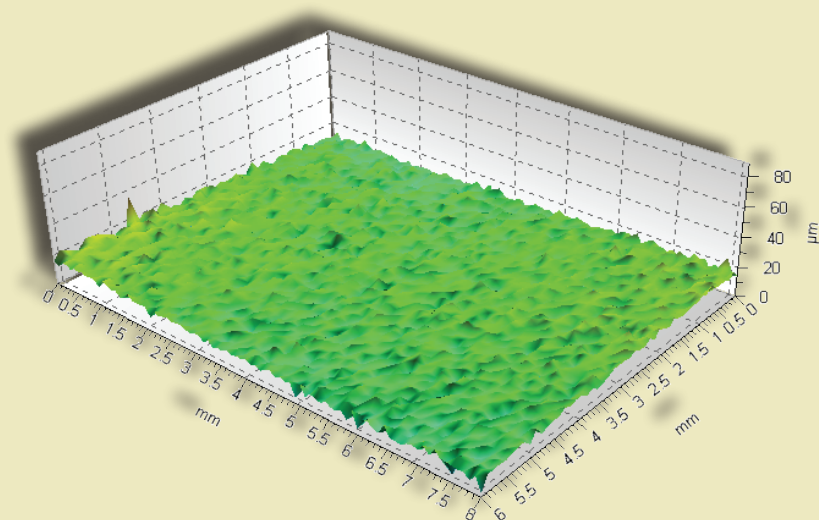




Anna Rudawska

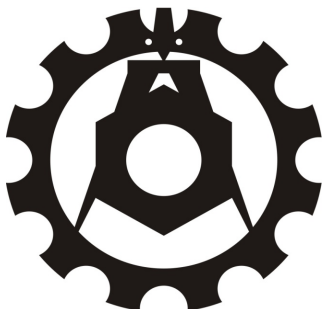
Przygotowanie powierzchni do klejenia wybranych materiałów konstrukcyjnych



Lublin 2017

Przygotowanie powierzchni
do klejenia wybranych
materiałów konstrukcyjnych

Monografie – Politechnika Lubelska



Politechnika Lubelska
Wydział Mechaniczny
ul. Nadbystrzycka 36
20-618 LUBLIN

Anna Rudawska

Przygotowanie powierzchni do klejenia wybranych materiałów konstrukcyjnych



Politechnika Lubelska
Lublin 2017

Recenzent:

prof. dr hab. inż. Elżbieta Bociąga, Politechnika Częstochowska

Redakcja i skład: Anna Rudawska

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2017

ISBN: 978-83-7947-247-5

Wydawca: Politechnika Lubelska

ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin

Realizacja: Biblioteka Politechniki Lubelskiej

Ośrodek ds. Wydawnictw i Biblioteki Cyfrowej

ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin

tel. (81) 538-46-59, email: wydawca@pollub.pl

www.biblioteka.pollub.pl

Druk: TOP Agencja Reklamowa Agnieszka Łuczak

www.agencjatorp.pl

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL www.bc.pollub.pl

Nakład: 100 egz.

Spis Treści

Streszczenie.....	8
Abstract	9
Wykaz ważniejszych oznaczeń i akronimów	10
1. Wstęp.....	13
2. Powierzchnia i warstwa wierzchnia	15
2.1. Powierzchnia	15
2.2. Warstwa wierzchnia	15
2.3. Pole niewysyconych sił powierzchni	19
2.4. Model złącza i połączenia adhezyjnego	22
3. Przygotowanie powierzchni w procesie klejenia	26
3.1. Znaczenie przygotowania powierzchni	26
3.2. Zjawisko adhezji i teorie adhezji.....	26
3.2.1. Adhezja.....	26
3.2.2. Teoria adhezji mechanicznej.....	28
3.2.3. Teoria adhezji właściwej	31
3.3. Zwilżalność	34
3.3.1. Zjawisko zwilżania.....	34
3.3.2. Metody pomiaru kąta zwilżania	35
3.4. Ocena przygotowania powierzchni do procesu klejenia	42
3.4.1. Ocena i stopnie przygotowania powierzchni	42
3.4.2. Określenie chropowatości powierzchni	269
3.4.3. Ocena zwilżalności.....	54
3.4.4. Określenie swobodnej energii powierzchniowej.....	56
3.4.5. Określenie wytrzymałości połączeń adhezyjnych.....	61
4. Charakterystyka sposobów przygotowania powierzchni do klejenia ..	71

4.1. Rodzaje metod obróbki powierzchni.....	71
4.2. Wstępne przygotowanie powierzchni	75
4.2.1. Oczyszczanie mechaniczne	75
4.2.2. Odłuszczenie	75
4.2.2.1. Odłuszczenie chemiczne	79
4.2.2.2. Odłuszczenie elektrochemiczne	84
4.2.2.3. Odłuszczenie metodą fizykochemiczną	85
4.2.2.4. Odłuszczenie metodą fizyczną.....	88
4.2.3. Obróbka krawędzi	88
4.3. Podstawowe metody obróbki powierzchni	89
4.3.1. Metody mechaniczne.....	89
4.3.1.1. Obróbka ściernymi narzędziami nasypowymi	91
4.3.1.2. Obróbka strumieniowo-ścierna	92
4.3.1.3. Kulowanie	98
4.3.1.4. Szczotkowanie.....	99
4.3.1.5. Szlifowanie.....	99
4.3.2. Metody chemiczne	100
4.3.3. Metody elektrochemiczne	106
4.3.3.1. Trawienie elektrochemiczne	106
4.3.3.2. Anodowanie	107
4.3.3.3. Chromianowanie	111
4.3.3.4. Fosforanowanie	112
4.3.4. Metoda wyładowań koronowych	114
4.3.5. Metoda plazmowa	117
4.3.6. Metoda płomieniowa (termiczna)	120
4.3.7. Metody wykorzystujące oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego.....	122

4.4. Dodatkowa obróbka powierzchni.....	124
4.4.1. Nakładanie primerów	124
4.4.2. Płukanie.....	125
4.4.3. Suszenie.....	133
5. Sposoby przygotowania powierzchni do klejenia wybranych materiałów konstrukcyjnych	137
5.1. Stal konstrukcyjna węglowa i stopowa	138
5.2. Stal nierdzewna	143
5.3. Aluminium i stopy aluminium	145
5.3.1. Charakterystyka powierzchni stopu aluminium.....	145
5.3.2. Sposoby przygotowania powierzchni aluminium	
i stopów aluminium.....	147
5.4. Tytan i stopy tytanu.....	151
5.5. Miedź i stopy miedzi	154
5.6. Magnez i stopy magnezu.....	155
5.7. Inne materiały metalowe	158
5.8. Tworzywa polimerowe.....	160
5.8.1. Polietylen.....	162
5.8.2. Polipropylen	164
5.8.3. Polistyren.....	166
5.8.4. Poliwęglany	167
5.8.5. Tworzywa winylowe	167
5.8.6. Tworzywa fluorowe	168
5.8.7. Inne tworzywa polimerowe	169
6. Zakończenie	173
Literatura	175

Streszczenie

Przygotowanie powierzchni elementów łączonych jest pierwszą operacją technologii klejenia. Istotne znaczenie tego etapu wynika przede wszystkim z konieczności uzyskania jak najkorzystniejszych właściwości, skutkujących otrzymaniem połączenia klejowego o określonych cechach, głównie wytrzymałościowych. Przygotowanie powierzchni powinno przyczynić się do otrzymania jak najsilniejszych wiązań adhezyjnych (natury zarówno fizycznej, jak i chemicznej) w połączeniu klejowym. W wyniku prawidłowo przeprowadzonego procesu przygotowania powierzchni zjawiska towarzyszące łączeniu za pomocą klejenia, takie jak adhezja i zwilżanie, warunkują powstanie połączenia klejowego charakteryzującego się odpowiednią wytrzymałością.

Wybór sposobu przygotowania powierzchni, w tym wybór odpowiednich operacji technologicznych, pozwalających na uzyskanie zarówno odpowiedniej struktury, jak i właściwości energetycznych, jest uzależniony od wielu czynników, z których niezwykle istotny jest rodzaj, właściwości i stan powierzchni materiałów tworzących różnorodne połączenia adhezyjne, w tym klejowe. Oprócz tego sposób przygotowania powierzchni materiałów przeznaczonych do klejenia zależy od wielu czynników, wśród których wymienia się: rodzaj zanieczyszczeń, kształt łączonych elementów, rozmiary klejonych powierzchni, usytuowanie przestrzenne łączonych elementów i wiele innych. Z tego względu opracowując technologię przygotowania powierzchni określonego rodzaju materiału do łączenia, konieczna jest analiza różnorodnych czynników wpływających na wybór metody przygotowania powierzchni. Ponadto przygotowanie powierzchni może zawierać różnorodne operacje pod względem technologicznym, a także może być różna ich ilość oraz kolejność.

W niniejszym opracowaniu przedstawiono zarówno charakterystykę metod przygotowania powierzchni materiałów przeznaczonych do klejenia (a także do innych procesów adhezyjnych), jak również informacje dotyczące przygotowania powierzchni konkretnych grup materiałów, uwzględniając także procedury przeprowadzania procesów przygotowawczych w zależności od właściwości rozważanych materiałów. Nie mniej ważna jest ocena przygotowania powierzchni do klejenia, której podstawą jest wiedza na temat zjawiska adhezji oraz zwilżania, a także właściwości powierzchni i warstwy wierzchniej oraz zagadnienia związane z chropowatością powierzchni, mające bezpośredni wpływ na proces konstituowania połączeń klejowych.

Dynamiczny rozwój inżynierii materiałowej oraz nowych technik i urządzeń służących przygotowaniu powierzchni, powoduje, iż tematyka przygotowania powierzchni materiałów do klejenia i innych procesów adhezyjnych jest nadal bardzo aktualna oraz wymaga przeprowadzania licznych badań i opracowań związanych z analizą i wyborem czynników wpływających na etap przygotowania powierzchni do klejenia różnorodnych materiałów konstrukcyjnych.

Abstract

Preparation of adherend surface constitutes the first operation in adhesive bonding technology. The importance of this stage is paramount due to the fact that it allows obtaining properties optimal for producing a joint of desired, predominantly strength, properties. The role of surface preparation is to ensure that the adhesive bond formed in the joint is of maximum strength, in both physical and chemical sense. Properly conducted surface treatment will impart bonding-related phenomena, such as adhesion and wetting, which are crucial in producing adhesive bond of desired strength.

The choice of surface treatment, including the choice of proper technological operations that will facilitate obtaining the surface of desired topography and energy characteristics is dependent on numerous factors, the most important of which are the type, properties and state of substrates that form different adhesive bond, including adhesively bonded joints. Other factors that must be taken into consideration in selecting the surface treatment method are, *inter alia*: the type of surface contamination, topography, size and the spatial arrangement of adherends. Therefore, when designing the technology for preparation of surface of particular types of substrate materials a thorough analysis of various factors must be conducted. Furthermore, surface preparation can consist of different, technologically dissimilar operations, carried out in a different order and number of repetitions.

The present study describes characteristics of surface treatment methods in preparation for bonding (and other adhesion processes), and presents surface treatment methods suitable for particular groups of materials, including procedures and preparation processes depending on properties of given materials. An equally important issue is the evaluation of surface preparation, based on theory of adhesion and wetting, as well as surface and surface layer properties, including surface-roughness-related issues, which are directly relevant for adhesive bond formation.

Dynamic development in the field of material engineering, as well as newly designed methods and devices for surface treatment contribute to considerable interest in surface preparation and adhesion processes. Therefore, further ongoing studies and research into analysis and selection of factors determining surface treatment procedures in preparation for adhesive bonding of different type adherends is crucial.

Wykaz ważniejszych oznaczeń i akronimów

Oznaczenia

ΔG – energia swobodna Gibbsa

ΔH – entalpia

ΔS – entropia

Θ – kąt zwilżania

Θ_A – kąt napływu

Θ_R – kąt cofania

Θ_Y – równowagowy kąt zwilżania

Θ_d – kąt zwilżania diiodometanem

Θ_w – kąt zwilżania wodą

γ_L – swobodna energia powierzchniowa cieczy pomiarowej

γ_L^d – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej cieczy pomiarowej

γ_L^p – składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej cieczy pomiarowej

γ_{LV} – energia powierzchniowa na granicy faz ciecz – gaz

γ_S – swobodna energia powierzchniowa ciała stałego

γ_S^d – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego

γ_S^p – składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego

γ_{SL} – energia powierzchniowa na granicy faz ciało stałe – ciecz

γ_{SV} – energia powierzchniowa na granicy faz ciało stałe – gaz

γ_{Lk} – swobodna energia powierzchniowa kleju

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

γ^{AB} – składowa związana z oddziaływaniem kwasowo – zasadowym

γ^{LW} – składowa związana ze wszystkimi oddziaływaniami dalekiego zasięgu

γ^+ – składowa γ^{AB} odpowiadająca swobodnej energii powierzchniowej kwasu Lewisa

$\bar{\gamma}$ – składowa γ^{AB} odpowiadająca swobodnej energii powierzchniowej zasady Lewisa

η – lepkość kleju

ρ – gęstość cieczy pomiarowej

ρ_1 – gęstość płytki

ρ_2 – gęstość cieczy

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
 A_{cz} – powierzchnia czynna
 A_{rz} – powierzchnia rzeczywista
 D_0 – średnica kropli pomiarowej
 F_0 – siła oddzierania
 F_{0D} – siła odrywania
 F_1 – siła wyciągania i opuszczania płytki
 F_2 – siła wyporu cieczy
 F_3 – siła ciężkości
 F_4 – siła oddziaływań na granicy trzech faz
 F_p – siła zewnętrzna
 g – przyspieszenie ziemskie
 h – głębokość wnikania kleju we wgłębienia materiału chropowatego
 h_k – wysokość kropli cieczy pomiarowej
 h_z – głębokość zanurzenia płytki
 k – współczynnik zwilżania
 l – obwód płytki
 Mr_1 – udział materiałowy wzniesień
 Mr_2 – udział materiałowy wgłębień
 Ra – średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości
 R_k – wysokość chropowatości rdzenia
 R_m – maksymalna wysokość chropowatości
 $R_{mr}(c)$ – udział materiałowy profilu chropowatości
 R_p – wysokość najwyższego wzniesienia profilu chropowatości
 R_{pk} – zredukowana wysokość wzniesień
 R_q – średnia kwadratowa rzędnych profilu chropowatości
 R_{Sm} – średnia szerokość rowków elementów profilu chropowatości
 R_t – całkowita wysokość profilu chropowatości
 R_v – głębokość najniższego wgłębienia profilu chropowatości
 R_{vk} – zredukowana głębokość wgłębień
 R_z – największa wysokość profilu chropowatości
 r – promień wgłębienia materiału
 r_k – promień kropli cieczy pomiarowej
 S_p – pole przekroju poprzecznego płytki
 S_m – średni odstęp chropowatości
 S – średni odstęp miejscowych wzniesień profilu chropowatości
 T_e – temperatura cząstek lekkich
 T_h – temperatura cząstek ciężkich
 t – czas wnikania kleju we wgłębienia materiału
 V_{max} – kropla cieczy o maksymalnej objętości

$V_{\min}$ – kropla cieczy o objętości minimalnej
 W_a – praca adhezji

Akronimy

MEK – metyloetyloketon
PE – polietylen
PP – polipropylen
PRZ – powierzchnia rzeczywista
PS – polistyren
SEP – swobodna energia powierzchniowa
SPC – środek powierzchniowo-czynny
WWM – warstwa wierzchnia materiału
WWT – warstwa wierzchnia tworzywa

1. Wstęp

Odpowiednie przygotowanie powierzchni materiałów jest istotnym warunkiem uzyskania połączeń adhezyjnych, w tym połączeń klejowych o założonych właściwościach [41, 81, 127, 141, 186]. W wyniku przygotowania powierzchni powinno wystąpić działanie wszystkich mechanizmów wiążących, zarówno natury fizycznej, w tym typowo mechanicznej, jak i chemicznej. Ten pierwszy etap technologii klejenia powinien zapewnić uzyskanie jak najsilniejszych wiązań adhezyjnych w połączeniach klejowych [31, 44, 81, 137].

Wybór sposobu przygotowania powierzchni, w tym wybór odpowiednich operacji technologicznych, pozwalających na uzyskanie zarówno odpowiedniej struktury, jak i właściwości energetycznych, jest uzależniony od wielu czynników, z których niezwykle istotny jest rodzaj materiałów tworzących połączenia adhezyjne. W zależności od rodzaju łączonych materiałów może wystąpić konieczność zarówno usuwania różnego rodzaju zanieczyszczeń, jak również modyfikowania warstwy wierzchniej materiału. W wyniku procesów modyfikowania właściwości warstwy wierzchniej może nastąpić zwiększenie chropowatości powierzchni, poprawa zwilżalności, zmiana struktury fizycznej i chemicznej warstwy wierzchniej [81, 229] oraz zwiększenie swobodnej energii powierzchniowej [45, 200, 240]. Zmiany struktury warstwy wierzchniej polegają głównie na jej umocnieniu, wskutek procesów sieciowania oraz na powstawaniu grup funkcyjnych, które są zdolne do tworzenia silnych połączeń fizycznych i chemicznych z innymi materiałami (głównie grup polarnych stanowiących aktywne centra polarne) [240].

Podczas przygotowania powierzchni następuje m.in. [8, 31, 125, 128, 201, 203, 240]:

- usunięcie zanieczyszczeń z powierzchni będących m.in. pozostałościami procesów przetwórczych (np. tłoczenia, walcowania, kucia, obróbki skrawaniem) lub stanowiących ochronę przed korozją podczas magazynowania i transportowania oraz ochronę przed np. mikroorganizmami, a także, najczęściej w przypadku tworzyw polimerowych, usunięcie migrujących do warstwy wierzchniej składników dodatkowych,
- zmiana struktury geometrycznej powierzchni, poprzez np. zwiększenie jej chropowatości, dzięki czemu następuje powiększenie rzeczywistej powierzchni zwilżania (powierzchni kontaktu) np. przez klej,
- zmiana zakresu wysycenia sił międzycząsteczkowych, skutkującemu wzrostem swobodnej energii powierzchniowej (również wpływającej na proces zwilżania).

Proces przygotowania powierzchni może obejmować różnego typu operacje [44, 81, 114, 128, 135, 130, 157, 158, 164], m.in.: odtłuszczanie, obróbkę za pomocą metod mechanicznych, chemicznych oraz elektrochemicznych, płukanie, suszenie, operacje specjalne związane z zastosowaniem promotorów adhezji [1, 25, 37, 98, 178, 189] oraz operacje specjalne modyfikujące warstwę

wierzchnią tworzyw polimerowych [59, 240], m.in.: wyładowania koronowe [43, 86, 246], obróbkę płomieniową [43, 52, 244] plazmową [67, 116, 131, 146, 179, 200, 221, 229, 231], chemiczną [59, 240], utlenianie za pomocą ozonu [240], oddziaływanie na warstwę wierzchnią tworzyw różnego rodzaju cząstek [23, 239, 242] (za pomocą promieniowania), w tym zastosowanie metody laserowej [17, 21]. Należy przy tym wspomnieć, że wiele z wymienionych metod obróbki powierzchni tworzyw polimerowych, znajduje zastosowanie podczas przygotowywania powierzchni innych materiałów konstrukcyjnych, np. aluminium i stopów aluminium [158, 167, 205, 207], tytanu [3], czy stali [169].

W niniejszym opracowaniu przedstawiono zarówno charakterystykę metod przygotowania powierzchni materiałów przeznaczonych do klejenia (a także do innych procesów adhezyjnych), jak również informacje dotyczące przygotowania powierzchni konkretnych grup materiałów, uwzględniając także procedury przeprowadzania procesów przygotowawczych. Niemniej ważna jest ocena przygotowania powierzchni do klejenia, której podstawą jest wiedza na temat zjawiska adhezji oraz zwilżania [43, 94, 122, 170, 173, 174, 184, 240].

Istotne znaczenie przygotowania powierzchni, zwłaszcza jako czynnik zwiększający adhezję podczas wykonywania połączeń adhezyjnych (w tym klejowych) oraz zwiększający wytrzymałość takich połączeń, jest opisywane i podkreślane w wielu pracach [40, 64, 93, 119, 135, 144, 164, 167, 213]. Wynika to przede wszystkim z niezwykle dynamicznego rozwoju inżynierii materiałowej, także nowych technik i urządzeń służących przygotowaniu powierzchni, jak również nowoczesnych urządzeń pomiarowych. Jednakże każdorazowo, przed przystąpieniem do procesu klejenia, konieczna jest analiza czynników wpływających na etap przygotowania powierzchni do klejenia oraz właściwy ich wybór, którego końcowym efektem jest otrzymanie poprawnie wykonanego połączenia klejowego o założonym czasie eksploatacji.

2. Powierzchnia i warstwa wierzchnia

2.1. Powierzchnia

Powierzchnię w znaczeniu geometrycznym rozpatruje się, jako dwuwymiarową figurę geometryczną stanowiącą ograniczenie obszaru wypełnionego materią, czyli powierzchnią w sensie teoretycznym [99, 171]. Mechaniczne pojęcie powierzchni określa ją jako brzeg ciała materialnego, który można rozpatrywać w skali molekularnej, mikro- i makrowielkości, rozróżniając przy tym powierzchnię materialną, nominalną, rzeczywistą, zaobserwowaną, obrabianą i obrobioną. Powierzchnię rzeczywistą można określać, jako powierzchnię oddzielającą przedmiot od otaczającego środowiska [104, 129, 240]. Jednak w zagadnieniach technologii klejenia, najbardziej istotne jest pojęcie powierzchni w znaczeniu fizykochemicznym, które jest związane z obecnością faz. Powierzchnia w znaczeniu fizykochemicznym jest granicą rozdziału dwóch kontaktujących się ze sobą faz, czyli powierzchnią międzyfazową, na której następuje skokowa zmiana właściwości jednej fazy na właściwości drugiej. Powierzchniami międzyfazowymi są powierzchnie pomiędzy ciałami w różnych stanach skupienia. Powierzchnia w aspekcie fizykochemicznym analizowana jest w trzech wymiarach, pomimo trudności w określeniu grubości obszaru międzyfazowego ze względu na niewielkie rozmiary [62, 99, 136, 202].

Powierzchnia fizyczna nie jest homogeniczną strefą między dwiema fazami. Powierzchnia atomowo czysta jest bardzo aktywna fizycznie i chemicznie, stąd też każdy kontakt z innym ciałem powoduje przyłączanie stykających się substancji. Nowo przyłączane substancje mogą inicjować powstanie nowej fazy. Innym aspektem jest występowanie pod warstwą fizycznie czystą różnych odkształceń oraz defektów, będących wynikiem kształtowania powierzchni, stąd też występują różnice pomiędzy właściwościami czystej fizycznie warstwy i rdzenia przedmiotu. W wyniku tych zjawisk powstają różnego rodzaju warstwy: przypowierzchniowe, podpowierzchniowe, nadpowierzchniowe, które tworzą warstwę wierzchnią [99, 136, 171, 203].

2.2. Warstwa wierzchnia

Współcześnie istnieje kilka definicji warstwy wierzchniej [62, 78, 99, 125, 142, 201, 281]. Według jednej z nich warstwa wierzchnia jest to zewnętrzna warstwa materiału, ograniczona rzeczywistą powierzchnią przedmiotu, obejmująca tę powierzchnię oraz część materiału w głąb od powierzchni rzeczywistej, która wykazuje zmienione cechy fizyczne i niekiedy chemiczne, w stosunku do cech materiału rdzenia [240, 281].

Zgodnie z definicją przedstawioną w pracy Hebdy M. i Wachala A. [99]: „*Warstwa wierzchnia elementu maszyny* jest to zbiór punktów materialnych zawartych między jego powierzchnią zewnętrzną a powierzchnią umowną, bę-

dającą granicą zmian wartości cech stref podpowierzchniowych powstałych w wyniku wymuszeń zewnętrznych. Pozostałą część elementu maszyny nazywa się *rdzeniem*”.

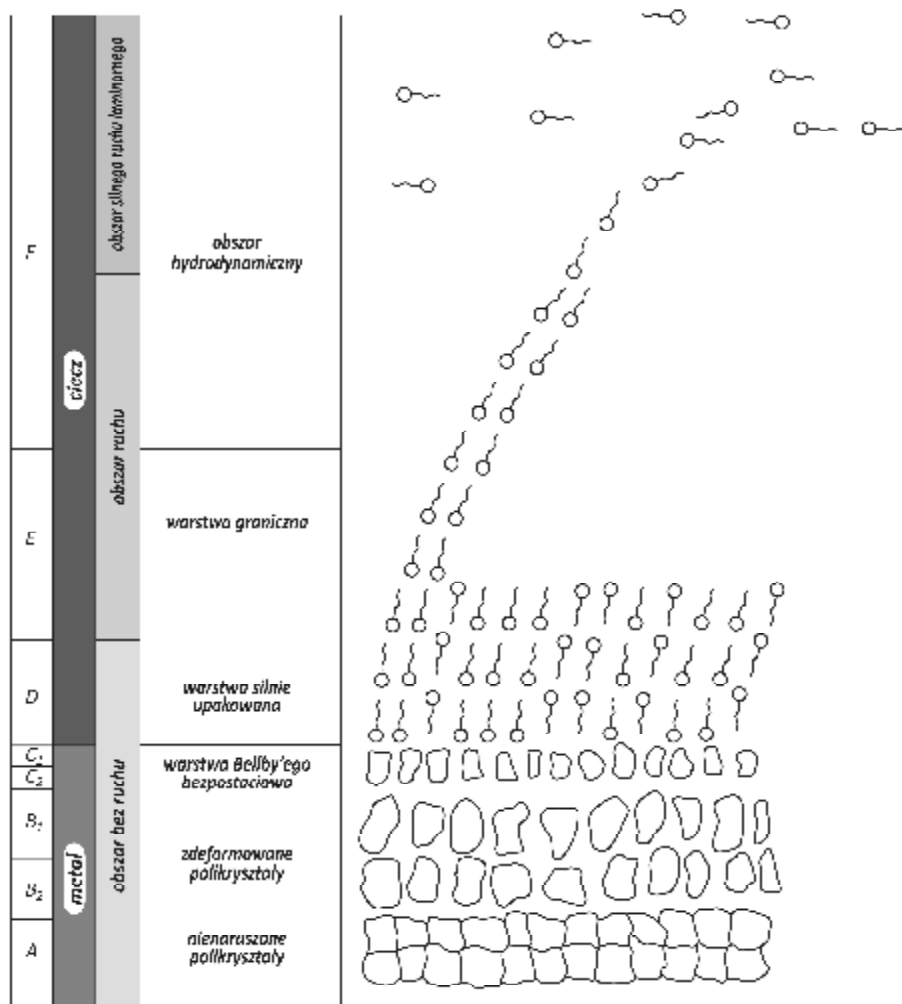
Inna definicja warstwy wierzchniej brzmi: „*warstwa wierzchnia* jest to zewnętrzna warstwa przedmiotu powstała w wyniku działania na przedmiot procesów fizycznych lub chemicznych, jakościowo lub ilościowo różniąca się od materiału rdzenia” [99].

Przykładowy model stref warstwy wierzchniej zaprezentowano na rys. 2.1 oraz na rys. 2.2.

Strefa A reprezentuje materiał rdzenia, a tworzą ją nienaruszone polikryształy. Strefy B_2 i B_1 tworzą zdeformowane polikryształy. W strefie B_1 warstwy wierzchniej znajduje się metal odkształcony plastycznie i steksturowany, natomiast w strefie B_2 metal tylko odkształcony plastycznie, ale nie steksturowany. Własności fizyczne, chemiczne oraz wytrzymałościowe poszczególnych kryształitów steksturowanych i odkształconych plastycznie są odmienne w różnych kierunkach.

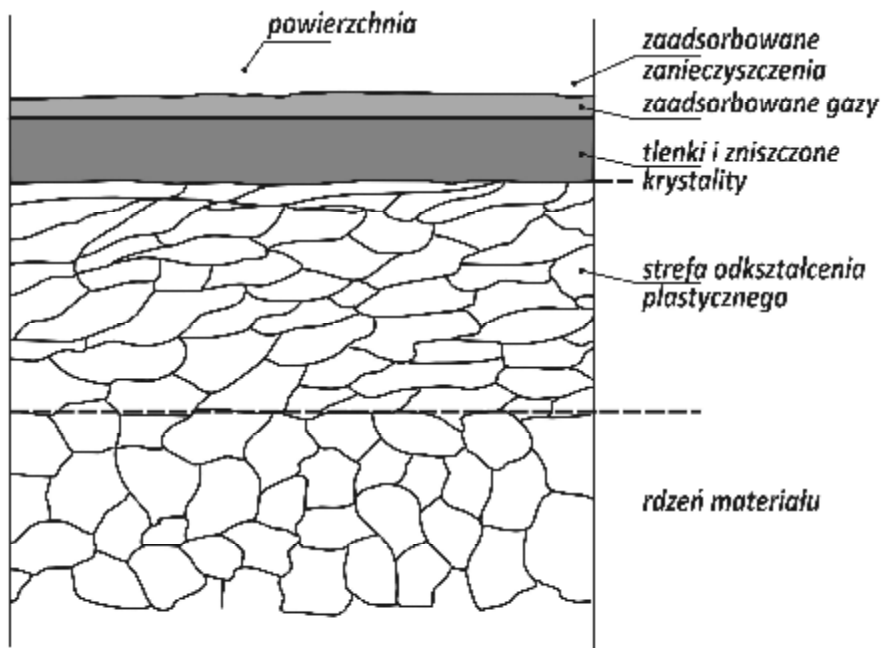
Strefę C tworzy warstwa Beilby'ego, która określa bezpostaciową budowę materii, natomiast strefa C_1 stanowi warstewkę tlenków metalu. Warstewka tlenków metalu powstaje wskutek reakcji chemicznej tlenu z metalem. Grubość tej strefy jest zależna od rodzaju czynnika agresywnego oraz właściwości chemicznych warstwy wierzchniej metalu. Zwykle strefa tlenków metalu jest warstewką ochronną przed korozją. Ponadto strefa ta wysycza siły powierzchniowe metali i przez to ogranicza udział sił adhezji w szczepianiu stykających się powierzchni elementów.

Strefy adsorbowane na powierzchni ciała stałego i strefa tlenków mogą wpływać na obniżenie granicy plastyczności oraz na zmniejszenie pasm poślizgu materiału warstwy wierzchniej w wyniku obniżenia poziomu swobodnej energii powierzchniowej i efektu Rebintera, polegającego na rozsadzającym działaniu przenikających cząsteczek substancji powierzchniowo-aktywnych do wnętrza warstwy wierzchniej materiału. Zjawisko efektu Rebintera, wywołujące dodatkowy wzrost ciśnienia oddziałującego na ścianki mikroszczelin, powoduje łączenie się mikronieciągłości w makronieciągłości (szczeliny, pęknięcia) [99, 171].



Rys. 2.1. Model fizyczny warstwy wierzchniej

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [99]



Rys. 2.2. Schemat budowy metalu w przekroju od powierzchni

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [99]

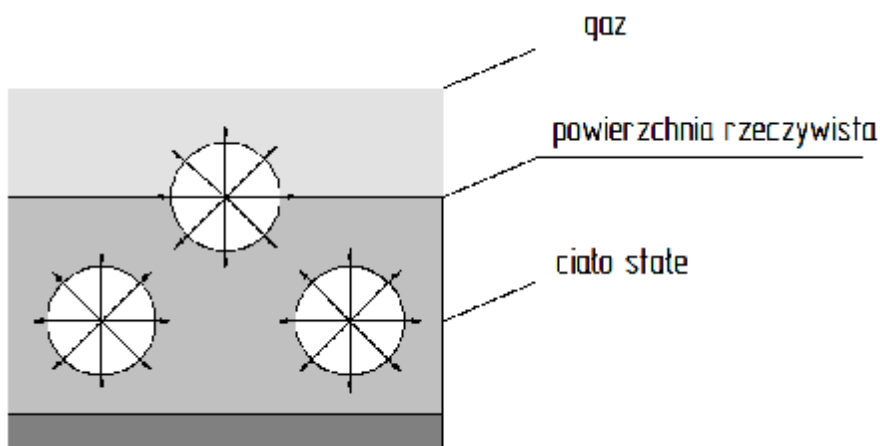
Przy zróżnicowanej intensywności działania wymienionych czynników w przekroju poprzecznym warstwy wierzchniej między zewnętrzną i wewnętrzną jej granicą powstają naprężenia własne. Sposób powstawania, znak i wartość naprężeń własnych w warstwie wierzchniej są zależne od obciążeń i temperatury. Temperatura, a zwłaszcza gradient temperatury, wpływa na rozszerzalność cieplną materiału oraz przemiany strukturalne w materiale warstwy wierzchniej [99].

Struktura i właściwości warstwy wierzchniej materiału zależą od rodzaju oraz przebiegu wielu zjawisk i procesów, w tym zjawisk fizykochemicznych, których przykładem jest adhezja. Zdolności adhezyjne warstwy wierzchniej znacząco wzrastają po usunięciu organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń w postaci osadów, pyłów, tlenków, spolaryzowanych molekuł (tłuszczy, smarów i olejów), zaadsorbowanej wody i gazów oraz innych warstw reaktywnych [126, 142, 240].

W technologii klejenia będzie wykorzystane pojęcie powierzchni, m.in. ze względu na to, iż podczas stosowania operacji przygotowawczych różna grubość elementów łączonych materiałów jest poddawana obróbce przygotowawczej.

2.3. Pole niewysyconych sił powierzchni

Powierzchnię ciała stanowią różnego rodzaju atomy, cząsteczki lub jony, które znajdują się w innych warunkach niż te, które są wewnątrz ciała. W fazie objętościowej cząsteczki podlegają jednakowym ze wszystkich stron siłom oddziaływania. Każda cząsteczka znajdująca się wewnątrz fazy ciekłej lub stałej jest równocześnie otoczona przez inne cząsteczki i ma wysycone siły wzajemnego przyciągania. Siły te są we wszystkich kierunkach przeciętnie jednakowe, a ich siła wypadkowa jest równa zeru [290]. Natomiast cząsteczki na powierzchni stykają się z własną fazą i inną fazą, co powoduje występowanie asymetrii sił oddziaływania (rys. 2.3).



Rys. 2.3. Obrazowe przedstawienie sił działających na cząsteczki znajdujące się wewnątrz ciała stałego i na jego powierzchni

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [128]

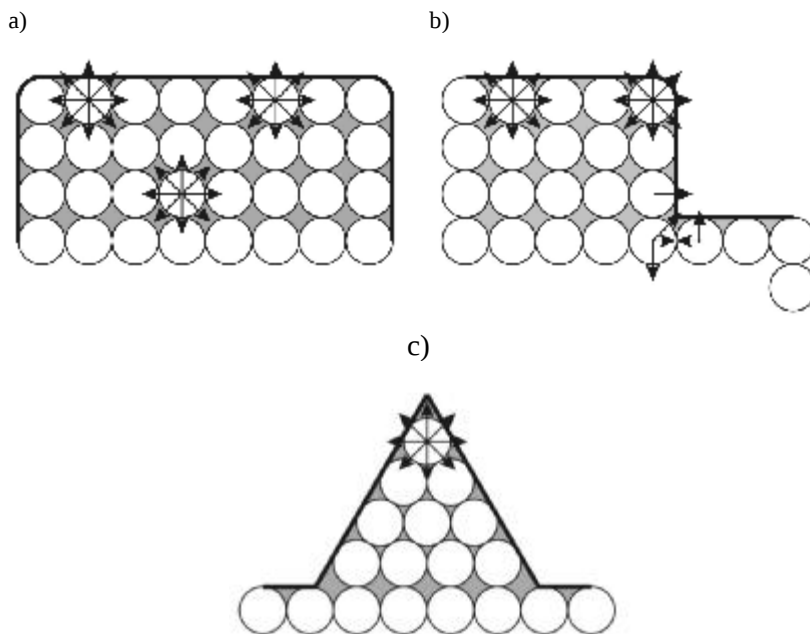
Na powierzchni zetknięcia się dwóch faz zawsze występuje pewne pole niewysyconych sił przyciągających (sił niewysyconych wiązań chemicznych, sił Van der Waalsa itp.), które we wnętrzu fazy kompensują się. W wyniku oddziaływania tych sił substancje pozostające w fazie gazowej nad cieczą lub ciałem stałym oraz substancje rozpuszczone w roztworze mogą być selektywnie gromadzone w pobliżu granicy faz lub też odpychane z tej przestrzeni. W efekcie mogą występować różnice stężeń pomiędzy średnim składem ośrodka gazowego lub ciekłego, a składem warstw przyległych do granicy faz, a zjawisko to nazywano **adsorpcją** [39, 61, 297].

Cząsteczki znajdujące się na powierzchni są silniej wciągane do wnętrza fazy objętościowej na skutek działania siły wypadkowej skierowanej prostopadle do

powierzchni fazowej i w wyniku tego powierzchnia ma większą energię niż wewnątrz ciała [61]. Powierzchnia taka jest aktywna i ma możliwość przyłączania różnych innych atomów lub cząsteczek znajdujących się w pobliżu.

Adsorpcja jest zjawiskiem złożonym. Na jej przebieg wpływa przede wszystkim niejednorodność powierzchni adsorbentów (defekty punktowe, defekty jedno-, dwu- i trójwymiarowe). W zależności od geometrycznego ułożenia atomów na powierzchni ciała stałego oraz od rodzaju tych atomów, w poszczególnych punktach powierzchni adsorbentu działają siły o różnej naturze i wartości. Na skutek tego na powierzchni istnieją miejsca różniące się wartościami energii wiązania danego adsorbentu z adsorbentem (centra aktywne), a więc miejsca o różnej aktywności w procesie adsorpcji i o różnym cieple adsorpcji [310].

Większy stopień niewysycenia sił ma powierzchnia chropowata niż powierzchnia płaska, a tym samym jest ona bardziej aktywna fizycznie i chemicznie (rys. 2.4).

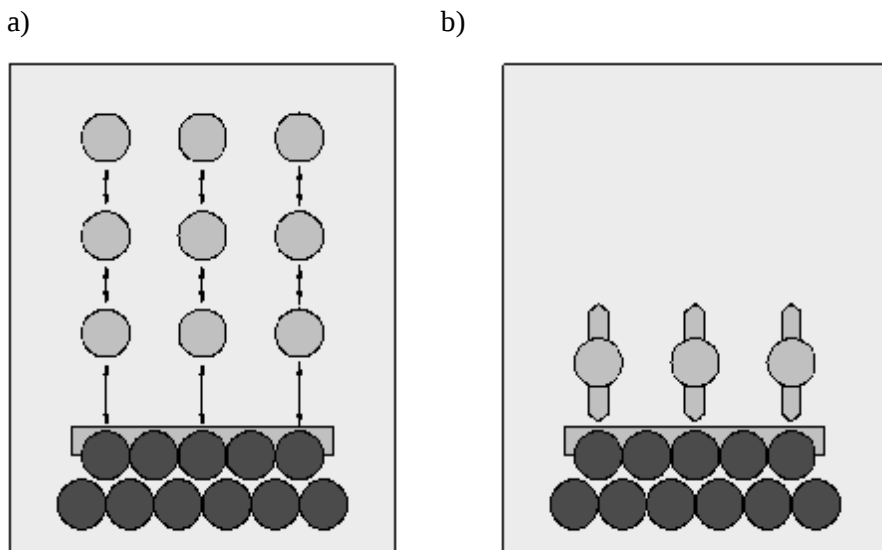


Rys. 2.4. Wpływ chropowatości na pole sił różnych powierzchni: a) powierzchni płaskiej, b) powierzchni złożonej, c) powierzchni o kształcie trójkątnym

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [128]

Ponadto cząsteczki zaadsorbowane wykazują resztkowe siły przyciągające, które mogą powodować adsorbowanie kolejnych cząsteczek i tworzenie się wielocząsteczkowych warstw zaadsorbowanej substancji.

W zależności od natury sił działających pomiędzy powierzchnią ciała adsorbującego (adsorbentu) a cząsteczkami ciała adsorbowanego (adsorbatu) rozróżnia się **adsorpcję fizyczną (fizysorpcję)** oraz **chemiczną (chemisorpcję)** [61, 148, 298, 310] – rys. 2.5. W przypadku adsorpcji fizycznej siły działające mają charakter słabych oddziaływań międzycząsteczkowych (siły Van der Waalsa), a cząsteczki adsorbatu znajdujące się na granicy faz podlegają nie zrównoważonym siłom van der Waalsa, skierowanym prostopadle do powierzchni granicznej [61]. Natomiast w przypadku chemisorpcji występują znacznie silniejsze oddziaływania chemiczne (najczęściej kowalencyjne) [298]. Adsorpcja chemiczna powoduje przejście elektronów pomiędzy ciałem stałym (adsorbentem) i substancją adsorbującą się (adsorbatem) [310].



Rys. 2.5. Adsorpcja: a) fizyczna, b) chemiczna

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [310]

Adsorpcja jest w większości przypadków procesem egzotermicznym [310]. Cząsteczka, adsorbując na powierzchni, traci translacyjne stopnie swobody, w wyniku czego zmiana entropii jest ujemna:

$$\Delta S < 0 \quad (2.1)$$

Aby proces był samorzutny, zmiana entalpii swobodnej, określona zależnością:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2.2)$$

musi być mniejsza od zera ($\Delta G < 0$), zatem zmiana entalpii ΔH również musi być ujemna (proces egzotermiczny).

Fizyсорpcja jest procesem egzotermicznym, odwracalnym w podwyższonej temperaturze, a szybkość tego procesu jest ograniczona głównie szybkością dyfuzji adsorbentu do powierzchni, przy czym ciepło adsorpcji jest rzędu kilku kJ/mol.

Chemisorpcja jest często procesem nieodwracalnym. Ze względu na rodzaj granicy faz zjawisko adsorpcji można rozpatrywać w następujących układach [61]:

- ciało stałe–ciecz,
- ciało stałe–gaz,
- ciecz–ciecz,
- ciecz–gaz.

W praktyce najczęściej stosowane są dwa pierwsze układy – ze względu na rozwiniętą powierzchnię stałych adsorbentów. Pomiar adsorpcji polega na określeniu, na podstawie analizy zmian stężenia lub ciśnienia w fazie gazowej lub ciekłej, ilości adsorbentu przemieszczonego do lub z adsorbentu [148].

Oceną niewysycenia sił oddziaływania między cząsteczkami na powierzchni, a cząsteczkami wewnątrz ciała jest m.in. swobodna energia powierzchniowa. Swobodna energia powierzchniowa zostanie szerzej omówiona w rozdziale 3.4.4, jako jedna z miar oceny przygotowania powierzchni do klejenia.

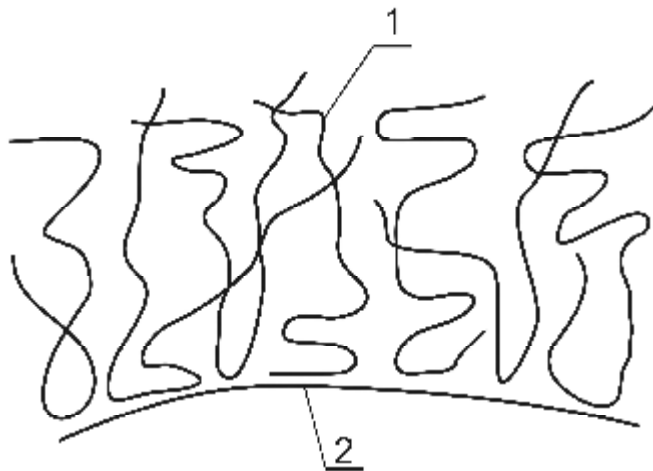
2.4. Model złącza i połączenia adhezyjnego

Podczas tworzenia połączeń i złącz adhezyjnych, w przypadku, gdy na powierzchni ciała stałego rozprowadzone jest inne ciało w stanie ciekłym lub plastycznym (klej, farba, tworzywa polimerowe, powłoki), nie następuje zwilżanie całej powierzchni ciała stałego [201]. Ciało w stanie ciekłym lub plastycznym nie może pokryć całej powierzchni rzeczywistej, zwłaszcza wypełnić wszystkich nierówności powierzchni ze względu na istniejący określony stan energetyczny powierzchni materiału (ciała stałego), określone napięcie powierzchniowe cieczy, a także lepkość i inne czynniki (wynikające np. z zawartości dodatków ciała w stanie ciekłym lub plastycznym, m.in. wypełniaczy lub napelniaczy).

Występuje wówczas powierzchnia czynna A_{cz} , która spełnia istotną rolę w procesie adhezji. Stosunek powierzchni rzeczywistej A_{rz} do powierzchni czynnej A_{cz} określa się, jako współczynnik zwilżania [201]:

$$k = A_{cz} / A_{rz}, \text{ przy czym } k < 1 \quad (2.3)$$

Wraz z procesem zwilżania występuje proces adsorpcji makrocząsteczek ciała ciekłego na powierzchni ciała stałego. Orientacja zaadsorbowanych makrocząsteczek uzależniona jest zarówno od stanu energetycznego materiału zwilżanego, właściwości ciała w stanie ciekłym zwilżającego ciało stałe, a także innych czynników występujących podczas powstawania złącz i połączeń adhezyjnych. Przykładowy schemat orientacji zaadsorbowanych makrocząsteczek polimeru na powierzchni rzeczywistej materiału przedstawiono na rys. 2.6.



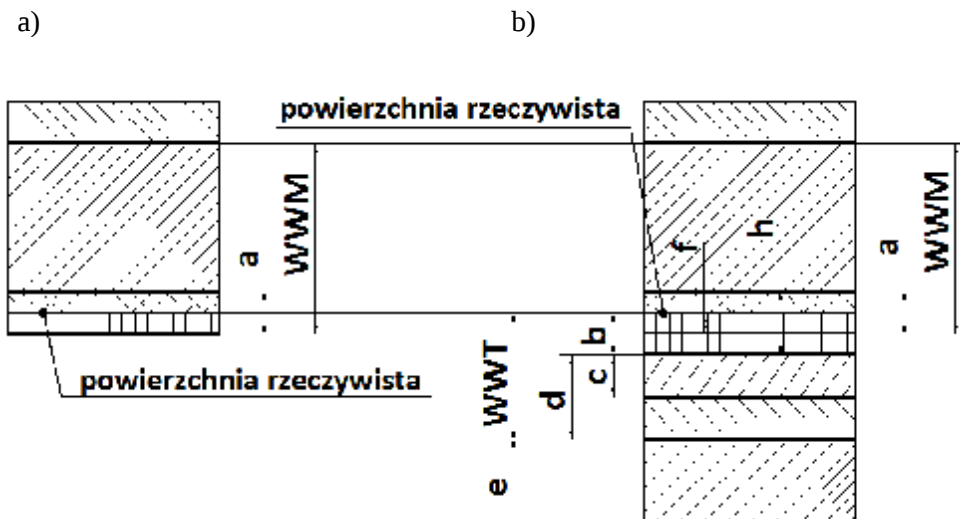
Rys. 2.6. Schemat orientacji zaadsorbowanych makrocząsteczek polimeru (1) na powierzchni rzeczywistej materiału (2) [203]

Na powierzchni materiału (np. tworzywa polimerowego) adsorbuje się znacznie więcej materiału niż jest to konieczne do utworzenia monomolekularnej warstewki makrocząsteczek. Ponadto makrocząsteczki wiązane są adsorpcyjnie tylko w określonych miejscach łańcuchów, a pozostałe znajdują się nad powierzchnią.

W procesie zwilżania warstwy fizysorpcyjne znajdujące się na materiale zwilżanym zostają częściowo usunięte przez наносzony materiał w stanie ciekłym i częściowo w nim rozpuszczone. W największym stopniu zostaje usunięta warstwa fizysorpcyjna składająca się z gazów, a w mniejszym stopniu zawierająca cząsteczki wody. Warstwa fizysorpcyjna zawierająca ciała stałe słabo związane z materiałem zostaje częściowo rozpuszczona. Warstwy chemisorpcyjne, które są silnie związane z podłożem (ciałem stałym), pozostają na powierzchni fizycznej materiału i tworzą warstwę pośredniczącą pomiędzy ciałem stałym (materiałem) a ciałem w stanie ciekłym zwilżającym tę powierzchnię.

