results underwent statistic analysis and discussion. The paper was ended with conclusions.

In the paper ozonization was shown as a useful, efficient and ecological method in the process of preparation and modification of the surface layer in construction materials in the aspect of adhesive joints.