W pracach [128, 201, 203] zawarto opis oraz modele warstwy wierzchniej tworzyw polimerowych w wyniku zniszczenia adhezyjnego. Przykładowy model złącza adhezyjnego zamieszczono na rys. 2.7. Zastosowano nazewnictwo: mate-

riał zwilżany w postaci ciała stałego – materiał, materiał zwilżający (ciało w stanie ciekłym lub plastycznym) – tworzywo.



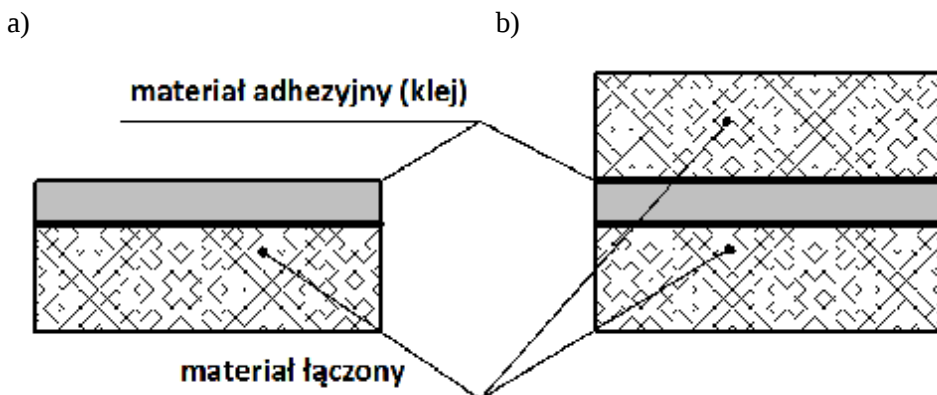
Rys. 2.7. Model: a) warstwy wierzchniej materiału, b) złącza adhezyjnego materiału i tworzywa (materiału łączącego, zwilżającego materiał), WWM – warstwa wierzchnia materiału, WWT – warstwa wierzchnia tworzywa, PRZ – powierzchnia rzeczywista, a – strefa przypowierzchniowa materiału, b – strefa przypowierzchniowa tworzywa, c – strefa orientacji tworzywa, d – strefa ukierunkowana tworzywa, e – rdzeń tworzywa, f – część strefy przypowierzchniowej tworzywa, h – powierzchnia graniczna

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [128, 203]

Model złącza adhezyjnego przedstawia budowę strefową. Proporcje i grubość poszczególnych stref są różne, a strefy mogą się wzajemnie przenikać, przechodząc jedna w drugą lub zajmować wspólnie tę samą przestrzeń [128, 203]. Do powierzchni rzeczywistej materiału (PRZ), która przebiega w obszarze warstwy adsorpcyjnej strefy przypowierzchniowej materiału (a), przylega strefa zaadsorbowanych zorientowanych makrocząsteczek, które po procesie np. utwardzania lub zestalania tworzą strefę przypowierzchniową tworzywa (b). Strefa przypowierzchniowa tworzywa (b) ma inny skład chemiczny oraz inną strukturę niż pozostałe strefy (c) i (d) oraz rdzeń materiału (e), gdyż zawiera także rozpuszczone cząsteczki części warstwy adsorpcyjnej strefy przypowierzchniowej materiału. Część strefy przypowierzchniowej tworzywa (f), która bezpośrednio przylega do powierzchni rzeczywistej materiału, obejmuje obszar nieistniejącej już warstwy adsorpcyjnej strefy przypowierzchniowej materiału, która została częściowo usunięta, a częściowo rozpuszczona przez tworzywo. Pod strefą przypowierzchniową tworzywa usytuowana jest strefa orientacji (c) oraz strefa ukierunkowania (d). Ostatnią strefą jest rdzeń tworzywa – materiał rodzimy (e).

W modelu złącza adhezyjnego występuje także strefa graniczna (h), która składa się z przenikających się stref: przypowierzchniowej materiału (a) przed zwilżaniem oraz przypowierzchniowej tworzywa (b).

W niniejszej pracy zostaną wykorzystane określenia: złącza adhezyjnego oraz połączenia adhezyjnego, w aspekcie technologii klejenia – połączenia klejowego.



Rys. 2.8. Schemat: a) złącza adhezyjnego, b) połączenia adhezyjnego (klejowego)

Źródło: Opracowanie własne na podstawie opisu zawartego w publikacjach [203, 240]

Złącze adhezyjne jest rozpatrywane, jako połączenie dwóch materiałów (rys. 2.8b), natomiast połączenie adhezyjne (tu: klejowe) jest analizowane, jako połączenie dwóch materiałów za pomocą materiału pośredniczącego (adhezyjnego), jakim w tym przypadku jest klej. W tym rozumieniu połączenie klejowe mogą tworzyć dwa złącza adhezyjne (rys. 2.8b).

3. Przygotowanie powierzchni w procesie klejenia

3.1. Znaczenie przygotowania powierzchni

Właściwe przygotowanie powierzchni determinuje prawidłowe wykonanie połączenia klejowego oraz uzyskanie odpowiedniej wytrzymałości połączenia (przy spełnieniu także pozostałych warunków technologicznych i konstrukcyjnych), a w konsekwencji warunkuje prawidłową eksploatację połączenia w określonych warunkach, a także zwiększa odporność połączenia na działanie czynników eksploatacyjnych [7, 27, 81, 180, 209, 227, 240]. Istotą procesu przygotowania powierzchni jest usunięcie z niej wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń występujących w formie osadów, pyłów, smarów, olejów, wody, tlenków, mikroorganizmów i innych [31, 44, 82, 83, 134].

Uzyskanie najlepszych właściwości adhezyjnych połączenia wymaga dostosowania metody przygotowania powierzchni do rodzaju materiałów łączonych (ich właściwości fizycznych i mechanicznych) ich kształtu i wymiarów oraz rodzaju wykorzystywanego kleju (np. konieczność stosowania primerów, ogrzewania, suszenia). W wyniku prawidłowo przeprowadzonego procesu przygotowania powierzchni zjawiska towarzyszące łączeniu za pomocą klejenia, takie jak adhezja i zwilżalność, warunkują powstanie połączenia klejowego charakteryzującego się odpowiednią wytrzymałością [94, 95, 114, 164, 208, 220].

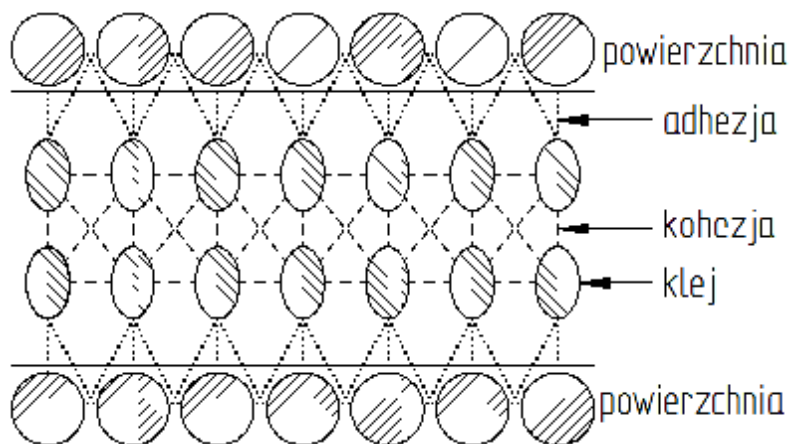
Podczas wykonywania połączeń klejowych i innych złączy lub połączeń adhezyjnych należy zwrócić także uwagę na aspekt czasu, jaki upływa od chwili przygotowania powierzchni do momentu nałożenia kleju. Należy dążyć do tego, aby czas ten był jak najkrótszy. Wydłużanie czasu może powodować wychwycenie przez aktywne centra, znajdujące się na przygotowanych powierzchniach, cząsteczek pyłów, gazów, wody, przez co może nastąpić znacząca utrata aktywności adhezyjnej. W przypadku, gdy nakładanie kleju na oczyszczoną powierzchnię nie następuje bezpośrednio po jej przygotowaniu, wówczas należy powierzchnię zabezpieczyć przed dostępem czynników zewnętrznych (lub ograniczyć ich ekspozycję). Można tego dokonać poprzez stosowanie pokrowców, tkanin, specjalnych papierów lub też umieszczenie przygotowanych elementów w sterylnych komorach lub specjalnych pomieszczeniach [31].

3.2. Zjawisko adhezji i teorie adhezji

3.2.1. Adhezja

Adhezja (łac. adhaesio – przyleganie) jest to zjawisko polegające na łączeniu się ze sobą powierzchniowych warstw ciał fizycznych lub faz (stałych lub ciekłych) [18, 122, 240]. Adhezja wynika z różnorodnych oddziaływań międzycząsteczkowych i jest synergetycznym efektem tych oddziaływań, stanu powierzch-

ni i warstwy wierzchniej, a także rodzaju stykających się substancji (rys. 3.1) [29, 44, 65, 216].



Rys. 3.1. Występowanie sił adhezji i kohezji w połączeniu klejowym []

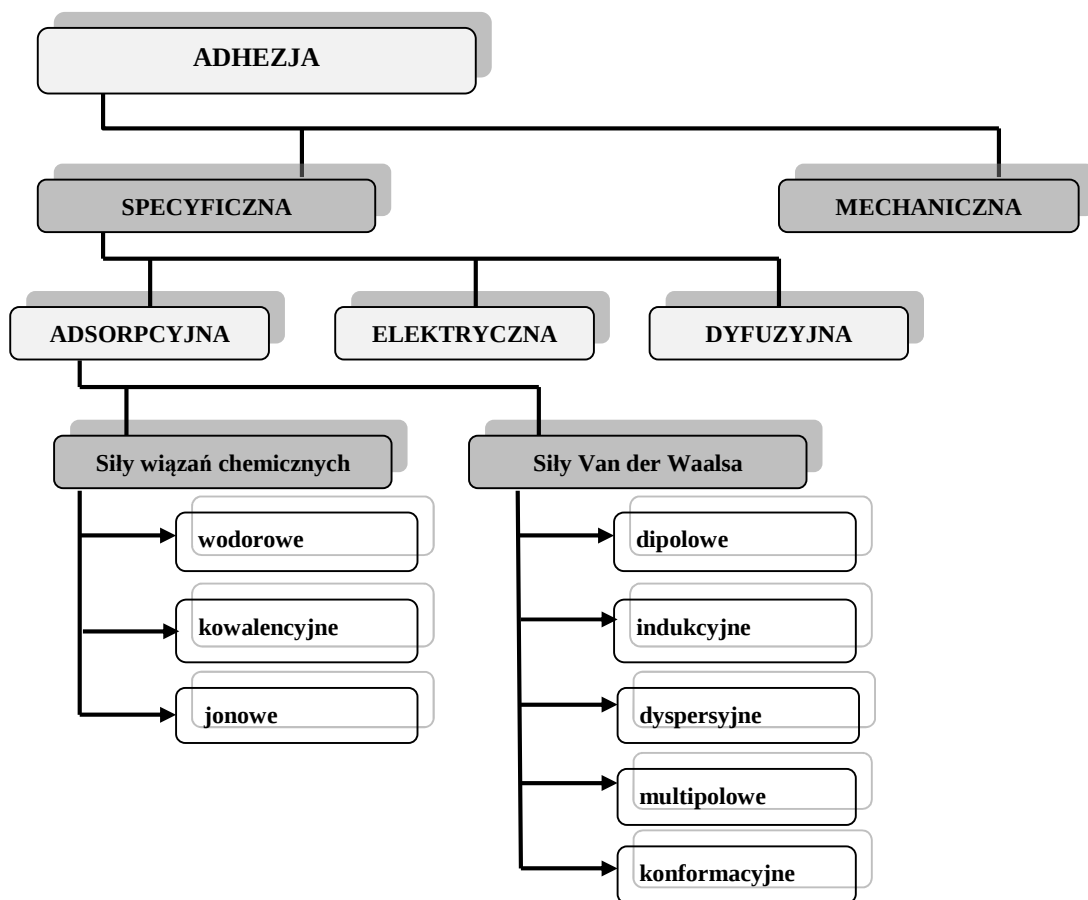
Źródło: Opracowanie własne na podstawie []

Adhezja jest zjawiskiem powierzchniowym określającym właściwości łączonych materiałów [127]. Granica między adhezją i zjawiskami powierzchniowymi zachodzącymi pod wpływem tworzenia się wiązań chemicznych jest bardzo płynna. W praktycznych badaniach inżynierskich przez adhezję rozumie się siłę połączenia dwóch warstw klejonego materiału [240].

Adhezję opisuje się za pomocą różnych teorii wyjaśniających jedynie poszczególne problemy, występujące w konkretnych rodzajach połączeń adhezyjnych. Do teorii mających największe znaczenie należą [31, 81, 127, 240]:

- mechaniczna teoria adhezji,
- specyficzna (właściwa) teoria adhezji,
- reologiczna teoria adhezji (teoria słabej warstwy wierzchniej),
- teoria utleniania,
- teoria sieciowania,
- teoria elektretów,
- termodynamiczna teoria adhezji.

Główny podział teorii adhezji i sił wiązań adhezyjnych przedstawiono na rys. 3.2.



Rys. 3.2. Schemat rodzajów adhezji i sił wiązań adhezyjnych

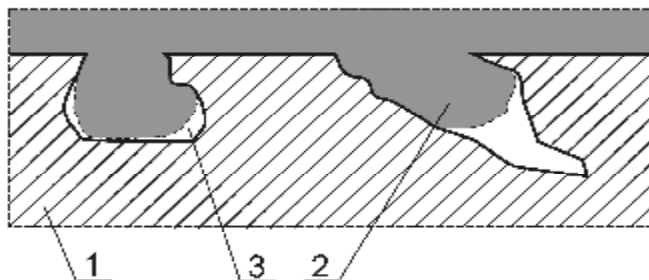
Źródło: Opracowanie własne na podstawie [127, 128, 240]

Najogólniej rozróżnia się adhezję mechaniczną i specyficzną (właściwą) [7, 56], przy czym w warunkach rzeczywistych nie występują one w czystych postaciach. Najczęściej dominuje adhezja właściwa, przy równoczesnym udziale mechanicznej [69, 127, 128].

3.2.2. Teoria adhezji mechanicznej

Mechaniczna teoria adhezji była jedną z pierwszych hipotez, a została przedstawiona przez J. W. McBaina [8, 29, 31, 65, 240]. Adhezja mechaniczna jest wynikiem oporu, jaki stawia sile zewnętrznej masa klejowa w wyniku mechanicznego zakotwiczenia. Ten rodzaj przylegania można zwiększyć poprzez zastosowanie obróbki powierzchniowej, dzięki której powstaje wiele rys

i wgłębień zwiększających powierzchnię geometryczną klejenia [44, 100]. Schematyczny sposób wypełnienia takich nierówności, znajdujących się na powierzchni łączonego materiału, przedstawiono na rys. 3.3 [24].



Rys. 3.3. Schematyczne przedstawienie istoty adhezji mechanicznej: 1 – materiał klejony, 2 – klej, 3 – niewypelnione przez klej dna wgłębień i porów

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [128]

W mechanicznej teorii adhezji na zwiększenie wytrzymałości połączeń adhezyjnych (w tym połączeń klejowych) mają wpływ różne czynniki [18, 127, 168, 183, 194, 197, 208]. Jednym z nich jest to, że wraz ze zwiększaniem chropowatości powierzchni danego materiału, zwiększa się liczba wgłębień o nieregularnych kształtach, do których może wnikać klej [94, 96, 152, 153, 195]. Wynika z tego, że wytrzymałość połączeń adhezyjnych materiałów o chropowatej powierzchni jest znacznie większa niż materiałów o gładkiej powierzchni, z uwagi na większą powierzchnię kontaktu z klejem [6, 47, 66, 77, 83, 97, 100, 137]. Penetracja kleju zależy głównie od jego lepkości, temperatury, ciśnienia, czasu wnikania i głębokości tych wgłębień. Prawo Hagena-Poiseuille'a i równanie ciśnienia kapilarnego opisuje proces wnikania kleju w pory i wgłębienia łączonego materiału. Podstawowy mechanizm wnikania kleju we wgłębienia materiału chropowatego, opisuje równanie (3.1) [240]:

$$h \frac{dh}{dt} = \frac{r}{4h} g_{Lk} \cos \Theta \quad (3.1)$$

gdzie:

h – głębokość wnikania kleju we wgłębienia materiału chropowatego,

t – czas wnikania kleju we wgłębienia materiału chropowatego,

r – promień wgłębienia,

η – lepkość kleju,

γ_{Lk} – swobodna energia powierzchniowa kleju,

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

Zgodnie z tym równaniem zwiększenie średnicy wgłębień ułatwia penetrację, zwiększenie lepkości kleju natomiast ją ogranicza, przy czym lepkość zależy od temperatury, a tego nie uwzględnia równanie (3.1). Do opisu zjawisk wnikania kleju w pory i zagłębienia łączonego materiału (traktując je jako kapilary o promieniu r) można stosować równanie Washburn'a (określane inaczej w literaturze jako równanie Lucasa- Washburn'a [35, 86, 127, 199, 240]), którego podstawą jest zależność (3.1) [240]. Głębokość wnikania h opisana jest wzorem (3.2) [240]. Znaczenie poszczególnych symboli przedstawiono w opisie równania (3.1).

$$h = \left(\frac{rtg_{Lk} \cos \Theta}{2h} \right)^{0,5} \quad (3.2)$$

Na podstawie równania (3.2) jest możliwa ocena czasu niezbędnego do wypełnienia przez klej wgłębień materiału chropowatego (3.3) [240].

$$t = \frac{2h(h)^{0,5}}{rg_{Lk} \cos \Theta} \quad (3.3)$$

Zbyt duża liczba wąskich porów jest jednak przeszkodą w ich wypełnieniu przez klej, zwłaszcza przez klej o dużej lepkości i dużym napięciu powierzchniowym. Osadza się on wówczas tylko na wierzchołkach nierówności [44]. W głębi porów znajdują się zamknięte pęcherzyki powietrza, które tworzą tzw. warstwę graniczną, przyczyniającą się do osłabienia połączenia adhezyjnego. Tak więc istnieje pewien stopień chropowatości powierzchni, którego przekroczenie powoduje powstanie niekorzystnych warunków oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy klejem (lub innym materiałem adhezyjnym) a łączonym materiałem (rys. 3.3) [44, 97, 163, 199, 240].

Wytrzymałość połączeń adhezyjnych materiałów o chropowatej powierzchni jest większa niż połączeń materiałów gładkich również dlatego, że inny jest przebieg odkształceń występujących na granicy faz materiałów tworzących te połączenia. W wyniku rozwiniętej i nierównej powierzchni kontaktu kleju z materiałem chropowatym, podczas zwiększenia obciążenia połączenia adhezyjnego, następuje znacznie większe odkształcenie warstwy kleju oraz tego materiału, niż w przypadku połączenia z materiałem o gładkiej powierzchni. Zatem wyższa jest energia pochłonięta w wyniku powstawania tych odkształceń i tym samym większa energia niezbędna do dekohezji połączenia. Należy jednak uwzględnić zagadnienia związane ze zjawiskiem kohezji kleju, które także wpływają na wytrzymałość połączeń adhezyjnych (w tym klejowych) [43, 122].

Mechaniczna teoria adhezji zakłada, że połączenia utworzone przez klej z materiałem chropowatym nie ulegają dekohezji na granicy faz pod wpływem obciążeń zewnętrznych. Dekohezja następuje wewnątrz najsłabszego materiału

połączenia, ponieważ na granicy faz uniemożliwia ją zestalony klej, mocno zakotwiczony we wgłębieniach materiału mającego chropowatą powierzchnię. Zgodnie z tą teorią wytrzymałość złącza lub połączenia uwarunkowana jest wytrzymałością kleju lub łączonych materiałów, a nie zjawiskami zachodzącymi na granicy obu tych faz [240]. Mechaniczna teoria adhezji była sukcesywnie uzupełniana o inne teorie w miarę przeprowadzanych różnego rodzaju badań.

3.2.3. Teoria adhezji właściwej

Teoria adhezji właściwej (specyficznej) obejmuje m.in. (najczęściej klasyfikowane) [18, 29, 31, 81, 127, 186, 222, 240]:

- adsorpcyjną teorię adhezji,
- dyfuzyjną teorię adhezji,
- elektryczną teorię adhezji.

Adsorpcyjna teoria adhezji

Adsorpcyjna teoria adhezji, przedstawiona w 1963 roku przez L. H. Sharpe'a i H. Schornhorna [8, 16, 18, 240], opiera się na założeniu, że podstawę adsorpcji i adhezji stanowi różnica między stanem energetycznym cząsteczek na powierzchni cieczy lub ciał stałych i cząsteczek znajdujących się w głębi tych faz. Według tej teorii na granicy faz cząsteczki zarówno kleju, jak i materiału klejonego oddziałują bezpośrednio na siebie. Ponadto w przypadku istnienia oddziaływań polarnych następuje orientacja cząsteczek na granicy faz. Wówczas zachodzi adsorpcja fizyczna kleju na powierzchni klejonego materiału. Może zaistnieć także chemisorpcja cząsteczek kleju na powierzchni materiału, co powoduje zwiększenie wytrzymałości połączenia. Zwykle w adsorpcyjnej teorii adhezji największe znaczenie przypisuje się siłom Van der Waalsa, które najsilniej działają w kryształach i cieczach, a najsłabiej w gazach [127, 197]. Siły te są tym większe, im bliżej siebie znajdują się cząstki. Wśród sił międzycząsteczkowych można wyróżnić pięć głównych grup: siły dipolowe, indukcyjne, dyspersyjne, konformacyjne oraz multipolowe. Aby uzyskać połączenie adhezyjne, cząsteczki kleju i łączonych materiałów należy zbliżyć na odległość, przy której oddziaływanie sił przyciągania jest wystarczająco duże.

Obok wymienionych sił Van der Waalsa w adsorpcyjnej teorii adhezji można wyróżnić także siły wiązań chemicznych [18, 216, 240]. Wiązania chemiczne są następstwem przebudowy struktury elektronowej atomów przylegających do siebie ciał. Biorące udział w tworzeniu tych wiązań elektrony określane są mianem elektronów walencyjnych. Efekt działania sił wiązań chemicznych zależy od aktywności chemicznej cząstek zaadsorbowanych i stanu energetycznego powierzchni [240].

Wśród wiązań chemicznych można wyróżnić wiązania kowalencyjne (atomowe, w tym kwasowo-zasadowe określane także jako donorowo-akceptorowe), jonowe oraz wodorowe. Różnią się one przede wszystkim zmianą sposobu prze-

budowy struktury elektronowej łączących się atomów. Jest to przyczyną dużego zróżnicowania energii potencjalnej tych wiązań.

Siły wiązań wodorowych [43, 153, 240] stanowią pośrednie ogniwo między siłami adsorpcji fizycznej (fizysorpcji) a siłami adsorpcji chemicznej (chemisorpcji). Są specyficznym rodzajem wiązań, które mogą być zarówno wewnątrzcząsteczkowe, jak i międzycząsteczkowe.

Wiązanie kowalencyjne [18, 65] polega na uwspólnieniu elektronów pochodzących (po jednym) z obu łączonych atomów i utworzeniu pomiędzy atomami jednej, dwóch lub trzech par elektronów wiążących, czyli pary elektronów o wspólnym dla obu atomów orbitalu. Wiązania kowalencyjne charakteryzują się najwyższą energią zawierającą się w przedziale od 400 kJ/mol do 600 kJ/mol i występują rzadko, jako czynnik powodujący adhezję [44].

Dyfuzyjna teoria adhezji

W latach 1948–1963 S. S. Vojucki [31, 81, 127] opracował dyfuzyjną teorię adhezji, która zakłada, że zjawisko adhezji polega na wzajemnym przenikaniu atomów kleju do podłoża i podłoża do kleju. Przyczyną dyfuzji jest różnica potencjałów termodynamicznych cząstek w obydwóch przylegających do siebie materiałach. W wyniku zmiany wzajemnego położenia atomów i cząstek znajdujących się w obszarze międzyfazowym, następuje wyrównanie tych potencjałów. Prowadzi to do stanu równowagi termodynamicznej układu. Natężenie i szybkość procesów dyfuzji zależy od ilorazu dwóch składowych potencjału termodynamicznego: energetycznej i entropijnej. W niektórych przypadkach energia wewnętrzna układu nie ulega zmianie podczas dyfuzji. W związku z tym, podczas analizy tego układu pomija się składową energetyczną.

Proces dyfuzji zależy przede wszystkim od rodzaju przylegających materiałów, a także od temperatury i ciśnienia. Zaletą dyfuzyjnych złącz i połączeń adhezyjnych są ograniczone naprężenia własne w strefie międzyfazowej (ze względu na wzajemne przenikanie cząsteczek dwóch materiałów). Także zmiana właściwości fizycznych, przy przejściu z jednej fazy do drugiej nie ma charakteru skokowego. Jednakże niewiele materiałów posiada zdolność do tworzenia dyfuzyjnych połączeń adhezyjnych [240].

Teoria dyfuzyjna może być wykorzystywana do interpretacji zjawisk wyłącznie w złączach i połączeniach, w których występuje jednakowa lub zbliżona rozpuszczalność obu materiałów (np. w których klej przynajmniej częściowo rozpuszcza materiał podłoża). Takie połączenie występuje przy łączeniu niektórych tworzyw polimerowych. Dyfuzja między tymi materiałami może zachodzić jedynie wówczas, gdy znajdują się one w temperaturze wyższej od temperatury ich zeszklenia. Teoria dyfuzyjna adhezji odnosi się także do połączeń adhezyjnych, w których następuje częściowe rozpuszczenie warstwy wierzchniej obu tworzyw. Dzięki temu makrocząsteczki posiadają swobodę ruchu i mogą wzajemnie dyfundować. Po usunięciu rozpuszczalnika ich swoboda ruchu zostaje

znacznie ograniczona, a utworzone w ten sposób połączenie wykazuje dużą wytrzymałość.

Elektryczna teoria adhezji

W 1948 roku B. U. Dieragin i N. A. Krotowa [31, 240] zaprezentowali hipotezę, w której podstawę adhezji stanowi przyciąganie elektrostatyczne podwójnej warstwy elektrycznej. Zgodnie z **elektryczną teorią adhezji** pomiędzy dwoma różnymi materiałami może nastąpić przepływ strumienia elektronów, jeżeli ciała te zostaną doprowadzone do bezpośredniego kontaktu. Natężenie i czas przepływu zależą od odległości, na jaką zbliżono te materiały, oraz od różnicy prac wyjścia elektronów z tych materiałów. Przepływ elektronów wrasta wraz ze wzrostem elektroujemności zbliżonych do siebie materiałów. Efektem tego przepływu jest utworzenie się, po stronie materiału mniej elektroujemnego, nadmiarowego ładunku dodatniego, który stanowią jony dodatnie znajdujące się w warstwie wierzchniej. W warstwie wierzchniej materiału bardziej elektroujemnego natomiast powstaje nadmiarowy ładunek ujemny, utworzony przez przemieszczające się tam elektrony. W wyniku tego jedna z warstw staje się względnie uboższa w elektrony, co prowadzi do powstania podwójnej warstwy elektrycznej powodującej efekt przyciągania. Siły przyciągania mają charakter sił opisanych *prawem Coulomba*. Przeciwdziałają one rozdzielaniu obu materiałów tworzących złącze i dlatego uznano ją za jedną ze składowych sił adhezji. Wielkość tych sił, przypadająca na jednostkę powierzchni tak powstałego złącza, zależy głównie od gęstości ładunku powierzchniowego w obu częściach podwójnej warstwy elektrycznej [240].

Teoria ta ma ścisły związek z teorią adsorpcyjną, gdyż przejścia elektronów wywołuje orientowana adsorpcja grup polarnych kleju na powierzchni ciała łączzonego, co łączy się z obecnością i ilością grup polarnych. Elektryczna teoria adhezji, choć nie ma znaczenia podstawowego, to jednak dobrze tłumaczy niektóre aspekty zjawisk adhezji.

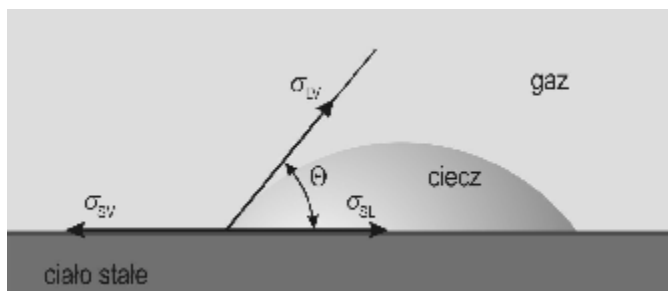
Podsumowując dotychczasowe informacje zawarte w licznych publikacjach na temat adhezji oraz związanych z nią procesów i zjawisk, można zauważyć, iż nadal brakuje jednolitej teorii tego zjawiska [10, 18, 127, 240]. Niewątpliwie głównym źródłem adhezji są przede wszystkim oddziaływania międzycząsteczkowe [18, 50, 68, 75, 122, 132]. Można zauważyć, że adsorpcyjna teoria adhezji (określana w niektórych publikacjach wraz z chemisorpcją, jako fizyczno-chemiczna teoria adhezji) w sposób najpełniejszy opisuje zjawisko adhezji. Wprawdzie inne teorie adhezji pomagają w wyjaśnieniu (bądź też w opisie) niektórych przypadków adhezji, jednak koncentrują się raczej na wybranych aspektach tego zjawiska. Jest to przyczyną powstawania często sprzecznych wniosków, stąd też teorie te nie mogą mieć charakteru uniwersalnego [127, 240].

3.3. Zwilżalność

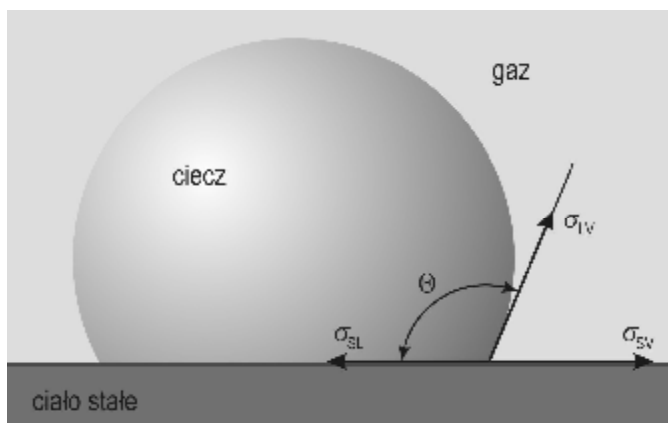
3.3.1. Zjawisko zwilżania

Zwilżanie jest zjawiskiem powierzchniowym polegającym na zastąpieniu powierzchni ciała stałego i cieczy pewną powierzchnią graniczną charakteryzującą się określonym napięciem (σ), wynikającym z napięć powierzchniowych ciała stałego oraz cieczy, graniczących z ośrodkiem gazowym [20, 87, 99]. Miarą zwilżalności powierzchni jest kąt zwilżania Θ (określany także, jako kąt przylegania lub kąt graniczny), utworzony pomiędzy zwilżaną powierzchnią ciała stałego a styczną do powierzchni zwilżającej cieczy (krzywizny menisku zwilżającej cieczy), wyprowadzoną z punktu zetknięcia cieczy z powierzchnią ciała stałego (rys. 3.4) [12, 34, 36, 38, 44, 51, 71, 99, 150, 211].

a)



b)



Rys. 3.4. Zwilżalność powierzchni ciała stałego przez ciecz w przypadku: a) dobrej zwilżalności $\Theta < 90^\circ$ i niedostatecznej zwilżalności $\Theta > 90^\circ$

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [240]

Wartość kąta zwilżania mniejsza od 90° świadczy o zwilżaniu powierzchni ciała stałego. W przypadku, gdy kąt zwilżania $\Theta = 0^\circ$, wówczas ciecz rozplywa się idealnie po powierzchni, następuje całkowite (pełne) zwilżenie powierzchni ciała stałego przez ciecz. Jeżeli natomiast kąt $\Theta = 180^\circ$, występuje wówczas absolutna niezwilżalność [29, 44, 51, 216, 240].

W literaturze są analizowane różnorodne aspekty dotyczące zagadnienia zwilżalności powierzchni, uwzględniające różne wielkości oraz zależności (odnoszące się do kąta zwilżania) [20, 24, 34, 49, 150, 152, 166, 175, 204, 205]. Aby ciecz dobrze zwilżała powierzchnię ciała stałego jej napięcie powierzchniowe powinno być mniejsze od napięcia powierzchniowego cieczy [44].

3.3.2. Metody pomiaru kąta zwilżania

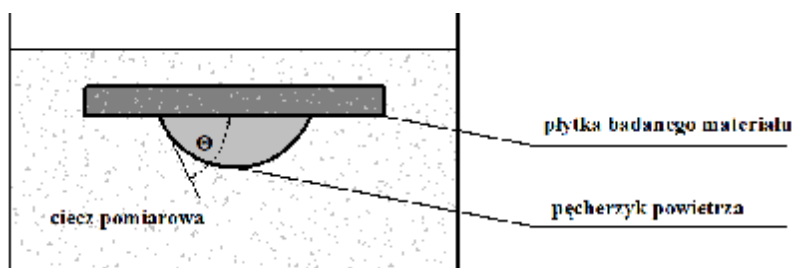
Istnieje wiele metod wyznaczania kąta zwilżania [9, 51, 54, 182, 190, 192, 204, 219, 247]. Wśród metod najczęściej stosowanych można wymienić [11, 24, 35, 54, 65, 69, 70, 193, 240]:

- metodę pęcherzyka powietrza,
- metodę geometryczną,
- metodę wzrostu kapilarnego cieczy na próbce badanego tworzywa (m.in. metoda Wilhelmy'ego),
- metodę bezpośredniego pomiaru.

Obecnie często stosowaną metodą pomiarów kąta zwilżania jest metoda pomiaru bezpośredniego za pomocą specjalnych urządzeń zwanych goniometrami lub analizatorami kąta zwilżania.

Metoda pęcherzyka powietrza

Metoda pęcherzyka powietrza polega na tym, że badana powierzchnia materiału w kształcie płytki jest zanurzona w cieczy pomiarowej, w taki sposób, że jej dolna płaszczyzna jest prostopadła do kierunku działania siły wyporu (rys. 3.5).



Rys. 3.5. Metoda pomiaru kąta zwilżania za pomocą pęcherzyka powietrza

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [240]

Za pomocą mikrostrzykawki wprowadza się bezpośrednio pod płytkę pęcherzyk powietrza, który osiada na dolnej jej powierzchni. Z kształtu czaszy pęcherzyka wyznacza się kąt zwilżania [240]. Zaletą tej metody jest to, że nie występuje w niej zjawisko obniżania wartości kąta zwilżania pod wpływem sił grawitacji.

Metoda geometryczna

W metodzie geometrycznej przyjmuje się różne założenia oraz modele kropli cieczy pomiarowej, a także zależności, pozwalające na wyznaczenie kąta zwilżania. Wśród modeli kropli cieczy wyróżnia się [240]:

- model kulisty (rys. 3.6),
- model krzywej (metoda Bashfortha),
- model elipsoidalny.

W przypadku kulistego modelu kropli cieczy pomiarowej nie uwzględnia się efektów grawitacyjnych, które przyczyniają się do jej zniekształcenia. Wymiar średnicy kropli pomiarowej można określić wzorami (3.4) oraz (3.5) [240]:

$$D_0 \leq \left(\frac{2\gamma_L}{rg} \right)^{0,5} \quad (3.4)$$

$$D_0 < 0,45 \left(\frac{\gamma_L}{r} \right)^{0,5} \quad (3.5)$$

gdzie:

D_0 – średnica kropli pomiarowej,

γ_L – swobodna energia powierzchniowa cieczy pomiarowej,

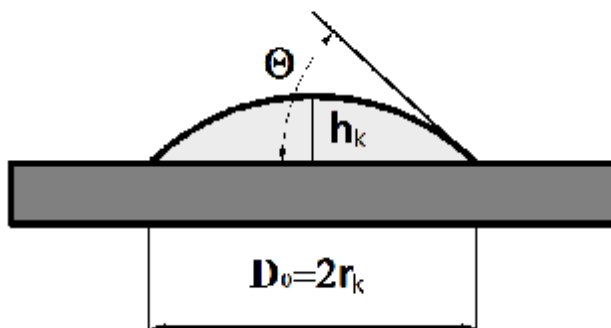
ρ – gęstość cieczy pomiarowej,

g – przyspieszenie ziemskie.

Należy zaznaczyć, że w przypadku zastosowania, jako cieczy pomiarowej wody, przyjmując metodę geometryczną z wykorzystaniem kulistego modelu cieczy pomiarowej, wartość średnicy kropli pomiarowej powinna być mniejsza niż 3,86 mm. Przyjmując kształt kulisty cieczy pomiarowej (rys. 3.6) można przedstawić także zależności (3.6) dla $\Theta < 90^\circ$ oraz (3.7) dla $\Theta > 90^\circ$, pozwalające na wyznaczenie wartości kąta zwilżania Θ [240].

$$\Theta = \arccos \frac{1 - \left(\frac{h_k}{r_k}\right)^2}{1 + \left(\frac{h_k}{r_k}\right)^2} \quad (3.6)$$

$$\Theta = 90^\circ + \arccos \frac{2h_k r_k}{h_k^2 + r_k^2} \quad (3.7)$$



Rys. 3.6. Model kulisty kropli cieczy pomiarowej: D_0 – średnica koła, jakie tworzy kropla cieczy pomiarowej na powierzchni ciała stałego, h_k – wysokość kropli cieczy pomiarowej

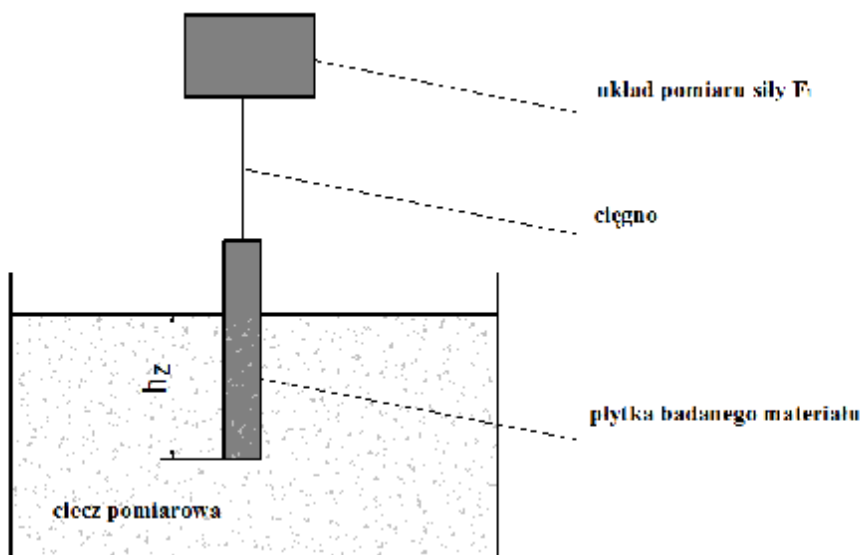
Źródło: Opracowanie własne na podstawie [240]

W przypadku małych kątów zwilżania bezpośredni pomiar wysokości kropli może być obarczony błędem, który można ograniczyć poprzez zastosowanie dużych powiększeń obrazów.

W pracy [240] zamieszczono stabelaryzowane wartości ilorazu h/r umożliwiające określenie wartości kąta zwilżania, stosując założenia modelu kulistego oraz odpowiednie zależności. W tejże pracy scharakteryzowano pozostałe modele cieczy pomiarowej, wykorzystywane w metodzie geometrycznej.

Metoda płytki Wilhelmy’ego

Metoda płytki Wilhelmy’ego polega na zanurzaniu i wyciąganiu próbki z cieczy pomiarowej. W tym przypadku próbka, która może mieć kształt płytki lub włókna, jest zawieszona za pomocą cięgna na ramieniu układu do pomiaru siły (rys. 3.7) [54, 65, 219, 240].



Rys. 3.7. Schemat układu do pomiarów kąta zwilżania metodą płytki Wilhelmy’ego, h_z – głębokość zanurzenia płytki pomiarowej

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [240]

Odpowiednie urządzenie rejestruje siłę przy wyciąganiu i opuszczaniu płytki (F_1). Na płytkę działa siła wyporu cieczy F_2 (3.8):

$$F_2 = (\rho_1 - \rho_2)gS_p h_z \quad (3.8)$$

gdzie:

ρ_1 – gęstość płytki,

ρ_2 – gęstość cieczy,

g – przyspieszenie ziemskie,

S_p – pole przekroju poprzecznego płytki,

h_z – głębokość zanurzenia płytki.

W przeciwnym kierunku na płytkę działa siła ciężkości F_3 (3.9):

$$F_3 = mg \quad (3.9)$$

gdzie: m – masa płytki oraz siła F_4 oddziaływań na granicy trzech faz, która jest związana z energią powierzchniową cieczy pomiarowej γ_L i obwodem płytki i zależnością (3.10):

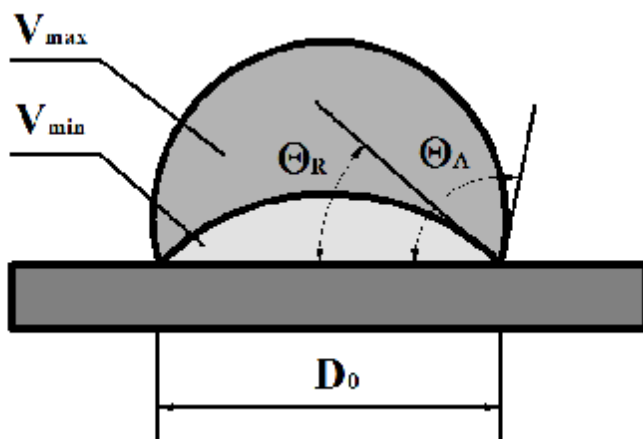
$$F_4 = \gamma_L l \cos \Theta \quad (3.10)$$

Dokonując pomiaru F_1 , a znając wymiary, gęstość, głębokość zanurzenia i napięcie powierzchniowe cieczy można wyliczyć $\cos \Theta$ z zależności (3.11):

$$F_1 + F_2 = F_3 + F_4 \quad (3.11)$$

Metoda płytki Wilhelmy’ego służy do wyznaczania kąta napływu Θ_A (*advancing contact angle*) w czasie opuszczania płytki i kąta cofania Θ_R (*receding contact angle*) w czasie wyciągania płytki. Różnica między Θ_A i Θ_R stanowi *histerezę kąta zwilżania* (rys. 3.8). W warunkach rzeczywistych kąt cofania jest zawsze mniejszy od kąta napływu, a wartość kąta równowagowego Θ przyjmuje wartości pośrednie:

$$\Theta_R < \Theta < \Theta_A \quad (3.12)$$



Rys. 3.8. Ilustracja kątów zwilżania przy zachowaniu stałej średnicy kropli pomiarowej D_0 ($D_0 = \text{const}$): Θ_A – kąt napływu, Θ_R – kąt cofania, V_{max} – kropla cieczy o maksymalnej objętości, V_{min} – kropla cieczy o objętości minimalnej

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [240]

Pomiary kąta zwilżania należy wykonywać bardzo starannie i zgodnie z ustalonymi wytycznymi (tak, aby było spełnione równanie Younga), które są następujące [54, 122, 132, 138, 149, 223, 247]:

- badana powierzchnia powinna być płaska i gładka,
- krople cieczy pomiarowej należy nakładać o jak najmniejszej objętości, poniżej $< 2\mu\text{l}$ (a nawet $< 0,2\mu\text{l}$), aby zminimalizować rozpyływanie się kropli pod wpływem sił grawitacyjnych, powodującego zaniżenie wartości kąta zwilżania,
- czas dokonania pomiarów kąta zwilżania od momentu położenia kropli powinien być jak najkrótszy, aby zminimalizować efekty sił grawitacyjnych i parowanie,
- analizowana powierzchnia musi być czysta, bez żadnych zanieczyszczeń,
- badania powinny być przeprowadzone w stałej temperaturze o niskiej, w środowisku o ściśle określonej wilgotności (preferowane jest stosowanie komór klimatyzacyjnych),
- należy stosować wzorcowe ciecze pomiarowe o znanym napięciu powierzchniowym,
- podczas pomiaru próbka powinna być nieruchoma, aby nie następowały odkształcenia kropli pomiarowej pod wpływem wibracji.

Do czynników istotnie wpływających na prawidłowość przeprowadzania pomiarów kąta zwilżania należą [34, 70, 75, 115, 138, 175, 191, 196, 217, 223]:

- **wielkość kropli** – w literaturze [236, 240] przedstawiono informacje, że pomiary kąta zwilżania należy wykonywać z dwóch stron kropli; ponieważ powierzchnia próbki jest heterogeniczna, jako wynik badania należy przyjmować średnią arytmetyczną z pomiarów co najmniej dziewięciu różnych kropli; dla danej serii pomiarów należy przestrzegać zasady, aby czas, jaki upływa od momentu posadowienia kropli do momentu odczytania kąta zwilżania był możliwie jak najkrótszy i aby był on taki sam dla wszystkich kropli danej serii - ogranicza to reakcję kropli z podłożem oraz ogranicza zmniejszenie jej objętości wskutek parowania; zgodnie z zebranymi informacjami przedstawionymi w literaturze [240] zakres objętości kropli powinien mieścić się w przedziale od 28mm^3 do $0,5\text{mm}^3$,
- **temperatura** – w zakresie do ok. 80°C zmiany temperatury, w niewielkim stopniu, powodują zmiany swobodnej energii powierzchniowej, naturalne oscylacje temperatury, jakie mogą występować podczas badań laboratoryjnych, nie mają istotnego wpływu na wynik pomiaru kąta zwilżania tworzyw [240];
- **współczynnik sprężystości wzdłużnej (sztywność powierzchni)** – powierzchnia materiału, na której osadzone są krople cieczy pomiarowej musi być odpowiednio sztywna i dlatego współczynnik sprężystości wzdłużnej materiału musi mieć wartość większą niż 10 kPa – zapobiega to odkształceniom kropli cieczy pomiarowej pod wpływem jej ciężaru [238],

- **chropowatość powierzchni** (wpływająca na histerezę termodynamiczną) – chropowatość powierzchni powoduje, że kropla może znajdować się w różnych stanach metastabilnych; ogólnie przyjmuje się, że jeżeli $Ra < 0,5 \mu m$, to wpływ chropowatości na kąt zwilżania jest nieistotny; doświadczalnie stwierdzono istotny wpływ kształtu i gęstości ułożenia nierówności badanej powierzchni na wartość kąta zwilżania [66, 97, 195, 230],
- **jednorodność powierzchni** (i warstwy wierzchniej) pod względem fizycznym i chemicznym – heterogeniczność fizyczno-chemiczna (drugie źródło histerezy termodynamicznej) – istotny wpływ na wartość kąta zwilżania ma migracja dodatkowych składników do warstwy wierzchniej, zróżnicowana struktura nadcząsteczkowa oraz niejednorodność powierzchni na skutek powstawania na niej grup funkcyjnych o różnej wielkości i różnym charakterze [36, 39, 240];
- **zanieczyszczenia powierzchni** – przyczyniają się do znacznych różnic w uzyskanych wartościach kąta zwilżania,
- **rodzaj cieczy pomiarowej** – wnikanie cieczy pomiarowej w szczeliny znajdujące się w warstwie wierzchniej, a także wnikanie jej w obszary międzycząsteczkowe tworzywa (zjawisko pęcznienia) – są głównymi przyczynami histerezy dynamicznej [230], przy czym jest istotna również objętość molowa cieczy pomiarowej – wraz ze zwiększaniem tej objętości procesy wnikania cieczy w strukturę ulegają spowolnieniu i ograniczeniu; woda, ze względu na swoją małą objętość molową, łatwo wnika w strukturę niektórych tworzyw; stąd też istotny jest dobór odpowiedniej cieczy pomiarowej, aby nie wchodziła w reakcje ze składnikami badanego materiału [54, 57, 71],
- **wilgotność.**

Wymienione czynniki są przyczyną trudności w przeprowadzaniu pomiarów kąta zwilżania, utrudniają interpretację uzyskiwanych wyników oraz są przyczyną różnych stanów metastabilnych samej kropli. Efektem tych zjawisk jest histereza kąta zwilżania [33, 57, 68, 69, 113, 198, 219]. Poznanie zjawiska histerezy ma duże znaczenie praktyczne m.in. ze względu na sposób obliczania swobodnej energii powierzchniowej [11, 49, 75, 192, 214].

Histereza kąta zwilżania ma dwie składowe: termodynamiczną i dynamiczną [33, 34, 68, 240]. Pierwsza z nich spowodowana jest chropowatością i heterogenicznością powierzchni, które sprawiają, że kropla może znajdować się w różnych stanach metastabilnych, którym odpowiadają różne kąty zwilżania. Druga składowa zależy od czasu i jej źródłem są takie zjawiska jak:

- oddziaływanie chemiczne ciecz-tworzywo,
- wnikanie cieczy pomiarowej w pory,
- reorganizacja cząsteczek na powierzchni.

3.4. Ocena przygotowania powierzchni do procesu klejenia

Ocena przygotowania powierzchni do procesu klejenia jest istotną częścią wspomnianego pierwszego etapu klejenia. W zależności od rodzaju i właściwości łączonego materiału, kształtu i wymiarów powierzchni, a także zastosowanej metody kontroli poprawności przeprowadzenia procesu przygotowania powierzchni łączonych materiałów, ocena ta może obejmować różne elementy, różnorodne metody i oprzyrządowanie oraz uwzględnia stosowne stopnie oceny przygotowania powierzchni.

3.4.1. Ocena i stopnie przygotowania powierzchni

Ocena przygotowania powierzchni może obejmować [44, 65, 240]:

- stopnie przygotowania powierzchni,
- ocenę przygotowania powierzchni,
- określenie chropowatości powierzchni.

Wymienione rodzaje oceny dotyczą przygotowania powierzchni pod powłoki malarskie, ale można je wykorzystać do oceny przygotowania powierzchni przed klejeniem. Szczegółowe wytyczne zawarte są w następujących grupach norm:

- ISO 8501 – opisujących wizualną ocenę czystości powierzchni [262 – 265],
- ISO 8502 – prezentujących badania służące do oceny czystości powierzchni [266 – 270],
- ISO 8503 – dotyczących chropowatości podłoża stalowego [271 – 275].
Wśród tych grup norm można wyróżnić następujące:
- PN-EN ISO 8501-1 Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów – Wzrokowa ocena czystości powierzchni – Część 1: Stopnie skorodowania i stopnie przygotowania niezabezpieczonych podłoży stalowych oraz podłoży stalowych po całkowitym usunięciu wcześniej nałożonych powłok [262],
- PN-EN ISO 8501-2 Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów – Wzrokowa ocena czystości powierzchni – Część 2: Stopnie przygotowania wcześniej pokrytych powłokami podłoży stalowych po miejscowym usunięciu tych powłok [263],
- PN-EN ISO 8501-3 Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów – Wzrokowa ocena czystości powierzchni – Część 3: Stopnie przygotowania spoin, krawędzi i innych obszarów z wadami powierzchni [264],
- PN-EN ISO 8501-4 Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów – Wzrokowa ocena czystości powierzchni – Część 4: Stany wyjściowe powierzchni, stopnie przygotowania i stopnie rdzy nalotowej związane z czyszczeniem strumieniem wody pod wysokim ciśnieniem [265],

- PN-EN ISO 8502-2 Laboratoryjne oznaczenie chlorków na oczyszczonych powierzchniach [266],
- PN-EN ISO 8502-3 Ocena pozostałości kurzu na powierzchniach stalowych przygotowanych do malowania (metoda z taśmą samoprzylepną) [267],
- PN-EN ISO 8502-4 Wytyczne dotyczące oceny prawdopodobieństwa kondensacji pary wodnej przed nakładaniem farby (punkt rosy) [268],
- PN-EN ISO 8502-5 Oznaczanie chlorków na powierzchniach stalowych przygotowanych do malowania (metoda rurki do oznaczania jonów) [269],
- PN-EN ISO 8502-6 Ekstrakcja rozpuszczalnych zanieczyszczeń do analizy. Metoda Bresle'a [270],
- PN-EN ISO 8503-1 Wyszczególnienie i definicja wzorców ISO profilu powierzchni do oceny powierzchni po obróbce strumieniowo-ścierniej [271],
- PN-EN ISO 8503-2 Metoda stopniowania profilu powierzchni stalowych po obróbce strumieniowo-ścierniej. Sposób postępowania z użyciem wzorca [272],
- PN-EN ISO 8503-3 Metoda kalibrowania wzorców ISO profilu powierzchni do oceny powierzchni po obróbce strumieniowo-ścierniej. Sposób postępowania z użyciem mikroskopu [273],
- PN-EN ISO 8503-4 Metoda kalibrowania wzorców ISO profilu powierzchni do oceny powierzchni po obróbce strumieniowo-ścierniej. Sposób postępowania z użyciem przyrządu stykowego [274],
- PN-EN ISO 8503-5 Metoda oznaczania profilu powierzchni taśmą replikacyjną [275].

Stopnie przygotowania powierzchni według normy PN-EN ISO 8501-1

Normy PN-EN ISO 8501-1 [262] i PN-EN ISO 8501-2 [263] opisujące stopnie przygotowania powierzchni służą do wizualnej oceny stopnia skorodowania i stopnia przygotowania powierzchni stalowych przed ich malowaniem. Norma PN-EN ISO 8501-1 dotyczy powierzchni, na której nie ma starych powłok malarskich, a PN-EN ISO 8501-2 dotyczy prac renowacyjnych z częściowym pozostawieniem starych powłok. Podobne zastosowanie mogą mieć te normy w odniesieniu do klejenia elementów, które są poddane procesowi łączenia po raz pierwszy, ale także klejenia elementów po procesie demontażu, na których znajdują się pozostałości klejów. Poniżej przedstawiono informacje zawarte w normie PN-EN ISO 8501-1 [262].

W wymienionej normie przedstawiono cztery stany wyjściowe powierzchni:

- A – powierzchnia stali pokryta mocno przylegającą zgorzeliną na prawie 100% powierzchni, a jeśli występuje rdza to jest ona widoczna na małej części powierzchni,
- B – powierzchnia stali, która zaczęła korodować i z której zaczęła się złuszczać zgorzelina walcownicza,

- C - powierzchnia stali, na której zgorzelina walcownicza przekorodowała lub można ją usunąć, przy czym wżery są słabo widoczne okiem nieuzbrojonym,
- D – powierzchnia stali, na której zgorzelina walcownicza przekorodowała i liczne wżery są widoczne okiem nieuzbrojonym.

Powierzchnię ocenia się wizualnie w świetle rozproszonym, wzrokiem skorygowanym do normalnego, porównując ją do określonego wzorca fotograficznego podanego w normach.

W normie PN-EN ISO 8501-1 podano stopnie przygotowania powierzchni następującymi metodami (które opisano w rozdziale 4):

- obróbki strumieniowo-ścierniej (przy czym w normie nie rozróżniono metod przygotowania suchym i mokrym ścierniwem),
- czyszczenia narzędziami ręcznymi i narzędziami ręcznymi z napędem mechanicznym,
- czyszczenia płomieniem.

W tabeli 3.1, tabeli 3.2 oraz tabeli 3.3 przedstawiono stopnie przygotowania powierzchni wraz z ich opisem.

Tabela 3.1. Stopnie przygotowania powierzchni wg normy PN-EN ISO 8501-1: metoda obróbki strumieniowo-ścierniej

Stopień	Opis
Sa1 – lekka obróbka	Na oglądanej bez powiększenia powierzchni nie powinien być widoczny olej, smar i pył oraz nie powinno być słabo przylegającej zgorzeliny walcowniczej, rdzy, powłok lakierowych i substancji obcych. Możliwe stopnie: B Sa 1, C Sa 1, D Sa 1
Sa 2 - dokładna obróbka	Na oglądanej bez powiększenia powierzchni nie powinien być widoczny olej, smar i pył oraz nie powinno być większości zgorzeliny walcowniczej, rdzy, powłok lakierowych i substancji obcych. Jakiegokolwiek pozostające zanieczyszczenia powinny mocno przylegać. Możliwe stopnie: B Sa 2, C Sa 2, D Sa 2
Sa 2½ - bardzo dokładna obróbka	Na oglądanej bez powiększenia powierzchni nie powinien być widoczny olej, smar i pył oraz nie powinno być zgorzeliny walcowniczej, rdzy, powłok lakierowych i substancji obcych. Jakiegokolwiek pozostające ślady zanieczyszczeń powinny być widoczne jedynie, jako słabe zabarwienie w postaci plam lub pasm. Możliwe stopnie: A Sa 2½, B Sa 2½, C Sa 2½, D Sa 2½
Sa 3 - obróbka do wizualnie czystej stali	Na oglądanej bez powiększenia powierzchni nie powinien być widoczny olej, smar i pył oraz nie powinno być zgorzeliny walcowniczej, rdzy, powłok lakierowych i substancji obcych. Powierzchnia powinna mieć jednolitą metaliczną barwę. Możliwe stopnie: A Sa 3, B Sa 3, C Sa 3, D Sa 3

Źródło: opracowanie na podstawie [262]

Tabela 3.2. Stopnie przygotowania powierzchni wg normy PN-EN ISO 8501-1: metoda czyszczenia narzędziami ręcznymi i narzędziami ręcznymi z napędem mechanicznym

Stopień	Opis
St 1	Na oglądanej bez powiększenia powierzchni nie powinien być widoczny olej, smar i pył oraz nie powinno być słabo przylegającej zgorzeliny walcowniczej, rdzy, powłok lakierowych i substancji obcych. Możliwe stopnie: B St 2, C St 2, D St 2
St 2	Na oglądanej bez powiększenia powierzchni nie powinien być widoczny olej, smar i pył oraz nie powinno być słabo przylegającej zgorzeliny walcowniczej, rdzy, powłok lakierowych i substancji obcych. Powierzchnia oczyszczona dokładniej niż dla St 1. Możliwe stopnie: B St 2, C St 2, D St 2
St 3	Na oglądanej bez powiększenia powierzchni nie powinien być widoczny olej, smar i pył oraz nie powinno być słabo przylegającej zgorzeliny walcowniczej, rdzy, powłok lakierowych i substancji obcych. Powierzchnia oczyszczona dokładniej niż dla St 2, miejscami przebija metaliczne podłoże. Możliwe stopnie: B St 3, C St 3, D St 3

Źródło: opracowanie na podstawie [262]

Tabela 3.3. Stopnie przygotowania powierzchni wg normy PN-EN ISO 8501-1: metoda czyszczenia płomieniem

Stopień	Opis
FI	Na oglądanej bez powiększenia powierzchni nie powinien być widoczny olej, smar i pył oraz nie powinno być słabo przylegającej zgorzeliny walcowniczej, rdzy, powłok lakierowych i substancji obcych. Jakikolwiek pozostałości powinny być widoczne jako przebarwienia powierzchni (odcienie różnych barw). Możliwe stopnie: A FI, B FI, C FI, D FI

Źródło: opracowanie na podstawie [262]

W normie PN-EN ISO 8501-1 znajdują się również fotografie stanów wyjściowych powierzchni oraz wyglądu powierzchni odpowiadającym poszczególnym stopniom przygotowania powierzchni.

Stopnie przygotowania powierzchni według normy PN-EN ISO 8501-4

W normie PN-EN ISO 8501-4 [265] są zawarte stopnie przygotowania powierzchni w przypadku czyszczenia powierzchni wodą pod wysokim ciśnieniem, przy czym należy zauważyć, że do chwili obecnej nie istnieje norma europejska dotycząca powierzchni czyszczonych ścierniwem metodami mokrymi. W takich przypadkach do oceny można stosować wzorce przygotowane przez firmę International „Slurryblasting Standards” [309]. Podczas stosowania czysz-

czenia powierzchni wodą pod wysokim ciśnieniem w przypadku stali na powierzchniach czyszczonych elementów stalowych pojawia się rdza nalotowa, wówczas ocenie podlega:

- wygląd powierzchni przed czyszczeniem,
- wygląd powierzchni po czyszczeniu,
- wygląd powierzchni pokrytej rdzą nalotową.

Stopnie przygotowania powierzchni według normy PN-EN ISO 8501-4 przedstawiono w tabeli 3.4.

Tabela 3.4. Stopnie przygotowania powierzchni wg normy PN-EN ISO 8501-4

Stopień	Opis
Wa 1 – lekkie oczyszczenie wodą pod wysokim ciśnieniem	Na powierzchni ocenianej okiem nieuzbrojonym nie ma widocznych olejów, smarów, rdzy, luźnych powłok i obcych substancji.
Wa 2 – dokładne oczyszczenie wodą pod wysokim ciśnieniem	Powierzchnia oceniana okiem nieuzbrojonym musi być wolna od widzialnych olejów, smarów, brudu, większości rdzy, wcześniej nałożonych powłok malarskich i obcych substancji. Jakiegokolwiek szczątkowe zanieczyszczenia muszą być nierównomiernie rozłożone i charakteryzować się dobrą przyczepnością.
Wa 2½ – bardzo dokładne oczyszczenie wodą pod wysokim ciśnieniem	Powierzchnia oceniana okiem nieuzbrojonym musi być całkowicie wolna od widzialnej rdzy, olejów, smarów, brudu, wcześniej nałożonych powłok malarskich i obcych substancji z wykluczeniem ewentualnie drobnych śladów. Może być widoczne przebarwienie powierzchni. Szare lub brązowo-czarne przebarwienia dostrzegane na stali z wżerami nie można usunąć dalszym czyszczeniem strumieniem wody.

Źródło: opracowanie na podstawie [265]

Tabela 3.5. Stopnie przygotowania powierzchni wg normy PN-EN ISO 8501-4

Stopień	Opis
L – lekka rdza nalotowa	Na powierzchni oglądanej bez powiększenia znajdują się małe ilości żółtej/brązowej rdzy nalotowej, przez którą może być widoczne podłoże stalowe. Rdza może być równomierna lub nierównomierna, dobrze przylegająca. Nie da się usunąć przez pocieranie tkaniną.
M – średnia rdza nalotowa	Na powierzchni oglądanej bez powiększenia znajduje się warstwa żółtej/brązowej rdzy nalotowej, która przesłania podłoże stalowe. Rdza może być równomierna lub nierównomierna, dość dobrze przylegająca. Pozostawia lekkie ślady przy pocieraniu tkaniną.
H – silna rdza nalotowa	Na powierzchni oglądanej bez powiększenia znajdują się małe ilości czerwono-żółtej/brązowej rdzy nalotowej, która przesłania podłoże stalowe i lekko do niego przylega. Rdza może być równomierna lub nierównomierna i łatwo zostawia ślady przy pocieraniu tkaniną.

Źródło: opracowanie na podstawie [265]

W tabeli 3.5 zaprezentowano stopnie rdzy nalotowej po przygotowaniu powierzchni z wykorzystaniem czyszczenia wodą pod wysokim ciśnieniem.

Rozróżnia się następujące stany wyjściowe powierzchni:

- DC A – powłoki zdegradowane w stopniu Ri3 według normy PN-EN ISO 4628-3,
- DC B – powłoki zdegradowane w stopniu Ri4 według PN-EN ISO 4628-3,
- DC C – powłoki zdegradowane w stopniu Ri5 lub powierzchnia w stopniu wyjściowym C według PN-EN ISO 8501-1,
- DP I – zniszczona powłoka gruntu do czasowej ochrony pigmentowanego czerwienią żelazową,
- DP Z – zniszczona powłoka gruntu krzemianowo-cynkowego.

Ocena ilości soli rozpuszczalnych w wodzie, pozostających na powierzchni, według normy PN-EN ISO 8502-2

Zanieczyszczenia jonowe na powierzchni przed procesem wykonania złączy oraz połączeń adhezyjnych (malarskich, klejowych) mogą powodować korozję podpowłokową, powstawanie pęcherzy i delaminację połączenia. Z tego powodu w przypadkach, w których po zastosowaniu metod przygotowania powierzchni, mogą pozostawać zanieczyszczenia jonowe, należy dokonać oceny tych zanieczyszczeń. W normie PN-EN ISO 8502-2 [266] zamieszczono opis kilku metod usuwania zanieczyszczeń jonowych z powierzchni w celu poddania ich ocenie ilościowej. Metody, które można wykorzystać w warunkach laboratoryjnych, a także warsztatowych to:

- metoda tamponowa,
- metoda Bresla,
- metoda konduktometryczna.

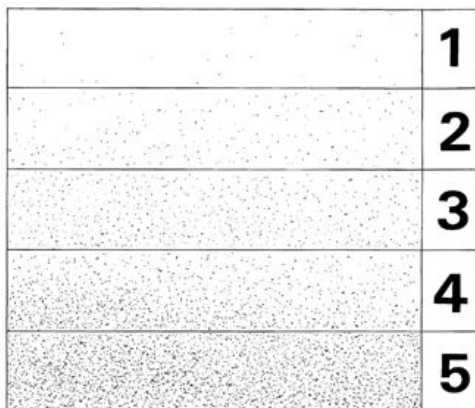
Najczęściej stosowaną metodą sumarycznego oznaczania wszystkich obecnych na powierzchni rozpuszczalnych w wodzie zanieczyszczeń jonowych jest metoda konduktometryczna. Polega ona na pomiarze przewodności roztworu zdjętego z powierzchni za pomocą konduktometru.

Ocena pozostałości kurzu na powierzchni wg normy PN-EN ISO 8502-3

Ocenę poziomu zanieczyszczeń pylistych na powierzchni wykonuje się zgodnie z normą PN-EN ISO 8502-3 [267]. Oznaczenie to polega na:

- przyklejeniu do badanej powierzchni taśmy klejącej o długości 150 mm i dobrym przytwierdzeniu jej do podłoża poprzez kilkakrotne przeciągnięcie po niej palcem lub wałeczkiem,
- ocenie zdjętych zanieczyszczeń przyklejonych do taśmy poprzez porównanie ich z wzorcami podanymi w normie. Oceny należy dokonać po umieszczeniu taśmy na kontrastowym podłożu, w stosunku do zdjętych zanieczyszczeń.

Wzorce zagęszczenia zanieczyszczeń (zawarte w normie PN-EN ISO 8502-3) przedstawiono na rys. 3.9, natomiast klasyfikację wielkości cząstek kurzu zamieszczono w tabeli 3.6.



Rys. 3.9. Wzorce zagęszczenia zanieczyszczeń cząstek kurzu [267]

Tabela 3.6. Klasyfikacja wielkości cząsteczki kurzu wg normy PN-EN ISO 8502-3

Klasa	Wielkość cząsteczek
0	Cząstki niewidoczne przy 10-krotnym powiększeniu
1	Cząstki słabo widoczne przy 10-krotnym powiększeniu (zazwyczaj o średnicy poniżej 50 μm)
2	Cząstki widoczne okiem nieuzbrojonym (średnica 50 – 100 μm)
3	Cząstki wyraźnie widoczne okiem nieuzbrojonym (średnica do 0,5 mm)
4	Cząstki o średnicy 0,5 do 2,5 mm

Źródło: opracowanie na podstawie [267]

Ocena zanieczyszczeń tłuszczowych na powierzchni (norma ASTM F22)

Pod pojęciem „zanieczyszczenia tłuszczowe” kryją się liczne związki o różnicowanej budowie chemicznej. Nie jest więc możliwe oznaczanie ich w prosty sposób bazując na ich budowie chemicznej. W grupie norm PN-EN ISO 8502 dotyczącej zanieczyszczeń powierzchni nie ma normy dotyczącej oceny zanieczyszczeń tłuszczowych. Jedyną wspólną cechą zanieczyszczeń tłuszczowych jest ich hydrofobowość, przejawiająca się tym, że na powierzchniach zatłuszczonych woda tworzy krople. Ta właściwość stanowi podstawę normy ASTM F22 [248], według której oznacza się zanieczyszczenia tłuszczowe na po-

wierzchniach pionowych poprzez spryskanie powierzchni wodą i ocenę po 10 s, zachowania się wody: czy zbija się w krople lub występuje ciągły film wodny oraz czy następuje:

- zajmowanie przez wodę 50% powierzchni,
- zajmowanie przez wodę 20 – 45 % powierzchni,
- zajmowanie przez wodę nie więcej niż 15% powierzchni.

Na tej podstawie dokonuje się wstępnej oceny czystości przygotowywanej powierzchni lub metodę stosuje się jako wstępną przed rozpoczęciem i wyborem metody obróbki powierzchni. Z mniejszą dokładnością można zastosować tę metodę również na powierzchniach poziomych.

Poniżej przedstawiono kilka metod, w tym warsztatowych, które stosuje się podczas oceny przygotowania powierzchni do wykonywania połączeń klejowych i innych połączeń adhezyjnych (w tym także wspomnianych połączeń powłoki malarskiej i elementów stalowych). Wybór poszczególnych metod uzależniony jest od różnorodnych czynników, takich jak: wielkość i kształt powierzchni, możliwości warsztatowe i inne.

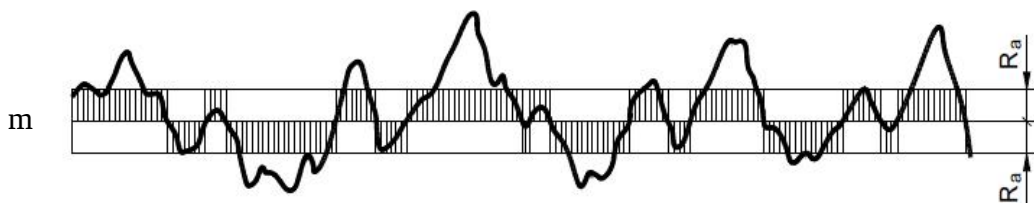
3.4.2. Określenie chropowatości powierzchni

Powierzchnia rzeczywista jest granicą oddzielającą dany przedmiot od otoczenia (od innego przedmiotu, substancji lub przestrzeni). Zbiór wszystkich nierówności powierzchni nazywany jest strukturą geometryczną powierzchni (SGP) [104, 254–258, 260]. Strukturę geometryczną bada się w przekrojach powierzchni płaszczyzną do niej prostopadłą (analiza dwuwymiarowa) lub oceniając wybrany obszar powierzchni (analiza trójwymiarowa topografii powierzchni) [92, 155].

Różne sposoby przygotowania powierzchni (zwłaszcza metody mechaniczne) przyczyniają się do uzyskania określonej chropowatości powierzchni, a także struktury stereometrycznej powierzchni [4, 92, 176, 194]. Chropowatość powierzchni ma także bezpośredni związek ze zwilżalnością przygotowanych łączonych powierzchni przez klej (co opisano w podrozdziale 3.3). Chropowatość opisuje norma PN-EN ISO 4287 „Specyfikacje geometrii wyrobów. Struktura geometryczna powierzchni: metoda profilowa. Terminy, definicje i parametry struktury geometrycznej powierzchni” [259]. W tej normie są zawarte sposoby liczbowej oceny chropowatości. Służą temu parametry podstawowe, do których należą [92, 104, 151, 256]:

- średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości R_a ,
- największa wysokość profilu chropowatości R_z (wysokość chropowatości wg 10 punktów R_z , według wycofanej normy PN-87/M-04256),
- maksymalna wysokość chropowatości R_m ,
- średni odstęp chropowatości S_m ,
- średni odstęp miejscowych wzniesień profilu chropowatości S ,
- i inne.

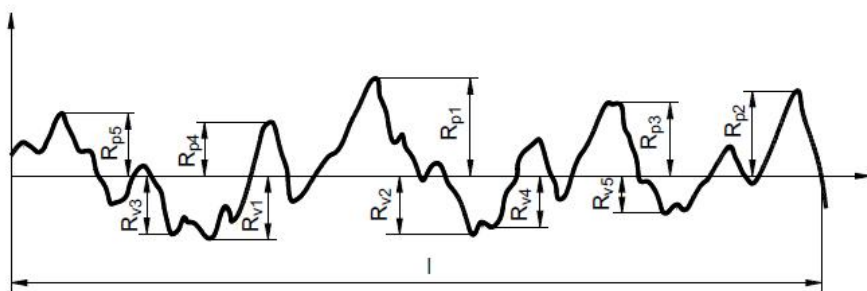
Najczęściej wykorzystywany i uważany powszechnie za podstawowy parametr chropowatości jest parametr R_a , według normy PN-EN ISO 4287 definiowany jest, jako: *średnie arytmetyczne odchylenie profilu* (rys. 3.10) na długości odcinka elementarnego l .



Rys. 3.10. Interpretacja graficzna parametru R_a [151]

Parametr R_a stanowi odległość między dwiema równoległymi liniami ograniczającymi pole powierzchni obszarów profilu wypełnionych materiałem i leżących powyżej linii średniej m oraz obszarów profilu bez materiału leżących poniżej linii średniej (rys. 3.10). Jest to wysokość przestrzeni wokół linii średniej m powstałej po „zrównaniu” wzniesień i dolin. Parametr R_a , określany w mikrometrach [μm] lepiej oddaje wielkość chropowatości na większych powierzchniach, gdyż eliminuje wpływ pojedynczych, nieregularnych wzniesień lub wgłębień.

Parametr R_z (*największa wysokość profilu chropowatości*) jest sumą wysokości najwyższego wzniesienia profilu R_p i głębokości najniższego wgłębienia profilu R_v na długości odcinka elementarnego l (rys. 3.11).



Rys. 3.11. Szkic profilu powierzchni do obliczenia parametru R_z [151]

Ocena chropowatości powierzchni może zostać dokonana zarówno przy zastosowaniu parametrów pionowych (amplitudowych), jak i poziomych (odległościowych). Ponadto można dokonywać oceny wykorzystując parametry profilu

chropowatości (2D) oraz w oparciu o charakterystyki stereometryczne chropowatości powierzchni (3D), które ujęte są w normach ISO 25178 [255] oraz ISO 16610 [254].

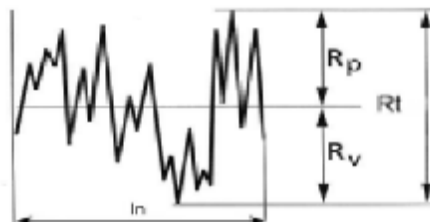
Wśród parametrów amplitudowych wymienia się [92, 151]:

- wysokość najwyższego wzniesienia profilu R_p ,
- głębokość najniższego wgłębienia profilu R_v ,
- średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości R_a (rys. 3.10),
- średnia kwadratowa rzędnych profilu R_q ,
- największa wysokość profilu chropowatości R_z (rys. 3.11),
- całkowita wysokość profilu (między szczytem najwyższego wierzchołka a najniższym zagłębieniem) R_t .

Parametry odległościowe to m.in.:

- średnia szerokość rowków elementów profilu R_{Sm} ,
- udział materiałowy profilu $R_{mr}(c)$.

Całkowita wysokość profilu chropowatości R_t jest sumą wysokości najwyższego wzniesienia profilu R_p i największej głębokości wgłębienia profilu R_v wewnątrz odcinka pomiarowego ($R_t = R_p + R_v$) – rys. 3.12. Parametr R_t jest zdefiniowany na odcinku pomiarowym większym niż odcinek elementarny, dlatego dla każdego profilu zawsze wystąpi zależność: $R_t \geq R_z$ [104].

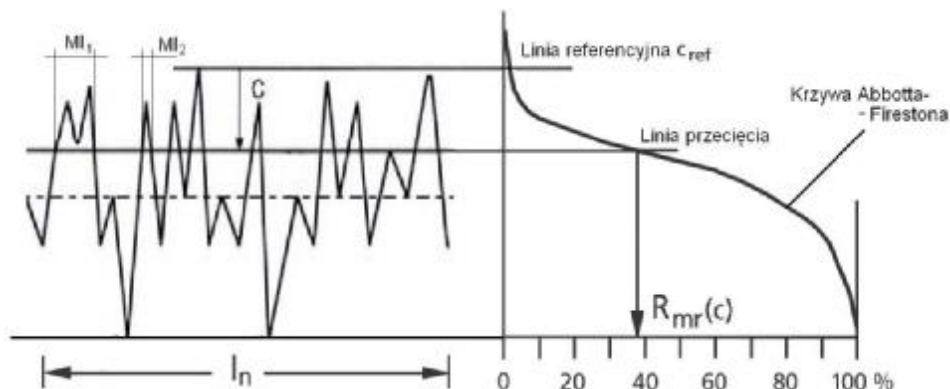


Rys. 3.12. Interpretacja graficzna parametru R_t : l_n – odcinek pomiarowy, R_p – wysokość najwyższego wzniesienia profilu, R_v – głębokość najniższego wgłębienia profilu [155]

Krzywa udziału materiału profilu przedstawia informację o kształcie profilu, nawet o największych wgłębieniach. Na podstawie krzywej udziału materiału profilu można opisać zróżnicowania właściwości profilu, które zmienia się wraz z jego głębokością. Do parametrów, które zostały opracowane na podstawie informacji zawartej w krzywej udziału nośnego należą [155]:

- R_k – wysokość chropowatości rdzenia,
- R_{pk} – zredukowana wysokość wzniesień,
- R_{vk} – zredukowana głębokość wgłębień,
- Mr_1 – udział materiałowy wzniesień,
- Mr_2 – udział materiałowy wgłębień.

Parametry te najczęściej umożliwiają wyraźne rozróżnienie powierzchni o tej samej wartości R_a . Charakteryzują nie tylko wysokości chropowatości, ale także jej kształt. Stąd też wydaje się, że do analizy przydatności powierzchni przeznaczonej do klejenia może być uwzględniana krzywa udziału materiału profilu, a także charakteryzujące ją parametry. Graficzną interpretację wymienionych parametrów zaprezentowano na rys. 3.13.



Rys. 3.13. Graficzne przedstawienie krzywej udziału materiału profilu (krzywa Abbotta-Firestone) [104]

Zredukowana wysokość wzniesień R_{pk} określana jest jako średnia wysokość wystających ponad profil rdzenia chropowatości. Parametr ten charakteryzuje proces docierania powierzchni ślizgowych i tocznych. Mała wartość R_{pk} jest miarą dużej odporności na ścieranie [151].

Zredukowana głębokość wgłębień R_{vk} jest to średnia głębokość wgłębień występujących poniżej profilu rdzenia chropowatości. Jest ona miarą zdolności utrzymywania oleju przez powierzchnię [151]. Przykładowo powierzchnie smarujące wymagają wysokich wartości R_{vk} . Prawdopodobnie ten parametr można odnieść do wypełniania głębokości chropowatości przez klej podczas wykonywania połączeń klejowych. Jednakże, ze względu na różnice w lepkości klejów, istotną rolę odgrywa również szerokość wgłębień.

Do określenia parametrów chropowatości powierzchni stosuje się różnej konstrukcji i wielkości profilografometry. Elementem pomiarowym jest ostrzowa głowica ślizgowa, która przesuwając się ze stałą prędkością po badanej powierzchni zbiera o niej informacje i przekazuje do analizy w układzie elektrycznym.

Oprócz określenia parametrów chropowatości powierzchni stosuje się także ocenę chropowatości powierzchni na podstawie serii norm PN-EN ISO 8503, wykorzystując metodę porównania z wzorcami (PN-EN ISO 8503-2 [272]). Podczas tej oceny używa się dwóch wzorców do powierzchni czyszczonych

ścierniwnem ostrokątnym (G) i kulistym (S). Na rys. 3.14 zaprezentowano wzorec chropowatości powierzchni w postaci płaskiej płytki z czterema segmentami, na których są ukształtowane wzorcowe profile powierzchni. Profil chropowatości określa się, jako: drobnoziarnisty, pośredni oraz gruboziarnisty.



Rys. 3.14. Wzorec do oceny chropowatości powierzchni [309]

Ocena profilu na podstawie wzorca chropowatości powierzchni jest następująca:

- profil drobnoziarnisty (fine) – odpowiada segmentowi 1 lub pomiędzy 1 i 2, ale z wykluczeniem 2;
- profil pośredni (medium) – odpowiada segmentowi 2 lub pomiędzy 2 i 3, ale z wykluczeniem 3;
- profil gruboziarnisty (coarse) – odpowiada segmentowi 3 lub pomiędzy 3 i 4, ale z wykluczeniem 4.

Wartości liczbowe parametrów chropowatości, odpowiadające poszczególnym segmentom wzorców, przedstawiono w tabeli 3.7. Przedstawiona w tabeli 3.7 wartość w μm jest to wartość parametru R_t (R_t – największa pojedyncza odległość między wzniesieniem a wgłębieniem, występująca w przedziale jednego odcinka elementarnego, wyznaczona za pomocą przyrządu stykowego do pomiaru chropowatości).

Tabela 3.7. Wartości liczbowe parametrów chropowatości powierzchni

Segmenty	Wzorzec G		Wzorzec S	
	Odczyt nominalny, μm	Tolerancja, μm	Odczyt nominalny, μm	Tolerancja, μm
1	25	3	25	3
2	60	10	40	5
3	100	15	70	10
4	150	20	100	15

Źródło: opracowanie własne na podstawie [309]

Chropowatość jest jedną z głównych przyczyn histerezy termodynamicznej kąta zwilżania. Równanie Wenzela [240] opisuje wpływ chropowatości powierzchni na kąt zwilżania. Ogólnie przyjmuje się, że jeżeli $R_a < 0,5 \mu\text{m}$, to wpływ chropowatości na kąt zwilżania jest nieistotny. Zgodnie z założeniem równania Wenzela, zwiększenie wartości R_a może poprawiać (gdy $\Theta < 90^\circ$) lub pogarszać (gdy $\Theta > 90^\circ$) warunki zwilżania powierzchni.

3.4.3. Ocena zwilżalności

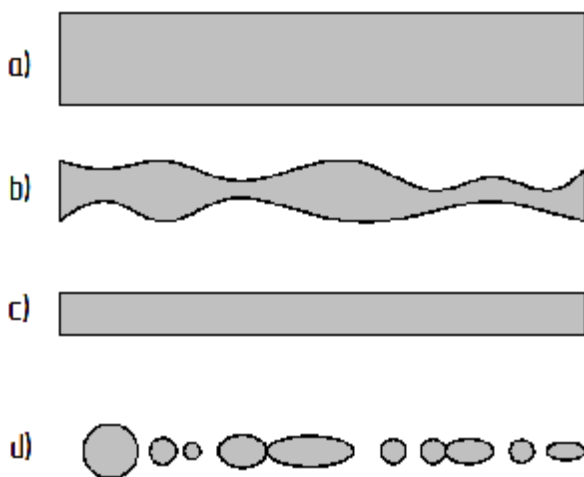
Jednym ze sposobów określenia poprawności wyboru metody przygotowania powierzchni materiałów przeznaczonych do klejenia jest ocena zwilżalności powierzchni. Zdolność zwilżania jest niezwykle istotnym zagadnieniem podczas wykonywania połączeń i złącz adhezyjnych, ponieważ wpływa w znaczący sposób na zjawisko adhezji [10, 24, 56, 99, 132, 143 240].

Metoda oznaczania zwilżalności polega na nanoszeniu na badaną powierzchnię cienkiej warstewki cieczy pomiarowej, po czym następuje natychmiastowy pomiar czasu, po jakim warstwa zastosowanej cieczy rozdzieli się na pojedyncze krople. Rozdział warstwy cieczy zależy zarówno od wartości swobodnej energii powierzchniowej cieczy pomiarowej, jak i od wartości swobodnej energii powierzchniowej badanej powierzchni.

Podczas nanoszenia cieczy pomiarowej należy uwzględnić następujące wytyczne [240]:

- grubość nanoszonej cieczy pomiarowej powinna wynosić około $12 \mu\text{m}$,
- ciecz może być наносzona w postaci pasma o szerokości około 10 mm,
- jeżeli naniesiona warstwa cieczy utrzymuje się bez rozdziału na pojedyncze krople przez czas dłuższy niż 2 s, należy czynność powtórzyć na innej powierzchni stosując ciecz pomiarową o większej wartości swobodnej energii powierzchniowej.

Przedstawione czynności należy prowadzić do chwili, w której warstwa cieczy pomiarowej rozdziela się na pojedyncze krople w czasie najbardziej zbliżonym do 2 s. W celu otrzymania prawidłowego wyniku, pomiary te należy powtórzyć, co najmniej trzykrotnie, stosując tę samą ciecz pomiarową. Wówczas przyjmuje się, że zwilżalność badanej powierzchni jest w przybliżeniu równa swobodnej energii powierzchniowej zastosowanej cieczy pomiarowej [240]. Jednakże pewną trudnością podczas oznaczania zwilżalności jest występujące dość często zjawisko zwężania się pasma cieczy pomiarowej, bez jednoczesnego rozdzielania się tego pasma na pojedyncze krople (rys. 3.15). Początkowo utrzymuje się stała szerokość zwężenia, a następnie po przekroczeniu pewnej wartości γ_L przyjmuje kształt nieregularny lub nagle się zwęża [240].



Rys. 3.15. Obrazy cieczy pomiarowej na powierzchni materiału podczas testu zwilżalności: a) równomierny rozkład cieczy ($\gamma_s > \gamma_L$), b) nierównomierny rozkład cieczy, c) zwężone pasmo cieczy, d) ciecz w postaci pojedynczych kropli ($\gamma_L \geq \gamma_s$), γ_s – swobodna energia powierzchniowa ciała stałego, γ_L – swobodna energia powierzchniowa cieczy pomiarowej

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [240]

Jedną z metod warsztatowych kontroli zwilżalności powierzchni po procesie przygotowania jej do klejenia jest tzw. metoda kropli wody [240, 299]. Polega na naniesieniu kropli wody (bądź kilku kropli wody) na przygotowane powierzchnie i obserwacji zachowania się tej kropli na powierzchni [222, 223]. Jeżeli kropla przyjmuje kształt kulisty, oznacza to, że powierzchni nie jest dostatecznie przygotowana i wymaga dalszej obróbki. Natomiast, jeżeli kropla wody rozplywa się może świadczyć to o wystarczającym przygotowaniu powierzchni przeznaczonej do klejenia. Zaletami tej metody jest łatwość i szybkość wykona-

nia oraz to, że nie wymaga stosowania specjalnego oprzyrządowania. Jednak metoda ta posiada pewne ograniczenia, wśród których wymienia się następujące:

- nie znajduje zastosowania podczas kontroli jakości przygotowania powierzchni niektórych materiałów konstrukcyjnych, m.in. stopów aluminium po anodowaniu, a także magnezu i stopów magnezu,
- różny stopień twardości wody wpływa na napięcie powierzchniowe i może być przyczyną nieprawidłowych wyników,
- w niektórych przypadkach woda destylowana nie pozwala na uzyskanie miarodajnych wyników, m.in. ze względu na wpływ czynników materiałowych, a także innych czynników zewnętrznych (temperatura, wilgotność),
- w niektórych przypadkach istnieje konieczność zastosowania różnych zestawów cieczy pomiarowych, co znacznie wydłuża czas wykonania takiej kontroli i może przyczyniać się do trudności w interpretacji uzyskanych wyników.

Ponadto do oceny zwilżalności stosuje się pomiary kąta zwilżania, opisane w podrozdziale 3.3. Stosowane cieczy pomiarowe do określenia zwilżalności powierzchni powinny charakteryzować się dużą czystością chemiczną, nie powinny być zanieczyszczone. Ciecze pomiarowe najczęściej charakteryzują się wartościami swobodnej energii powierzchniowej γ_L od 22,6 do 73,0 mJ/m². W przypadku badań przemysłowych zwykle wykorzystuje się ciecze o swobodnej energii powierzchniowej od 30–56 mJ/m² [240].

3.4.4. Określenie swobodnej energii powierzchniowej

Według wielu autorów [18, 73, 101, 103, 107, 108, 181, 240] właściwości adhezyjne mogą być określane za pomocą swobodnej energii powierzchniowej (SEP). Swobodna energia powierzchniowa jest jedną z wielkości termodynamicznych opisującą stan równowagi atomów w warstwie wierzchniej materiałów [18, 240]. Odzwierciedla ona specyficzny stan nierównoważenia oddziaływań międzycząsteczkowych, jaki występuje na granicy faz dwóch różnych ośrodków (np. ciała stałego–cieczy) [65].

Swobodna energia powierzchniowa materiałów zależy od wielu czynników [16, 139, 152, 240], między innymi od struktury geometrycznej powierzchni [24, 94, 97, 185], niektórych cech fizycznych materiałów, a także od właściwości fazy fizysorpcyjnej na powierzchni ciała stałego, uzyskanej np. wskutek różnego rodzaju procesów wytwórczych [87, 154, 177, 179] lub przygotowujących powierzchnie [9, 103, 145, 158, 173, 174].

Podstawą teorii dotyczących zagadnienia zwilżania oraz metod obliczania swobodnej energii powierzchniowej z wykorzystaniem wyników pomiarów kąta zwilżania jest równanie Younga (3.13), które łączy mierzalny parametr geometryczny, jakim jest kąt zwilżania, z trzema termodynamicznymi wskaźnikami oraz pozwala wytłumaczyć właściwości oddziaływań w obszarach kontaktu stykających się faz [34, 73, 132, 211, 217]. Równanie to zostało wyprowadzone

z warunku równowagi sił, które reprezentują napięcia powierzchniowe w miejscu styku trzech faz – ciała stałego, cieczy oraz gazu [16, 240]:

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \Theta_Y \quad (3.13)$$

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_Y – równowagowy kąt zwilżania.

Równanie Younga (3.13) można wyprowadzić także z bilansu energetycznego równowagi trzech faz. Wówczas ma ono postać (3.14) [36, 132, 231, 240]:

$$\gamma_{LV} \cos \Theta_Y = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (3.14)$$

gdzie: γ_{LV} – energia powierzchniowa na granicy faz ciecz – gaz,
 γ_{SV} – energia powierzchniowa na granicy faz ciało stałe – gaz,
 γ_{SL} – energia powierzchniowa na granicy faz ciało stałe – ciecz,
 Θ_Y – równowagowy kąt zwilżania.

Istnieje wiele metod określania wartości swobodnej energii powierzchniowej, wśród których można wymienić, m.in.: metodę Fowkesa, Zismana, Owensa-Wendta, van Ossa-Gooda (często określanej także jako van Ossa-Chaudchury’ego-Gooda), Neumanna, Wu [11, 34, 55, 102, 108, 109, 110, 193, 214, 241, 243, 245]. Podstawą wielu metod wyznaczania SEP, z odpowiednich zależności, są pomiary kąta zwilżania określonymi cieczami pomiarowymi o znanych wartościach swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych odpowiednio do stosowanej metody (tabela 3.8 oraz tabela 3.9) [18, 139, 154, 198].

Tabela 3.8. Wartość swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych wybranych cieczy pomiarowych – metoda Owensa-Wendta [101, 175, 240]

Ciecz pomiarowa	Swobodna energia powierzchniowa, mJ/m ²		
	g_L	g_L^d	g_L^p
Woda destylowana	72,8	21,8	51,0
Dijodometan	50,8	48,5	2,3

Gdzie: γ_L – swobodna energia powierzchniowa cieczy, γ_L^d – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej cieczy, γ_L^p – składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej cieczy.

Tabela 3.9. Wartość swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych wybranych cieczy pomiarowych – metoda van Ossa-Gooda [132, 206, 240]

Ciecz pomiarowa	Swobodna energia powierzchniowa, mJ/m ²				
	g_L	g_L^{LW}	g_L^{AB}	g_L^+	g_L^-
Woda destylowana	72,8	21,8	51,0	25,0	25,0
Gliceryna	64,0	34,0	30,0	3,9	57,4
Formamid	58,0	39,0	19,0	28,9	39,6
Dijodometan	50,8	50,0	0	0	0
α -bromonaftalen	44,4	43,5	0	0	0

Gdzie: γ_L – swobodna energia powierzchniowa cieczy, γ_L^{LW} – składowa związana z oddziaływaniami dalekiego zasięgu swobodnej energii powierzchniowej cieczy, γ_L^{AB} – składowa związana z oddziaływaniami kwasowo-zasadowymi swobodnej energii powierzchniowej cieczy, γ_L^+ – składowa odpowiadająca swobodnej energii powierzchniowej kwasu Lewisa, γ_L^- – składowa odpowiadająca swobodnej energii powierzchniowej zasady Lewisa.

Poniżej scharakteryzowano wybrane dwie metody, które są najczęściej wykorzystywane do określania wartości swobodnej energii powierzchniowej różnych materiałów konstrukcyjnych. Podstawy teoretyczne tych metod są najbardziej szczegółowo opisane i uzasadnione w literaturze [16, 18, 32, 39, 53, 55, 240].

Metoda Owensa–Wendta

Metoda Owensa–Wendta (zwana niekiedy metodą Kaelble’a–Owensa–Wendta) jest stosowana powszechnie do wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej m.in. tworzyw polimerowych [53, 243]. Metoda ta polega na określaniu składowych dyspersyjnej i polarnej SEP opierając się na hipotezie Berthelota [250], według której oddziaływania między cząsteczkami dwóch różnych ciał, znajdującymi się w ich warstwie wierzchniej, są równe średniej geometrycznej oddziaływań między cząsteczkami każdego z tych ciał. W metodzie tej przyjmuje się, że swobodna energia powierzchniowa (γ_s) jest sumą dwóch składowych: polarnej (γ_s^p) i dyspersyjnej (γ_s^d), oraz że istnieje zależność (3.15) między wyżej wymienionymi wielkościami [11, 107, 138]:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (3.15)$$

Pod pojęciem składowej polarnej rozumie się sumę składowych pochodzących od oddziaływań międzycząsteczkowych m.in. polarnych, wodorowych, indukcyjnych, kwasowo–zasadowych z wyjątkiem oddziaływań dyspersyjnych.

Oddziaływania dyspersyjne stanowią składową dyspersyjną swobodnej energii powierzchniowej.

Praca adhezji pomiędzy ciałem stałym i cieczą może być opisana przez równanie Dupré (3.16) [240]:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (3.16)$$

Łącząc równie (3.15) z równaniem (3.16) powstaje równanie Younga- Dupré (3.17) [18, 49, 231]:

$$W_a = \gamma_{LV}(1+\cos\Theta) \quad (3.17)$$

Owens i Wendt zaproponowali następującą postać pracy adhezji pomiędzy ciałem stałym a cieczą (3.18) [240]:

$$W_a = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{0,5} + 2(\gamma_s^p \gamma_{LV}^p)^{0,5} \quad (3.18)$$

Porównując równanie (3.17) i (3.18) można otrzymać następujące równanie (3.19) [11, 18, 94, 152]:

$$\gamma_{LV}(1+\cos\Theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{0,5} + 2(\gamma_s^p \gamma_{LV}^p)^{0,5} \quad (3.19)$$

Równanie to umożliwia określenie swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego i składowych swobodnej energii powierzchniowej. Aby wyznaczyć składowe polarną i dyspersyjną swobodnej energii powierzchniowej, należy przeprowadzić pomiary kąta zwilżania powierzchni badanych materiałów za pomocą dwóch cieczy pomiarowych. Do badań wykorzystuje się ciecze pomiarowe o znanych wartościach swobodnej energii powierzchniowej oraz ich składowych polarnej i dyspersyjnej [101, 121, 175, 181, 184, 241], przy czym jedna ciecz jest apolarna, druga natomiast polarna. W badaniach stosuje się najczęściej, jako ciecz polarną wodę destylowaną i diiodometan, jako apolarną.

Do obliczeń swobodnej energii powierzchniowej γ_s wykorzystuje się (po odpowiednich przekształceniach) zależności opisujące składową dyspersyjną swobodnej energii powierzchniowej (3.20) oraz składową polarną swobodnej energii powierzchniowej (3.21) [108, 181, 185]:

$$(g_s^d)^{0,5} = \frac{g_d(\cos\Theta_d + 1) - \sqrt{\frac{g_d^p}{g_w^p}} g_w(\cos\Theta_w + 1)}{2 \left(\sqrt{g_d^d} - \sqrt{g_d^p \frac{g_w^d}{g_w^p}} \right)} \quad (3.20)$$

$$(g_s^p)^{0,5} = \frac{g_w(\cos \Theta_w + 1) - 2\sqrt{g_s^d g_w^d}}{2\sqrt{g_w^p}} \quad (3.21)$$

gdzie: γ_s^d – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej badanych materiałów, γ_s^p – składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej badanych materiałów, 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.

Metoda van Ossa-Chaudhury’ego-Gooda

Metoda van Ossa-Chaudhury’ego-Gooda jest jedną z metod pośrednich wyznaczania wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) ciał stałych. W metodzie tej swobodna energia powierzchniowa jest sumą dwóch składowych (3.22), z których jedna g^{LW} związana jest z oddziaływaniami dalekiego zasięgu (oddziaływania dyspersyjne, polarne, indukcyjne), natomiast druga składowa g^{AB} jest związana z oddziaływaniami kwasowo-zasadowymi (oddziaływania związane z powstawaniem wiązań kwasowo-zasadowych Lewisa) [55, 71, 90, 101, 215, 238, 241].

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (3.22)$$

Ponadto składową g_i^{AB} można określić równaniem dla związków bipolarnych (wykazujących właściwości zarówno kwasów, jak i zasad Lewisa, np. woda) (3.23) [240]:

$$g_i^{AB} = 2(g_i^+ g_i^-)^{0,5} \quad (3.23)$$

gdzie: g_i^+ – oznacza składową odpowiadającą swobodnej energii powierzchniowej kwasu Lewisa, g_i^- – oznacza składową odpowiadającą swobodnej energii powierzchniowej zasadzie Lewisa, indeks i – oznacza kolejne ciała lub ciecze pomiarowe.

Określenie SEP badanych materiałów będzie polegało na pomiarach kątów zwilżania ich powierzchni trzema różnymi cieczami pomiarowymi oraz na obliczeniu g_s układu trzech równań (3.24) [55, 238]:

$$(g_S^{LW} g_{Li}^{LW})^{0,5} + (g_S^+ g_{Li}^-)^{0,5} + (g_S^- g_S^+)^{0,5} = g_{Li} (1 + \cos \Theta_i) / 2 \quad (3.24)$$

gdzie: $i=1,2,3$.

Do pomiarów kąta zwilżania należy zastosować dwie ciecz polarne i jedną apolarną, a w celu rozwiązania równania (3.24) należy posiadać informacje na temat poszczególnych wielkości dla wykorzystanych cieczy pomiarowych. Jako ciecz polarne stosuje się wodę, glicerynę, formamid lub też glikol etylenowy, natomiast jako ciecz apolarne (które nie wykazują właściwości zarówno kwasów, jak i zasad Lewisa) – diiodometan lub α -bromonaftalen. Szczegółowy opis metody przedstawiono w publikacjach [55, 90, 238, 240].

3.4.5. Określenie wytrzymałości połączeń adhezyjnych

Wytrzymałość połączeń adhezyjnych (w tym połączeń klejowych) stanowi jeden z czynników umożliwiających ocenę przygotowania powierzchni [48, 95, 111, 114, 144, 169, 172, 187, 188, 207]. Jest to jednak ocena nie tylko przygotowania powierzchni, ale także wytrzymałości samej spoiny klejowej oraz całej technologii klejenia [19, 26, 28, 47, 84, 106, 162].

Wytrzymałość połączeń klejowych zależy od wielu czynników technologicznych, konstrukcyjnych, materiałowych, eksploatacyjnych, wśród których wymienia się, m.in. [2, 5, 13–15, 22, 27, 42, 46, 80, 82, 83, 85, 89, 91, 183, 212]:

- rozkład naprężeń w badanym połączeniu,
- właściwości mechaniczne (m.in.: moduł Younga, współczynnik Poissona) oraz fizyczne łączonych materiałów,
- właściwości energetyczne powierzchni łączonych materiałów,
- właściwości kleju oraz właściwości mechaniczne spoiny klejowej,
- sposób przygotowania powierzchni,
- warunki utwardzania,
- rodzaj obciążeń działających na połączenie,
- zakres i charakter odkształceń łączonych materiałów,
- sposób pęknięcia połączenia,
- czas, temperatura oraz wilgotność środowiska eksploatacji połączeń,
- inne.

Polskie Normy zalecają cztery rodzaje prób statycznej wytrzymałości połączeń klejowych (tabela 3.10). Oprócz tego występują także inne normy zawierające informacje dotyczące zagadnień związanych z wyznaczaniem wytrzymałości na ścinanie, oddzieranie i odrywanie połączeń klejowych różnymi metodami (tabela 3.11). W trakcie badań mierzona jest siła niszcząca przy ustalonej prędkości narastania obciążenia. Próby na ścinanie, odrywanie i zginanie określają wytrzymałość doraźną połączeń klejowych [7, 81, 128, 177].

Tabela 3.10. Próby statycznej wytrzymałości połączeń klejowych

Polska Norma	Kształt, wymiary oraz schemat wyjaśniający istotę badania
PN-69/C-89300 Kleje do metali. Oznaczanie wytrzymałości na ścinanie	
PN-59/C-89301 Kleje do metali. Oznaczanie wytrzymałości na odrywanie	
PN-69/C-89302 Kleje do metali. Oznaczanie wytrzymałości na oddzieranie	
PN-69/C-89304 Kleje do metali. Oznaczanie wytrzymałości na zginanie	

Źródło: opracowanie własne na podstawie [128, 177]

Tabela 3.11. Wybrane normy dotyczące badań wytrzymałościowych połączeń klejowych

Numer normy	Tytuł normy
PN-EN 2243-1:1999	Lotnictwo i kosmonautyka. Kleje konstrukcyjne. Metody badań. Oznaczenie wytrzymałości na ścinanie spoiny klejowej łączącej metal z metalem.
PN-EN 2243-2:1999	Lotnictwo i kosmonautyka. Kleje konstrukcyjne. Metody badań. Oznaczenie wytrzymałości na oddzieranie spoiny klejowej łączącej metal z metalem.
PN-EN 2243-3:1999	Lotnictwo i kosmonautyka. Kleje konstrukcyjne. Metody badań. Oznaczenie wytrzymałości na oddzieranie spoiny klejowej łączącej metal z rdzeniem komórkowym.
PN-EN 26922:2000	Kleje. Oznaczenie wytrzymałości na rozciąganie połączeń czołowych.
PN-EN ISO 9664:2000	Kleje. Metody badań właściwości zmęczeniowych klejów do połączeń konstrukcyjnych przy rozciąganiu ścinającym.
PN-EN ISO 10363:1999	Kleje. Kleje topliwe. Oznaczenie stabilności termicznej.
PN-EN ISO 10365:1998	Kleje. Oznaczenie głównych wzorców zniszczenia połączeń klejowych.
PN-ISO 4588:1999	Kleje. Wytyczne do przygotowania powierzchni metali.
PN-ISO 10354:2001	Kleje. Charakterystyka wytrzymałości zespołów łączonych klejem do połączeń konstrukcyjnych. Próba zniszczenia klinem.
PN-ISO 10364:1999	Kleje. Oznaczenie czasu roboczego (żywności) klejów wieloskładnikowych.
PN-ISO 15108:2002	Kleje. Oznaczenie wytrzymałości połączeń klejowych metodą zginania ze ścinaniem.
PN-ISO 15109:2002	Kleje. Oznaczenie czasu zniszczenia połączeń klejowych pod obciążeniem statycznym.
PN-EN ISO 4624:2016	Farby i lakiery. Próba oderwania do oceny przyczepności.
PN-EN ISO 11339:2010	Kleje. Oznaczenie wytrzymałości na oddzieranie, metodą T, połączeń materiału giętkiego z giętkim.
PN-EN 28510-1:2014	Kleje. Oznaczenie wytrzymałości na oddzieranie połączeń elementu giętkiego ze sztywnym. Część 1: Oddzieranie pod kątem 90°.
PN-EN 1464:2010	Kleje. Oznaczenie wytrzymałości na oddzieranie połączeń klejowych. Metoda rolki pływającej.
PN-EN ISO 8510-2:2010	Kleje. Oznaczenie wytrzymałości na oddzieranie połączeń elementu giętkiego ze sztywnym. Część 2: Oddzieranie pod kątem 180 stopni.
PN-EN 15870:2009	Kleje. Oznaczenie wytrzymałości na rozciąganie połączeń czołowych

PN-EN ISO 9664:2000	Kleje. Metody badań właściwości zmęczeniowych klejów do połączeń konstrukcyjnych przy rozciąganiu ścinającym.
PN-EN 14869-2:2011	Kleje do połączeń konstrukcyjnych. Oznaczanie właściwości połączeń konstrukcyjnych przy ścinaniu. Część 2: Badanie metodą rozciągania połączeń zakładkowych grubych elementów klejonych.
PN-EN 828:2013-05	Kleje. Zwilżalność. Oznaczanie zwilżalności przez pomiar kąta zwilżania i powierzchniowej energii swobodnej powierzchni ciała stałego.
PN-EN 14869-1:2011	Kleje do połączeń konstrukcyjnych. Oznaczanie właściwości połączeń konstrukcyjnych przy ścinaniu. Część 1: Badanie metodą skręcania połączonych czołowo elementów w kształcie wydrążonych cylindrów.
PN-EN ISO 9653:2011	Kleje. Metoda badania wytrzymałości na ścinanie udarowe połączeń klejowych.
PN-EN 13887:2005	Kleje do połączeń konstrukcyjnych. Wytyczne przygotowania powierzchni metali i tworzyw sztucznych przed klejeniem.
PN-EN 14444:2007	Kleje do połączeń konstrukcyjnych. Ocena jakościowa trwałości połączeń klejowych. Próba zniszczenia klinem.
PN-EN ISO 11343:2007	Kleje. Oznaczanie wytrzymałości dynamicznej wysokowytrzymałych połączeń klejowych na rozszczepianie pod wpływem warunków udarowych. Metoda uderzenia klinem.
PN-EN 1465:2009	Kleje. Oznaczanie wytrzymałości na ścinanie przy rozciąganiu połączeń na zakładkę.
PN-EN 1966:2009	Kleje do połączeń konstrukcyjnych. Charakterystyka powierzchni przez pomiar przyczepności metodą zginania w trzech punktach.
PN-EN 15190:2009	Kleje do połączeń konstrukcyjnych. Metody badań do oceny długookresowej trwałości klejowych połączeń konstrukcyjnych metali.
PN-EN 15337:2009	Kleje. Oznaczanie wytrzymałości na ścinanie dla klejów anaerobowych, z zastosowaniem próbek typu trzpień-pierścień.
PN-EN 15865:2009	Kleje. Oznaczanie wytrzymałości na odkręcanie połączeń gwintowych zabezpieczonych klejami anaerobowymi.
PN-EN 15274:2015-05	Kleje ogólnego przeznaczenia do połączeń konstrukcyjnych. Wymagania i metody badań.
PN-EN 923:2016	Kleje. Terminy i definicje.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [304]

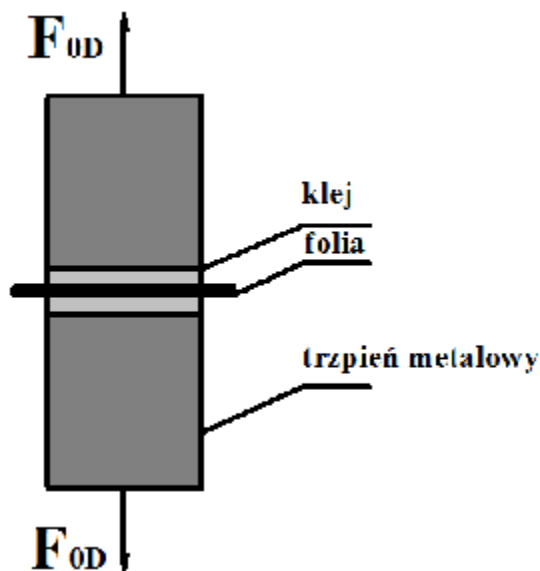
Poniżej opisano wybrane metody określania wytrzymałości połączeń klejowych, które były podstawą badań, zamieszczonych w wielu publikacjach [7, 8, 11, 26, 79, 84, 206, 213, 237]. Wymienia się metody odrywania połączeń klejowych (oraz innych połączeń adhezyjnych) w kształcie walców, a także z wykorzystaniem siły odśrodkowej. Wśród metod oddzierania wymienia się metodę oddzierania pod kątem $2 \times 90^\circ$, oddzierania pod kątem 180° , oddzierania z użyciem pływającej rolki, metodę oddzierania wznoszącym się bębniem. Wymienione metody oddzierania charakteryzują się tym, że ich wyniki zależą głównie od kąta i prędkości oddzierania. Zwiększenie tego kąta oraz prędkości oddzierania są przyczyną zwiększania pracy oddzierania. Metody oddzierania z użyciem pływającej rolki i wznoszącego się bębna cechują się tym, że zapewniają utrzymanie stałego kąta oddzierania podczas badań. Próba na oddzieranie informuje o odporności spoin na propagację pęknięć. Często stosowaną metodą badania wytrzymałościowego połączeń klejowych jest wyznaczenie wytrzymałości na ścinanie, ponieważ tego typu połączenia mogą przenosić największe obciążenia [7, 81].

Próba na ścinanie

Próba na ścinanie (tabela 3.10) [251] jest jedną z najczęściej stosowanych prób wytrzymałościowych, określającą wytrzymałość doraźną połączeń klejowych [47, 81, 84, 207]. Z pewnym przybliżeniem odwzorowuje ona pracę prawidłowo zaprojektowanego połączenia klejowego, przy czym należy zwrócić uwagę na to, że nie umożliwia ilościowego porównywania właściwości wytrzymałościowych klejów różniących się współczynnikami sprężystości postaciowej. Ponadto podczas próby ścinania powstaje moment gnący wywołany brakiem osiowości połączenia (łączone elementy nie leżą w jednej płaszczyźnie), który powoduje oddzieranie oraz odkształcenia klejonych elementów i wpływa na końcową wytrzymałość połączeń klejowych [7, 44].

Metoda odrywania

Próba odrywania (zgodnie z normą PN-EN ISO 4624 [261]) w przypadku połączeń klejowych (oraz innych połączeń adhezyjnych) polega na poddaniu działaniu siły niszczącej próbek połączeń klejowych w kształcie walców (rys. 3.16).



Rys. 3.16. Schemat metody odrywania; F_{0D} – siła odrywania

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [240]

Cechą charakterystyczną tej metody jest nierównomierny rozkład naprężeń wzdłuż średnicy próbki. Największe naprężenie występuje na brzegach próbki, a najmniejsze w strefie środkowej, a jako wynik badań przyjmuje się maksymalną wartość naprężenia uzyskanego podczas zniszczenia próbki [81].

Na dokładność przeprowadzania próby odrywania połączeń klejowych mają wpływ następujące czynniki [7, 8, 240]:

- przygotowanie powierzchni czołowych łączonych próbek – należy bardzo starannie przygotować powierzchnię tych próbek, aby wyeliminować zarówno wszelkiego rodzaju zanieczyszczenia, jak również zachować poprawną geometrię próbek (równoległość powierzchni łączonych),
- moment zginający oraz moment skręcający badaną próbkę, które należy wyeliminować,
- grubość warstwy kleju, która powinna być równomierna na całej powierzchni sklejenia,
- prędkość badania (przesuwu uchwytu maszyny wytrzymałościowej), która powinna być stała podczas całego badania,
- kształt i wymiary próbek walcowych, a zwłaszcza stosunek średnicy do wysokości.

Metoda oddzierania pod kątem 2x90°

Metoda badania wytrzymałości połączeń na oddzieranie (zgodnie z normą PN-EN ISO 11339 [253]) polega na pomiarze siły rozrywającej dwa giętkie elementy połączone klejem, mającą kształt litery T, gdy kąt między linią połączenia a kierunkiem przyłożonej siły nie jest określony, a elementy są rozdzielane z prędkością w przybliżeniu stałą, poczynawszy od niesklejonego końca przygotowanego połączenia w taki sposób, że rozwarstwienie następuje stopniowo wzdłuż linii połączenia [7, 29, 206, 240]. Metoda ta znajduje zastosowanie nie tylko dla elementów metalowych, ale także można ją stosować do materiałów giętkich, których zginanie pod kątem mniejszym niż 90° nie powoduje zauważalnych pęknięć lub złamań.

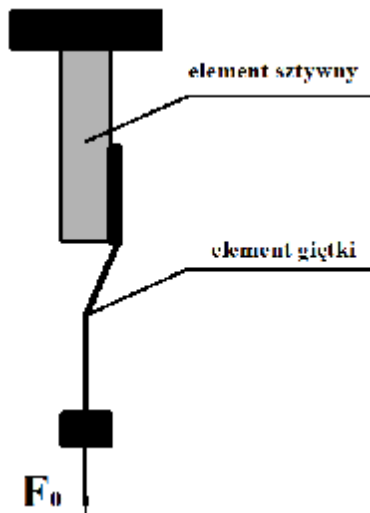
Wykonane próbki połączeń mocuje się w uchwytach maszyny wytrzymałościowej i poddaje działaniu siły rozrywającej, zachowując stałą prędkość oddzierania, wynoszącą najczęściej 100 mm/min. Podczas badania dokonuje się pomiaru siły oddzierającej, a za wynik pomiaru przyjmuje się średnią siłę oddzierania na długości 150 mm badanej próbki [240].

Metoda oddzierania pod kątem 90°

Metoda oznaczania wytrzymałości na oddzieranie pod kątem 90° (zgodnie z normą PN EN 28510-1 [252]), w określonych warunkach, dotyczy połączeń klejowych dwóch elementów, z których przynajmniej jeden jest giętki. W przypadku tej metody nie zawsze można utrzymać kąt oddzierania na stałym poziomie 90°, stosując typowe urządzenie rozciągające. Dlatego, jeżeli wymagany jest stały kąt równy dokładnie 90°, stosuje się rolkowe urządzenie oddzierające [252]. Określenie wytrzymałości na oddzieranie pod kątem 90° znajduje zastosowanie zwłaszcza w przypadku mniej giętkich elementów, do których nie można zastosować oznaczanie wytrzymałości na oddzieranie pod kątem 180°, ponieważ taki sposób oddzierania powoduje ich pękanie, łamanie lub rozwarstwienie [29, 237, 240].

Metoda oddzierania pod kątem 180°

Metoda oddzierania pod kątem 180° (zgodnie z normą PN-EN ISO 8510 [279]) znajduje zastosowanie do badań połączeń klejowych (i innych połączeń adhezyjnych) materiału sztywnego i giętkiego, przy czym dotyczy to materiału giętkiego, który można poddać zginaniu pod kątem do 180° i nie wywołuje to jego pęknięć lub złamań (rys. 3.17) [29, 240].



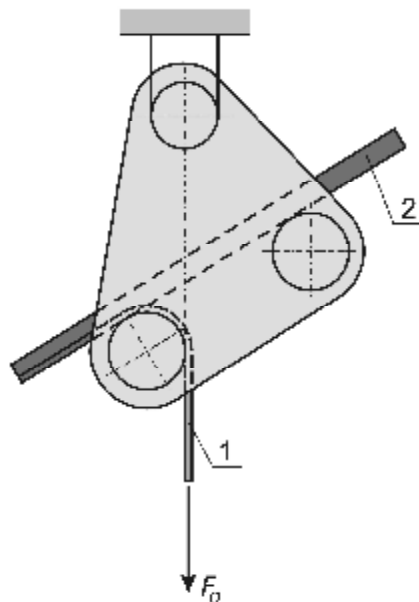
Rys. 3.17. Schemat metody oddzierania pod kątem 180°; F_0 – siła oddzierania

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [240]

Do wykonania połączenia klejowego, jako materiał sztywny przyjmuje się element metalowy lub wykonany z tworzywa polimerowego, natomiast element giętki wykonany jest najczęściej z cienkiego tworzywa polimerowego lub folii polimerowej. Metoda ta służy do oceny wytrzymałości adhezyjnej zarówno kleju, jak i farby do folii polimerowej [240].

Metoda oddzierania z użyciem pływającej rolki

Metoda oddzierania z użyciem pływającej rolki (PN-EN 1464 [250]) jest przeznaczona do oznaczania wytrzymałości na oddzieranie połączeń klejowych pomiędzy sztywnym i giętkim elementem klejonym, uwzględniając określone warunki przygotowania próbek i wykonywania pomiarów (rys. 3.18). Metoda ta w odróżnieniu od innych metod oddzierania (wymienionych powyżej) umożliwia ustalenie i zachowanie podczas badania stałego kąta zginania elementu giętkiego poprzez dobór odpowiedniej średnicy rolki, która stanowi punkt przegięcia tego elementu. Możliwa jest także zmiana średnicy rolki, która może wpływać na lokalizację miejsca dekohezji połączenia. W przypadku zastosowania rolki o małej średnicy, dekohezja zachodzi w pobliżu elementu giętkiego. Natomiast jeżeli do badań używana jest rolka o większej średnicy, to dekohezja jest zlokalizowana w pobliżu środka warstwy kleju. Próba oddzierania jest wykonywana ze stałą prędkością, wynoszącą 152 mm/min [240].



Rys. 3.18. Schemat metody oddzierania z użyciem pływającej rolki: 1 – element sztywny, 2 – element giętki, F_0 – siła oddzierania

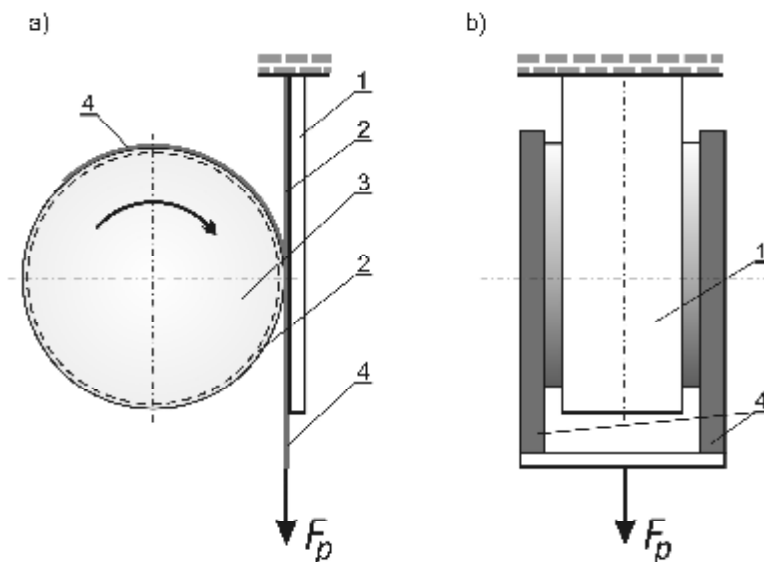
Źródło: Opracowanie własne na podstawie [29, 56]

Należy podkreślić, że zastosowanie metody rolki pływającej umożliwia otrzymanie bardziej powtarzalnych wyników pomiarów niż w przypadku innych metod badania wytrzymałości na oddzieranie [250].

Metoda oddzierania wznoszącym się bębniem

Metoda oddzierania wznoszącym się bębniem znajduje zastosowanie w przypadku badań połączeń i złącz adhezyjnych składających się z elementu sztywnego i elementu giętkiego (rys. 3.19).

Podczas badań kąt zginania elementu giętkiego jest stały. Pomiarzy realizowane są z wykorzystaniem urządzenia wyposażonego w bęben o masie 3,6 kg i promieniu zewnętrznym równym $51 \pm 0,13$ mm. Bęben jest wyposażony w dwa kołnierze, do których mocuje się taśmy przenoszące siłę zewnętrzną. Promień tych kołnierzy wraz z połową grubości taśmy jest większy o $12,7 \pm 0,13$ mm od promienia bębna. Ponadto bęben jest wyposażony w mechanizm zaciskowy, który umożliwia zamocowanie końca elementu giętkiego badanego połączenia. Siła zewnętrzna wywołuje moment obrotowy, który powoduje toczenie się bębna po próbce w określonym kierunku, przyczyniając się jednocześnie do odrywania elementu giętkiego od elementu sztywnego [240].



Rys. 3.19. Schemat metody oddzierania wznoszącym się bębnem: a) widok z przodu, b) widok boczny, 1 – warstwa sztywna, 2 – warstwa giętka, 3 – bęben, 4 – taśmy przenoszące siłę zewnętrzną, F_p – siła zewnętrzna

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [240]

Na podstawie przedstawionych informacji można zauważyć, że istnieją różne metody określania wytrzymałości połączeń i złącz adhezyjnych, w tym także klejowych. Wybór zaprezentowanych prób określenia wytrzymałości adhezyjnej jest uzależniony od wielu czynników, przy czym niezwykle jest istotna konstrukcja połączenia oraz rodzaj materiałów tworzących połączenie. Należy także zwrócić uwagę, że wytrzymałość adhezyjna wyznaczona z wykorzystaniem poszczególnych metod jest różna i w wielu przypadkach nie można jej porównywać. Dlatego przed przystąpieniem do badań należy dokonać dokładnej analizy właściwości połączenia.

4. Charakterystyka sposobów przygotowania powierzchni do klejenia

4.1. Rodzaje metod obróbki powierzchni

Przygotowanie powierzchni elementów łączonych jest pierwszą operacją technologii klejenia. Istotne znaczenie tego etapu wynika przede wszystkim z konieczności uzyskania jak najkorzystniejszych właściwości połączenia klejowego o określonych cechach, głównie wytrzymałościowych. Przygotowanie powierzchni powinno przyczynić się do otrzymania możliwie najsilniejszych wiązań adhezyjnych (natury zarówno fizycznej, jak i chemicznej) w połączeniu klejowym. Aby spełnić ten warunek jest konieczne m.in. [7, 44, 65, 81, 134, 220, 227]:

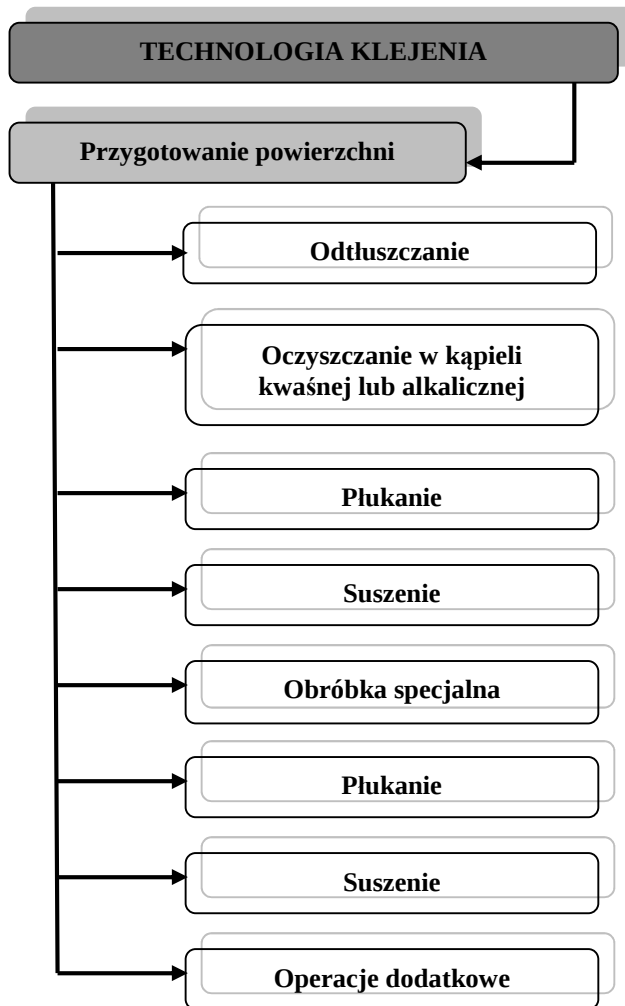
- usunięcie różnorodnych zanieczyszczeń, znajdujących się na powierzchni łączonych elementów, wśród których występują smary, pyły, produkty korozji, zaadsorbowane warstewki tlenkowe, mikroorganizmy, bakterie i inne,
- usunięcie niepożądanych warstewek różnego rodzaju powłok w przypadku ponownego klejenia elementów lub ich regeneracji oraz powłok zabezpieczających (np. przed korozją),
- uzyskanie odpowiedniego rozwinięcia stereometrycznego powierzchni materiałów łączonych,
- otrzymanie właściwego uaktywnienia powierzchni materiałów łączonych, związanego z osiąganą energią powierzchniową obrabianej powierzchni.

Wybór sposobów przygotowania powierzchni materiałów przeznaczonych do klejenia zależy od wielu czynników, wśród których wymienia się [22, 27, 40, 60, 89, 157, 172, 186, 209, 213, 227]:

- rodzaj oraz właściwości materiału,
- stan powierzchni,
- rodzaj zanieczyszczeń, wielkość siły adhezji do powierzchni, na której się znajdują oraz ich lokalizacja,
- kształt łączonych elementów,
- rozmiary klejonych powierzchni,
- usytuowanie przestrzenne łączonych elementów (dostępność oraz położenie w konstrukcji),
- rodzaj produkcji,
- sposób montażu,
- warunki warsztatowe,
- wymagania,
- posiadane urządzenia.

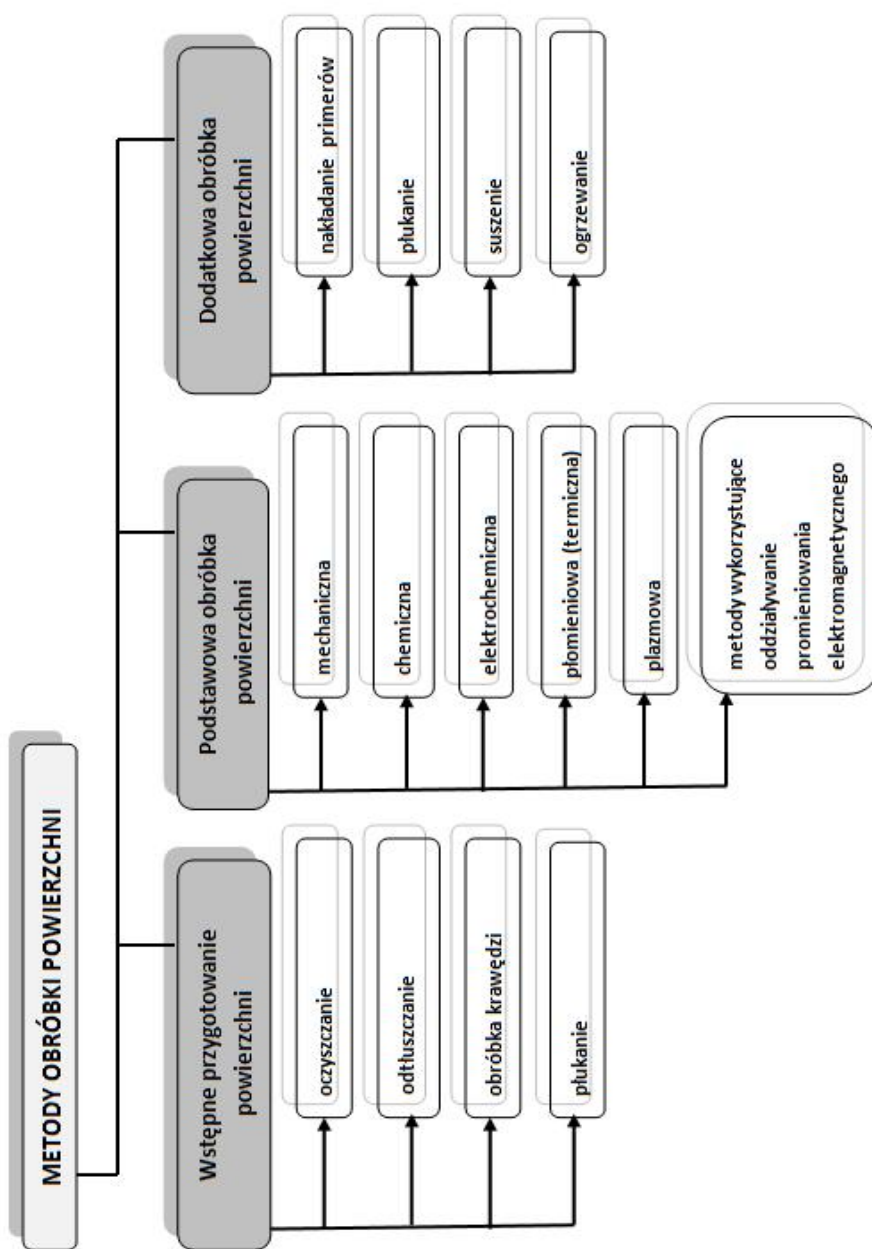
Przygotowanie powierzchni może zawierać różnorodne operacje pod względem technologicznym, a także może być różna ich ilość oraz kolej-

ność (rys. 4.1). Metody obróbki powierzchni można pogrupować na metody wstępnego przygotowania powierzchni, metody obróbki właściwej (podstawowej) oraz metody dodatkowe (rys. 4.2), których występowanie zależy m.in. od rodzaju łączonego materiału, a także rodzaju kleju.



Rys. 4.1. Przykładowy proces technologiczny przygotowania powierzchni elementów przeznaczonych do klejenia

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [187]



Rys. 4.2. Metody obróbki powierzchni

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [8, 44, 141]

Metody wstępnego przygotowania powierzchni wspomagają i ułatwiają proces właściwej obróbki m.in. poprzez obróbkę krawędzi, mycie, czy też proces odtłuszczania, a niekiedy stanowią jedyne i ostateczne przygotowanie powierzchni, czego przykładem może być odtłuszczanie. Celem podstawowych metod przygotowania powierzchni jest odpowiednie rozwinięcie powierzchni oraz zwiększenie jej aktywności fizyko-chemicznej, w konsekwencji zwiększenie siły wiązań adhezyjnych pomiędzy łączonymi materiałami a klejem [44, 81, 134]. Wśród metod obróbki podstawowej, oprócz obróbki mechanicznej, chemicznej oraz elektrochemicznej można wyróżnić metody specjalne takie jak metodę: wyładowań koronowych, plazmową, laserową, płomieniową, z wykorzystaniem promieniowania elektromagnetycznego, utleniania za pomocą ozonu (ozonowanie). Dodatkowa obróbka powierzchni przyczynia się do prawidłowego wykonania procesu technologicznego przygotowania powierzchni, który jest jednym z podstawowych czynników wpływających na uzyskaną wytrzymałość połączeń klejowych.

Badania wskazują, że podczas łączenia elementów jednakowym rodzajem kleju, odznaczających się takim samym stopniem rozwinięcia powierzchni, ale uzyskanym za pomocą różnych metod przygotowania powierzchni, wytrzymałość połączeń klejowych różni się [44]. Jest to skutek różnego stopnia uaktywnienia powierzchni łączonych materiałów, związanego ze swobodną energią powierzchniową, charakterystyczną dla powierzchni każdego materiału. Przykładowe wartości wytrzymałości połączeń oraz parametru chropowatości powierzchni Ra elementów klejonych poddanych różnym sposobom przygotowania powierzchni zaprezentowano w tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Wytrzymałość połączeń klejowych stopu aluminium z laminatem epoksydowo-szklanym na laminowanym na powierzchnie blach, poddanych różnym sposobom przygotowania powierzchni

Sposób przygotowania powierzchni	Ra mm	Rt MPa
Piaskowanie elektrokorundem Nr 60	5,00	10,2
Anodowanie	3,60	9,6
Ścieranie płótnem ściernym Nr 36	3,50	11,9
Ścieranie płótnem ściernym Nr 100	2,24	10,1
Trawienie chemiczne	0,38	11,8
Polerowanie mechaniczne	0,05	6,2
Blacha w stanie dostawy	0,19	9,3

Źródło: opracowanie własne na podstawie [44]

W zależności od zastosowanej obróbki, powierzchnie łączonych elementów będą wykazywały inną aktywność adhezyjną. Ponadto w pracy [81] przedstawiono, że istnieje pewien przedział chropowatości powierzchni, który umożliwia uzyskanie najlepszej nośności połączenia klejowego.

4.2. Wstępne przygotowanie powierzchni

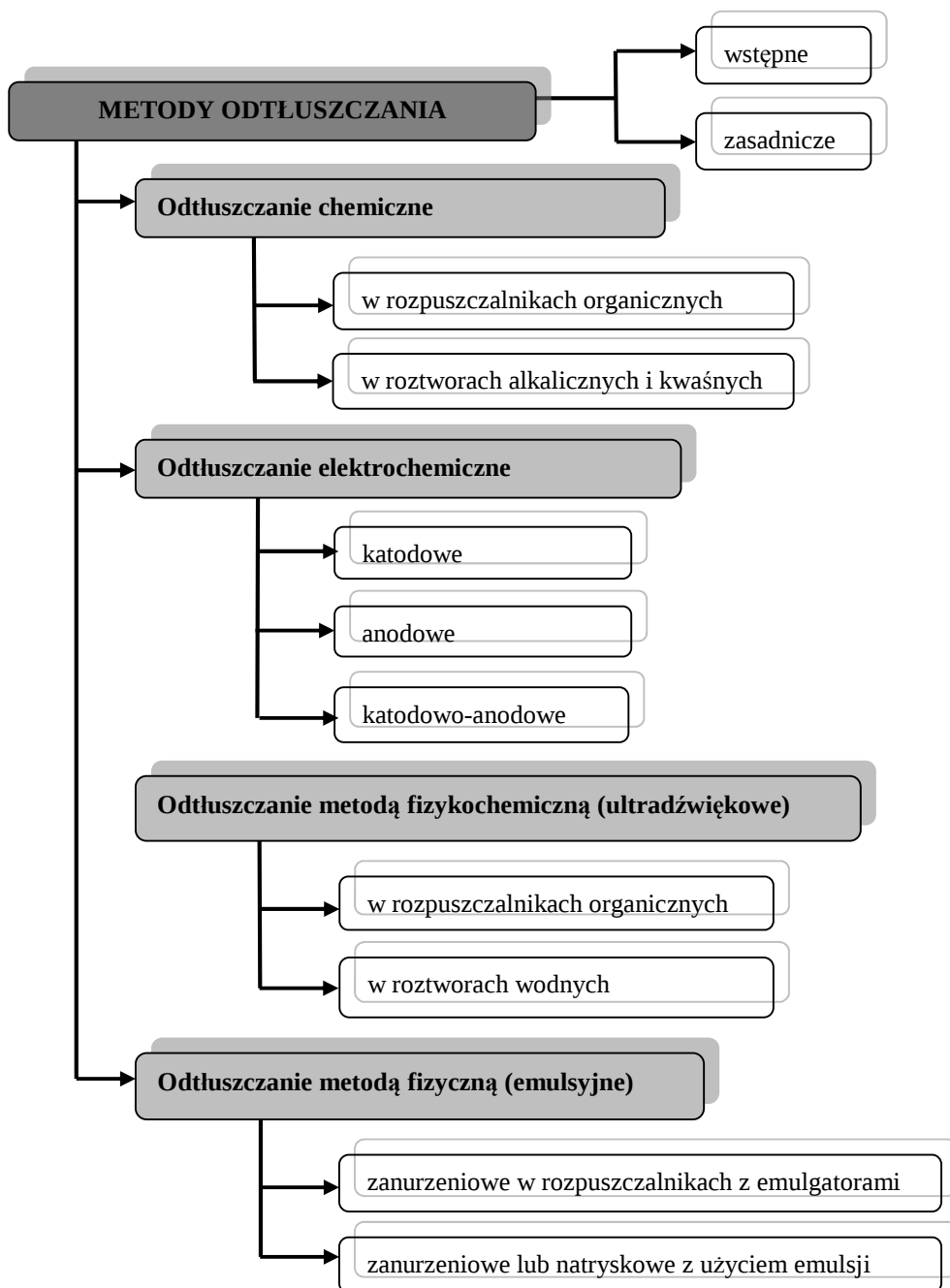
Wśród sposobów wstępnego przygotowania powierzchni wymienia się: oczyszczanie mechaniczne, odtłuszczanie, obróbka krawędzi oraz płukanie. Każda z wymienionych metod charakteryzuje się określonymi parametrami technologicznymi. W zależności od wielu czynników, takich jak m.in. rodzaj materiału czy też możliwości warsztatowe, dokonuje się wyboru określonych sposobów, czynników roboczych oraz parametrów technologicznych stosowanych metod. Poniżej zostaną omówione rodzaje obróbki, zaliczane do wstępnego przygotowania powierzchni materiałów przeznaczonych do klejenia, przy czym informacje dotyczące operacji płukania zamieszczone zostały w podrozdziale 4.4.2.

4.2.1. Oczyszczanie mechaniczne

W przypadku przygotowywania powierzchni elementów do klejenia, które były uprzednio eksploatowane istnieje niekiedy konieczność wstępnej obróbki ich powierzchni w celu usunięcia zanieczyszczeń typu rdza. Do tego celu wykorzystywana jest często obróbka mechaniczna za pomocą młotkowania [300]. Młotkowanie jest to zgrubna obróbka polegająca na usuwaniu luźno związanych produktów korozji, takich jak: rdza, zgorzelina, powłoki malarskie. Obróbka ta może być realizowana ręcznie lub za pomocą młotka pneumatycznego oraz jest stosowana przed obróbką strumieniowo – ścierną.

4.2.2. Odtłuszczanie

Odtłuszczanie powierzchni (określane także, jako oczyszczanie) stanowi najczęściej jedną z pierwszych operacji w procesie przygotowania powierzchni materiałów do łączenia [44, 65, 141, 173]. Powierzchnie elementów przeznaczonych do łączenia najczęściej pokrywa warstwa smarów (np. jako czasowa ochrona przed korozją), warstwy pyłów, drobnych odpadów (powstałych po różnych rodzajach obróbki), związków organicznych i nieorganicznych (np. warstwy tlenków, zanieczyszczeń atmosferycznych, tłuszczów). Nieusunięte zanieczyszczenia mogą powodować osłabienie więzi adhezyjnych pomiędzy np. klejem a łączoną powierzchnią i tym samym przyczyniać się do mniejszej wytrzymałości połączenia adhezyjnego [127]. Stąd też celem operacji odtłuszczania jest usunięcie wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń z powierzchni łączonych elementów [65, 81, 159, 161]. Istnieje wiele metod odtłuszczania (oczyszczania), których klasyfikację zaprezentowano na rys. 4.3.



Rys. 4.3. Metody odtłuszczania powierzchni

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [65,81, 128, 159]

Podstawowe wybrane składniki kąpieli do odtłuszczania chemicznego lub elektrochemicznego zaprezentowano w tabeli 4.1. Natomiast w tabeli 4.2 zamieszczono przykładowe zalecane sposoby odtłuszczania powierzchni różnych materiałów konstrukcyjnych oraz składy kąpieli odtłuszczających.

Tabela 4.1. Właściwości podstawowych wybranych składników do odtłuszczania

Nazwa składnika	Wzór chemiczny	Niektóre właściwości
Wodorotlenek sodu	NaOH	§ silne właściwości zmydlające, § słabe właściwości emulgujące,
Wodorotlenek potasu	KOH	§ trudno zmywalne z powierzchni elementów, § nie stosuje się do oczyszczania metali łatwo reaktywnych, tj. Al, Zn, Sn, Pb i ich stopów
Węglan sodu	Na ₂ CO ₃	§ słabsze właściwości zmydlające od wodorotlenków,
Węglan potasu	K ₂ CO ₃	§ znaczne działanie zwilżające i emulgujące, § względnie łatwo zmywalny, § agresywność
Fosforan (V) sodu	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	§ właściwości zmydlające i emulgujące, § łatwo zmywalny z powierzchni elementów, § łagodny środek odtłuszczający, § stosowany do obróbki metali reagujących z NaOH lub Na ₂ CO ₃
Polifosforany sodu	Wzory zależne od związku, np. trifosforan sodu (Na ₅ P ₃ O ₁₀)	§ właściwości zmydlające i emulgujące, § zmywalność zależna od rodzaju związku, § stosowany jako dodatek do tradycyjnych kąpieli odtłuszczających w ilości 2 g/dm ³
m-krzemian sodu	Na ₂ SiO ₃	§ właściwości zmydlające i emulgujące, § łatwo zmywalny z powierzchni elementów,
o-krzemian sodu	Na ₄ SiO ₄	§ stosowany do obróbki metali reagujących z NaOH lub Na ₂ CO ₃

Źródło: opracowanie własne na podstawie [134, 159, 303]

Tabela 4.2. Rodzaj odłuszczenia oraz składy kąpiel odłuszczających dla wybranych materiałów konstrukcyjnych

Rodzaj materiału	Rodzaj odłuszczenia		Skład kąpeli	Temperatura kąpeli, °C	Czas odłuszczenia, min
			Rodzaj środka	Ilość, g/l	
§ stal § stal nierdzewna § stal kwasoodporna	chemiczne	§ NaOH	30–50	85±5	zależnie od potrzeb
		§ Na ₂ CO ₃	30–50		
	§ Na ₃ PO ₄ x12H ₂ O oraz czasami	30–50			
	elektrochemiczne	§ Na ₂ SiO ₃	20–30	85±5	3–5
		§ dodatkowo zwilżacz	0,05–0,10		
§ aluminium § stopy aluminium	chemiczne	§ NaOH oraz	5–10	80±5	zależnie od potrzeb 1–3
		§ Na ₂ CO ₃ lub	25–30		
	elektrochemiczne	§ Na ₃ PO ₄ x12H ₂ O lub rzadziej	20–25	55±5	3-5
		§ Na ₂ SiO ₃	do 20		
		§ NaOH	5		
§ stopy cynku	elektrochemiczne	§ Na ₂ CO ₃	20–25	75±5	45–60 s
		§ Na ₃ PO ₄ x12H ₂ O	20–25		

Źródło: opracowanie własne przy wykorzystaniu informacji przedstawionych w [159, 294]

Wybór samej metody odtłuszczania, jak i środka odtłuszczającego zależy od wielu czynników, m.in.: od wielkości i ustawienia przestrzennego powierzchni elementów przeznaczonych do klejenia, warunków warsztatowych, rodzaju materiału, a także rodzaju zanieczyszczeń [8, 31, 44, 228, 294].

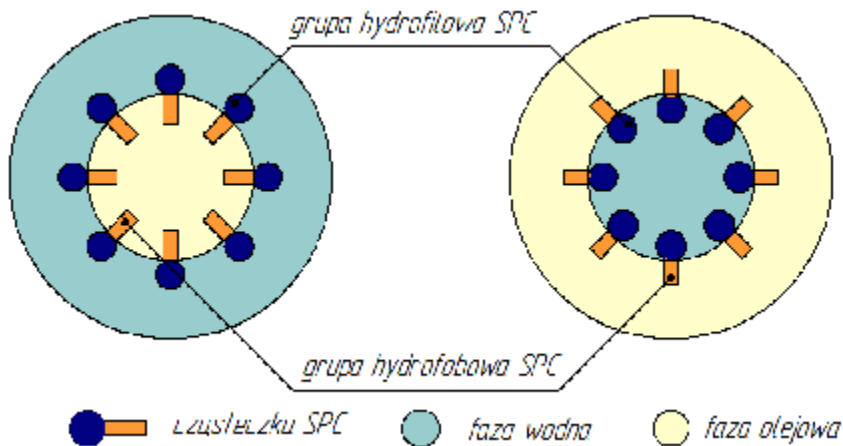
Wśród najczęściej stosowanych środków odtłuszczających można wymienić: aceton, benzynę, benzen, etanol, trichloroeten, tetrachloroeten, toluen, keton metylowoetylowy i inne środki, w tym także preparaty będące mieszaniną różnych związków chemicznych, przygotowane przez producentów klejów [44, 128, 159, 299]. Operacja odtłuszczania może być przeprowadzona w myjkach wannowych, komorowych, za pomocą tkanin [81].

4.2.2.1. Odtłuszczanie chemiczne

Odtłuszczanie (oczyszczanie) chemiczne przeprowadza się w roztworach alkalicznych, które najczęściej zawierają w swoim składzie [81, 134, 159]:

- wodorotlenek sodowy (lub potasowy),
- węglan sodowy (lub potasowy),
- fosforany,
- krzemiany,
- borany,
- glukoniany.

Stężenia poszczególnych składników wahają się w dość szerokim zakresie i zależą od materiału podłoża i rodzaju zanieczyszczeń. Nowoczesne kąpiele odtłuszczające zawierają w swoim składzie specjalne dodatki organiczne, które wspomagają odtłuszczanie. Są to środki powierzchniowo-czynne charakteryzujące się właściwościami zwilżającymi, pieniącymi, emulgującymi, flotującymi i innymi. Częsteczką środka powierzchniowo-czynnego (SPC) składa się z części hydrofobowej (niepolarnej – nierozpuszczalnej w wodzie, a łatwo rozpuszczalnej w cieczach niepolarnych, np. w olejach) oraz części hydrofilowej (która jest polarna – rozpuszczalna w wodzie a nierozpuszczalna w cieczach niepolarnych). Związki te mają charakter amfifilowy, który jest związany z jednoczesną niepełną rozpuszczalnością związku w dwóch różnych rozpuszczalnikach [291]. Środki powierzchniowo-czynne mają zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego cieczy, co ułatwia zwilżanie powierzchni ciał stałych przez ciecz. Oprócz tego umożliwiają mieszanie dwóch niemieszających się ze sobą cieczy (np. oleju i wody), na skutek czego powstaje układ koloidalny – emulsja (rys. 4.4).



Rys. 4.4. Schemat tworzenia emulsji - układu koloidalnego wody i oleju

Źródło: opracowanie własne na podstawie [291]

W zależności od ich zastosowania wyróżnia się następujące środki powierzchniowo-czynne [291]:

- emulgatory (środki utrwalające emulsje),
- środki zwilżające,
- środki pianotwórcze,
- detergenty (środki czyszczące).

Ze względu na budowę chemiczną wyróżnia się cztery grupy SPC: anionowe, kationowe, niejonowe oraz amfoteryczne. Jako dodatki do kąpieli odtłuszczających stosowane są najczęściej związki anionowe (zawierające kwasową grupę hydrofilową) oraz niejonowe, które nie dysocjują w roztworze wodnym na jony, a ich rozpuszczalność w wodzie powoduje obecność grup organicznych o dużym powinowactwie do wody.

Odtłuszczanie chemiczne w rozpuszczalnikach organicznych

Odtłuszczanie chemiczne w rozpuszczalnikach organicznych najczęściej jest zabiegiem wstępnym w przypadku oczyszczania bardzo dużych powierzchni z trudnych do usunięcia zabrudzeń. Operacja ta także jest stosowana, jako „mycie precyzyjne” w przypadku wysokich wymagań odnośnie czystości powierzchni. Odtłuszczanie w rozpuszczalnikach organicznych polega na usuwaniu z powierzchni zanieczyszczeń tłuszczowych i tłuszczopodobnych (oleje,

smary, itp.) na drodze fizycznego rozpuszczania. Wśród zalet odtłuszczania w rozpuszczalnikach organicznych wymienia się następujące [44, 159, 294]:

- rozpuszczają trudne do usunięcia w kąpielach wodnych zanieczyszczenia takie jak smary, oleje mineralne, woski, itp.,
- stwarzają możliwość prowadzenia procesu odtłuszczania bez wytwarzania ścieków,
- jako środki myjące wykazują dużą żywotność, nie wymagają tak częstej wymiany jak kąpiele wodne.

Dobry rozpuszczalnik powinien charakteryzować się [159]:

- dużą zdolnością rozpuszczania różnego rodzaju tłuszczów,
- możliwością bezpiecznego jego użytkowania (tj. niepalnością, brakiem zdolności tworzenia z powietrzem mieszanek wybuchowych),
- określonymi właściwościami, takimi jak: małe ciepło parowania, wysokie ciśnienie par, niska temperatura wrzenia (szybkie odparowanie rozpuszczalnika z mytych powierzchni), mała rozpuszczalność w wodzie,
- łatwością regeneracji,
- małą toksycznością,
- niewielką szkodliwością oddziaływania na środowisko,
- niskimi opłatami za gospodarcze korzystanie ze środowiska,
- niską ceną i łatwością nabycia.

Dobór rozpuszczalnika i techniki odtłuszczania zależy m.in. od [31, 44, 159]:

- rodzaju produkcji,
- rodzaju usuwanych zanieczyszczeń,
- wymagań odnoszących się do stopnia czystości odtłuszczanych powierzchni materiału,
- rodzaju i właściwości oczyszczanego materiału,
- wielkości czyszczonych elementów oraz ich kształtu,
- parametrów fizykochemicznych rozpuszczalnika (temperatura wrzenia, temperatura zapłonu, dolna i górna granica wybuchowości, lotność).

Istnieje wiele technik odtłuszczania w rozpuszczalnikach organicznych [159, 294]:

- odtłuszczanie w parach rozpuszczalnika,
- odtłuszczanie z zastosowaniem połączonego działania cieczy i pary z systemem:
 - ciecz-para,
 - para-natrysk-para,
 - ciecz-para-natrysk-para, itp.,
- odtłuszczanie zanurzeniowe na zimno,
- odtłuszczanie ręczne za pomocą tamponów, pędzli, szczotek, itp.

Najprostszą i zarazem najmniej skuteczną metodą jest mechaniczne przecieranie zatłuszczonych miejsc pędzlem lub skrawkami materiału nasasyconymi rozpuszczalnikiem. Najbardziej skuteczne jest odtłuszczanie w parach rozpuszczal-

ników. Proces ten prowadzi się w specjalnych komorach. Rozpuszczalniki stosowane do tego rodzaju odtłuszczania to m.in.: benzyna i nafta [306, 159].

Odtłuszczanie ręczne polega na namoczeniu materiału lub pędzla w rozpuszczalniku, następnie przetarciu powierzchni klejonej i usunięciu zanieczyszczenia. Jedną z zalet tej metody jest prostota wykonania procesu oczyszczania, zaś do wad można zaliczyć pracochłonność, a także zagrożenie pożarowo – wybuchowe.

Rozpuszczalniki organiczne stosowane do odtłuszczania, to przede wszystkim trzy grupy związków chemicznych [159]:

- węglowodory chlorowane,
- węglowodory aromatyczne,
- węglowodory alifatyczne.

Najlepsze właściwości technologiczne wykazują węglowodory chlorowane, a wśród nich trichloroeten (C_2HCl_3 , tri, 1,1,2-trichloroeten) [289] i tetrachloroeten (C_2HCl_4) [288] (są to nazwy systematyczne zgodne z Międzynarodową Unią Chemii Czystej i Stosowanej [303]).

W warunkach prowadzenia procesu odtłuszczania są niepalne i niewybuchowe, skuteczne usuwają różnego rodzaju zanieczyszczenia tłuszczowe i olejowe oraz szybko odparowują z powierzchni po umyciu. Ich stosunkowo niska temperatura wrzenia umożliwia prowadzenie procesu odtłuszczania w parach rozpuszczalnika lub w układzie ciecz-para oraz regenerację brudnego rozpuszczalnika na drodze destylacji. Trichloroeten (trójchloroetylen) i tetrachloroeten (czterochloroetylen) są szkodliwe dla zdrowia [287, 288]. Znajdują się na liście czynników “prawdopodobnie rakotwórczych” (Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dn. 11.09.1996 r., Dz. U. Nr 121. poz. 571 [282, 287], z późniejszymi zmianami [283, 284].

Trichloroeten dodatkowo wykazuje działanie narkotyczne przy długotrwałym stosowaniu. Trichloroeten i tetrachloroeten są dopuszczone do stosowania w warunkach przemysłowych [159, 288]. Praca z tymi rozpuszczalnikami powinna być prowadzona w pomieszczeniach z dobrą wentylacją ogólną, przy sprawnie działającym wyciągu miejscowym. Najkorzystniej jest proces odtłuszczania prowadzić w parach rozpuszczalnika lub w systemie ciecz-para w hermetycznych urządzeniach zapobiegających emisji par rozpuszczalnika. Trichloroeten i tetrachloroeten posiadają największe ograniczenia dotyczące najwyższych dopuszczalnych stężeń i stężeń chwilowych w środowisku pracy. Natomiast łagodniejsze są wymagania dotyczące dopuszczalnych stężeń w powietrzu atmosferycznym i stosunkowo niskie opłaty za gospodarcze korzystanie ze środowiska i wprowadzanie w nim zmian.

Wprowadzono całkowity zakaz stosowania dla rozpuszczalników organicznych niszczących warstwę ozonu (m.in. 1,1,1-trichloroetan i tetrachlorek węgla). Przykładowe właściwości wybranych węglowodorów chlorowanych zamieszczono w tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Wybrane właściwości fizyczne węglowodorów chlorowanych

Nazwa węglowodoru	Wzór związku	Masa cząsteczkowa	Gęstość w temperaturze 15°C, g/cm ³	Temperatura, °C	
				krzepnięcia	wrzenia
Trichloroeten	HClC=CCl ₂	131,4	1,476	-78	87
Tetrachloroeten	Cl ₂ C=CCl ₂	165,8	1,620	-20	121
Tetrachlorek węgla	CCl ₄	153,8	1,590	-24	77
Chlorek metylenu	CH ₂ Cl ₂	84,9	1,325	-96	40

Źródło: opracowanie na podstawie [159]

Węglowodory aromatyczne (toluen, ksylen, solwent nafta, itp.) wykazują bardzo dobre właściwości odtłuszczające i szybko odparowują z powierzchni po myciu. Jednak są palne i wybuchowe, a te właściwości bardzo ograniczają ich stosowanie. Mogą być wykorzystane do odtłuszczania wstępnego. Zabieg odtłuszczania należy prowadzić w wydzielonych pomieszczeniach, w których nie znajdują się urządzenia pod napięciem [159, 303].

Węglowodory alifatyczne należą do rozpuszczalników najbardziej przyjaznych dla człowieka i środowiska. Posiadają stosunkowo najmniejsze ograniczenia dotyczące dopuszczalnych stężeń w środowisku pracy, najwyższe dopuszczalne stężenie w powietrzu atmosferycznym oraz najniższe opłaty za gospodarcze korzystanie ze środowiska i wprowadzanie w nim zmian.

Odtłuszczanie chemiczne w roztworach alkalicznych i kwaśnych

Celem operacji odtłuszczania powierzchni w kąpielach alkalicznych lub kwaśnych jest usunięcie warstwy tlenków lub zgorzelin, które znajdują się na powierzchni metali, osłabiając m.in. siły wiązań adhezyjnych. Zanieczyszczenia te mogą też utrudniać właściwe przygotowanie powierzchni podczas innych rodzajów obróbek przygotowawczych [44, 81, 161].

Odtłuszczanie chemiczne w roztworach alkalicznych polega na zmydłaniu tłuszczów roślinnych i zwierzęcych oraz zemulgowaniu olejów mineralnych przez alkalia. Ponieważ same alkalia nie powodują dostatecznego zemulgowania oleju, do roztworu dodaje się małe ilości emulgatorów. Zabieg odtłuszczania chemicznego przeprowadza się najczęściej przez zanurzenie elementów (np. blachy) w wannach stalowych zaopatrzonych w urządzenia do ogrzewania i mieszania. Temperatura kąpeli do odtłuszczania jest w zakresie 70–90°C, a czas tej operacji wynosi kilka minut. Jeżeli po odtłuszczeniu występuje trawienie lub fosforowanie, to przedmiot należy najpierw opłukać w zimnej i ciepłej wodzie. Jeżeli po odtłuszczeniu występuje malowanie lub klejenie, należy do-

kładnie usunąć z powierzchni alkalia (przykładowo niedokładne ich usunięcie zmniejsza trwałość nanoszonej w późniejszym etapie powłoki malarskiej) [306]. Do odtłuszczenia można zastosować także kąpiele kwaśne.

Istnieją zalecenia dotyczące stosowania poszczególnych kąpiei odtłuszczających dla określonych materiałów. Jednak rzadko są ujawniane przez producentów składy chemiczne kwaśnych i alkalicznych roztworów czyszczących. Przykładowo dla stali i stopów tytanu zaleca się stosowanie kąpiei kwaśnych, dla stopów aluminium natomiast kąpiei alkalicznych.

4.2.2.2. Odtłuszczenie elektrochemiczne

Odtłuszczenie elektrochemiczne należy do najskuteczniejszych metod oczyszczania powierzchni metalu, ale wymaga ścisłego przestrzegania składu roztworów i parametrów pracy. Działanie chemiczne jest w tym procesie odtłuszczenia zintensyfikowane przez wydzielanie się tlenu (cykl anodowy), lub wodoru (cykl katodowy). Polega ono na zemulgowaniu tłuszczów i olejów za pomocą wydzielających się w procesie elektrolizy pęcherzyków gazów: wodoru na katodzie i tlenu na anodzie.

W większości przypadków preferuje się odtłuszczenie anodowe (lub katodowo-anodowe, kończące się zawsze dłuższym cyklem anodowym). Wprawdzie odtłuszczenie katodowe jest efektywniejsze od anodowego, wskutek wydzielania się dwukrotnie większej ilości gazu, ale następuje nawodorowanie odtłuszczanych przedmiotów [155], co prowadzi do zmian właściwości mechanicznych podłoża oraz ewentualnego osadzania się na powierzchni detalu zanieczyszczeń obecnych w kąpiei.

Składy podstawowe kąpiei są zbliżone do odtłuszczenia chemicznego. Stosowany czas, temperatura i gęstość prądu zależą od materiału podłoża, rodzaju zanieczyszczeń i stopnia zanieczyszczenia powierzchni. Podczas odtłuszczenia elektrochemicznego zwiększenie stężenia składników kąpiei, gęstości prądu lub temperatury, a także wydłużenie czasu oczyszczania poza zakres niezbędnego minimum wpływa na przyspieszenie reakcji ubocznych (np. wytrawianie podłoża). Bardzo ważnym czynnikiem podczas tej metody odtłuszczenia jest utrzymywanie właściwej gęstości prądu, ponieważ zbyt mała wartość nie zapewnia całkowitego odtłuszczenia, a zbyt duża wpływa negatywnie na jakość podłoża (np. czernienie lub wspomniane wytrawianie podłoża). Czas odtłuszczenia najczęściej dobierany jest doświadczalnie.

Elementy czyszczące często umieszcza się w wannie z roztworem alkalicznym, jako katodę lub jako anodę i poddaje działaniu prądu stałego – o napięciu 5–12 V [306]. Ze względu na obecność w kąpielach odtłuszczających soli dobrze przewodzących prąd elektryczny, napięcie przy odtłuszczeniu w cyklu katodowym zazwyczaj nie przekracza 6–8 V, natomiast w cyklu anodowym zawiera się w przedziale od 8 do 12 V [159].

Do odtłuszczenia elektrochemicznego wykorzystuje się także kąpiele neutralne (pH 6–8), które można zastosować do odtłuszczenia podłoża wszystkich metali, a przykładowe kąpiele zawierają siarczan sodu oraz dodatki odpowiednich środków emulgujących, przy czym można zastosować także ogrzewanie tych kąpielei (choć nie jest to konieczne). Przykładowo proces odtłuszczenia elektrochemicznego można prowadzić w wannie wypełnionej roztworem $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4$, przy napięciu od 6 do 12 V i gęstości prądu od 5 do 10 A/dm², w czasie od 0,5 do 3 minut [249].

Do odtłuszczenia elektrochemicznego stosuje się wanny z blachy stalowej niskowęglowej, zaopatrzone w grzałki, szyny prądowe oraz szczelinowy wyciąg. Natomiast elektrody wykonywane są z blachy ze stali węglowej lub blachy stalowej z powłoką niklową [159].

4.2.2.3. Odtłuszczenie metodą fizykochemiczną

Odtłuszczenie metodą fizykochemiczną – ultradźwiękowe odtłuszczenie – polega na wprowadzeniu do roztworów drgań ultradźwiękowych, w praktyce przemysłowej o częstotliwości od 20 kHz do 50 kHz. Pozwala to nie tylko na znaczne przyspieszenie procesu, ale także uzyskanie wysokiego stopnia oczyszczenia powierzchni odtłuszczanych elementów, wyeliminowanie pracy ręcznej oraz łatwopalnych i trujących roztworów [159].

Technologia odtłuszczenia ultradźwiękowego znajduje powszechne zastosowanie w przygotowaniu powierzchni w procesach międzyoperacyjnych, końcowych cyklu produkcyjnego, a także w serwisie i konserwacji sprzętu i narzędzi. Odtłuszczenie tą metodą jest często stosowane zwłaszcza podczas odtłuszczenia elementów o małych rozmiarach lub o skomplikowanych kształtach. Czas oczyszczania jest krótki, zużycie czynników roboczych małe, jednak proces ten jest dość kosztowny.

Proces czyszczenia ultradźwiękowego uwarunkowany jest szeregiem czynników, do których należą [159, 294]:

- natężenie i częstotliwość pola ultradźwiękowego w roztworze myjącym,
- rodzaj roztworu myjącego,
- rodzaj zabrudzeń i wymagany stopień oczyszczenia,
- rodzaj materiału czyszczonych elementów.

Istotą odtłuszczenia ultradźwiękowego jest powstanie kawitacji w roztworze, dzięki której są pokonywane mechaniczne siły utrzymujące zanieczyszczenia na powierzchni oraz przyspieszony jest proces ich rozpuszczenia [294]. Efektywność kawitacji w znacznym stopniu zależy od własności fizycznych użytego roztworu myjącego.

Poniżej wymieniono czynniki wpływające na proces kawitacji:

- § wysokie napięcie powierzchniowe cieczy podnosi natężenie kawitacji, jednak wymagane jest wówczas osiągnięcie wyższego progu kawitacji,

- § niskie napięcie powierzchniowe cieczy zwiększa zwilżalność odtłuszczanych powierzchni, a roztwory o takich właściwościach są stosowane do mycia elementów o skomplikowanych kształtach,
- § mała gęstość cieczy obniża natężenie kawitacji,
- § duża gęstość cieczy zwiększa oporność akustyczną,
- § zagazowanie cieczy obniża natężenie kawitacji,
- § niskie ciśnienie par nasyconych cieczy zwiększa natężenie kawitacji,
- § temperatura cieczy wpływa istotnie na wartość natężenia kawitacji.

Wśród roztworów stosowanych do odtłuszczania ultradźwiękowego można wymienić:

- rozpuszczalniki organiczne,
- roztwory wodne.

Dla roztworów wodnych optymalna temperatura wynosi około 55°C, dla rozpuszczalników alkoholowych 10–20°C, a rozpuszczalników na bazie ropy 20–30°C.

Rozpuszczalniki organiczne charakteryzują się dobrymi właściwościami rozpuszczania różnych zanieczyszczeń. Jednak przed zastosowaniem należy zwrócić uwagę na poziom tłumienia ultradźwięków, toksyczność, możliwość regeneracji oraz narażenie korozyjne odtłuszczanych elementów. Urządzenia do odtłuszczania ultradźwiękowego z użyciem rozpuszczalników organicznych są znacznie droższe od urządzeń, w których są stosowane roztwory wodne.

Stosowanie roztworów wodnych pozwala na uzyskanie najwyższego natężenia kawitacji w porównaniu z innymi kąpielami myjącymi. Przy odpowiednim doborze rodzaju roztworu pod względem występujących zanieczyszczeń i materiału elementów oraz jego stężenia, otrzymuje się wysoką, pożądaną efektywność oczyszczenia powierzchni.

Roztwory wodne można podzielić na [159, 294, 303]:

- zasadowe detergenty, mieszaniny czyszczące na bazie wodorotlenku sodu, fosforanu sodu, szkła wodnego i innych,
- kwaśne wodne roztwory kwasu winowego, cytrynowego i innych organicznych i nieorganicznych kwasów,
- neutralne mieszaniny i emulsje (roztwarzalnik organiczny, emulgator, stabilizator oraz woda).

Roztwory wodne zasadowe można scharakteryzować według liczby pH w roztworze, która określa właściwości i efektywność oczyszczenia (tabela 4.4). Do wszystkich rodzajów roztworów zasadowych dodawany jest fosforan sodu, który służy do zmiękczenia wody. Stosowane stężenia roztworów zawierają się w granicach 0,2–2,0%.

Tabela 4.4. Rodzaje i właściwości roztworów zasadowych

Rodzaj roztworów zasadowych	Właściwości
pH 10,5 do 11,2	Są najmniej agresywne. Używane są do oczyszczenia aluminium i jego stopów, mosiądzów i stopów cynku odlewanych ciśnieniowo. Z uwagi na wartość pH możliwe jest występowanie korozji po obróbce.
pH 11,2 do 12,4	Znajdują zastosowania przy myciu aluminium i jego stopów, stopów cynku, stali z zanieczyszczeń z lekkich olejów ropopochodnych oraz past polerskich.
pH 12,4 do 13,8	Zawierają związki sodu i szło wodne. Można usunąć przy ich pomocy zanieczyszczenie z olejów mineralnych i roślinnych, a nawet stare farby i naloty. Najaktywniejszym roztworem zasadowym o pH 13,3 można oczyścić powierzchnię z rdzy, tlenków i kamienia kotłowego.

Źródło: opracowanie własne przy wykorzystaniu [159]

Roztwory wodne kwaśne w odtłuszczaniu ultradźwiękowym są używane do usuwania rdzy, trawienia, odbijania przypieczonych warstw powstałych podczas kucia i ciągnięcia. Z uwagi na wpływ energii ultradźwiękowej na podwyższenie agresywności słabego kwaśnego roztworu należy zabezpieczyć odpowiednio wannę przed uszkodzeniem. Rodzaj stosowanych kwasów i ich stężenie w roztworze zależy od gatunku materiału oczyszczanych elementów. Temperatura pracy roztworów kwaśnych wynosi 20°C, a stężenie od 5 do 25% dla materiałów mało odpornych i 20 do 50% dla materiałów bardziej odpornych [159].

Roztwory wodne neutralne charakteryzują się spolaryzowaną budową molekularną. Uzyskuje się dzięki nim obniżenie napięcia powierzchniowego wody, emulgowanie olejów i dyspergowanie zanieczyszczeń stałych. Roztwory wodne neutralne są stosowane przede wszystkim przy oczyszczaniu narzędzi i sprzętu medycznego, zespołów i podzespołów elektronicznych.

Technologia odtłuszczania ultradźwiękowego składa się z następujących operacji [159, 294]:

- wstępnego mycia bez udziału ultradźwięków, stosowanego w przypadku silnego zabrudzenia,
- odtłuszczania ultradźwiękowego,
- płukania w czystej wodzie lub w wodzie demineralizowanej,
- suszenia.

Urządzenia do odtłuszczania ultradźwiękowego są wytwarzane w różnych wielkościach, w zależności od wymiarów elementów i potrzeb produkcyjnych. Pojemność wani ultradźwiękowych wynosi od 0,5 dm³ do rzędu kilku metrów

sześciennych. Przetworniki ultradźwiękowe umieszcza się na dnie wanny lub na jej ściankach. Obecnie stosuje się wysokosprawne przetworniki piezoelektryczne i generatory tranzystorowe o mocy jednostkowej od 100 do 1200 W [159].

4.2.2.4. Odtłuszczenie metodą fizyczną

Wśród metod odtłuszczania metodą fizyczną (odtłuszczenie emulsyjne) wyróżnia się odtłuszczenie przez zanurzenie przedmiotów w rozpuszczalnikach zawierających mieszaninę emulgatorów oraz przez zanurzenie lub natrysk na powierzchnie emulsji zawierającej aktywną kompozycję emulgatorów oraz zemułgowany w wodzie rozpuszczalnik organiczny [249, 294].

W pierwszej metodzie po odtłuszczeniu następuje płukanie w strumieniu zimnej lub gorącej wody. Rozpuszczalnik z emulgatorem usuwają z powierzchni metalu tłuszcze, natomiast woda usuwa ślady związków chemicznych oraz pozostałości po obróbce cieplnej i mechanicznej. Metoda ta jest stosowana głównie do usuwania z powierzchni smarów, olejów, pozostałości past polerskich, osadów, sadzy oraz kurzu.

W drugiej metodzie kąpiel ma słabsze działanie, lecz wystarczające do uzyskania powierzchni wolnej od zanieczyszczeń. Stosuje się ją do usuwania z powierzchni metalu olejów, resztek olejowych emulsji chłodzących, opilek, pyłów i innych luźno związanych zanieczyszczeń mechanicznych.

Do odtłuszczenia emulsyjnego stosuje się roztwory zawierające rozpuszczalniki organiczne (np.: trichloroetylen, tetrachloroetylen), wodę oraz w niewielkich ilościach środki zwilżające, które zmniejszają napięcie powierzchniowe na granicy faz [310]. W zależności od rodzaju zastosowanego środka odtłuszczającego odtłuszczenie emulsyjne można przeprowadzać w temperaturze otoczenia lub temperaturze podwyższonej, przy czym podwyższona temperatura zwiększa efektywność odtłuszczania. Końcową fazą odtłuszczania emulsyjnego jest dokładne płukanie wodą bieżącą [159].

4.2.3. Obróbka krawędzi

Elementy przeznaczone do klejenia powinny charakteryzować się krawędziami bez ostrych nierówności, które oprócz aspektu ergonomicznego, mogą powodować niedokładne przyleganie łączonych powierzchni lub też utrudniać przygotowanie powierzchni klejonych elementów. Usuwanie zadziorów, nierówności powierzchni oraz stępienia ostrych krawędzi można dokonać poprzez obróbkę ręczną za pomocą pilników lub poprzez obróbkę mechaniczną za pomocą frezów, różnych odmian ściernic oraz pogłębiaczy [72, 160, 233, 234].

Obróbka ręczna jest pracochłonna i z tego powodu jest stosowana najczęściej w przypadku przygotowania elementów o niewielkich wymiarach, w produkcji jednostkowej lub małoseryjnej. W przypadku powierzchni elementów wielkobarytowych prace ręczne można zmechanizować stosując np. szlifierki lub wiertarki z napędem mechanicznym. Stępienie ostrych krawędzi drobnych elemen-

tów w produkcji seryjnej przeprowadza się za pomocą luźnych kształtek ściernych w różnorodnych urządzeniach przeznaczonych do tego celu, np. w wygładzarkach rotacyjnych. Ważną cechą tej obróbki jest wzajemny ruch części obrabianych i kształtek ściernych, który może mieć różną intensywność [72, 159, 165].

Frezowanie igłowe jest jedną z metod stosowanych do mechanicznego oczyszczania powierzchni, usuwania zadziorów oraz stępienia ostrych krawędzi. Narzędziem w tej metodzie jest frez igłowy w postaci szczotki drucianej o specjalnej konstrukcji, w której każdy drucik freza igłowego stanowi mikroząb skrawający. Promieniowo ustawione druciki tworzą bardzo dużą liczbę krawędzi skrawających, cechujących się zdolnością samoostrzenia. Narzędzia te mogą być zamocowane zarówno na frezarkach, szlifierkach, jak i tokarkach [72, 232].

4.3. Podstawowe metody obróbki powierzchni

4.3.1. Metody mechaniczne

Metody mechaniczne stosowane są zarówno do oczyszczania, jak i modyfikowania struktury geometrycznej powierzchni [81, 112, 137, 237]. Kształt powierzchni zewnętrznej jest jej cechą związaną ze stopniem rozwinięcia powierzchni [77, 92, 94, 171]. Zastosowanie obróbki mechanicznej umożliwia konstytuowanie struktury geometrycznej powierzchni, zapewniającej jej rozwinięcie, jednak na ogół nie zapewnia dobrego uaktywnienia powierzchni. Wśród metod mechanicznych, stosowanych jako sposoby przygotowania powierzchni przeznaczonych do łączenia, można wymienić m.in.: obróbkę narzędziami ściernymi nasypowymi, obróbkę strumieniowo-ścierną (np. piaskowanie, śrutowanie), kulowanie, szczotkowanie oraz szlifowanie [44, 65, 81, 94, 112, 117, 130, 165, 235].

Przykładowe materiały ścierne wykorzystywane podczas mechanicznego przygotowania powierzchni zamieszczono w tabeli 4.5. Natomiast zalecane parametry piaskowania i szlifowania przedstawiono w tabeli 4.6.

Podczas stosowania tych metod obróbki należy zwrócić szczególną uwagę na geometrię nierówności powierzchni [44, 94, 95, 128]. Duża chropowatość powierzchni może powodować wzrost koncentracji naprężeń i w konsekwencji prowadzić do obniżenia wytrzymałości połączeń [47]. Zauważono także, że najlepsze właściwości wytrzymałościowe uzyskują połączenia, w których powierzchnia elementów charakteryzuje się chropowatością (zdefiniowaną maksymalną wysokością chropowatości) $R_m = 7\text{--}25\text{ }\mu\text{m}$ [81].

Analizując geometrię powierzchni pod względem zwilżania, najkorzystniejszy jest kształt nierówności w postaci wydłużonych występow (o małym kącie wierzchołkowym) oraz o znacznej częstotliwości ich występowania [128]. Należy także zwrócić uwagę na to, że obróbka mechaniczna może skutkować nadmiernymi naprężeniami ściskającymi w warstwie wierzchniej łączonych elemen-

tów, które wywołują odkształcenia części sklejaných. Jest to przyczyną wprowadzenia do spoiny dodatkowych naprężeń, które mogą spowodować zmniejszenie wytrzymałości połączeń klejowych nawet o 10÷50 % [81].

Tabela 4.5. Wybrane materiały ściernie wykorzystywane podczas mechanicznego przygotowania powierzchni

Rodzaj ścierniwa	Twardość wg skali Mohsa	Skład chemiczny	Zastosowanie
Ścierniwa naturalne			
Diamant	10	odmiana alotropowa węgla	- pasty do docierania, - specjalne pasty polerskie
Korund	6	60–90% Al_2O_3	- papiery ściernie, - oklejanie taśm i tarcz, - pasty szlifierskie i polerskie
Kwarc	7	SiO_2	- szlifowanie i polerowanie materiałów miękkich, - obróbka strumieniowo-ścierna
Pumeks	5–6	AlO_2 , Al_2O_3	- pasty polerskie do materiałów miękkich
Kaolin	2	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	- dodatek do past polerskich
Ścierniwa sztuczne			
Korund: zielony czarny	9,5	98% SiC 95% SiC	- papiery ściernie, - oklejanie taśm i tarcz, - pasty szlifierskie, - kształtki ściernie o spoiwie żywicznym, - obróbka strumieniowo-ścierna
Elektrokorund: szlachetny (A) zwykły (B) czarny (C)	9	98,5% Al_2O_3 96% Al_2O_3 90% Al_2O_3	- papiery ściernie, - oklejanie taśm i tarcz, - pasty szlifierskie, - kształtki ściernie o spoiwie ceramicznym, - obróbka strumieniowo-ścierna
Tlenek glinu (hutniczy)	9	Al_2O_3	- pasty polerskie do stali i metali nieżelaznych,
Tlenek chromu	8–9	Cr_2O_3	- uniwersalne pasty polerskie, - polerowanie chromu

Źródło: opracowanie własne na podstawie [159, 296]

Tabela 4.6. Zalecana obróbka piaskowaniem i szlifowaniem powierzchni metali i stopów metali

Rodzaj materiału	Rodzaj obróbki		
	Piaskowanie	Szlifowanie	
	Zalecana średnica ścierniwa	Zalecana wielkość ziarna	
	50- 100µm	120-240	320-400
Aluminium i stopy aluminium	+	+	-
Miedź i stopy miedzi	+	+	-
Żelazo i stopy żelaza	+	+	-
Metale szlachetne (Ag, Au, Pt)	-	-	+
Nikiel i stopy niklu	+	+	-
Tytan i stopy tytanu	+	+	-
Cynk	-	+	-
Legenda: +metoda zalecana, - metoda niezalecana			

Źródło: opracowanie własne na podstawie [123]

Przedstawione poniżej metody mechaniczne znalazły zastosowanie zarówno w przypadku przygotowywania powierzchni metali i stopów metali, jak również tworzyw polimerowych.

4.3.1.1. Obróbka ściernymi narzędziami nasypowymi

Ścierne narzędzia nasypowe są najbardziej wygodnymi narzędziami do obróbki materiałów przeznaczonych do klejenia. Decyduje o tym przede wszystkim niewielki koszt, dostępność, łatwość użycia w operacjach ręcznych, możliwość zastosowania w wielu różnych warunkach [296]. Ważna jest także łatwość w uzyskiwaniu bezkierunkowej struktury śladów obróbki [128, 165], co jest korzystne, zwłaszcza w warunkach klejenia konstrukcyjnego [44].

Dobierając do obróbki ściernie narzędzia nasypowe należy uwzględnić wielkość ziarna [177, 180, 187, 188]. Ścierne narzędzie nasypowe o większym ziarnie skuteczniej usuwa warstwę materiału, w tym warstwę fizysoptyczną, jednak stopień rozwinięcia jest mniejszy. Mniejsze ziarno w większym stopniu rozwija powierzchnię, ale zbyt małe ziarno obniża skuteczność usuwania warstwy fizysoptycznej.

4.3.1.2. Obróbka strumieniowo-ścierna

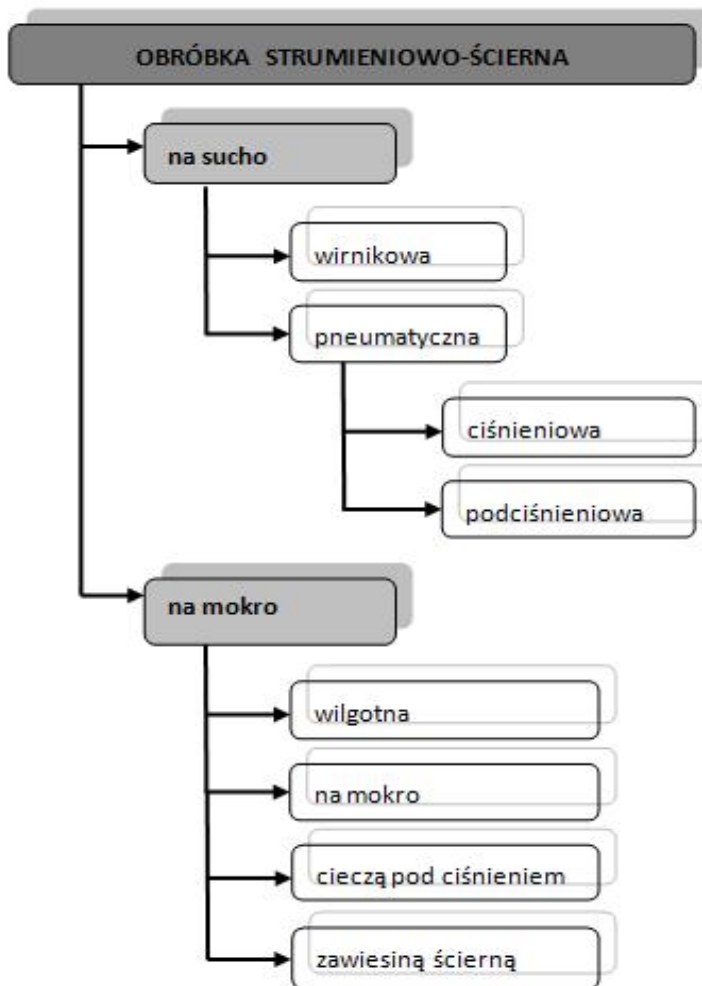
Obróbka strumieniowo-ścierna jest jednym ze sposobów obróbki luźnymi ziarnami ściernymi, którym jest nadana energia kinetyczna (uzyskiwana prędkość ziarna ściernego to około 100 m/s [159]), wywołująca oprócz ścierania, także powierzchniowy zgmiot [160, 165]. Wśród podstawowych parametrów tego procesu można wyróżnić kąt padania ziarna na powierzchnię obrabianą oraz właściwości skrawające ziarna (np. ostrość krawędzi, wytrzymałość, sprężystość). Parametry te wpływają na właściwości powierzchni oraz wydajność procesu [65, 94, 160].

Według normy PN-EN ISO 8504-2 [277] obróbka strumieniowo-ścierna podzielona jest na grupy, zaprezentowane na rys. 4.5. Ponadto, uwzględniając obieg ścierniwa, można dokonać podziału na obróbkę strumieniowo-ścierną realizowaną w obiegu otwartym i zamkniętym. Przyjęcie kryterium użytego ciśnienia pozwala na dokonanie podziału obróbki strumieniowo-ściernej na następujące grupy obróbki:

- średniociśnieniowe (0,3 – 0,5 MPa),
- wysokociśnieniowe (1,0 – 1,2 MPa),
- hydrodynamiczne (1,0 – 200 MPa).

Obróbka strumieniowo-ścierna może być przeprowadzana „na sucho” lub „na mokro” (obróbka hydrościerna) [160, 165]. Podczas obróbki na sucho uzyskuje się mniej gładkie powierzchnie niż podczas metody mokrej. Stosowanie w czasie piaskowania na sucho kulek szklanych (o średnicy 1 mm) pozwala na uzyskanie w warunkach produkcyjnych efektu, który można otrzymać po polerowaniu ($Ra \approx 1\mu m$) [159]. Obróbka strumieniowa mokra jest realizowana z użyciem strumienia cieczy z ziarnami ściernymi (np. elektrokorundu i wody) oraz sprężonego powietrza. Podczas obróbki tą metodą jest zmniejszone oddziaływanie pyłu na otoczenie (w porównaniu do metody „na sucho”). Efektem tej obróbki jest usunięcie wierzchołków nierówności powierzchni, przy czym nie występuje pogłębianie się nierówności powierzchni. Natomiast podczas przeprowadzania obróbki bez udziału cieczy występuje zjawisko pogłębiania nierówności powierzchni. Wprowadzenie cieczy do strumienia powietrza i ziarna ściernego pozwala na uzyskanie mniejszej chropowatości powierzchni niż przy użyciu strumienia suchego [160]. Jednakże jedną z wad tej metody obróbki jest możliwość wystąpienia korozji (lub przyspieszenie powstania tego zjawiska) i z tego powodu dodaje się do wody dodatki antykorozyjne (takie jak np.: soda lub azotyn sodowy) [160, 165].

Efekt obróbki strumieniowo-ściernej zależy przede wszystkim od kształtu stosowanego podczas obróbki ziarna, koncentracji ziaren ściernych w zawieszynie, ciśnienia powietrza, także od rodzaju materiału ścierniwa [160]. Dobór wymienionych parametrów zależy od geometrii ziaren i pozwala na wyróżnienie następujących odmian tego rodzaju obróbki: ścierniej oraz ściernozgmiotowej [159, 165].



Rys. 4.5. Podział metod obróbki strumieniowo-ścierniej

Źródło: opracowanie własne na podstawie [277, 286]

W przypadku obróbki ścierniej następuje skrawanie stosunkowo dużego naddatku materiału i uzyskuje się chropowatość powierzchni określoną parametrem R_a od 1,25 do 0,63 μm . Podczas stosowania obróbki ścierno-zgniotowej, wykorzystując mikroproszki jako ścierniwo, jest możliwe uzyskanie chropowatości $R_a = 0,63\text{--}0,16 \mu\text{m}$, przy czym powierzchnia charakteryzuje się niewielkim zgniotem [165]. Ponadto wielkość promienia zaokrąglenia naroży i kątów wierz-

chołkowych zależy od wielkości ziaren [160]. Chropowatość powierzchni zmniejsza się wraz ze zmniejszeniem wielkości ziarna ściernego, a przykładowe wytyczne dotyczące doboru wielkości ziarna ściernego do uzyskiwanej chropowatości powierzchni (określonej parametrem Rz) przedstawiono w tabeli 4.7.

Tabela 4.7. Przykładowe wytyczne doboru wielkości ziaren ścierniwa w obróbce strumieniowo-ścierniej

Numer ziarna ściernego (mikroziarno do narzędzi spojonych, past ściernych i ścierniwa luzem)	Parametr chropowatości powierzchni Rz, mm	
	Przed obróbką	Po obróbce
120	6,3–10	8
180	3,2–6,3	4–5
F320/29	1,6–3,2	1,2
P360/23	0,8–1,6	1,0
P500/13	0,4–0,8	0,3
P1000/5	0,2–0,4	0,2

Źródło: opracowanie własne na podstawie [160]

Wybór typu i granulacji ścierniwa zależy od rodzaju obróbki strumieniowo-ścierniej (rys. 4.5), rodzaju zanieczyszczonej powierzchni, rodzaju i wielkości przedmiotu, rodzaju materiału obrabianego przedmiotu, a także od wymaganej chropowatości powierzchni.

Wśród najczęściej stosowanych rodzajów ścierniwa podczas obróbki strumieniowo-ścierniej wymienia się [44, 159, 160]:

- śrut żeliwny łamany, kulisty,
- śrut żeliwny utwardzany,
- śrut staliwny łamany, kulisty,
- drut stalowy cięty,
- piasek kwarcowy,
- korund,
- elektrokorund,
- karbokorund,
- piasek kwarcowy,
- żużel wielkopiecowy,
- żużel pomiedziowy,
- kulki szklane,
- szkło tłuczone.

Przykładowe wielkości ziarna dla ścierniw naturalnych oraz sztucznych stosowanych podczas obróbki strumieniowo-ścierniej zaprezentowano w tabeli 4.8.

Tabela 4.8. Przykładowe wielkości ziarna materiałów ściernych stosowanych do obróbki strumieniowo-ścierniej (wg PN-ISO 8486-1:1998 [280])

Numer ziarna ściernego	Charakterystyczny wymiar, mm
P 12	2000–1700
P 20	1000–850
P 36	600–500
P 80	212–180
P 120	125–106
P 220	75–63
P 320	47,7–44,7
P 360	42,0–39,0
P 400	36,5–33,5

Źródło: opracowanie własne na podstawie [159, 280]

Jakość powierzchni po obróbce strumieniowo-ścierniej można określać za pomocą takich wskaźników, jak: wysokość chropowatości powierzchni Rz, faliistość, struktura, uszkodzenia, a także naprężenia w warstwie wierzchniej. Przedstawione wskaźniki zależne są m.in. od składu mieszaniny ścierniej, ukształtowania dyszy urządzeń do obróbki strumieniowo-ścierniej, sterowania strumieniem, a także od rodzaju i właściwości obrabianego materiału.

Obróbka strumieniowo-ścierna jest stosunkowo wydajną obróbką skrawaniem i można ją łatwo zmechanizować. Ponadto możliwa jest obróbka powierzchni o nieregularnym kształcie, w przypadku których dostęp innymi narzędziami jest utrudniony lub nawet niemożliwy. Negatywną cechą tej obróbki jest odwzorowywanie rys po poprzedniej obróbce oraz to, że obróbka ta nie zmniejsza faliistości powierzchni obrabianych powierzchni.

Piaskowanie

Piaskowanie jest jedną z odmian obróbki strumieniowo-ścierniej [130, 160]. Jest to proces technologiczny czyszczący lub kształtujący powierzchnie za pomocą materiału ściernego w strumieniu sprężonego powietrza lub cieczy. W zależności od obrabianego materiału, użytego ciśnienia i grubości ścierniwa, proces piaskowania pozwala na uzyskanie określonej chropowatości powierzchni istotnej podczas wykonywania połączeń adhezyjnych (m.in. klejowych, ma-

larskich) [161]. Chropowatość powierzchni po piaskowaniu może być porównywalna ze szlifowaniem przy udziale ziaren P36–P50 [159].

Do procesu piaskowania oprócz głównie stosowanego przesiewanego piasku, można używać także inne materiały, takie jak: rozdrobnione szkło, cząsteczki metalu, kawałki suchego lodu, minerał granatu, żużel koksowniczy, perełki szklane i porcelanowe [44, 65, 130, 159] Specyficzny wygląd piaskowanej powierzchni można uzyskać stosując drobne kawałki skorupy orzecha i innych twardych roślin [303].

Interesującą metodą jest piaskowanie suchym lodem w postaci grudek, jako bardzo efektywna i przyjazna środowisku metoda [301]. Efektywność tej metody zależy od dwóch czynników: szoku termicznego oraz efektu pneumatycznego. Kontakt grudek suchego lodu o temperaturze -79°C z zanieczyszczeniami powoduje ich skruszenie, a w następstwie szoku termicznego, oddzielenie od czyszczonej powierzchni. Duża prędkość strumienia grudek powoduje całkowite oderwanie się zanieczyszczeń. Grudki suchego lodu natychmiast po strumieniowaniu zamieniają się w gaz i sublimują całkowicie do atmosfery. Pozostaje jedynie oddzielony od czyszczonej powierzchni brud, a sama powierzchnia czyszczonego elementu nie jest poddawana dalszej obróbce mechanicznej.

W urządzeniu do piaskowania znajduje się pojemnik, z którego grudki suchego lodu są, przy pomocy dozownika, transportowane do węża wyjściowego. Jednocześnie pistolet strumieniowy "napędzany" sprężonym powietrzem wytwarza podciśnienie, na skutek czego grudki suchego lodu są łagodnie zasysane, a następnie przyspieszane do prędkości przepływu (około 300 m/s), dzięki specjalnie zaprojektowanym, wysokowydajnym dyszom [300].

Wśród zalet czyszczenia suchym lodem wymienia się [300, 301]:

- brak konieczności utylizacji odpadów, ponieważ po zetknięciu się grudek lodu z zanieczyszczeniem, następuje natychmiastowa sublimacja gazowego CO_2 do atmosfery,
- piaskowanie z wykorzystaniem suchego lodu jest przyjazne dla środowiska naturalnego ze względu na brak stosowania dodatkowych środków chemicznych, a jedynym odpadem jest usuwane z materiału zanieczyszczenie,
- metoda jest całkowicie bezpieczna dla czyszczonej powierzchni, ponieważ nie powoduje uszkodzeń mechanicznych, a podczas obróbki nie stosuje się środków zwiększających podatność na korozję,
- nie obniża produktywności czyszczonych maszyn i urządzeń – większość elementów może być czyszczona bez konieczności demontowania maszyny,
- szybkość obróbki wynikająca z szybkiego, łatwego i sprawnego przygotowania powierzchni do czyszczenia, przy czym piaskowanie powierzchni nie wymaga poprawek,
- łatwość obsługi ze względu na proste oprzyrządowanie oraz nieskomplikowaną obsługą gwarantującą właściwe stosowanie urządzeń bez konieczności pozyskiwania dodatkowej specjalistycznej wiedzy,

- wszechstronność, która przejawia się w tym, że budowa urządzeń (różnorodny system specjalnych dysz oraz wyposażenie dodatkowe) gwarantuje dobre efekty stosowania metody nawet w trudnych warunkach.

Ponadto metoda piaskowaniem suchym lodem, dzięki swojemu łagodnemu i nieniszczącemu powierzchni działaniu pozwala znacznie przedłużyć żywotność czyszczonych elementów.

Piaskowanie powierzchni jest procesem zbliżonym do szlifowania, ale po piaskowaniu, obrabiana powierzchnia jest mniej chropowata oraz jest możliwe precyzyjne oczyszczenie trudnodostępnych miejsc i wgłębień. Obróbka ta jest zalecana wszędzie tam, gdzie jest ograniczone zastosowanie metody szlifowania, zwłaszcza w przypadku powierzchni kształtowych. Po przeprowadzonym procesie piaskowania, zaleca się jak najszybsze zabezpieczenie oczyszczonej powierzchni przed szkodliwym działaniem powietrza [159, 161, 301].

Śrutowanie

Śrutowanie jest to proces podobny do procesu piaskowania z tą różnicą, że wykorzystywany jest śrut metaliczny, dzięki któremu można uzyskać jeszcze większą chropowatość powierzchni, polepszającą przyczepność np. kleju do różnego rodzaju podłoży [237, 292]. Istota metody śrutowania polega na poddaniu powierzchni działaniu strumienia śrutu o dużej energii kinetycznej. Wskutek tego następuje odkształcenie powierzchni, a wielkość tego odkształcenia jest zależna od wielkości energii kinetycznej śrutu (jego masy i prędkości). W pierwszym etapie obróbki następuje pękanie warstwy tlenków i innych zanieczyszczeń (na skutek uderzenia śrutu w powierzchnię), w drugim natomiast następuje dalsze śrutowanie powodujące zgniot w warstwie wierzchniej obrabianego elementu. Do śrutowania stosuje się zarówno śrut żeliwny (o dużej twardości i kruchości), jak i stalowy. Obróbkę taką zaleca się dla elementów o masie powyżej 0,5 kg i grubości ścianek, co najmniej 3 mm (tabela 4.9). W przypadku mniejszych części może dochodzić do uszkodzenia ich powierzchni.

Tabela 4.9. Zalecany rozmiar ziarna śrutu i ciśnienia powietrza przy śrutowaniu wyrobów śrutem metalowym w zależności od grubości elementu obrabianego

Grubość ścianki, mm	Rozmiar ziarna, mm	Ciśnienie powietrza, MPa
> 1,00	0,15–0,30	0,20–0,50
1,00–3,00	0,30–0,50	0,40–0,50
< 3,00	0,60–0,80	0,50–0,60

Źródło: opracowanie własne przy wykorzystaniu [159]

Wśród głównych parametrów śrutowania można wymienić: wielkość śrutu, rodzaj śrutu, prędkość ich ruchu, czas śrutowania, kształt obrabianej powierzchni, twardość obrabianego materiału, a także wymaganą chropowatość. Czas śrutowania zależy od prędkości śrutu, przy czym im większa jest prędkość, tym czas obróbki jest krótszy. Efektem śrutowania jest oczyszczenie powierzchni, wzrost wytrzymałości zmęczeniowej oraz uzyskanie chropowatości w zakresie $R_a = 20\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ [165]. Po procesie śrutowania powierzchnia stali może być poddana kontroli pod względem stopnia czystości i chropowatości według normy ISO-8501-1 Sa 2½ [165].

4.3.1.3. Kulowanie

Kulowanie jest procesem obróbki plastycznej na zimno (nagniatanie), podczas którego powierzchnia obrabianego elementu jest uderzana małymi, twardymi, okrągłymi cząstkami tzw. drobiwa (śrutu stalowego, kulek łożyskowych lub kulek szklanych) [30, 117, 147, 165]. Jest jedną z metod nagniatania dynamicznego stosowaną do umacniania części maszyn, w celu zwiększania ich wytrzymałości [30].

Polega ono na poddaniu powierzchni elementu działaniu strumienia śrutu (lub kulek) wyrzucanego z prędkością od 40 do 90 m/s, w zależności od parametrów obróbki [118]. W przeciwieństwie do innych metod nagniatania, kulowanie najczęściej nie powoduje zmniejszenia wysokości nierówności powierzchni obrabianej. Powoduje natomiast wzrost twardości warstwy wierzchniej i ukonstytuowanie w niej naprężeń ściskających, przez co jest stosowane jako obróbka przeciwmęczeniowa.

Jedną z zalet kulowania jest możliwość zastosowania tego sposobu obróbki do powierzchni o złożonym kształcie oraz elementów o dużej twardości [118]. Stanowi ekonomiczną i praktyczną metodę nagniatania takich elementów.

Kulowanie może być wykonane na urządzeniach mechanicznych (wirnikowych) lub pneumatycznych, w których cząsteczki drobiwa napędzane są sprężonym powietrzem. Kulowanie na takich urządzeniach nazywa się pneumokulowaniem, a główne (sterowalne) parametry tego procesu to [30, 118, 147, 235]:

- ciśnienie zasilania,
- odległość dyszy od obrabianej powierzchni,
- czas obróbki,
- rodzaj drobiwa (masa, średnica kulek).

Wyniki kulowania w dużej mierze są zależne od: liczby dysz, kąta padania kulek oraz prędkości i kinematyki obróbki [147]. Jednakże te parametry ograniczone są konstrukcją urządzenia i rzadko istnieje możliwość sterowania nimi na konkretnym stanowisku obróbkowym.

4.3.1.4. Szczotkowanie

Szczotkowanie przeprowadza się za pomocą ręcznych szczotek drucianych lub szczotek mechanicznych, napędzanych elektrycznie albo pneumatycznie, przy czym szczotkowanie zmechanizowane jest zdecydowanie efektywniejsze od ręcznego [117, 232]. Obróbka ta jest często stosowana jako dodatkowa po oczyszczaniu powierzchni blach stalowych lub podłoża metalu innymi metodami.

4.3.1.5. Szlifowanie

Szlifowanie jest obróbką ścierną, w której usunięcie określonej warstwy materiału odbywa się za pomocą narzędzi ściernych spojonych, przy czym ziarna charakteryzują się nieoznaczoną geometrią, mają nieregularne kształty, wiele krawędzi i wierzchołków, a orientacja ziaren w chwili kontaktu z materiałem ma charakter losowy [117, 159, 160, 165, 296]. Szlifowanie przeprowadza się za pomocą szlifierek posiadających najczęściej elastyczne tarcze ściernie, które są albo osadzone bezpośrednio na osi silnika, albo też połączone z nim za pomocą giętkiego wałka. Powierzchnie stalowe oczyszczone elastycznymi tarczami ściernymi są gładkie, z niewielkimi rysami pochodzącymi od ziarenek ścierniwa. Często jest stosowane szlifowanie za pomocą zmechanizowanych taśm ściernych, zarówno przy ręcznym operowaniu przedmiotem, jak i w specjalnych agregatach lub liniach zmechanizowanych [72, 160].

Szlifowanie taśmowe jest jedną z metod, w której narzędziem skrawającym jest taśma ścierna. Metoda ta charakteryzuje się mniejszą dokładnością wymiarową obrobionych przedmiotów w porównaniu do szlifowania ściernicowego, ale gładkość powierzchni jest równa lub większa niż po szlifowaniu ściernicą [72]. Do szlifowania taśmowego wykorzystuje się szlifiarki taśmowe. Przykładowe zalecane prędkości szlifowania w zależności od rodzaju materiału zaprezentowano w tabeli 4.10.

Tabela 4.10. Zalecane prędkości szlifowania

Rodzaj materiału	Prędkość obwodowa tarczy lub przesuwu taśmy podczas szlifowania, m/s
Stal węglowa	20–50
Stal nierdzewna	25–35
Stopy aluminium	12–15
Miedź i jej stopy	15–20
Tworzywa termoutwardzalne	10–12
Tworzywa termoplastyczne	5–8

Źródło: opracowanie własne przy wykorzystaniu [159]

Wśród czynników, wykazujących największy wpływ na chropowatość powierzchni po szlifowaniu, wymienia się rozmiar ziarna narzędzi stosownych do szlifowania. Im mniejszy jest rozmiar ziarna, tym uzyskuje się mniejszą chropowatość powierzchni, określoną m.in. przez parametr Ra (tabela 4.11), przy czym zależy to także od rodzaju obrabianego materiału i kolejności operacji szlifowania zgrubnego i wykończeniowego [117].

Tabela 4.11. Przykładowe wartości parametru Ra w zależności od rozmiaru ziarna

Numer ziarna ścierniwa	Parametr chropowatości powierzchni Ra, mm
P80	2,5–5,0
P120–P180	1,6
P220 i powyżej	0,4

Źródło: opracowanie własne przy wykorzystaniu [159]

Operację szlifowania można podzielić na zgrubną i wykończeniową, które różnią się m.in. wielkością zastosowanego ziarna [72, 159, 165].

4.3.2. Metody chemiczne

Metody chemiczne, stosowane podczas przygotowywania powierzchni materiałów do procesów adhezyjnych (w tym klejenia) można podzielić na dwie grupy [31, 44, 65, 81, 228, 240, 305]:

- § metody chemiczne stosowane w celu usunięcia zanieczyszczeń i nadaniu warstwie wierzchniej określonych właściwości,
- § metody chemiczne umożliwiające otrzymanie na powierzchni materiału powłoki o określonych właściwościach, korzystnych ze względu na właściwości energetyczne powierzchni.

Metody chemicznego przygotowania powierzchni z wykorzystaniem ciełych związków chemicznych są stosowane w przypadkach powierzchni materiałów, mających zanieczyszczenia silnie związane z tą powierzchnią. Metody chemiczne pozwalają na odpowiednie rozwinięcie powierzchni i warstwy powierzchniowej o składzie chemicznym zapewniającej dużą aktywność fizykochemiczną w odniesieniu do stosowanego kleju [27, 81, 228].

Wśród pierwszej grupy metod obróbki chemicznej najczęściej wyróżnia się trawienie powierzchni elementów przeznaczonych do łączenia w kąpielach o odpowiednim składzie i określonej temperaturze oraz stosując określony czas [31, 81]. Celem trawienia jest usunięcie tlenków z powierzchni metali za pomocą roztworów kwasów, wodorosoli lub alkaliów. Podczas trawienia chemicznego zachodzi reakcja z tlenkami znajdującymi się na powierzchni danego metalu.

Składy kąpieeli i parametry procesu dobiera się zależnie od rodzaju podłoża (stal, miedź, mosiądz, aluminium itp.) i rodzaju produktów korozji [81, 128, 159].

Do trawienia stali najczęściej stosuje się kąpiele oparte na kwasie solnym lub siarkowym, do trawienia metali nieżelaznych – kompozycje tych kwasów, często z dodatkiem kwasu azotowego. Inne kwasy stosuje się rzadziej i tylko dla specjalnych gatunków podłoża.

Do trawienia aluminium zaleca się stosowanie kąpieeli alkalicznych, zawierających przede wszystkim NaOH. W przypadku trawienia stopów aluminium wykazano [81], że skład kąpieeli trawiącej w sposób istotny wpływa na wytrzymałość połączeń klejowych. Przykładowo, wytrzymałość na ścinanie połączeń klejowych stopów aluminium trawionych w 4% NaOH jest o 40% większa od trawionych w 20% HNO₃ [81].

W praktyce, trawieniu najczęściej poddaje się wyroby wykonane ze stali (stopów żelaza), których produkty korozji, zależnie od warunków, w jakich powstały, mają postać [159]:

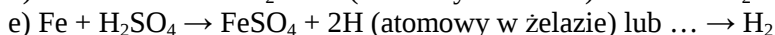
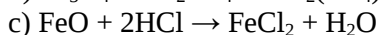
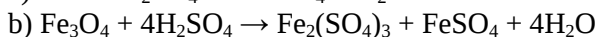
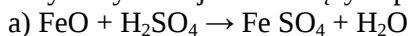
- zgorzeliny (zendry) – tlenki FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ produkty utleniania żelaza w wysokiej temperaturze w procesie wytwórczym.
- rdzy – tlenki, wodorotlenki i zasadowe sole żelaza, produkty korozji atmosferycznej, powstające na skutek oddziaływania powietrza i wody.

Podczas trawienia produkty korozji są usuwane z powierzchni metalu w różny sposób [159, 294]:

- ulegają rozpuszczeniu w kwasie (np. produkty korozji atmosferycznej w kwasie solnym),
- są odrywane od podłoża przez wydzielający się wodór (np. zgorzelina w kwasie siarkowym).

Po odsłonięciu podłoża rozpuszczeniu ulega metal. Rozpuszczanie metalu zachodzi również na skutek przenikania roztworu kwasu do metalicznego podłoża poprzez pory i pęknięcia w warstwie produktów korozji. Reakcje rozpuszczania metalu towarzyszy proces wydzielania wodoru.

Przykłady reakcji zachodzących podczas trawienia są następujące [294]:



Rozpuszczanie metalu w procesie trawienia jest niepożądane z następujących powodów:

- pogarsza jakość wyrobu (ubytki masy, kruchość wodorowa),
- zwiększa zużycie kwasu,
- pogarsza warunki pracy (wydzielający się wodór jest palny i wybuchowy),
- zwiększa ilość zrzutów zużytej kąpieeli, a przez to i zasolenie ścieków potrawiennych.

W celu zapobieżenia tym szkodliwym zjawiskom do kąpeli trawiących wprowadza się inhibitory trawienia [159].

W przypadku obróbki wyrobów zatłuszczonych proces trawienia powinien być poprzedzony procesem odtłuszczenia [305]. Odtłuszczenie można prowadzić w kąpielach wodnych albo za pomocą rozpuszczalników organicznych. Jeśli zanieczyszczenia tłuszczowo-olejowe nie są zbyt duże, można do kąpeli trawiącej wprowadzić odpowiednie kompozycje środków powierzchniowo-czynnych (SPC), odpornych na działanie kwasów i proces przeprowadzić jednorazowo (trawienie z jednoczesnym odtłuszczeniem). Często taki proces jest prowadzony elektrolitycznie.

Szybkość trawienia (usuwania produktów korozji) zależy od stężenia kwasu w kąpeli i temperatury kąpeli. Podczas procesu trawienia zmniejsza się stężenie kwasu i wzrasta stężenie soli żelaza, powodując spadek szybkości trawienia. Kąpiel można uzupełniać stężonym kwasem i inhibitorem. Gdy sole żelaza osiągną graniczne stężenie, kąpiel należy wymienić.

Skuteczność kwasów trawiących zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury. Prędkość i wydajność trawienia można znacznie zwiększyć przez podniesienie temperatury kąpeli trawiącej. Jednakże istnieją graniczne wartości temperatury, których należy przestrzegać. Szczególnie w przypadku trawienia kąpielowego niebezpieczeństwo przetrawienia wzrasta wraz z temperaturą. Gdy do trawienia stosowana jest pasta, żel, aerozol lub roztwór o podwyższonej temperaturze, parowanie może spowodować ograniczony efekt trawienia. Oprócz efektu niejednorodnego wytrawienia może to doprowadzić również do trudności w procesie płukania. Aby uniknąć wystąpienia wspomnianych problemów elementy nie powinny być trawione w temperaturze powyżej 45°C lub bezpośrednio na słońcu [305].

Do trawienia najczęściej są stosowane dwa kwasy nieorganiczne [159, 228]:

- kwas solny,
- kwas siarkowy.

Trawienie w kwasie solnym

Kwas solny HCl ($\rho = 1,18 \text{ g/cm}^3$) jest cieczą o żółtej barwie. Jego pary zmieszane z wilgocią tworzą "mgłę". Opary te działają szkodliwie na błony śluzowe i silnie korodująco na aparaturę i urządzenia. Kwas solny jest agresywniejszy od kwasu siarkowego, bardziej równomiernie rozpuszcza produkty korozji i szybciej trawi podłoże. Przedmioty trawione w kwasie solnym wykazują lepszy stan powierzchni i mniejsze nawodorowanie niż trawione w kwasie siarkowym. Chlorki żelaza można łatwo spłukać z powierzchni. Ich niedokładne wypłukanie może spowodować powstanie ognisk korozji [159, 303].

Kąpiele sporządza się przez mieszanie stężonego kwasu i wody. Ze względu na bezpieczeństwo pracy, do wanny w pierwszej kolejności wprowadza się wo-

dę, a następnie, bardzo ostrożnie, handlowy stężony kwas. Do kąpeli wprowadza się inhibitor i kompozycję środków powierzchniowo-czynnych (tabela 4.12).

Tabela 4.12. Przykładowy skład kąpeli trawiącej zawierającej kwas solny

Składniki kąpeli	Stężenie
HCl	10–20% wag.
Inhibitor	0,2–2,0 g/dm ³
Środki powierzchniowo-czynne – niejonowe	2,0–5,0 g/dm ³

Źródło: opracowanie własne na podstawie [159]

Proces trawienia w kwasie solnym w zbiorniku otwartym (wanna) należy prowadzić w temperaturze otoczenia 20–30°C. Podczas eksploatacji kąpeli należy sprawdzać stężenie kwasu i w razie potrzeby uzupełniać, wprowadzając nowe porcje kwasu z dodatkiem odpowiedniej ilości inhibitora. Kąpiel należy wymienić wówczas, gdy stężenie żelaza w kąpeli osiągnie graniczną wartość 120 g/dm³ (kąpiel traci zdolność trawienia).

Trawienie w kwasie siarkowym

Kwas siarkowy H₂SO₄ (ρ = 1,84 g/cm³, ok. 98% wag.) jest cieczą o oleistej konsystencji. Mgły kwasu siarkowego są rakotwórcze. Przedmioty trawione w kwasie siarkowym wykazują powierzchnię nierównomiernie wytrawioną i większe nawodorowanie. Siarczany są trudniejsze do spłukania z powierzchni niż chlorki. Przy trawieniu kwas siarkowy wykazuje mniejsze zużycie niż kwas solny. Kąpiele z kwasu siarkowego sporządza się w analogiczny sposób, w jaki przygotowuje się kąpiele zawierające kwas solny.

Proces trawienia w kwasie siarkowym w wannie można prowadzić w temperaturze otoczenia lub w temperaturze podwyższonej do 60–70°C. Podwyższenie temperatury przyspiesza proces trawienia. Dla zwiększenia szybkości trawienia w kwasie siarkowym stosuje się niekiedy trawienie elektrolityczne, katodowe lub anodowe. Zaleca się zastosowanie gęstości prądu wynoszące 5–10 A/dm² dla stali, 3–7 A/dm² dla miedzi oraz 2–4 A/dm² dla mosiądzu. Trawienie można przyspieszyć dodając do kąpeli NaCl w ilości 10–15 g/dm³ [159]. Podczas eksploatacji kąpeli jest konieczna kontrola stężenia kwasu i ewentualnie należy kąpiel uzupełniać, wprowadzając nowe porcje kwasu z dodatkiem odpowiedniej ilości inhibitora. Kąpiel należy wymienić, gdy stężenie żelaza w kąpeli osiągnie graniczną wartość wynoszącą 90 g/dm³ [159].

Inhibitory trawienia

Inhibitory trawienia są dodawane do kąpeli trawiących w celu zahamowania reakcji kwasu z metalem. W wyniku zastosowania inhibitora uzyskuje się następujące efekty [294, 295]:

- zmniejszenie zużycia kwasu,
- poprawę jakości wyrobu (zmniejszenie ubytku masy metalu, zmniejszenie nawodorowania metalu),
- zmniejszenie ilości zrzutów zużytej kąpeli, a przez to i zasolenia ścieków,
- poprawę warunków pracy.

Na rynku dostępnych jest wiele inhibitorów trawienia. Prawidłowo dobrane inhibitory charakteryzują się zdolnością hamowania reakcji kwasu z metalem, równym około 80 – 95% [159, 294, 295].

Trawienie stali nierdzewnych i kwasoodpornych

Trawienie stali nierdzewnych i kwasoodpornych jest trudniejsze ze względu na obecność dodatków stopowych odpornych na działanie kwasów. Przykłady roztworów i parametry pracy stosowane przy trawieniu stali nierdzewnych, zamieszczono w tabeli 4.13.

Tabela 4.13. Przykłady roztworów i parametry pracy stosowane przy trawieniu stali nierdzewnych

I	II	III	IV	V
Zawartość w mieszaninie, % obj.				
H ₂ SO ₄ – 15	HCl – 10	HCl – 30	HCl – 10	HCl – 10
HCl – 5	HNO ₃ – 5	HNO ₃ – 8	HNO ₃ – 5	HNO ₃ – 22
H ₂ O – 80	H ₂ SO ₄ – 10	H ₂ O – 62	H ₃ PO ₄ – 10	H ₃ PO ₄ – 43
	H ₂ O – 75		H ₂ O – 75	H ₂ O – 25
Temperatura, °C				
60	80	50	80	50

Źródło: opracowanie własne na podstawie [159]

Do trawienia używa się mieszaniny kwasów, przy czym są to zwykle mieszaniny kwasu siarkowego lub solnego z dodatkiem kwasu utleniającego, np. HNO₃ [159, 305].

Trawienie miedzi i jej stopów

Produkty korozji miedzi są rozpuszczalne w 10% kwasie siarkowym, jednak trawienie takie nie jest wystarczające. Najbardziej efektywne trawienie uzyskuje się przy stosowaniu kwasu azotowego (tabela 4.14).

Proces przebiega szybko i równomiernie, jednak powierzchnia wygląda nieestetycznie i podczas procesu wydzielają się duże ilości szkodliwych tlenków azotu. Dlatego też, najczęściej, stosuje się roztwory kwasu siarkowego z dodatkiem kwasu azotowego lub innych związków utleniających np. H_2O_2 , CrO_2 itp.

Tabela 4.14. Przykłady roztworów stosowanych do trawienia miedzi i jej stopów

Kąpiel I	Kąpiel II
H_2SO_4 – 10%obj.	H_2SO_4 – 1dm ³
HNO_3 – 3%obj.	HNO_3 – 1dm ³
HCl – 1% obj.	HCl – 10–20 ml
woda – 86% obj.	lub NaCl – 20–30 g

Źródło: opracowanie własne na podstawie [159]

Trawienie cynku i kadmu

Cynk i kadm zwykle trawi się w rozcieńczonych kwasie solnym (5–10%) lub siarkowym (2–7%). Trawienie polega na krótkotrwałym zanurzeniu w roztworze przedmiotu przy stałej obserwacji powierzchni. Trawienie z równoczesnym wyblyszczaniem powierzchni prowadzi się w mieszkankach kwasu siarkowego i azotowego (1:1), w ciągu kilku sekund. Trawienie stopów cynku prowadzi się w 1–2% roztworze H_2SO_4 w temperaturze otoczenia, w czasie 1–2 minuty. Po trawieniu zaleca się dodatkowe płukanie i suszenie powierzchni trawionych elementów [294].

Trawienie aluminium

Aluminium trawi się w 4–10% roztworach NaOH w temperaturze 50–60°C w ciągu 2–3 minut [81, 128, 159]. Trawienie można prowadzić w temperaturze otoczenia, wówczas proces trwa dłużej. Przykładowe kąpiele trawiące stosowane podczas trawienia aluminium i stopów aluminium przedstawiono w tabeli 4.15.

Tabela 4.15. Przykłady roztworów stosowanych do trawienia aluminium i jego stopów

Kąpiel I	Kąpiel II
H ₂ SO ₄ – 10 cz. w.	Na ₂ Cr ₂ O ₇ – 160 g
Na ₂ Cr ₂ O ₇ · 2H ₂ O – 1 cz. w.	H ₃ PO ₄ (85%) – 320 g
H ₂ O – 30 cz. w.	H ₂ O – do 1dm ³
Temperatura, °C	
65–70	90–100
Czas, min	
10–12	3–5

Źródło: opracowanie własne na podstawie [81]

Niekiedy podczas trawienia aluminium występuje zmiana barwy powierzchni ze srebrzystobiałej na szarą lub czarną. Rozjaśnienie powierzchni można przeprowadzić w roztworze 30% HNO₃ [159].

4.3.3. Metody elektrochemiczne

Wśród metod elektrochemicznych można wyróżnić trawienie elektrochemiczne oraz metody elektrochemicznego nakładania powłok konwersyjnych (m.in. anodowanie, chromianowanie, fosforanowanie) [6, 31, 65, 81, 159].

4.3.3.1. Trawienie elektrochemiczne

Trawienie elektrochemiczne zachodzi w wyniku działania prądu elektrycznego (proces może być prowadzony katodowo lub anodowo). Podczas trawienia katodowego następuje redukcja tlenków metalu za pomocą wydzielającego się wodoru. Występuje również działanie mechaniczne – odrywanie tlenków od powierzchni metalu, ułatwiające proces trawienia. Przy trawieniu anodowym na powierzchni metalu zachodzi jego elektrolityczne rozpuszczanie oraz mechaniczne odrywanie tlenków w wyniku wydzielania się tlenu. Podstawowym składnikiem elektrolitu do trawienia elektrolitycznego jest z reguły kwas siarkowy o różnym stężeniu [159].

Metody elektrochemiczne są stosowane także do wytworzenia powłok konwersyjnych na powierzchni materiałów przeznaczonych do procesów adhezyjnych. Właściwości tych powłok przyczyniają się m.in. do polepszenia warunków wykonywania różnego rodzaju połączeń i złącz adhezyjnych, w tym klejowych.

4.3.3.2. Anodowanie

Jedną z często stosowanych obróbek elektrochemicznych jest anodowanie (eloksacja, elektrolityczna oksydacja [6, 59, 60, 114, 224, 225]). Proces ten polega na elektrolitycznym wytworzeniu na powierzchni metalu warstwy tlenkowej. Anodowanie stosuje się głównie podczas przygotowywania powierzchni aluminium i jego stopów, ale może być także stosowane do niektórych odmian stali, tytanu i stopów magnezu [3, 40, 41, 60, 106].

Proces anodowania stanowią dwie elektrochemiczne reakcje przebiegające w tym samym czasie. Jedna z nich to narastanie warstwy tlenkowej, natomiast druga polega na rozpuszczaniu się tej warstwy. Proces ten może być realizowany przy użyciu kąpeli o określonym składzie chemicznym [60, 65, 103, 119, 228].

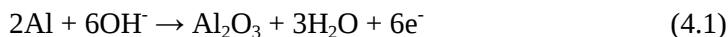
Właściwości i wygląd powłoki tlenkowej zależą przede wszystkim od materiału wyjściowego (gatunek aluminium), sposobu jej wytworzenia i zastosowanego sposobu wstępnego przygotowania powierzchni. Porowatość powłoki może być regulowana poprzez zmianę podstawowych czynników, którymi są: napięcie, temperatura, stężenie elektrolitu oraz czas anodowania (rys. 4.6) [105]. Ponadto porowatość pozwala stosować różne techniki barwienia anodowanych powierzchni wytworów aluminiowych.

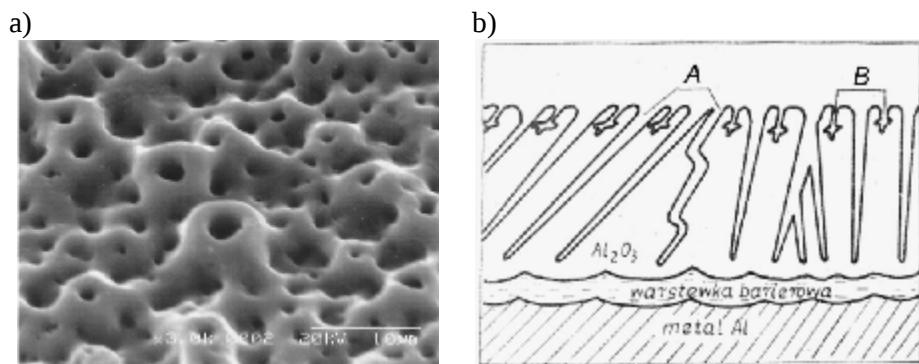


Rys. 4.6. Etapy narastania warstewki tlenkowej podczas anodowania aluminium [105]

W procesie anodowania można wytworzyć na powierzchni metalu grubszą warstwę tlenkową, znacznie lepiej chroniącą podłoże przed korozją od naturalnej warstwy pasywnej. Schemat struktury warstwy wierzchniej stopu aluminium po anodowaniu przedstawiono na rys. 4.7.

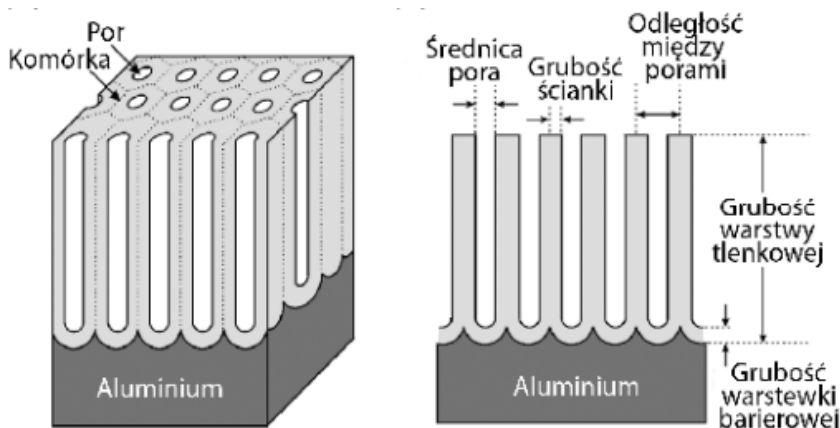
W czasie anodowania, część powierzchniowa aluminium pod wpływem działania pochodzących z roztworu elektrolitu jonów OH^- , ulega przekształceniu w tlenek glinu zgodnie z reakcją chemiczną [105]:





Rys. 4.7. Schemat struktury warstwy wierzchniej stopu aluminium po anodowaniu: a) zdjęcie [297], b) schemat, A – pory, B – rozwarstwienia [224]

Grubość otrzymanej powłoki tlenkowej zwiększa się wraz z czasem anodowania [40]. Jej wartość może osiągnąć kilkadziesiąt mm dla powłok ochronno-dekoracyjnych lub nawet powyżej 100 mm dla twardych warstw technicznych. Struktura otrzymywanych powłok zależy od zdolności rozpuszczania tlenku glinu przez roztwór elektrolitu. W początkowym etapie tworzenia warstewki tlenku glinu powstaje cienka (0,01–0,1 μm) zwarta warstewka Al_2O_3 (tzw. warstwa barierowa lub zaporowa [290]), która następnie przekształca się w warstwę porowatą, na skutek przebudowy warstwy zaporowej na granicy faz: tlenek-elektrolit (rys. 4.8).



Rys. 4.8. Schemat struktury porowatej warstewki tlenkowej otrzymywanej w procesie anodowego utleniania aluminium: A – warstwa porowata, B – warstwa zaporowa [105]

Warstwa zaporowa tworzy się na skutek migracji jonów Al^{3+} w polu elektrycznym i ich reakcji z jonami O^{2-} lub OH^- z wytworzeniem bezwodnego Al_2O_3 . Końcowym etapem jest wzrost grubości warstwy porowatej (od kilku do 150 μm) [105, 123]. Na dnie porów przebiegają dwa procesy: tworzenie powłoki tlenkowej i roztwarzanie jej przez elektrolit, co prowadzi do pogłębiania się porów i tym samym narastania warstewki w głąb metalu [105].

Warstwy tlenkowe otrzymywane z roztworów o średniej zdolności rozpuszczania cechują się specyficzną strukturą porowatą. Regularnie rozmieszczone pory przechodzące prawie przez całą grubość powłoki tlenkowej prostopadle do podłoża mają średnicę od kilkunastu do kilkudziesięciu nanometrów zależnie od warunków procesu anodowego utleniania. Od strony podłoża znajduje się cienka warstwa nieporowata, tzw. warstwa barierowa. Dzięki gęsto rozmieszczonym porom o małej średnicy powierzchnia tak uzyskanego tlenku aluminium jest silnie rozwinięta i ma dobre zdolności adsorpcyjne, co wykorzystywane jest m.in. w procesach barwienia [105, 159, 290].

W operacjach barwienia stosuje się często barwniki organiczne, z których większość ulega łatwej adsorpcji na rozwiniętej powierzchni tlenku aluminium [159]. Proces barwienia prowadzi się zwykle w rozcieńczonym roztworze barwnika, w podwyższonej temperaturze, przy zachowaniu właściwego zakresu pH roztworu. Wadą procesu jest zwykle mała odporność uzyskanego zabarwienia powierzchni na światło, szczególnie przy bezpośrednim działaniu światła słonecznego. Dlatego tylko nieliczne barwniki organiczne dopuszczane są do barwienia aluminiowych elementów architektonicznych. Znacznie trwalsze zabarwienie powierzchni można uzyskać przy barwieniu chemicznym powłok tlenkowych w roztworach soli nieorganicznych. Żółty kolor można uzyskać prowadząc barwienie w roztworze szczawianu żelazowo-amonowego. Niektóre wyniki badań dotyczące wpływu dodatku barwników podczas procesu anodowania na właściwości adhezyjne powierzchni elementów aluminiowych poddanych anodowaniu opisano w pracy [174].

Do wytwarzania powłok ochronno-dekoracyjnych powszechnie stosuje się kąpiele zawierające kwas siarkowy. Grubość powłoki dobiera się na podstawie norm, zależnie od warunków użytkowania wyrobu. Często po operacji anodowania przeprowadza się uszczelnianie powłok w celu zamknięcia kapilarnych porów powłoki [290]. Tę operację najczęściej przeprowadza się poprzez zanurzenie anodowanych wyrobów w gorącej wodzie destylowanej [7, 105].

Wyróżnia się następujące metod anodowania, które dodatkowo w swoich grupach zawierają podgrupy [290]:

- anodowanie typu I,
- anodowanie typu II,
- anodowanie typu III.

Anodowanie typu I

Warstwę tlenku wytwarza się przez kąpiel w roztworze kwasu chromowego stosowanego jako elektrolit. Tego typu anodowanie jest zalecane w przypadku, kiedy przedmiot, ze względu na skomplikowaną powierzchnię, stwarza ryzyko uwięzienia elektrolitu w nierównościach powierzchni anodowanych elementów. Często jest stosowane podczas anodowania odlewów. Powłoka tlenkowa w 50% wrasta w element i 50% wyrasta ponad jego powierzchnię. Powłoka jest cienka i ciemna, ale twardsza od powłoki tej samej grubości powstałej w wyniku anodowania typu II.

Anodowanie typu I można podzielić na następujące podtypy:

- Typ I A – anodowanie w kwasie chromowym,
- Typ I B – anodowanie w kwasie chromowym przy użyciu obniżonego napięcia,
- Typ I C – anodowanie w kwasach innych niż chromowy, jest stosowane, jako alternatywa dla typu IA i I B – np. metoda Boeinga, która polega na anodowaniu w kwasie bornym.

Anodowanie typu II

Najbardziej rozpowszechnionym rodzajem anodowania jest anodowanie typu II. Do wytworzenia powłoki tlenkowej stosuje się kąpiel w roztworze kwasu siarkowego, stosowanego jako elektrolit. Powłoka tlenkowa w 33% wyrasta ponad element, a 67% wrasta w niego. Powłoka typu II jest dość jasna i porowata, co ułatwia barwienie anodowanych przedmiotów, a ponadto ma dość znaczną grubość oraz odporność na ścieranie.

Anodowanie typu III

Anodowanie typu III (często określane, jako anodowanie twarde, ze względu na znacząco twardość otrzymanych powłok) przeprowadza się w roztworze kwasu siarkowego, który jest bardziej stężony niż w anodowaniu typu II. Temperaturę procesu utrzymuje się w granicach od -3 do 0°C . Początkowo stosuje się napięcie około 12 V, następnie stopniowo podnosi się je do około 60 V. Gęstość prądu początkowo wynosi $2,5 \text{ A/dm}^2$ i stopniowo zwiększa się ją do ok. $3,5 \text{ A/dm}^2$. Często dodatkiem do roztworu kwasu siarkowego jest kwas szczawiowy. Powłoka tlenkowa penetruje w 50% i w 50% wystaje ponad oryginalną powierzchnię elementu. Powierzchnia części anodowanych w typie III uzyskuje twardość około 65 w skali Rockwella i jest znacznie większa niż w typie II, przy czym twardość tej powłoki odpowiada twardości hartowanej stali węglowej.

Charakterystykę struktury anodowej warstewki tlenkowej wytworzonej na powierzchni stopu aluminium przedstawił m.in. Z. Wiącek w pracach [224, 225]. G.W. Critchlow i inni [41] stosowali przygotowanie powierzchni aluminium w celu wzrostu wytrzymałości połączeń, za pomocą procesu anodowania wykorzystując do tego celu m.in. kwas borowy i kwas siarkowy.

4.3.3.3. Chromianowanie

Proces chromianowania polega na wytwarzaniu na powierzchni metali tlenków chromu [159, 161]. Chromianowanie można przeprowadzić metodą [159]:

- elektrochemiczną – która polega na zanurzeniu elementów w roztworach do chromianowania z użyciem prądu,
- chemiczną – polegającą na zanurzeniu elementów w roztworach do chromianowania (np. w roztworze zawierającym dwuchromiany).

Powłoki chromianowe zaliczane są do grupy powłok konwersyjnych tj. powłok wytwarzanych w wyniku chemicznej lub elektrochemicznej reakcji metalu z przypowierzchniowej warstewki z odpowiednimi związkami chemicznymi z wytworzeniem soli praktycznie nierozpuszczalnej w ośrodku, w którym zachodzi reakcja.

Procesy chromianowania powłok galwanicznych i metali stosowane są m.in. w celu:

- zwiększenia odporności korozyjnej metalu lub metalowej powłoki ochronnej,
- zmniejszenia podatności powierzchni na tworzenie się na nich odcisków palców,
- zwiększenia, w przypadku niektórych metali, przyczepności powłok malarских lub innych powłok organicznych,
- uzyskania efektów barwnych lub dekoracyjnych.

Podstawowymi składnikami kąpeli w procesie chromianowania są chromiany lub kwas chromowy. Reakcje, składające się na proces chromianowania, zachodzą w obecności anionów o właściwościach aktywujących: fluorkowych, siarczanowych. Powłoki chromianowe zachowują właściwości ochronne także w przypadku wystąpienia lokalnych uszkodzeń. Spowodowane jest to obecnością w powłokach związków chromu, będących anodowymi inhibitorami korozji.

Wyróżnia się również chromianowanie [159]:

- żółte – podczas którego otrzymuje się żółtą amorficzną powłokę o masie jednostkowej od 0,1 do 1,0 g/m², która zawiera chrom sześciowartościowy,
- zielone – które pozwala na wytworzenie amorficznej powłoki fosforanu chromu o masie jednostkowej od 0,1 do 2,0 g/m², przy czym można uzyskać różne kolory tej powłoki od bezbarwnej do intensywnie zielonej. Powłoki te (w odróżnieniu od powłok uzyskanych w procesie chromianowania żółtego) nie zawierają chromu sześciowartościowego.

Powłoki chromianowe bezpośrednio po procesie ich nakładania, najczęściej mają charakter żelowaty. Po ich wytworzeniu są wilgotne, miękkie i łatwo ścieralne oraz mają właściwości absorpcyjne. Odpowiednie właściwości uzyskują po procesie suszenia.

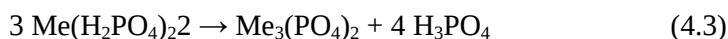
4.3.3.4. Fosforanowanie

Fosforanowanie (fosfatyzacja) jest to proces chemicznego lub elektrochemicznego wytwarzania ochronnej matowo-szarej powłoki fosforanów na powierzchni metali, prowadzony w gorących roztworach fosforanów i kwasu fosforowego [159, 295]. Fosforanowanie jest procesem wytwarzania powłok konwersyjnych fosforanu cynku lub fosforanu żelaza o określonych właściwościach, w tym poprawiających adhezję materiałów do przygotowywanego podłoża. W wyniku tego procesu następuje przekształcenie beztlenowej powierzchni (np. stali) w postać amorficznej lub krystalicznej fosforanowej powłoki, która charakteryzuje się znacznie rozwiniętą powierzchnią.

Warstwa fosforanowa przyczynia się do uzyskania korzystnych właściwości powierzchni, na których jest wytwarzana, takich jak [159]:

- zapewnia chropowatość powierzchni, dzięki czemu wpływa na zwiększenie adhezji właściwej materiałów adhezyjnych (takich jak: kleje, farby, lakiery) do podłoża,
- spełnia rolę warstwy barierowej oddzielającej metal od tlenu i wody z otoczenia,
- przyczynia się do spowolnienia procesu korozji galwanicznej, na skutek wytworzenia silnego wiązania pomiędzy warstwą konwersyjną a podłożem.

Proces fosforanowania polega na zanurzeniu metalu w wodnym roztworze jednopodstawionego fosforanu $\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, zawierającym wolny kwas fosforowy ($\text{Me} - \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ lub Ca^{2+}). Na granicy faz metal - roztwór zachodzi zjawisko przesunięcia równowagi chemicznej rozpuszczonej soli w kierunku tworzenia trudno rozpuszczalnych jednowodoro- lub obojętnych soli. Można to przedstawić reakcjami [295]:



Mechanizm powstawania powłok fosforanowych sprowadza się do wytworzenia w pierwszej fazie cienkiej warstwy fosforanów żelaza w wyniku reakcji pomiędzy metalem podłoża, a kwasem fosforowym, przebiegającej do chwili utworzenia się jednolitej warstewki tych fosforanów. W drugim etapie następuje na powierzchni metalu wykrystalizowanie z roztworów obojętnych i jednokwasnych fosforanów, które w obecności kwasu fosforowego wykazują skłonność do przejścia w postać dwukwaśną, rozpuszczalną w wodzie.

W kąpeli do fosforanowania należy tak dobrać stężenie Me^{+2} , H^+ , H_2PO_4^- i $\text{H}_2\text{PO}_4^{-2}$, aby dla temperatury reakcji mała zmiana stężenia jonów wodorowych prowadziła do tworzenia nierozpuszczalnych fosforanów. Proces można przeprowadzić w dwóch rodzajach kąpeli. W pierwszym przypadku stosując fosforany alkaliczne tworzy się na stali fosforan (V) żelaza, w drugim środowisku

zawierającym jony metali ciężkich np. Zn powstaje głównie powłoka złożona z fosforanu (V) cynku [159].

Powłoki fosforanowe wytwarzane na przedmiotach stalowych, cynkowych lub cynkowanych dzieli się na powłoki fosforanowe grube, średnie, cienkie oraz bardzo cienkie. Grubość powłoki fosforanowej manganowej stanowi w przybliżeniu 1/3 jednostkowej masy powłoki. Powłoki grube, średnie i cienkie mają strukturę krystaliczną, natomiast powłoki bardzo cienkie mogą być bezpostaciowe, krystaliczne lub dwufazowe, z udziałem zarówno fazy krystalicznej, jak i bezpostaciowej. Na ogół grubość powłoki fosforanowej wynosi w granicach 1–20 μm , przy czym pojedyncze kryształy mogą osiągać wymiary 100 μm i więcej w płaszczyźnie próbki [295].

Typowo konwersyjna powłoka fosforanowa ma budowę amorficzną i złożona jest głównie z różnych fosforanów żelazowych, przy czym zależy w znacznym stopniu od podstawowych składników kąpieli do fosforanowania, rodzaju podłoża i sposobu przygotowania powierzchni. W kąpielach zawierających, obok azotanów, przyspieszacze w postaci azotynów, chloranów lub innych utleniaczy tworzą się kryształy bardzo drobne. W kąpielach zawierających jednopodstawione alkaliczne fosforany osadza się powłoka o zawartości do 60 % FePO_4 , a pozostałe 40% stanowi tlenek żelazowy Fe_2O_3 .

Powłoki fosforanowe mają dość dużą porowatość, wynoszącą 0,5–2% ogólnej powierzchni w zależności od rodzaju powłoki oraz w pewnym stopniu od grubości powłoki. Można przyjąć, że przy prawidłowo prowadzonym procesie fosforanowania ze wzrostem czasu obróbki i wzrostem grubości powłoki maleje porowatość. Przede wszystkim jednak na porowatość wpływ ma skład chemiczny i struktura powłoki otrzymywanej z różnych kąpeli. Porowatość powłoki obniża jej wartość ochronną i w związku z tym dla celów antykorozyjnych powłoki fosforanowe są traktowane jako podkład, na przykład pod powłoki malarskie. Dodatkowo na właściwości antykorozyjne zestawów powłoka fosforanowa-powłoka malarska duży wpływ ma jakość samej powłoki fosforanowej, jako dodatkowej bariery ochronnej oraz czynnika zwiększającego przyczepność powłoki malarskiej do podłoża. Powinowactwo organicznej błony lakierowej z niemetaliczną powłoką konwersyjną jest znacznie większe niż z czystą powierzchnią metalu i to nie tylko ze względu na silnie rozwiniętą powierzchnię powłoki, ale również dzięki chemicznemu wiązaniu kryształów fosforanów z żywicami organicznymi. Ponadto powłoka fosforanowa zapobiega rozprzestrzenianiu się rdzy, jako wyniku korozji podpowłokowej, tzw. korozji nitkowej [161].

Procesy technologiczne fosforanowania polegają na trawieniu elementów w słabo alkalicznych roztworach, aktywacji powierzchni, następnie płukaniu, wytrawianiu powłoki w kąpieli fosforanów alkalicznych lub fosforanów cynku, kolejnym płukaniu i pasywacji w kwasie chromowym. Jakość powłoki ocenia się na podstawie oględzin 5 punktów korozji lub nalotu rdzy, próbki zanurzonej

w 1% roztworze NaCl w czasie 5 minut dla powłok cienkich lub w 3% NaCl w czasie 15 minut dla powłok grubych (PN-81/H-97016) [159].

4.3.4. Metoda wyładowań koronowych

Metoda wyładowań koronowych (określana jako aktywowanie, koronowanie) jest jednym z rodzajów aktywowania powierzchni, czyli zwiększania ich energii powierzchniowej [43, 59, 240, 246]. Zwiększenie adhezji następuje na skutek efektu czyszczenia w procesie oksydacji (utlenianie) na powierzchni materiału, wywołowanego przez ozon, będący skutkiem ubocznym koronowania [240, 308].

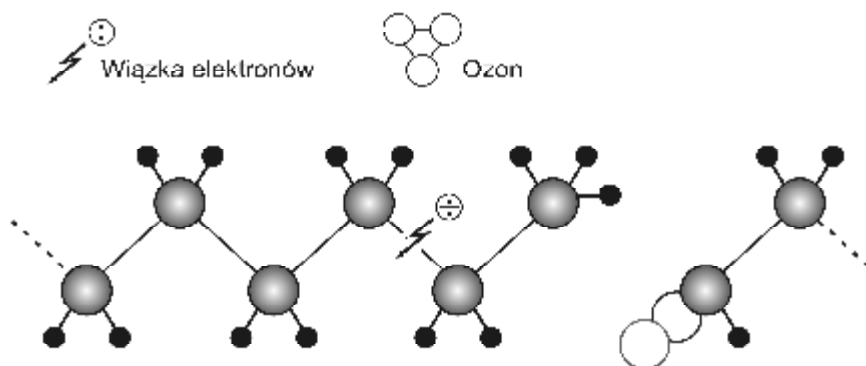
Koronowanie jest to proces krótkiego wyładowania elektrycznego o wysokiej częstotliwości przeprowadzany w niewielkiej odległości od powierzchni materiału, zwłaszcza polimerowego. Podczas wyładowania koronowego, będącego specyficzną formą wyładowania jarzeniowego, prąd płynie w powietrzu lub w innym neutralnym płynie, z elektrody ulotowej podłączonej do wysokiego napięcia, a jonizacja ośrodka umożliwia ruch ładunków i wytwarzanie plazmy wokół elektrody, natomiast powstające jony unoszą ładunek elektryczny do obszaru niższego potencjału otaczającego elektrodę zbiorczą lub rekombinują, tworząc ponownie neutralne atomy. Napięcie wynosi 15–30 kV, natomiast odległość między elektrodami a obrabianą powierzchnią jest zawarta między 1–2 mm [59]. Zwiększenie częstotliwości napięcia zasilającego elektrody, najkorzystniej do 15–40 kHz [59], wpływa na zwiększenie równomierności wyładowań koronowych oraz poprawia jakość obróbki powierzchni materiałów polimerowych. Ten rodzaj aktywacji jest stosowany często w przypadku folii polimerowych, ponieważ jest stosunkowo prostym sposobem, pozwalającym na utrzymywanie się uzyskanych właściwości przez okres kilku miesięcy [302]. Przykład efektu procesu koronowania zaprezentowano na rys. 4.9.



Rys. 4.9. Przykład powierzchni przed koronowaniem (lewa strona) i po koronowaniu (prawa strona) [308]

Materiały polimerowe składają się z długich, jednorodnych łańcuchów molekularnych. Łańcuchy molekularne są zazwyczaj połączone z sobą i formują jeszcze dłuższe łańcuchy, pozostawiając bardzo niewiele wolnych końców, stanowiących miejsca połączeń. Podczas koronowania, elektrony zostają przyspieszone na powierzchni polimerów i uderzając w łańcuchy polimerów, znajdujące się w warstwie wierzchniej, powodują rozrywanie ich wiązań chemicznych. Energia kinetyczna elektronów w przestrzeni międzyelektrodowej (od kilku do kilkunastu elektronowoltów), jest zwykle większa od energii wiązań chemicznych w łańcuchach polimerowych (np. energia wiązań C–C, C–H, C–N jest mniejsza od 5 eV), wobec czego elektrony uderzające w makrocząsteczki polimeru powodują dysocjację niektórych z tych wiązań chemicznych [59].

Przyczynia się to do powstania dużej ilości rodników, które uczestniczą w reakcjach chemicznych (głównie utleniania) w warstwie wierzchniej obrabianego materiału i reagują głównie z tlenem, ozonem (powstałym podczas wyładowań elektrycznych), cząsteczkami wody, grupami OH i ze sobą. Formują się wówczas związki polarne, zawierające m.in. grupy ketonowe, aldehydowe, hydroksylowe, a także karboksylowe. Grupy polarne zmieniają właściwości powierzchniowe tworzywa, a tego efektem jest wzrost swobodnej energii powierzchniowej (a zwłaszcza jej składowej polarnej [240]). Przykładowy schemat działania wyładowania koronowego zamieszczono na rys. 4.10.



Rys. 4.10. Łańcuch molekularny polietylenu (PE) rozerwany przez wyładowanie koronowe

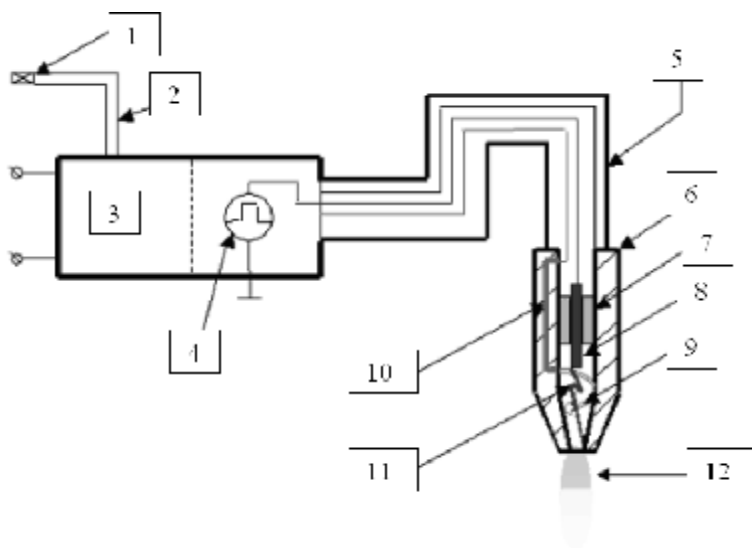
Źródło: Opracowanie własne na podstawie [307]

Wyładowania koronowe (niezupełne) zachodzą w urządzeniach służących do aktywowania, posiadających przestrzeń wypełnioną powietrzem znajdującym się pod ciśnieniem atmosferycznym. W urządzeniu do koronowania, zwanym skotronem, aktywowana powierzchnia przemieszcza się w pobliżu elektrod pod wysokim napięciem. Między elektrodami powstaje wyładowanie koronowe two-

rzy się plazma, czyli mieszanina gazu z aktywnymi cząsteczkami: jonami, elektronami [59, 86].

Wyładowanie elektryczne pomiędzy elektrodami powoduje jonizację otaczającej atmosfery. Obszar zjonizowanej atmosfery (korona) jest widoczny czasem w postaci niebieskiej mgiełki, występującej wokół urządzeń elektrycznych pracujących pod wysokim napięciem. Korona powoduje powstawanie ozonu, który jest nadzwyczaj agresywną postacią tlenu. Z tego powodu duże instalacje do aktywacji koronowej powinny być zaopatrzone w filtry wychytujące emitowany ozon [285].

Oddziaływanie zjonizowanych cząstek na powierzchnię przygotowywanego materiału powoduje utlenianie tej powierzchni przez zastępowanie wodoru znajdującego się w wiązaniach cząsteczkowych przez tlen. Powoduje to wzrost energii powierzchniowej materiału, a przez to zwiększa możliwość jego zwilżania. Miara stopnia przygotowania powierzchni jest ilość energii przekazanej przez zjonizowane cząstki [285]. Energia ta jest proporcjonalna do wyjściowej mocy generatora, zależy od szczeliny pomiędzy elektrodami i od czasu oddziaływania (rys. 4.11).



Rys. 4.11. Schemat ideowy urządzenie generującego plazmę poza strefą modyfikowania: 1 – przyłącze gazu, 2 – doprowadzenie gazu, 3 – blok zasilania energią elektryczną i gazem, 4 – generator napięcia zasilającego elektrody, 5 – osłona giętka, 6 – elektroda uziemiona, 7 – izolacja dielektryczna, 8 – elektroda wysokiego napięcia, 9 – wypływ gazu, 10 – doprowadzenie gazu, 11 – wyładowania niepełne, 12 – strumień plazmy [59]

Podsumowując podczas wyładowania koronowego na powierzchni obrabianego materiału następuje [59, 86, 240]:

- częściowe oczyszczenie i zmiana w strukturze geometrycznej powierzchni materiału polimerowego,
- rozrywanie wiązań chemicznych, czemu towarzyszy powstawanie rodników będących podstawą do tworzenia grup polarnych, np. ketonowych, karboksylowych, aldehydowych,
- degradacja i destrukcja warstwy wierzchniej,
- powstawanie m.in. oligomerów, które wpływają korzystnie na procesy zwilżania, chociaż należy uwzględnić fakt, że zbyt duży ich udział prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości adhezyjnej przy ewentualnym wzroście energii powierzchniowej i lepszym zwilżaniu,
- sieciowanie.

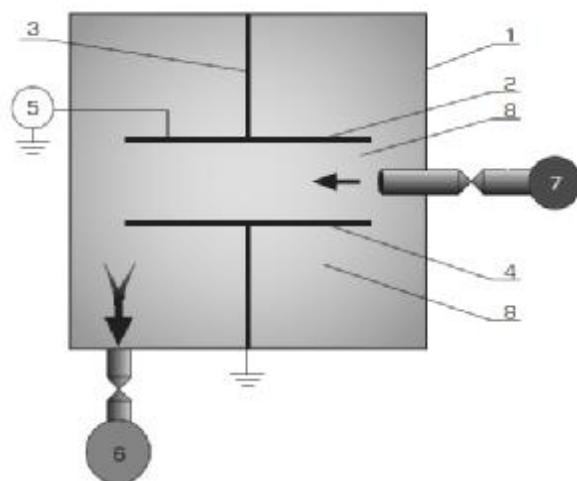
Efektywność wyładowania koronowego jest uzależniona m.in. od [59, 240]:

- warunków procesu (w tym od jednostkowej energii aktywowania, prędkości przesuwu obrabianego elementu),
- właściwości, rodzaju, udziału składników dodatkowych oraz struktury (udziału fazy krystalicznej i amorficznej) aktywowanego materiału polimerowego,
- warunków otoczenia (wilgotności, temperatury, udziału ozonu),
- cech konstrukcyjnych aktywatora (grubości i rodzaju izolacji elektrod, kształtu i wymiarów elektrody wysokonapięciowej, liczby elektrod wysokonapięciowych).

Technologia wykorzystująca wyładowanie koronowe nie wymaga stosowania komór wyładowczych, tak jak w przypadku innych metod plazmowych. Jest to proces ciągły i charakteryzuje się bardzo dużą wydajnością, możliwością bezpośredniego stosowania w liniach produkcyjnych, dużą niezawodnością i prostą konstrukcją aktywatorów, a także niskimi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi.

4.3.5. Metoda plazmowa

Metoda plazmowa polega na poddawaniu warstwy wierzchniej modyfikowanego materiału działaniu plazmy niskotemperaturowej, która powstaje pod wpływem wyładowań niezupełnych wielkiej częstotliwości (do 2,45 GHz), zachodzących w komorze próżniowej (rys. 4.12), w czasie od kilkudziesięciu sekund do kilkunastu minut [131, 158, 170, 220, 221, 240].



Rys. 4.12. Schemat układu z elektrodami znajdującymi się w komorze wyladowczej: 1 – obudowa komory wyladowczej, 2 – elektroda wyladowcza, 3 – wspornik izolacyjny elektrody wyladowczej, 4 – elektroda uziemiona, 5 – generator wysokiego napięcia, 6 – pompy próżniowe, 7 – źródło gazu, 8 – obszar powstawania plazmy [59]

Plazma jest to częściowo zjonizowany gaz (lub mieszanina gazów), składający się w przybliżeniu z równej liczby elektronów i jonów oraz z atomów, cząsteczek obojętnych i promieniowania elektromagnetycznego [59]. Wyladowania niezupełne są generowane przez szybkozmienne pole elektromagnetyczne w atmosferze różnych gazów (tleny, azotu, helu, argonu, ksenonu, chloru, powietrza). Plazma niskotemperaturowa jest generowana pod ciśnieniem atmosferycznym lub obniżonym, najczęściej do 0,1–1,0 hPa [59]. W plazmie niskotemperaturowej temperatura T_e cząstek lekkich, czyli elektronów jest znacznie wyższa od temperatury T_h cząstek ciężkich, czyli neutronów, protonów, metastabilnych form wzbudzonych atomów tego gazu oraz atomów i fragmentów cząstek elektrycznie obojętnych. Energia elektronów w plazmie niskotemperaturowej stosowanej w obróbce powierzchni materiałów polimerowych najczęściej wynosi kilka do kilkunastu eV (1 eV odpowiada 11600 K) [59].

Aktywacja w plazmie niskociśnieniowej jest efektywna i trwała, zwłaszcza dla termoplastów i duroplastów, w temperaturze 60–100°C w reaktorach z niskim ciśnieniem tlenu, azotu, fluoru lub gazów szlachetnych pod działaniem napięcia o bardzo dużej częstotliwości, co powoduje wybijanie atomów i aktywowanie powierzchni naładowanymi i przyspieszonymi anionami, elektronami i atomami gazu w plazmie przy jednoczesnym promieniowaniu nadfioletowym. Monomery polimeryzują w takich warunkach, tworząc cienką zewnętrzną powłokę polimerową [59].

Podczas działania plazmy na powierzchnię tworzywa zachodzą procesy trawienia, oczyszczania, sieciowania cząsteczek w warstwie wierzchniej (powodujące wzrost kohezji), a zwłaszcza tworzenia się nowych grup funkcyjnych. Rodzaj tworzonych grup funkcyjnych jest zależny od składu gazów, z których jest złożona plazma. Plazma tlenowa generuje grupy zawierające atomy tlenu, plazma azotowa wytwarza grupy zawierające azot (np. aminowe $-NH$ i $-NH_2$ oraz $-CN$). Plazma halogenowa wytwarza na powierzchni grupy zawierające atomy chloru.

Podczas obróbki plazmowej jest istotny m.in. czas działania plazmy [111, 131] oraz energia i moc jednostkowa wyładowań niezupełnych, ciśnienie i temperatura w komorze wyładowczej, rodzaj gazu i natężenie jego przepływu, częstotliwość wyładowań niezupełnych, napięcie elektryczne, a także temperatura modyfikowanego tworzywa i inne [158, 220, 240].

Trawienie warstwy wierzchniej stosuje się w przypadku jej silnego zanieczyszczenia. Podczas trawienia następuje usunięcie tzw. słabej warstwy granicznej oraz niektórych fragmentów fazy bezpostaciowej, a także modyfikacja właściwości napelniaczy i struktur krystalicznych. W wyniku trawienia następuje również wzrost chropowatości powierzchni materiału, czego efektem jest zwiększenie rzeczywistej powierzchni kontaktu z klejem, przyczyniając się do wzrostu udziału adhezji mechanicznej, istotnej w zagadnieniach wytrzymałości adhezyjnej połączeń [146, 220].

Oczyszczanie powierzchni za pomocą wyładowań niezupełnych powoduje dokładne usunięcie z powierzchni zanieczyszczeń organicznych, wpływając korzystnie na zwiększenie adhezji. Oczyszczanie metodą plazmową można stosować zarówno do tworzyw polimerowych, jak i materiałów nieorganicznych, a czas niezbędny do oczyszczenia powierzchni tworzyw wynosi około kilkadziesiąt sekund [240].

W związku z tym, iż podczas oczyszczania usuwa się znacznie mniejszą ilość materiału z jednostki powierzchni warstwy wierzchniej niż podczas trawienia, metodę tę stosuje się w przypadku niezbyt dużych zanieczyszczeń.

Sieciowanie występuje podczas wyładowań niezupełnych w atmosferze gazu szlachetnego (np. argon lub hel) także w tlenie. W wyniku promieniowania UV, następuje sieciowanie polimerów w grubszej warstwie (około 1–5 μm) niż tej, w której następuje utlenianie, gdyż fotony są silnie absorbowane przez polimer. Podczas sieciowania w warstwie wierzchniej powstaje struktura silnie związana z podłożem, która jest odporna na działanie energii cieplnej oraz odznacza się stosunkowo dużą wytrzymałością mechaniczną. Dzięki temu podczas procesu niszczenia połączeń i złącz adhezyjnych są ograniczone procesy pękania [240].

Powstawanie nowych struktur chemicznych na skutek wyładowań niezupełnych przyczynia się do zmian chemicznych w warstwie wierzchniej polimeru. Oprócz powstawania nowych grup funkcyjnych (takich jak, m.in. grup hydroksylowych, karboksylowych, aldehydowych i ketonowych) w warstwie wierzchniej

niej może zachodzić także polimeryzacja plazmowa. W efekcie tego procesu uzyskuje się niewielkiej grubości warstewkę polimeru, odznaczającą się właściwościami zależnymi od rodzaju gazu. Cechą charakterystyczną tej warstwy jest silne jej usieciowanie, nierozpuszczalność oraz dobra barierowość dla gazów i cieczy.

Rozpatrując zastosowanie metody plazmowej, jako sposobu przygotowania powierzchni (i warstwy wierzchniej) do klejenia, można wyróżnić następujące efekty modyfikowania plazmowego: wzrost zwilżalności, swobodnej energii powierzchniowej oraz wytrzymałości adhezyjnej [67, 170]. Wiele szczegółowych informacji na temat modyfikacji plazmowej, zwłaszcza w odniesieniu do tworzyw polimerowych zawarto w publikacjach [116, 131, 205, 207, 220, 221]. L. Sorrentino i L. Carrino zamieścili w pracy [205] informacje na temat wykorzystania metody plazmowej do oczyszczania oraz aktywacji powierzchni stopów aluminium, jako alternatywnej metody w stosunku do tradycyjnych elektrochemicznych oraz chemicznych metod przygotowania powierzchni. W badaniach przeprowadzonych przez Y. Nakamura, Y. Suzuki i Y. Watanabe [146], dotyczących wpływu zastosowania trawienia plazmą tlenową, na adhezję pomiędzy cienką warstwą poliamidu a metalem wykazano, że na wytrzymałość adhezyjną tego układu materiałów ma wpływ stan chemiczny powierzchni warstewki poliamidu. Utworzone podczas trawienia plazmą tlenową wiązania hydrofilowe, np. C-O, wpływają na adhezję pomiędzy cienką warstwą poliamidu a metalem.

C. Sperandio i inni [207] zastosowali przygotowanie do klejenia powierzchni aluminium metodą plazmową w atmosferze mieszanki gazu składającej się z azotu i tlenu o różnej koncentracji. Zauważono, że wykorzystanie obróbki plazmą wpływa na wzrost adsorpcji łańcuchów polimerowych spowodowanej wzrostem polarności powierzchni, a skutkiem tego jest obserwowalne zwiększenie oddziaływań sił Van der Waalsa pomiędzy substancją klejową a łączonym materiałem.

4.3.6. Metoda płomieniowa (termiczna)

W metodzie płomieniowej modyfikowany materiał (głównie tworzywo polimerowe) poddawane jest oddziaływaniu przez krótki czas (od ułamka sekundy do kilku sekund) płomienia gazowego, powstałego w wyniku spalania gazu w powietrzu [43, 52]. Do tego celu wykorzystuje się specjalne urządzenia oraz stosuje się jako gaz najczęściej mieszaninę lekkich węglowodorów nasyconych z dominującym udziałem metanu lub propanu. W wysokiej temperaturze płomienia gazowego cząstki tlenu rozpadają się na wolne atomy tlenu, ponadto gazy spalinowe zawierają aktywne molekuły węgla i azotu, swobodne elektrony, dodatkowo naładowane jony. Powstała plazma gazowa posiada mniejszą gęstość i energię elektronów w porównaniu do wyładowania koronowego, lecz jej przepływ masowy jest znacznie większy.

Podczas stosowania metody płomieniowej, istotny jest dobór następujących parametrów [240, 244, 285]:

- skład mieszanki (stosunek ilości powietrza do ilości gazu) – zaleca się stosowanie mieszanki, w której występuje nadmiar powietrza w ilości 3–5%,
- moc cieplna palnika,
- odległość powierzchni poddanej obróbce od czynnej części palnika – zaleca się stosowanie optymalnej odległości (uwzględniając kryterium najsilniejszego oddziaływania płomienia), tj. od 10 do 12 mm od jasnoniebieskich wierzchołków płomienia, a dla tworzyw polimerowych odległość ta wynosi 5–15 mm [285],
- czas oddziaływania płomienia na powierzchnię materiału – powinien być możliwie krótki, aby nie spowodować uszkodzeń powierzchni elementów poddanych obróbce płomieniowej.

Uwzględnienie powyższych parametrów umożliwia uzyskanie dobrych efektów aktywacji powierzchni materiałów. Zaleca się, aby podczas modyfikacji warstwy wierzchniej tworzyw polimerowych utrzymywać spalanie laminarne (zachodzące podczas niewystępowania ruchu burzliwego spalanej mieszanki) [240].

Metoda płomieniowa wywołuje reakcje chemiczne na powierzchni obrabianych materiałów polimerowych, gdyż proces ten polega na [59]:

- usuwaniu zanieczyszczeń powierzchniowych,
- utlenianiu warstwy wierzchniej,
- powstawaniu grup polarnych w warstwie wierzchniej,
- wzroście liczby makrocząsteczek.

Przykładowym procesem jest oddziaływanie na obrabiany materiał polimerowy przez 0,5–3,0 s utleniającego płomienia spalanej mieszanki gazowo-powietrznej o względnym współczynniku udziału powietrza (0,96–0,97) w temperaturze 1100–2800°C powstającego w odległości 5–15 mm między wierzchołkiem płomienia a obrabianą powierzchnią. Paliwem jest gaz ziemny, propan, butan, a utleniaczem tlen znajdujący się w powietrzu. Rozróżnia się spalanie laminarne, które jest zalecane do utrzymania w czasie obróbki, i turbulentne.

Obróbka płomieniowa powoduje korzystne zmiany struktury molekularnej powierzchni obrabianych materiałów polimerowych, w wyniku czego następuje zwiększenie energii powierzchniowej i zwilżalności, decydujących o jakości połączeń adhezyjnych [59]. Składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej zwiększa się ze zwiększeniem krotności obróbki powierzchni materiałów polimerowych, natomiast wytrzymałość połączeń adhezyjnych ulega zwiększeniu już podczas pierwszej obróbki.

Płomieniowa obróbka powierzchni materiałów polimerowych jest wykorzystywana m.in. do poliamidu, poli(tereftalnu etylenu), a po raz pierwszy została wprowadzona do obróbki folii poliolefinowych [59].

W przypadku powierzchni stalowych ogrzewanie płomieniowe powierzchni powoduje pękanie zgorzeliny, spalanie lub spulchnianie substancji organicznych lub też starej powłoki malarskiej [161, 306]. Proces oczyszczania płomieniowego ułatwia dalsze usuwanie zanieczyszczeń różnymi metodami oczyszczania mechanicznego. Ze względu na możliwość odkształceń cieplnych, metody tej nie należy stosować do blach cienkich – o grubości poniżej około 4 mm.

Stosując oczyszczanie termiczne nie uzyskuje się zbyt wysokich stopni czystości oczyszczanej powierzchni, przy czym podczas oceny jakości oczyszczanych powierzchni, uwzględnia się następujące czynniki [161, 306]:

- wygląd ogólny powierzchni,
- pozostałości zgorzeliny,
- ślady korozji,
- inne zanieczyszczenia.

4.3.7. Metody wykorzystujące oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego

Wśród metod polegających na oddziaływaniu promieniowania elektromagnetycznego na powierzchnie materiałów, wymienia się metody obróbki powierzchni, różniące się zakresem długości fal elektromagnetycznych, a także rodzajem źródeł emitujących te fale [17, 59, 167, 169, 239, 240, 242], z wykorzystaniem:

- promieniowania nadfioletowego UV,
- promieniowania laserowego,
- promieniowania jonizacyjnego,
- promieniowania elektronowego,
- promieniowania γ .

Przedstawione metody oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego są stosowane przede wszystkim do obróbki powierzchni tworzyw polimerowych.

Obróbka powierzchni promieniowaniem nadfioletowym UV o długości fali $\lambda = 150\text{--}250$ nm w atmosferze tlenu lub ozonu, powoduje utlenianie powierzchni, zmniejszenie kąta zwilżania i znaczne zwiększenie wytrzymałości adhezyjnej [240]. Promieniowanie UV może być emitowane przez lampy wyładowcze, wyładowania mikrofalowe w specjalnych generatorach, a ponadto źródłem tego promieniowania mogą być lasery [59, 240]. Obróbka powierzchni za pomocą promieniowania UV najczęściej jest przeprowadzana w komorach próżniowych z uwagi na absorpcję tego promieniowania przez cząsteczki powietrza.

Metody, w których stosuje się promieniowanie laserowe do obróbki powierzchni materiałów polimerowych [17, 59] wykorzystują generowanie efektów cieplnych, powodujących stapianie mikroobszarów powierzchni o grubości kilku mikrometrów, zwiększenie chropowatości powierzchni, oraz usuwanie jej fragmentów, a jeżeli proces przebiega w obecności tlenu następuje także utle-

nianie na powierzchni [167, 169]. Promieniowanie laserowe jest stosowane do bardzo dokładnej obróbki małych powierzchni o złożonej geometrii. Promieniowanie laserowe wpływa na poprawę zwilżalności i wartości swobodnej energii powierzchniowej przez implementację polarnych grup funkcyjnych, głównie w procesie utleniania, stopień usieciowania polimeru oraz rodzaj struktury geometrycznej powierzchni, bez zmiany własności rdzenia [240]. Zmiany fizyczne, zachodzące w warstwie wierzchniej pod wpływem promieniowania laserowego, polegają przede wszystkim na zwiększeniu chropowatości tworzywa polimerowego. Efekty ilościowe zmian fizycznych są w przybliżeniu proporcjonalne do liczby impulsów laserowych [58].

E.G. Babraj i inni [17] wykorzystali proces ablacji laserowej do modyfikacji powierzchni tytanu, dzięki któremu otrzymano korzystne właściwości powierzchni materiału, przejawiające się m.in. zwiększeniem powierzchni rzeczywistej oraz zmianą w składzie chemicznym powierzchni, a w konsekwencji poprawą zwilżalności oraz wzrostem adhezji.

Promieniowanie jonizacyjne jest wykorzystywane m.in. do kształtowania właściwości powierzchni polimerów. Źródłem promieniowania jonizacyjnego mogą być różnej konstrukcji akceleratorzy, w tym niskoenergetyczne o energii elektronów niższej od 100 keV [58].

Obróbka powierzchniowa promieniowaniem elektronowym [58, 240] wykorzystuje źródła promieniowania elektronowego, którymi są akceleratorzy elektronów, a także izotopowe źródła promieniowania gamma, jako źródła promieniowania jonizującego. Podstawowymi parametrami akceleratorów jest moc i energia kinetyczna elektronów, od których zależy zwiększenie głębokości wnikania elektronów w obrabiany materiał oraz wydajność procesu. Podczas napromieniania materiału polimerowego w powietrzu zachodzi utlenianie jego warstwy wierzchniej, co wpływa na zwiększenie zwilżalności i wzrost swobodnej energii powierzchniowej, a tym samym na poprawę właściwości adhezyjnych obrabianego materiału.

Promieniowanie elektronowe można przeprowadzać również w atmosferze reaktywnych gazów, m.in. takich jak O_2 lub NH_3 , w celu wytworzenia polarnych grup funkcyjnych w warstwie wierzchniej modyfikowanego materiału [240].

Obróbka powierzchniowa promieniowaniem gamma γ (o długości fali około 0,01 nm) jest realizowana najczęściej w atmosferze powietrza [58, 240], przy czym obróbka materiału następuje na dużo większych głębokościach niż podczas działania m.in. promieniowania UV (ze względu na znacznie większą energię promieniowania γ niż promieniowania UV). Źródłem promieniowania są wzbudzone jądra wybranych pierwiastków, głównie kobaltu lub w mniejszym stopniu cezu. Podczas ekspozycji materiału polimerowego następuje utlenianie, degradacja oraz sieciowanie. Proces obróbki z wykorzystaniem promieniowania γ jest najczęściej prowadzony w warunkach otoczenia, ze względu na brak jego absorpcji przez cząsteczki powietrza [58].

4.4. Dodatkowa obróbka powierzchni

4.4.1. Nakładanie primerów

W literaturze można spotkać różne synonimy określenia odnoszącego się do substancji (pro)adhezyjnych, takie jak: promotory adhezji [81, 109, 124, 210, 212], *primery* [74, 109, 178, 218, 226 240], aktywatory [81] oraz grunty [44, 81]. Primery stanowią elementy pośredniczące pomiędzy klejem a łączoną powierzchnią. Mogą stanowić alternatywny sposób przygotowania powierzchni zwłaszcza tworzyw polimerowych [74, 240]. Określa się je jako substancje zwiększające adhezję powierzchni materiałów tworzących połączenie lub też powodujące przyspieszenie procesu sieciowania np. kleju. Środki te zwiększają udział wiązań chemicznych, głównie kowalencyjnych. Energia tych wiązań jest wielokrotnie większa niż podstawowych wiązań występujących w połączeniach adhezyjnych (np. sił Van der Waalsa). W odniesieniu do technologii klejenia najczęściej przyjmuje się określenie: promotor adhezji i *primer* [65, 178, 240].

Swobodna energia powierzchniowa promotorów adhezji w stanie stałym (po odparowaniu rozpuszczalnika) jest większa niż powierzchni materiału i z tego względu ułatwiają one procesy adhezyjne, takie jak: klejenie, drukowanie, laminowanie i inne. Zarówno złącza, jak i połączenia charakteryzują się większą wytrzymałością adhezyjną w przypadku, gdy łączone są elementy z nałożonymi na ich powierzchnie *primerami* [156, 178, 240]. Struktura dobrego promotora adhezji powinna zapewniać oddziaływanie zarówno z łączonym materiałem, jak i z substancją pośredniczącą (np. klejem) [81].

Można wyróżnić dwa rodzaje promotorów adhezji: pierwszy z nich nakładany jest na powierzchnie łączonych materiałów, drugi natomiast jest wprowadzany bezpośrednio do materiałów łączących [81, 133, 156]. A. Krysztalkiewicz [124] przedstawił charakterystykę wielu promotorów adhezji wskazując na korzystny wpływ na zjawisko adhezji substancji proadhezyjnych, m.in. tytanianowych, silanowych i boranowych. Przykładowo, jeżeli zadaniem promotora adhezji jest zwiększenie wytrzymałości adhezyjnej połączenia klejowego, promotor nakłada się na obie łączone powierzchnie [81]. Podczas łączenia następuje jego dyfuzja w głąb powierzchni, na które został naniesiony, oraz powstają wiązania chemiczne promotora z cząsteczkami podłoża [133, 157, 240].

Podczas stosowania promotorów adhezji należy uwzględnić rodzaj łączonych materiałów, a w szczególności układ łączony materiał – substancja łącząca (np. klej), warunki łączenia, postać promotora adhezji [81] oraz jego właściwości (np. zdolność do tworzenia połączenia, wrażliwość na wzrost temperatury, lotność i inne) [189]. Wśród stosowanych promotorów adhezji należy wymienić silany (najczęściej stosowane, zwłaszcza do klejenia metali i szkła), tytaniany i cyrkoniany metali [81, 91, 109, 156, 210, 240]. Jako promotory adhezji wykorzystuje się także tworzywa fenolowo-formaldehadowe, kauczuki chlorowane

(do klejenia polipropylenu), związki heterocykliczne zawierające azot (do klejenia miedzi), związki poliuretanowe, akrylowe, nitrocelulozowe [76, 145, 189].

Ze względu na właściwości kleju oraz rodzaj klejonego materiału nie istnieje jeden uniwersalny środek proadhezyjny. Producenci najczęściej oferują primery dedykowane do określonych rodzajów klejów oraz powierzchni. Przykładowe informacje dotyczące bazy chemicznej primerów zamieszczono w tabeli 4.16.

Tabela 4.16. Charakterystyka bazy chemicznej oraz zastosowanie primerów

Baza chemiczna	Zastosowanie
Heptan	niepolarne tworzywa polimerowe, takie jak: polietylen, polipropylen, silikon, politetrafluoroetylen, elastomery termoplastyczne
Woda/glikol	niepolarne tworzywa polimerowe, takie jak: polietylen, polipropylen, silikon, politetrafluoroetylen, elastomery termoplastyczne
Propanol	szkło, metale i niektóre tworzywa polimerowe
Keton metylowoetylowy	szkło, metale, tworzywa polimerowe, drewno

Źródło: opracowanie własne na podstawie [299]

Primery najczęściej nakłada się za pomocą pędzla na jedną lub obie przygotowane powierzchnie, uzyskując jak najcieńszą warstwę, a po wyschnięciu (często po 10–60 sekundach) nanosi się warstwę kleju i przystępuje do dalszych czynności wykonania połączenia. Primery można także nakładać metodą rozpylania.

4.4.2. Płukanie

Operacja płukania powierzchni materiałów łączonych występuje najczęściej po jej trawieniu w kąpeli kwaśnej lub alkalicznej. Celem tej operacji jest usunięcie z powierzchni przeznaczonej do klejenia pozostałości środków chemicznych lub innych po operacji oczyszczania oraz obróbce specjalnej. Płukanie można przeprowadzić z użyciem wody (np. po trawieniu chemicznym) lub rozpuszczalnikami stosowanymi do odtłuszczania (po odpowiedniej obróbce mechanicznej) [31,44, 81]. Woda używana do sporządzania kąpeli i do płukania elementów o trawieniu powinna być destylowana lub pozbawiona jonów. Przykładowe zalecenia dotyczące właściwości wody wykorzystywane do płukania podczas procesu przygotowania powierzchni do klejenia zamieszczono w tabeli 4.17.

Tabela 4.17. Podstawowe wymagania stawiane wodzie do procesu płukania

Właściwości	Charakterystyka
Opór właściwy	$5 \cdot 10^4 \text{ } \Omega\text{cm}$ w temperaturze 30°C
Alkaliczność całkowita	10 ppm, wyrażona jako CaCO_3
Zawartość chlorków	poniżej 15 ppm
pH	6,5–7,5

Źródło: opracowanie własne na podstawie [31]

Płukanie jest procesem rozcieńczania zanieczyszczeń znajdujących się na powierzchniach elementów. Jednym z warunków skuteczności płukania jest szybkie i dokładne wymieszanie wody w płuczce. Do czynników istotnie wpływających na efektywność płukania należy zaliczyć, m.in. [159]:

- metodę płukania,
- rodzaj przepływu wody,
- czas płukania,
- temperaturę płukania,
- rodzaj (właściwości) wody,
- dodatek i rodzaj środków zwilżających,
- ilość wody płuczącej,
- objętość wody w płuczce,
- sposób rozmieszczenia elementów podczas płukania, konstrukcja zawieszek oraz technika wyjmowania wyrobów z kąpeli płuczącej.

W literaturze [10, 29, 31, 44, 81, 213] są przedstawione informacje dotyczące warunków technologicznych operacji płukania (rodzaj wody, temperatura wody, czas płukania) dla poszczególnych rodzajów materiałów.

Proces płukania może być realizowany z zastosowaniem wody gorącej o temperaturze 60(80)–90°C, ciepłej (30–50°C) lub zimnej (tj. o temperaturze otoczenia, 20–25°C). Wody zimnej używa się do płukania wstępnego (pierwszego) [31]. Przyjmuje się, że płukanie w wodzie gorącej przeprowadza się zawsze bezpośrednio po operacji odtłuszczania ze względu na konieczność możliwie szybkiego spłukania obecnych na powierzchni mydeł, które w przypadku zastosowania wody zimnej ulegają zżelowaniu i są trudne do usunięcia. Płukanie w zimnej wodzie stosuje się zawsze po płukaniu w gorącej wodzie (trwające zwykle przez około 15 s), a także przed lub po trawieniu [159]. W pracy [213] przedstawiono wyniki badań wskazujące, że przedłużenie czasu płukania w wodzie ciepłej lub gorącej przyczynia się do pogorszenia wytrzymałości połączeń klejowych.

Metoda płukania

Płukanie powierzchni elementów może być międzyoperacyjne lub końcowe [31, 44, 159]. Płukanie międzyoperacyjne przeprowadza się podczas procesu technologicznego przygotowania powierzchni do klejenia zwłaszcza po odtłuszczeniu w kąpielach kwaśnych lub alkalicznych. Płukanie końcowe stosuje się po obróbkach chemicznych lub elektrochemicznych oraz innych operacjach specjalnych, w zależności od przyjętej technologii przygotowania powierzchni. Płukanie końcowe ma na celu ochronę powierzchni przed dalszym niepożądanym oddziaływaniem na nie substancji chemicznych poprzez ich usunięcie z przygotowywanych powierzchni. Podczas płukania należy uwzględnić także aspekt techniczno-ekonomiczny związany z wymaganiami dotyczącymi oszczędności i odzysku wody, wymagania dotyczące czystości odprowadzonych ścieków itp. Z tego względu można wyróżnić płukanie w obiegu otwartym oraz obiegu zamkniętym.

Technika płukania i jej skuteczność wpływają w znacznej mierze na jakość przygotowywanych powierzchni. W wielu przypadkach może być to decydującym czynnikiem przy wyborze metody przygotowania powierzchni.

Wśród metod płukania wymienia się następujące sposoby, scharakteryzowane w tabeli 4.18 [31, 159]:

- płukanie zanurzeniowe,
- płukanie natryskowe,
- płukanie chemiczne,
- płukanie kombinowane.

Płukanie zanurzeniowe przepływowe jest najczęściej stosowaną metodą płukania. Polega na ciągłym przepływie stałej lub zmiennej ilości świeżej wody przez płuczkę. Płuczki wielostopniowe przepływowe zwykle mają postać tzw. płuczek kaskadowych, z szeregowym zasilaniem. Przykładowy schemat płuczki trójstopniowej (kaskadowej) do płukania zanurzeniowego przepływowego przeciuprądowego przedstawiono na rys. 4.13.

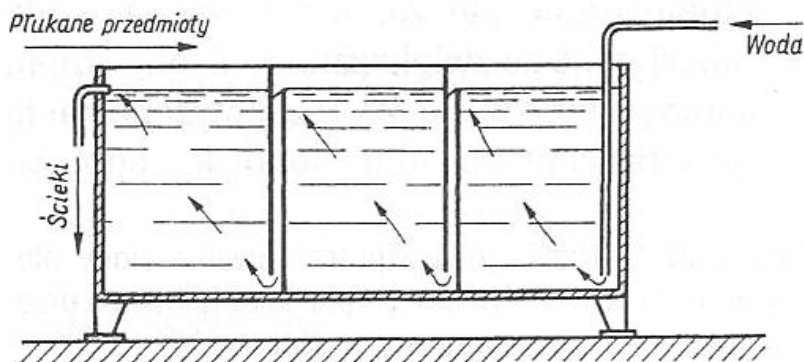
Płukanie zanurzeniowe bezprzepływowe jest metodą charakteryzującą się tym, że wymiana wody w płuczce odbywa się jednorazowo, co pewien czas, przy czym wymiana ta może dotyczyć całej objętości płuczki lub tylko określonej części jej objętości. W takiej płuczce stężenie zanieczyszczeń usuwanych z płukanych powierzchni zwiększa się do momentu wymiany wody. Płukanie zanurzeniowe bezprzepływowe może być realizowane w płuczkach pojedynczych oraz płuczkach wielostopniowych (najczęściej z zasilaniem szeregowym). Podczas stosowania płuczek bezprzepływowych konieczne jest zwrócenie uwagi na właściwy dobór wielkości płuczek, która jest związana z częstotliwością okresowej wymiany wody, co stanowi pewną negatywną cechę tego rodzaju płuczek.

Tabela 4.18. Rodzaje metod płukania

Metoda płukania	Odmiana płukania	Charakterystyka
Zanurzeniowe	jedno- lub wielokrotne	Płukanie jest realizowane poprzez jednokrotne lub wielokrotne zanurzenie płukanego przedmiotu w tej samej płuczce.
	jedno- lub wielostopniowe: - z równoległym zasilaniem płuczek, - z kaskadowym przepływem wody	Płukanie przeprowadza się w jednej lub w większej ilości następujących po sobie płuczkach.
	bezprzepływowe	Płukanie odbywa się w wodzie stojącej przy okresowej wymianie zawartości płuczki.
	przepływowe: - ciągle nieregulowane o stałym natężeniu strumienia, - zmienne o regulowanym natężeniu strumienia	Płukanie przeprowadza się w płuczkach, w których występuje ruch przepływowy wody.
Natryskowe	z wykorzystaniem dysz rozpylających	Natrysk może odbywać się nad wanną płuczącą, w pustej płuczce lub nad płuczką napelnioną wodą.
	w aerozolu wodnym	
Chemiczne		Polega na zanurzaniu wyrobów w określonych roztworach.
Kombinowane		Podczas płukania występują różne metody, np. płukanie natryskowe połączone z płukaniem zanurzeniowym.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [159]

W procesie *płukania natryskowego* zanieczyszczenia są usuwane z powierzchni płukanych elementów za pomocą silnego strumienia świeżej wody doprowadzonej z dysz natryskowych o różnej konstrukcji, dzięki czemu uzyskuje się efekt płukania hydrodynamicznego. Zaletą płukania natryskowego jest małe zużycie wody, które zależy od tzw. współczynnika sprawności płukania k (określającego stosunek ilości wody biorącej udział w opłukiwaniu elementów do całkowitej ilości wody rozpylonej przez dysze).



Rys. 4.13. Schemat trójstopniowej płuczki kaskadowej do płukania przeciwpłukowego [159]

Najczęściej stosuje się dwa rodzaje płukania natryskowego: płukanie natryskowe z natryskiem wody pod wysokim ciśnieniem w pustej płuczce oraz z natryskiem nad płuczką zanurzeniową. Płukanie w pustej płuczce umożliwia powtarzanie wielokrotne płukania w tej samej płuczce oraz płukanie w jednej płuczce elementów po różnych kąpielach. W systemie płukania w pustej płuczce dysze natryskowe znajdują się w głębi płuczki, po obu stronach wsadu (umieszczonych w płuczce) i są one tak umiejscowione, aby objąć natryskiem całą powierzchnię wsadu. Podczas płukania natryskowego stosuje się dysze o strumieniu płaskim lub o strumieniu w postaci stożka, a ponadto dysze można ustawić pod różnym kątem w stosunku do płukanych elementów. Rodzaj dyszy oraz jej ustawienie zależą m.in. od kształtów i położenia elementów. Metoda ta ma zastosowanie w przypadkach przedmiotów o skomplikowanych kształcie. Najczęściej płukanie natryskowe stosuje się w połączeniu z płukaniem zanurzeniowym jedno- lub wielostopniowym. Zaleca się, aby do płukania natryskowego zastosować wodę zmiękczoną lub demineralizowaną w celu utrzymania sprawności dysz natryskowych.

Odmianą płukania natryskowego jest *płukanie w aerozolu wodnym* [120], którego istota polega na rozpyleniu drobnej mgły wodnej z wykorzystaniem sprężonego powietrza nad końcową częścią wanny z kąpielą o podwyższonej temperaturze. Powoduje to rozcieńczenie warstewki kąpeli wynoszonej na wyrobach i jej spływ z powrotem do wanny oraz jednocześnie uzupełnienie strat wody z kąpeli spowodowanych odparowaniem.

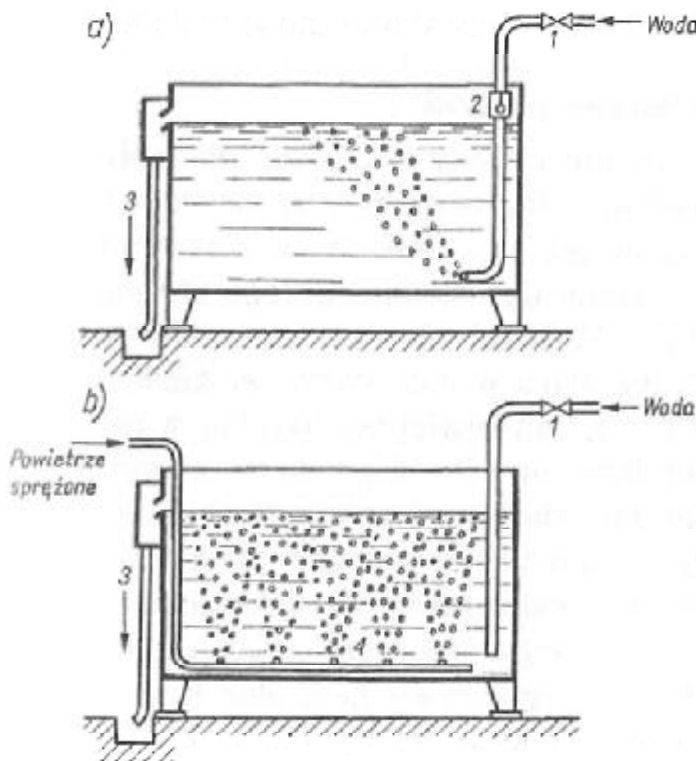
Płukanie chemiczne polega na zanurzaniu przedmiotów w pierwszym etapie w odpowiednich roztworach unieszkodliwiających wnoszone na wyrobach roztwory i kąpiele technologiczne, a w drugim etapie w wodzie. Dzięki zastosowaniu wspomnianego pierwszego płukania, dodatkowo usuwa się szkodliwe składniki kąpeli (będące pozostałością wcześniejszych procesów przygotowawczych) w wyniku reakcji chemicznych.

Rodzaj przepływu wody

Wyróżnia się następujące rodzaje przepływów wody podczas płukania [159]:

- jednokierunkowy przepływ wody,
- przepływ za pomocą dysz dławiących o działaniu iniektorowym,
- mieszanie wody z wykorzystaniem przepompowywania,
- mieszanie wody z zastosowaniem ultradźwięków,
- mieszanie wody za pomocą sprężonego powietrza.

Przykładowe schematy płuczki z iniektorowym doprowadzeniem wody oraz z mieszaniem wody sprężonym powietrzem zaprezentowano na rys. 4.14.



Rys. 4.14. Schemat płuczki podczas płukania: a) z iniektorowym doprowadzeniem wody, b) z zastosowaniem sprężonego powietrza: 1 – zawory, 2 – dysza dławiąca (iniektor), 3 – przelewy i odprowadzenie ścieków, 4 – przewód z dyszami napowietrzającymi [159]

Najmniejszą skuteczność płukania wykazuje przepływ jednokierunkowy, natomiast zastosowanie dysz dławiących o działaniu iniektorowym powoduje wytwarzanie pęcherzyków powietrza i znacznie lepsze wymieszanie wody podczas płukania. Przepływ wody spowodowany ultradźwiękami przyczynia się do dużej

skuteczności płukania, ale jest dość kosztowne. Najczęściej stosowaną techniką płukania jest mieszanie wody za pomocą sprężonego powietrza z uwagi zarówno na skuteczność, jak i względy technologiczne. Wprowadzenie do kąpieli płuczającej sprężonego powietrza powoduje silny burzliwy ruch wody i w efekcie działania hydrodynamicznego wody zanieczyszczenia można łatwo usunąć z powierzchni płukanych elementów. Ponadto usunięte z powierzchni zanieczyszczenia są szybko mieszane z całą kąpielą płuczającą.

Czas płukania

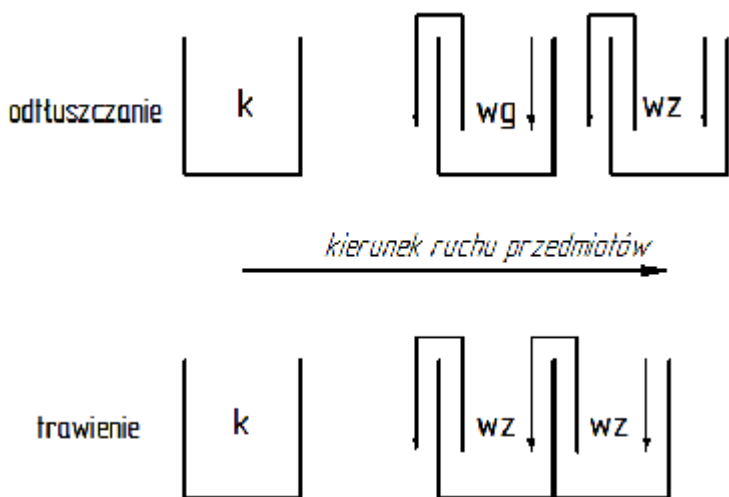
Czas płukania jest jednym z czynników istotnie wpływających na efektywność płukania. W pracy [159] wskazano, że ważnym czynnikiem podczas płukania w wodzie znajdującej się w spoczynku jest czas zanurzenia przedmiotów. Niekiedy zbyt długie płukanie może niekorzystnie wpływać na przygotowywaną powierzchnię.

Temperatura wody do płukania

Temperatura wody płuczającej jest zależna od rodzaju zastosowanej kąpieli. Wzrost temperatury wody płuczającej skutkuje zmniejszeniem lepkości kąpieli i wzrostem szybkości ruchu cieczy, dzięki czemu zwiększa się intensywność procesu płukania. Płukanie w wodzie zimnej stosuje się po kąpielach kwaśnych, np. po trawieniu i aktywacji, ponieważ woda zimna łatwo usuwa warstwę kwasów i jonów metali trawionych. Temperatura wody zimnej nie powinna być niższa niż 16°C, gdyż zastosowanie niższej temperatury zmniejsza skuteczność płukania. Do płukania stosuje się także wodę o temperaturze otoczenia, która powinna charakteryzować się obniżonym pH [31, 159].

Płukanie w wodzie ciepłej (30–50°C) lub gorącej (60–90°C) stosuje się po kąpielach alkalicznych – po odtłuszczaniu lub trawieniu alkalicznym. Po odtłuszczaniu alkalicznym warstwa emulsji tłuszczowej w wodzie zimnej twardnieje i może pozostawać na powierzchni elementów. Woda gorąca przyczynia się do usunięcia zarówno warstwy tłuszczów, jak i pozostałości alkaliów. Ponadto płukanie w wodzie gorącej ma na celu przyspieszenia suszenia elementów.

Istnieją także wytyczne dotyczące krotności płukania po wcześniejszym procesie przygotowawczym powierzchni elementów. Przykładowo po odtłuszczaniu najczęściej stosuje się płukanie dwustopniowe, rzadziej trzystopniowe, a pierwszy stopień płukania jest realizowany w wodzie gorącej (60–85°C). Płukanie po trawieniu najczęściej przebiega jedno- lub dwustopniowo w wodzie zimnej, w zależności od dalszych operacji procesu przygotowania powierzchni elementów (rys. 4.15).



Rys. 4.15. Układy płukania wielostopniowego: k – kąpiel, wg – woda gorąca, wz – woda zimna

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [159]

Underhill, A.N. Rider oraz D.L. DuQuesnay [213] stosowali w swoich badaniach, jako sposób przygotowania powierzchni stopów aluminium, płukanie w ciepłej wodzie destylowanej o temperaturze 40°C i 50°C, o rezystancji powyżej 4 MΩ/cm, przy różnym czasie zanurzenia materiałów badanych. Zauważyli, że bardziej korzystne jest zastosowanie płukania w wodzie o temperaturze 50°C niż w 40°C, oraz że płukanie ciepłą wodą prowadzi do poprawy trwałości zmęczeniowej połączeń klejowych.

Środki zwilżające

Podczas procesu płukania do wody płuczącej dodawane są środki zwilżające, które powodują jej lepszy kontakt z powierzchnią płukanych elementów. Poza tym w przypadku mieszania sprężonym powietrzem środki zwilżające zwiększają liczbę pęcherzyków powietrza, przyczyniając się do lepszego mieszania wody podczas płukania.

Ilość wody płuczącej

Istotnym czynnikiem wpływającym na efektywność płukania jest także ilość wody płuczącej, gdyż wpływa ona zarówno na uzyskanie dostatecznego stopnia wymieszania, jak i dostarczenie odpowiedniej objętości wody płuczącej w jednostce czasu.

Rodzaj (właściwości) wody

Do przygotowania kąpeli technologicznych do płukania powinno się stosować wodę o twardości do 180 mg $\text{CaCO}_3/\text{dm}^3$ lub wodę uprzednio dekarbonizowaną. Woda miękka pozostawia mniej plam i osadów na powierzchni elementów niż woda twarda. Jest to szczególnie ważne przy końcowym płukaniu, przed operacją suszenia. Do płukania nie zaleca się stosować wody o zawartości powyżej 280 mg $\text{CaCO}_3/\text{dm}^3$ [159]. Wybór rodzaju wody, jej twardość i inne właściwości fizyczne i chemiczne podczas operacji płukania jest uzależniony od wielu czynników, wśród których można wymienić m.in. zarówno rodzaj materiału, jak i sposób wcześniejszej jego obróbki. Przykładowo po kąpielach do anodowania aluminium do płukania powinno się stosować wodę miękką.

4.4.3. Suszenie

Operacja suszenia najczęściej jest wykonywana po procesie płukania. Suszenie ma celu usunięcie wody z przygotowywanej powierzchni, na którą nanoszony jest klej lub przeznaczony do dalszej obróbki przygotowawczej [29, 31, 44, 63, 81, 159]. Przykładowe metody suszenia zamieszczono w tabeli 4.19.

Tabela 4.19. Metody suszenia

Metody suszenia	Charakterystyka – czynnik roboczy
Atmosferyczne	powietrze atmosferyczne
Gorącym powietrzem	gorące powietrze atmosferyczne
Sprężonym powietrzem	powietrze atmosferyczne pozbawione substancji olejowych
Próżniowe	próżnia
Absorpcyjne	gorące powietrze atmosferyczne oraz trociny
Organicznymi preparatami odwadniającymi	związki organiczne, które wypierają wodę z powierzchni zanurzanych w nich przedmiotów metalowych
Specjalne	poczerwień lub gorące powietrze w połączeniu z siłą odśrodkową

Źródło: opracowanie własne na podstawie [63, 159]

Suszenie może być realizowane w otaczającym powietrzu, w strumieniu powietrza (które może być również ogrzane do temperatury 40–50°C), w atmosferze gazu obojętnego (np. azotu, argonu), w suszarce komorowej. Dobór sposobu suszenia zależy przede wszystkim od rodzaju materiału przeznaczonego do suszenia [44, 63]. Przykładowo, przy powolnym suszeniu powierzchni stopów żelaza, w atmosferze czystego powietrza, następuje proces

korozji tych powierzchni. Korozja może zostać wyeliminowana, jeżeli suszenie będzie odbywało się w atmosferze gazu obojętnego.

Suszenie atmosferyczne

Suszenie atmosferyczne polega na suszeniu elementów w powietrzu atmosferycznym ogrzany do temperatury umożliwiającej samorzutne i szybkie odparowanie wody z powierzchni elementów. Przed suszeniem wskazane jest płukanie z wykorzystaniem wody gorącej. Suszenie atmosferyczne przebiega skutecznie i szybciej, gdy stosunek masy suszonych przedmiotów do ich powierzchni jest większy od pewnej określonej wielkości granicznej. Jeżeli ten stosunek jest mniejszy od granicznego, to przedmiot może ulec oziębieniu, zanim zwilżająca je woda odparuje. W pracy [88] przedstawiono orientacyjne minimalne wartości grubości, przy których suszenie atmosferyczne przebiega skutecznie. Przyjęto średnią ilość odparowywanej wody około $40 \text{ cm}^3/\text{m}^2$. Przykładowo minimalna grubość elementu wykonanego ze stali, w postaci taśmy, wynosi 1,8 mm, a w przypadku aluminium 2,8 mm [159]. Niekiedy w celu łatwiejszego wysuszenia elementów poprzez zmniejszenie ilości wody pozostającej na przedmiocie po procesie płukania, stosuje się dodatek środków powierzchniowo czynnych (np. mydła w ilości 0,1-0,2 g/dm^3 [63]), które zmniejszają napięcie powierzchniowe wody podczas płukania.

Suszenie gorącym powietrzem

Suszenie gorącym powietrzem jest często wykorzystywane podczas suszenia drobnych elementów. Do tego celu stosowane są suszarki z obiegiem gorącego powietrza, które są ogrzewane elektrycznie lub ogrzewane parą albo gazem o automatycznie regulowanej temperaturze. W przypadku suszenia gorącym powietrzem do odparowania 1 dm^3 wody z nieogrzewanej powierzchni potrzeba 2–4 kg pary wodnej lub odpowiedniej ilości innego czynnika grzejącego [88]. Skuteczność suszenia gorącym powietrzem można zwiększyć przez zastosowanie gorącej wody do płukania przed operacją suszenia.

Suszenie sprężonym powietrzem

Suszenie sprężonym powietrzem stosuje się w przypadku konieczności zastosowania przyspieszonego suszenia elementów, zwłaszcza o skomplikowanych kształtach. Ta metoda suszenia zapobiega powstawaniu pęknięć na powierzchniach metali (zwłaszcza reaktywnych, takich jak: miedź, cynk i ich stopy). Podczas suszenia sprężonym powietrzem czynnik roboczy (powietrze) powinien być suchy i czysty, a także pozbawiony jakichkolwiek substancji olejowych [159].

Suszenie próżniowe

Ta metoda suszenia jest stosowana w przypadku elementów o skomplikowanych kształtach oraz wówczas, gdy do suszenia nie można zastosować podwyższonej temperatury.

Suszenie absorpcyjne

Suszenie absorpcyjne polega na suszeniu elementów najczęściej w trocinach, w wielu przypadkach przy podwyższonej temperaturze. Umożliwia usunięcie z powierzchni elementów całej warstwy cieczy, a mechaniczne wytarcie przedmiotu ułatwia usunięcie plam i zacieków. Do suszenia mogą być wykorzystywane trociny, które charakteryzują się dużą twardością i nie zawierają kwasów, m.in. z drewna klonowego, bukowego lub topolowego. Metoda ta jest najczęściej wykonywana ręcznie i polega na umieszczeniu trocin w metalowych skrzynkach, ogrzewanych od spodu. Stosowana jest także metoda mechaniczna, w której wykorzystywane są urządzenia mechaniczne (np. skośne bębny wibracyjne z płaszczem grzejnym i mechanicznym separatorem trocin).

Negatywną cechą tej metody jest m.in. duża pracochłonność, niekiedy wydłużony czas suszenia, konieczność zastosowania separatorów po suszeniu, niekiedy możliwość zniszczenia powierzchni elementów, a także zapylenie otoczenia. Jednak metoda ta nadal jest stosowana [159].

Suszenie organicznymi preparatami odwadniającymi

Suszenie organicznymi preparatami odwadniającymi jest coraz częściej stosowane i polega na wykorzystaniu związków organicznych, które wypierają wodę z powierzchni zanurzanych w nich przedmiotów metalowych (tzw. *dewatering fluids*) [159]. Woda wyparta z powierzchni metalowej opada na dno naczynia w postaci kropeł i tworzy odrębną fazę ciekłą, która nie miesza się z preparatem organicznym. Działanie preparatu odwadniającego polega na gwałtownym wzroście kąta zwilżania wody na powierzchni metalu zanurzonego w kąpieli odwadniającej. Dzięki temu woda nie może zwilżać powierzchni metalu i zostaje wyparta, a jej miejsce zajmuje substancja organiczna dobrze zwilżająca metal.

Organiczne preparaty wypierające wodę zawierają najczęściej rozpuszczalniki organiczne w postaci węglowodorów alifatycznych o różnej lepkości, a także rozpuszczone w nich związki powierzchniowo czynne lotne lub nielotne oraz niekiedy związki zwiększające rozpuszczalność substancji odwadniającej typu etery lub glikole. Lotne związki polarne odparowują wraz z rozpuszczalnikiem z powierzchni suszonego przedmiotu, a powierzchnia jest całkowicie sucha i czysta. Natomiast związki nielotne pozostają na elementach i konserwują ich powierzchnie m.in. przed korozją, przy czym grubość, rodzaj i właściwość tej warstewki są zależne od rodzaju użytego związku polarnego.

Wśród zalet suszenia organicznymi preparatami odwadniającymi należy wymienić [63, 88, 159]:

- możliwość usunięcia z powierzchni wyrobów całej warstewki wody wraz z rozpuszczonymi w niej solami mineralnymi i zemulgowanymi olejami oraz inne substancje,
- skuteczne usuwanie wody z różnego rodzaju otworów (przelotowych i nieprzelotowych), szczelin, zagłębień, niekiedy o skomplikowanym kształcie lub znajdujących się w trudno dostępnym miejscach,
- bezplamowe suszenie elementów,
- jednoczesne osadzanie warstewki o specjalnych właściwościach (zapewniające np. ochronę przed korozją),
- krótki czas zanurzania przedmiotów, co wpływa na czas całkowitej obróbki.

Do negatywnych cech tej metody suszenia zalicza się [159]:

- dość wysoka cenę organicznych preparatów wypierających wodę,
- duże straty preparatów podczas wyjmowania przedmiotu z kąpieli,
- istnienie niebezpieczeństwa pożarowego ze względu na palność preparatów,
- konieczność stosowania specjalnych urządzeń o specyficznej konstrukcji (skośne dno).

Inne metody suszenia

Wśród innych metod suszenia wymienia się [63, 159]:

- suszenie w podczerwieni,
- suszenie z wykorzystaniem siły odśrodkowej (z zastosowaniem różnego typu wirówek),
- suszenie kombinowane – wykorzystujące różne metody suszenia.

Dobór metody suszenia zależy także od, oprócz wymienionych wcześniej czynników, takich jak np. rodzaj materiału, wymiary gabarytowe oraz kształt suszonych powierzchni, rodzaju produkcji oraz warunków techniczno-warsztatowych. Podczas opracowywania procesu technologicznego należy każdorazowo dokonać analizy czynników warunkujących dobór metody suszenia.

5. Sposoby przygotowania powierzchni do klejenia wybranych materiałów konstrukcyjnych

Wielokrotnie podkreślano, że sposób przygotowania powierzchni do klejenia jest uzależniony m.in. od rodzaju materiału, jego właściwości fizycznych, chemicznych, a także mechanicznych [1, 44, 82, 83, 94, 95, 114, 146, 169, 173]. W tym rozdziale przedstawiono wytyczne oraz przykładowe procedury przygotowania powierzchni niektórych materiałów konstrukcyjnych. Należy podkreślić, że w wielu przypadkach zastosowanie tego samego sposobu przygotowania powierzchni w odniesieniu do różnych materiałów konstrukcyjnych, przyczynia się do uzyskania odmiennych właściwości powierzchni, zwłaszcza właściwości energetycznych, tak istotnych podczas technologii klejenia. Stąd też przedstawione wytyczne dotyczące sposobów przygotowania powierzchni są dedykowane do ściśle określonej grupy materiałów [1, 64, 169, 123, 135, 157, 183, 188, 205, 213, 227, 276, 278].

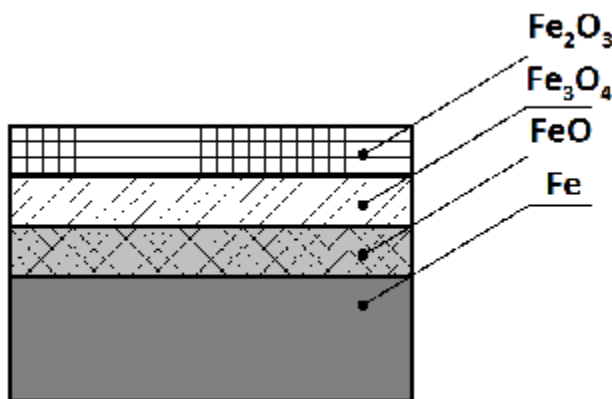
Ze względu na dużą różnorodność materiałów konstrukcyjnych, poddawanych procesowi klejenia oraz ich właściwości, konieczne jest zastosowanie różnych sposobów przygotowania powierzchni [1, 7, 17, 41, 157]. Zaleca się, aby zastosowane obróbki nie wpływały na pogorszenie właściwości przygotowywanych materiałów [44, 157]. Najczęściej opracowuje się technologię przygotowania powierzchni określonego rodzaju materiału, którą poprzedza analiza różnorodnych czynników wpływających na wybór metody przygotowania powierzchni [6, 21, 27, 44, 47, 83, 94, 144, 164, 184]. Analiza ta obejmuje nie tylko właściwości materiałów, ale również inne czynniki opisane w rozdziale 4, w tym m.in. rodzaj zanieczyszczeń lub rozmiary geometryczne klejonych elementów [6, 14, 47, 208, 229]. Wielkość łączonej powierzchni, jej kształt i lokalizacja w konstrukcji narzuca stosowanie określonych sposobów przygotowania powierzchni, przy czym kształt przedmiotów wymusza stosowanie metod pozwalających na całkowite usunięcie materiałów zastosowanych do obróbki. Ponadto charakter zanieczyszczeń jest jednym z czynników decydujących o wyborze właściwej metody przygotowania powierzchni (tabela 5.1) [7, 123]. Często przy występowaniu różnorodnych zanieczyszczeń należy łączyć różne techniki obróbki [29, 31, 44, 81].

W konstrukcjach klejonych mogą występować elementy wykonane zarówno ze stali, stopów metali lekkich, jak i tworzyw polimerowych, w tym kompozytów. Wspomniano, że istotnym elementem podczas opracowywania technologii przygotowania powierzchni do klejenia są właściwości materiałów, których poznanie jest niezwykle ważne ze względu na możliwość na przykład uszkodzenia powierzchni podczas określonej obróbki. Przykładowo stale wykazują skłonność do korozji powierzchniowej, a także są wrażliwe na działanie wilgoci oraz zanieczyszczeń atmosferycznych [44]. Bardzo wiele stali wykazuje skłonność do szybkiego tworzenia tlenków powierzchniowych [123]. Często, w celu

ograniczenia niepożądanych zjawisk powierzchniowych na stali, zaleca się skracanie czasu suszenia poprzez zastosowanie płukania alkoholem po płukaniu wodą [31]. W przypadku przygotowania powierzchni elementów wykonanych z tworzyw polimerowych, jednym z istotnych czynników jest rodzaj tworzywa polimerowego. Przygotowanie do klejenia powierzchni tworzyw polimerowych prowadzić można za pomocą nie tylko metod stosowanych do stali lub stopów metali lekkich (mechanicznej lub chemicznej), ale również za pomocą metod fizykochemicznych m.in.: płomieniowej, plazmowej lub koronowania, które najczęściej dedykowane są tylko dla tworzyw polimerowych [29, 43, 123, 146, 220, 244, 246].

5.1. Stal konstrukcyjna węglowa i stopowa

Klejenie stali wywołuje wiele problemów związanych m.in. z ich skłonnością do korozji powierzchniowej oraz wrażliwość na działanie wilgoci i zanieczyszczeń atmosfery [7, 44]. W środowisku suchym powierzchnie stali węglowej lub stopowej składają się z różnych tlenków (rys. 5.1). Tlenek żelaza FeO istnieje tylko w temperaturze powyżej 570°C [123].



Rys. 5.1. Rodzaje tlenków na powierzchni stali konstrukcyjnej

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [123]

Jeżeli powierzchnia elementów stalowych znajdzie się w środowisku wilgotnym, wystąpi proces penetracji cząsteczek wody w pory powierzchni stali i rozpocznie się proces tworzenia rdzy, która zawiera takie związki jak: magnetyt, getyt oraz lepidokrokit. Wymienione tlenki i wodorotlenki odznaczają się małą przyczepnością i słabą spójnością wewnętrzną (kohezją), dlatego jest konieczna ich eliminacja za pomocą różnorodnych metod obróbki.

Tabela 5.1. Zalecenia dotyczące doboru metod przygotowania powierzchni w zależności od charakteru zanieczyszczeń

Metoda przygotowania powierzchni	Rodzaj zanieczyszczenia								
	Woda	Zendra	Rdza	Tłuszcz	Pyły	Sole	Kwasy	Pasty polskie	Powłoka malarska
Obróbka strumieniowo-ścierna Piaskowanie Śrutowanie	●	●	●	●●●	●●●	●●●	●●●	●●●	●
Szczotkowanie Skrobanie Młotkowanie	●●●	●●	●●	●●●	●●	●●●	●●●	●●●	●●
Oczyszczanie płomieniowe	●	●●	●●	●●	-	●●	●●●	●●●	●
Odtłuszczenie rozpuszczalnikowe	●●●	●●●	●●●	●	●	●●●	●●●	●●	●●
Odtłuszczenie alkaliczne	●	●●●	●●●	●	●	●	●	●	●
Trawienie w kwasach	●	●	●	●●●	●●●	●	●●	●●●	●●●
Legenda: ● – całkowicie ulega usunięciu, ●● – częściowo ulega usunięciu, ●●● - nie ulega usunięciu									

Źródło: opracowanie własne przy wykorzystaniu informacji przedstawionych w [123]

Wśród stosowanych sposobów przygotowania powierzchni stali można wyróżnić [7, 31, 44, 81, 128, 137, 169, 183, 209, 277, 278]:

- odtłuszczanie – które może być realizowane zarówno w parach rozpuszczalników, metodą zanurzeniową, natryskową, jak i poprzez przecieranie zwilżoną rozpuszczalnikami tkaniną. Można przy tym zastosować różne środki odtłuszczające, np. alkohol etylowy, aceton, keton metylowo-etylowy oraz różne środki alkaliczne emulgujące tłuszcze i smary;
- metody chemiczne – takie jak trawienie kwasami lub trawienie alkaliczne. Podczas stosowania obróbki chemicznej, jako przygotowania powierzchni stali, często wykorzystuje się kwas solny (HCl) oraz kwas siarkowy (H_2SO_4). Jednakże należy zwrócić uwagę na możliwość osadzania się czarnego osadu, który powinien zostać usunięty np. mechanicznie za pomocą szczotki podczas operacji płukania. Kąpiele o określonym składzie dobiera się w zależności od rodzaju stali oraz warunków użytkowania klejonych elementów;
- metody mechaniczne – podczas obróbki mechanicznej można stosować zarówno obróbkę ściernymi narzędziami nasypowymi (w postaci papieru ściernego), jak i piaskowanie. W przypadku piaskowania ciśnienie powinno być dostosowane do twardości stali. Ponadto należy zwrócić uwagę na możliwość deformacji spowodowanej naprężeniami ściskającymi, zwłaszcza w przypadku cienkich blach;
- obróbki specjalne – polegają przede wszystkim na utworzeniu na powierzchniach stalowych różnego rodzaju warstewek o określonych właściwościach, które wpływają na zwiększenie przyczepności kleju do łączonej powierzchni, w tym także wytworzenie powłok malarskich lub galwanicznych.

Podczas przygotowania powierzchni stali należy zwrócić uwagę na operację płukania i suszenia. Jest to istotne ze względu na to, że pozostawienie nawet niewielkich ilości substancji czynnych po procesie trawienia przyczynia się do powstania zjawiska korozji na powierzchni stali oraz może wywołać reakcje uboczne w klejach oraz także w warstwie primerów (nałożonych przed procesem klejenia). Zastosowanie płukania alkoholem po płukaniu wodą skutecznie i szybko usuwa resztki wody z przygotowywanych powierzchni, przyspieszając proces suszenia oraz zmniejszając niebezpieczeństwo powstania zjawiska korozji [7, 44]. W przypadku stali zaleca się przeprowadzać proces suszenia w temperaturze nieprzekraczającej $55^{\circ}C$, a nawet niekiedy można z tego etapu przygotowania powierzchni zrezygnować [31, 44]. Poza tym korozję stali można wyeliminować, jeżeli operacja suszenia zostanie przeprowadzona w atmosferze gazu obojętnego [81].

Istotnym zagadnieniem jest czas, jaki upływnie od chwili zakończenia procesu przygotowania powierzchni do momentu naniesienia kleju na łączoną powierzchnię. Najkorzystniej jest zastosować jak najkrótszy czas, a także chronić przygotowaną powierzchnię przed zanieczyszczeniem jej oraz ewentualnie przechowywać w suchej atmosferze w temperaturze pokojowej z zastosowaniem

różnego rodzaju zabezpieczenia (np. beztłuszczowy papier lub worki polietylenowe) [44]. Niektóre procesy technologiczne przygotowania powierzchni zaprezentowano w poniższych tabelach (tabela 5.2 – tabela 5.6).

Tabela 5.2. Proces przygotowania powierzchni stali do klejenia – metoda A

Operacja	Charakterystyka operacji
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie w parach rozpuszczalników lub w ciekłym rozpuszczalniku.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpieli (% obj.): kwas solny – 50, woda destylowana – 50. Czas zanurzenia w kąpieli: 5–10 min. Temperatura kąpieli: $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$.
Płukanie	Metoda natryskowa lub zanurzeniowa. Czynnik roboczy: woda destylowana lub woda demineralizowana.
Suszenie	Suszenie gorącym powietrzem. Temperatura suszenia: 90°C .

Źródło: opracowanie własne na podstawie [44]

Tabela 5.3. Proces przygotowania powierzchni stali do klejenia – metoda B

Operacja	Charakterystyka operacji
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie w parach rozpuszczalników.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpieli (% obj.): kwas siarkowy – 4, kwas solny – 4, woda destylowana – 92. Czas zanurzenia w kąpieli: 20 min. Temperatura kąpieli: $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$.
Płukanie	Metoda natryskowa lub zanurzeniowa. Czynnik roboczy: woda destylowana.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpieli (% obj.): kwas azotowy – 12, kwas fluorowodorowy – 2, woda destylowana – 86. Czas zanurzenia w kąpieli: 15 min. Temperatura kąpieli: $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$.
Płukanie	Metoda natryskowa lub zanurzeniowa. Czynnik roboczy: woda destylowana.
Suszenie	Suszenie gorącym powietrzem. Temperatura suszenia: 90°C .

Źródło: opracowanie własne na podstawie [44]

Tabela 5.5. Proces przygotowania powierzchni stali do klejenia – metoda C

Operacja	Charakterystyka operacji
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie natryskowe lub w ciekłym rozpuszczalniku.
Obróbka mechaniczna	Wykorzystanie ściernych narzędzi nasypowych.
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie natryskowe.
Płukanie	Metoda natryskowa. Czynnik roboczy: woda destylowana.
Suszenie	Suszenie sprężonym powietrzem.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [44]

Tabela 5.4. Proces przygotowania powierzchni stali do klejenia – metoda D

Operacja	Charakterystyka operacji
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie poprzez przecieranie materiałem nasączonym środkiem odtłuszczającym. Czynnik roboczy: metyloetyloketon – MEK ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$).
Suszenie	Suszenie powietrzem atmosferycznym. Temperatura suszenia: $20 \pm 2^\circ\text{C}$.
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie w parach rozpuszczalników. Czynniki robocze: trichloroetylen. Czas odtłuszczenia: 10 min.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpieli: kwas azotowy (1,9–4,5 % obj.), wodorotlenek amonu (45–60 mg), woda destylowana – 1dm^3 . Czas zanurzenia w kąpieli: 20 s. Temperatura kąpieli: $55 - 65^\circ\text{C}$.
Płukanie	Metoda natryskowa. Czynnik roboczy: woda wodociągowa.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpieli (cz. wag.): kwas siarkowy – 10, dwuchromian sodu (1 – 4), woda destylowana – 30. Czas zanurzenia w kąpieli: ustalony indywidualnie. Temperatura kąpieli: $20 \pm 2^\circ\text{C}$.
Płukanie	Metoda natryskowa. Czynnik roboczy: woda wodociągowa.
Suszenie	Suszenie gorącym powietrzem. Temperatura suszenia: $68 - 74^\circ\text{C}$.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [44]

Tabela 5.6. Proces przygotowania powierzchni stali do klejenia – metoda E

Operacja	Charakterystyka operacji
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie zanurzeniowe.
Obróbka mechaniczna	Obróbka hydrościerna lub piaskowanie.
Płukanie	Odtłuszczenie zanurzeniowe. Kąpiel alkaliczna.
Płukanie	Metoda natryskowa. Czynnik roboczy: alkohol izopropylowy.
Suszenie	Suszenie gorącym powietrzem. Temperatura suszenia: poniżej 55°C.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [44]

W przypadku, gdy powierzchnie łączonych elementów są pokryte rdzą, konieczne jest wstępne przygotowanie powierzchni, polegające na usunięciu rdzy za pomocą metod mechanicznych lub chemicznych. Wśród metod mechanicznych wyróżnia się piaskowanie, szlifowanie, szczotkowanie itp. Często stosowanym sposobem chemicznym natomiast jest trawienie (metodą zanurzeniową, natryskową lub za pomocą powlekania różnymi środkami usuwającymi rdzę). Czas usuwania rdzy oraz ilość zużywanych środków odrdzewiających zależy m.in. od stopnia skorodowania przedmiotu, a także od temperatury procesu usuwania rdzy. Przedmioty silnie skorodowane zaleca się odrdzewiać na gorąco (np. w temperaturze 80°C przez 3 – 10 minut w zależności od stopnia intensywności korozji). Po zakończeniu procesu odrdzewiania należy przeprowadzić operację płukania w strumieniu bieżącej wody oraz zaleca się suszenie w temperaturze 110 – 120°C. Klejenie należy przeprowadzić bezpośrednio po wysuszeniu [44].

5.2. Stal nierdzewna

Powierzchnie stali nierdzewnej można poddać zarówno obróbkom chemicznym, jak i mechanicznym [7, 31, 44, 81, 187]. Jedną z metod chemicznych jest trawienie, którego parametry technologiczne (takie jak: czas zanurzenia w roztworze, stężenie roztworu i temperatura) mogą być dostosowywane do właściwości stopów.

Pasywność stali nierdzewnej polega na powstaniu warstewki ochronnej na powierzchni o grubości od 1 do 10 nm. Warstewka ta tworzy tzw. film ochronny, który jest utworzony w większości z cząsteczek wody oraz anionów i kationów utleniających (np. Fe, Cr, Si, Al), przy czym powłoka ta zależy od właściwości metalu oraz otaczającego go środowiska.

Przykładowe wskazania dotyczące obróbki powierzchni stali nierdzewnej zamieszczono w tabelach 5.7 – 5.9.

Tabela 5.7. Proces przygotowania powierzchni stali nierdzewnej do klejenia – metoda A

Operacja	Charakterystyka operacji
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie w parach rozpuszczalników.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpieli (cz. wag.): kwas azotowy (20–25), dwuchromian sodu (2–4), woda odmineralizowana (71–78). Czas zanurzenia w kąpieli: 15–20 min. Temperatura kąpieli: 49–57°C.
Płukanie	Metoda zanurzeniowa. Czynnik roboczy: woda wodociągowa.
Suszenie	Suszenie powietrzem atmosferycznym. Temperatura suszenia: 20±2°C.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [44]

Tabela 5.8. Proces przygotowania powierzchni stali nierdzewnej do klejenia – metoda B

Operacja	Charakterystyka operacji
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie w parach rozpuszczalników lub w ciekłym rozpuszczalniku.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpieli (cz. wag.): kwas szczawiowy – 9, kwas siarkowy – 1, woda odmineralizowana (71–78). Czas zanurzenia w kąpieli: 8–10 min. Temperatura kąpieli: 78–85°C.
Płukanie	Metoda zanurzeniowa. Czynnik roboczy: woda wodociągowa. Jednoczesne usuwanie czarnego nalotu za pomocą metody mechanicznej (np. z wykorzystaniem szczotkowania).
Płukanie	Metoda natryskowa. Czynnik roboczy: woda wodociągowa.
Płukanie	Metoda zanurzeniowa. Czynnik roboczy: woda demineralizowana.
Płukanie	Metoda natryskowa. Czynnik roboczy: alkohol izopropylowy.
Suszenie	Suszenie gorącym powietrzem. Temperatura suszenia: poniżej 55°C.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [44]

Tabela 5.9. Proces przygotowania powierzchni stali nierdzewnej do klejenia – metoda C

Operacja	Charakterystyka operacji
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie w parach rozpuszczalników.
Obróbka mechaniczna	Metoda piaskowania. Czynnik roboczy: piasek lub tlenek aluminium.
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie natryskowe.
Płukanie	Metoda natryskowa. Czynnik roboczy: woda destylowana.
Suszenie	Suszenie gorącym powietrzem. Temperatura suszenia: poniżej 55°C.

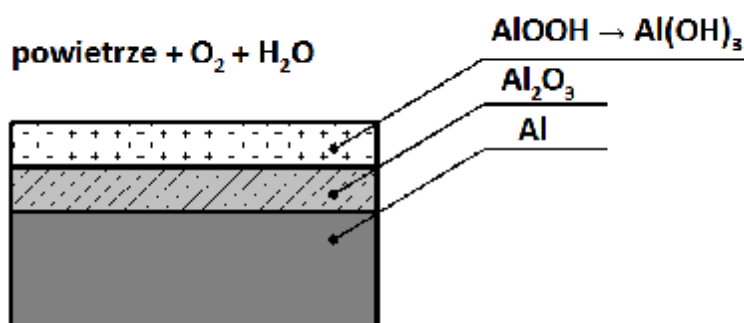
Źródło: opracowanie własne na podstawie [44]

Zaleca się, aby po wymienionych technologiach przygotowania (tabele 5.6–5.8), przeprowadzić operację nakładania kleju w czasie 1 godziny od zakończenia procesu przygotowania powierzchni do klejenia [44].

5.3. Aluminium i stopy aluminium

5.3.1. Charakterystyka powierzchni stopu aluminium

Zetknięcie powierzchni aluminium z otaczającą atmosferą zawierającą tlen powoduje jej utlenianie, prowadzące do postawania tlenku glinu Al_2O_3 o strukturze amorficznej. Tlenki wykazują pewną wrażliwość na otoczenie i w przypadku działania wilgoci (także temperatury) część z nich ulega przekształceniu w wodorotlenki (rys. 5.2) [123].



Rys. 5.2. Schemat powierzchni stopu aluminium

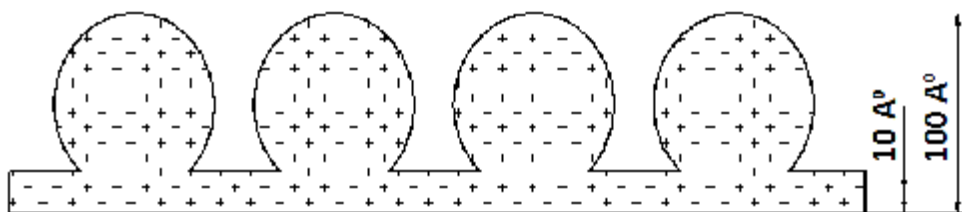
Źródło: Opracowanie własne na podstawie [123]

Tlenek aluminium w obecności wody zostaje uwodniony powodując powstanie związków o różnych strukturach krystalicznych, które ponadto charakteryzują się odmiennymi zdolnościami adsorbującymi, które wymieniono poniżej [123]:

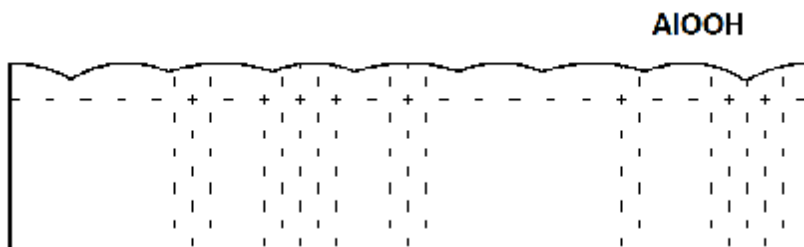
- monohydrat: AlOOH ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlOOH}$),
- trójhidrat: $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($\text{AlOOH} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$).

Adhezja np. polimerów do powierzchni stopów aluminium, na których występuje Al_2O_3 jest silna, ale jest mała w stosunku do trójhhydratu tlenku aluminium. Zła przyczepność do trójhhydratu tlenku aluminium do powierzchni wynika z jego konfiguracji przestrzennej, która powoduje powstanie efektu synergicznego z napięciami powierzchniowymi (podczas procesu klejenia), przyczyniając się do odrywania warstwy cząsteczek, ułatwiając przez to przenikanie wilgoci. Proces ten powoduje hydratację przylegającego tlenku aluminium, co prowadzi stopniowo do nieodwracalnej degradacji, a wizualnym efektem jest zniszczenie połączenia klejowego.

a)



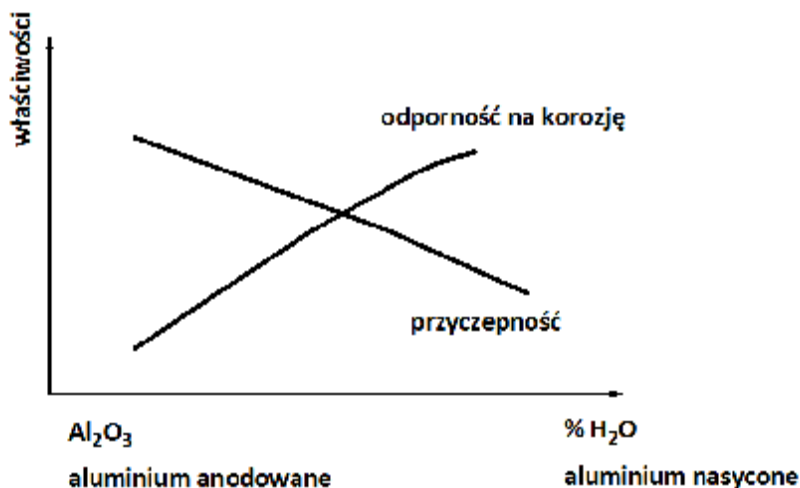
b)



Rys. 5.3. Wygląd powierzchni stopu aluminium z powłoką: a) tlenku aluminium, b) monohydratu tlenku aluminium

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [123]

W przypadku powierzchni stopu aluminium, na której znajduje się powłoka tlenku aluminium (rys. 5.3a), narażonej na środowisko wilgotne w temperaturze powyżej 70°C, tlenek aluminium przekształca się we wspomniany wcześniej monohydrat tlenku aluminium. Na skutek powiększania swej objętości monohydrat tlenku aluminium przyczynia się do „zatykania” („nasycenia”) porów (rys. 5.3b), co podnosi odporność na hydratację, ale zmniejsza przyczepność tej powierzchni (rys. 5.4).



Rys. 5.4. Niektóre właściwości powierzchni stopu aluminium zawierającej monohydrat tlenku aluminium

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [123]

Warstwy tlenkowe utworzone przez wytrawianie lub anodowanie składają się z porowatego tlenku aluminium, bardzo adsorbującego i sprzyjającego tworzeniu się zakotwiczeń mechanicznych kleju. Jednakże są one bardzo podatne na hydratację, a podatność jest funkcją właściwości tlenu. Można temu zapobiec poprzez zastosowanie inhibitorów hydratacji (np. kwasu fosforowego). Warstwy będące monohydratami (lub wytrawione) powodują słabszą przyczepność, lecz są bardziej odporne na hydratację. Należy unikać warstw będących trójhidratami [123].

5.3.2. Sposoby przygotowania powierzchni aluminium i stopów aluminium

Powierzchnie aluminium i stopów aluminium najczęściej poddaje się obróbkom chemicznym i elektrochemicznym [7, 31, 40, 41, 44, 81, 114, 135, 164]. Często stosowaną obróbką jest anodowanie (podrozdział 4.3.3.2), chromianowa-

nie (podrozdział 4.3.3.3) oraz fosforanowanie (podrozdział 4.3.3.4). Ponadto można zastosować nakładanie powłoki z tworzyw polimerowych (scharakteryzowane w podrozdziale 5.7), stosując technologię składającą się z odtłuszczenia, trawienia, płukania oraz nakładania powłok polimerowych [123]. Oczywiście należy wspomnieć, że pierwszą operacją w procesie przygotowania powierzchni aluminium i stopów aluminium jest odtłuszczenie, które może być realizowane z użyciem różnych technik oraz środków odtłuszczających [7, 31, 174, 184].

Do przygotowania powierzchni aluminium oraz stopów aluminium można zastosować różne procedury, zamieszczone w tabelach 5.10–5.13.

Tabela 5.10. Proces przygotowania powierzchni stopów aluminium do klejenia – metoda A

Operacja	Charakterystyka operacji
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie w parach rozpuszczalników. Czynnik roboczy: tri- lub tetrachloroetylen lub inne rozpuszczalniki. Odtłuszczenie poprzez przecieranie tkaniną zwilżoną rozpuszczalnikami. Czynnik roboczy: toluen lub metyloetyloketon.
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie zanurzeniowe. Czynnik roboczy: wodny roztwór środków alkalicznych. Czas zanurzenia w kąpeli: 8–10 min. Temperatura kąpeli: 78–85°C.
Płukanie	Metoda natryskowa. Czynnik roboczy: woda destylowana.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpeli (cz. wag.): dwuchromian sodu – 1, kwas siarkowy 10% – 10, woda destylowana – 30. Czas zanurzenia w kąpeli: 10–12 min. Temperatura kąpeli: 65–70°C.
Płukanie	Metoda natryskowa lub zanurzeniowa. Czynnik roboczy: woda destylowana.
Suszenie	Suszenie gorącym powietrzem. Temperatura suszenia: poniżej 65°C.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [44]

Tabela 5.11. Proces przygotowania powierzchni stopów aluminium do klejenia – metoda B

Operacja	Charakterystyka operacji
Odłuszczenie	Odłuszczenie w parach rozpuszczalników. Czynnik roboczy: tri- lub tetrachloroetylen lub inne rozpuszczalniki. Odłuszczenie poprzez przecieranie tkaniną zwilżoną rozpuszczalnikami. Czynnik roboczy: toluen lub metyloetyloketon.
Odłuszczenie	Odłuszczenie zanurzeniowe. Czynnik roboczy: wodny roztwór środków alkalicznych. Czas zanurzenia w kąpeli: 8–12 min. Temperatura kąpeli: 65–80°C.
Płukanie	Metoda natryskowa. Czynnik roboczy: woda destylowana.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpeli: kwas chromowy – 38 g, kwas siarkowy – 180 g, woda destylowana – 1 dm ³ . Czas zanurzenia w kąpeli: 10–13 min. Temperatura kąpeli: 65±3°C.
Płukanie	Metoda zanurzeniowa. Czynniki robocze: woda zimna. Temperatura płukania: poniżej 25°C. Czas płukania: 3 – 5 min.
Płukanie	Metoda natryskowa. Czynnik roboczy: woda destylowana lub odmineralizowana.
Suszenie	Suszenie gorącym powietrzem. Temperatura suszenia: poniżej 50°C.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [44]

Tabela 5.12. Proces przygotowania powierzchni stopów aluminium do klejenia – metoda C

Operacja	Charakterystyka operacji
Operacje wstępne	Operacje przygotowawcze związane z procesem anodowania.
Anodowanie chromowe	Skład kąpeli (cz. wag.): kwas chromowy 99,5% (2–5), woda – (95–98). Czas trwania anodowania: 75 minut. Pozostałe parametry stosownie do metody.
Odłuszczenie	Odłuszczenie w parach rozpuszczalników. Czynnik roboczy: tri- lub tetrachloroetylen.
Suszenie	Suszenie gorącym powietrzem. Temperatura suszenia: poniżej 50°C.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [123]

Tabela 5.13. Proces przygotowania powierzchni stopów aluminium do klejenia – metoda D

Operacja	Charakterystyka operacji
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie w parach rozpuszczalników. Czynnik roboczy: rozpuszczalniki chlorowane lub ketony
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpeli sulfochromowej: kwas siarkowy – 15 l, tlenek chromu – 5 kg (lub chromian sodowy – 7,5 kg). Czas zanurzenia w kąpeli: 20 min. Temperatura kąpeli: 60–65°C.
Płukanie	Metoda natryskowa lub zanurzeniowa. Czynnik roboczy: woda wodociągowa zimna. Czas płukania: 2–3 min.
Suszenie	Suszenie gorącym powietrzem. Temperatura suszenia: 50°C.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [123]

Wśród obróbek mechanicznych, jako najkorzystniejszą, zaleca się stosowanie piaskowania, natomiast najmniej korzystne jest stosowanie obróbki mechanicznej za pomocą gruboziarnistych płócien ściernych [22, 44, 161, 172]. Podczas piaskowania zaleca się wykorzystanie, jako ścierniwa tlenku glinu, węgla krzemu oraz kwarcu, które ze względu na nieregularny kształt i ostre krawędzie, skutecznie nadają określoną chropowatość obrabianej powierzchni. Nie należy stosować w przypadku aluminium i stopów aluminium ścierniwa w postaci perełek szklanych, porcelanowych lub śrutu metalowego, gdyż powodują one jedynie powierzchniowy zgmiot. Piaskowania nie zaleca się w przypadku przygotowywania powierzchni blach platerowanych, ponieważ może to przyczynić się do uszkodzenia warstewki plateru oraz zmniejszenia wytrzymałości połączeń klejowych [44]. Podczas stosowania obróbek mechanicznych należy zwrócić uwagę na powstałą podczas tej obróbki strukturę geometryczną powierzchni, która niekiedy może utrudniać jej zwilżenie przez klej, co w konsekwencji prowadzi do gorszych właściwości mechanicznych połączenia.

W wielu przypadkach zaleca się, aby po przygotowaniu powierzchni, w czasie nieprzekraczającym pół godziny, przystąpić do operacji nakładania kleju na łączone powierzchnie. W innym przypadku przygotowane powierzchnie należy pokryć powłoką wstępną [31].

W przypadku konstrukcji o znacznych rozmiarach lub skomplikowanym kształcie, które nie można zanurzyć w kąpeli trawiącej, dokonuje się przygotowania łączonych powierzchni za pomocą past trawiących o składzie, np.: kwas siarkowy (55 cz. w.), dwuchromian sodu (10 cz. w.), woda (80 cz. w.) oraz krzemionka koloidalna w ilości umożliwiającej otrzymanie pasty tiksotropowej [44]. Zaleca się, aby trawienie z użyciem pasty przeprowadzać w taki sposób, aby ulegała wysychaniu lub zmieniała kolor, czyli należy dokonywać częstej

wymiany warstwy pasty i należy mieszać ją z użyciem szczotki nylonowej. W pracy [44] przedstawiono informacje, że proces trawienia pastami można przyspieszyć stosując jej podgrzewanie lampami podczerwieni. Czas trawienia pastą w temperaturze pokojowej wynosi od 20 do 25 minut. Następnie należy dokonać płukania wodą destylowaną wytrawionej powierzchni (np. metodą natryskową) oraz suszenia z wykorzystaniem na przykład suchego sprężonego powietrza. Jeżeli po trawieniu nie uzyskano zadowalającej jakości (sprawdzonej np. w próbie ciągłości warstwy wodnej) proces ten należy powtórzyć. Zaleca się, aby nie dotykać lub przecierać rozpuszczalnikami powierzchni przygotowanych za pomocą trawienia, gdyż może to spowodować pozostawienie na powierzchni zanieczyszczeń, które pogarszają zwilżalność powierzchni przez klej, a w konsekwencji zmniejszają wytrzymałość połączeń klejowych.

W przypadku klejenia elementów wykonanych ze stopu aluminium, których powierzchnie poddano procesowi anodowania, zaleca się stosować odłuszczenie z użyciem trichloroetylenu. Następnie po wysuszeniu należy w krótkim czasie nałożyć na powierzchnię klej (do 4 godzin od chwili oczyszczania) [31].

5.4. Tytan i stopy tytanu

Powierzchnie tytanu i stopów tytanu poddaje się najczęściej obróbce chemicznej: trawieniu w kwasie siarkowym lub azotowym, przy czym częściej wykorzystuje się kwas azotowy, gdyż podczas trawienia w kwasie siarkowym następuje adsorpcja wodoru przez tytan [27, 85]. Można także przeprowadzać oczyszczanie w kąpeli alkalicznej. Proces przygotowania powierzchni tytanu i stopów tytanu zawiera następujące etapy [3, 27, 31, 44, 98, 112, 119, 123, 128, 188]:

- odłuszczenie – które można wykonać zarówno metodą zanurzeniową, odłuszczenie w parach rozpuszczalników, jak i poprzez przecieranie tkaniną zwilżoną rozpuszczalnikiem, przy czym w przypadku tego ostatniego sposobu odłuszczane powierzchnie należy przetrzeć do sucha, zanim rozpuszczalnik odparuje. Do odłuszczania można stosować wiele rozpuszczalników, takich jak: aceton, metyloetyloketon, alkohol izopropylowy, ksylen, toluen, ale należy zwrócić uwagę, że w przypadku braku całkowitego usunięcia z powierzchni stopów tytanu rozpuszczalników zawierających chlor (tri- lub tetrachlorek węgla) może wystąpić korozja naprężeniowa w miejscu łączenia;
- trawienie w kąpeli kwaśnej lub alkalicznej – zastosowanie poszczególnych rodzajów kąpeli zależne jest od rodzaju zanieczyszczeń znajdujących się na przygotowywanych powierzchniach. Kąpiele kwaśne stosuje się do usunięcia warstewki tlenków i zgorzeliny, natomiast kąpiele alkaliczne – do usunięcia zanieczyszczeń pochodzenia organicznego. Ze względu na różny stopień trawienia stopów tytanu wynikający z zawartości pierwiastków stopowych, zaleca się różny minimalny czas trwania tej obróbki. Im mniejsza jest zawartość pierwiastków stopowych, tym stop jest bardziej odporny na trawienie.

Ponadto, podczas trawienia w kąpielach zawierających silnie trawiące kwasy (zwłaszcza zawierające kwas siarkowy) na powierzchniach trawionych powstaje krucha warstewka wodorków, która może negatywnie wpływać na właściwości połączeń klejowych;

- płukanie – można przeprowadzać metodą zanurzeniową oraz natryskową. Czynnikiem może być zarówno woda zimna, jak i gorąca, woda wodociągowa, destylowana lub odmineralizowana. Zaleca się, aby podczas płukania powierzchni stopów tytanu zawartość chlorków w wodzie nie przekraczała 6 ppm, a także, aby do płukania stosować wodę pozbawioną jonów, która może jednak zawierać specjalne dodatki [31];
- suszenie – jeżeli jest niezbędne (przede wszystkim po płukaniu) zaleca się jego przeprowadzenie w strumieniu gorącego powietrza (30–90°C), pozbawionego kurzu i pyłu,
- specjalna obróbka powierzchni – której celem jest wytworzenie warstewki korozyjnej o określonym składzie i grubości (często zawierającej fosforany, fluorki, siarczany i azotany);
- płukanie,
- suszenie.

Przykładowe procedury przygotowania powierzchni stopów tytanu zamieszczono w tabeli 5.14 oraz tabeli 5.15 (tzw. metoda fosforanowo-fluorkowa). Inne sposoby przygotowania powierzchni zawarto w pracy [44, 128].

Tabela 5.14. Proces przygotowania powierzchni tytanu i stopów tytanu do klejenia – metoda A

Operacja	Charakterystyka operacji
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie w parach rozpuszczalników. Czynnik roboczy: trichloroetylen, aceton, ksylen, toluen lub alkohol izopropylowy.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpeli (cz. wag.): stężony kwas azotowy – 30, kwas fluorowodorowy – 100. Czas zanurzenia w kąpeli: 15 min. Temperatura kąpeli: 50°C.
Płukanie	Metoda zanurzeniowa. Czynnik roboczy: woda wodociągowa i destylowana.
Suszenie	Suszenie gorącym powietrzem. Temperatura suszenia: 75°C. Czas suszenia: 15 min.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [128]

Oprócz wymienionych procedur (tabela 5.14 oraz tabela 5.15), jako jeden ze sposobów przygotowania powierzchni tytanu i stopów tytanu stosuje się także

anodowanie [98, 119] w kwasie siarkowym (15%), kwasie siarkowym i dwuchromianie sodu, kwasie fosforowym (15%), buforowym roztworze fluoroków, wodorotlenku sodu (5%) oraz kwasie mrówkowym [31]. Przed operacją anodowania powierzchnie poddaje się obróbce strumieniowo-ściernej lub trawieniu w kwasach.

Tabela 5.15. Proces przygotowania powierzchni tytanu i stopów tytanu do klejenia – metoda B

Operacja	Charakterystyka operacji
Odłuszczenie	Odłuszczenie poprzez przecieranie tkaniną zwilżoną rozpuszczalnikiem. Czynnik roboczy: metyloetyloketon.
Odłuszczenie	Odłuszczenie w parach rozpuszczalnika. Czynnik roboczy: trichloroetylen.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpieli (% obj.): kwas azotowy 15% – 70, kwas fluorowodorowy 3% – 50. Czas zanurzenia w kąpieli: 30 s. Temperatura kąpieli: 21–25°C.
Płukanie	Metoda zanurzeniowa. Czynnik roboczy: woda wodociągowa. Temperatura wody: 21–25°C.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpieli (g/dm ³): fosforan trisodowy – 50, fluorek potasu – 20, kwas fluorowodorowy 50% – 26 dm ³ . Czas zanurzenia w kąpieli: 2 min. Temperatura kąpieli: 21–25°C.
Płukanie	Metoda zanurzeniowa. Czynnik roboczy: woda wodociągowa. Temperatura wody: 21–25°C.
Moczenie	Metoda zanurzeniowa. Czynnik roboczy: woda wodociągowa. Temperatura wody: 65°C. Czas: 15 min.
Płukanie	Metoda natryskowa. Czynnik roboczy: woda destylowana.
Suszenie	Suszenie powietrzem.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [44]

Ostania operacja procesu klejenia – nakładanie kleju – w przypadku tytanu i stopów tytanu, może zostać zrealizowana w czasie do 4 godzin [44] lub 8 godzin [31] od chwili zakończenia procesu przygotowania powierzchni elementów tytanowych. Jest to istotna informacja ze względu zarówno na poprawność prze-

przewodzenia procesu klejenia, jak i podczas opracowywania procesu montażu konstrukcji klejonej.

5.5. Miedź i stopy miedzi

Podczas klejenia elementów wykonanych z miedzi występują trudności związane z przygotowaniem ich powierzchni, a przyczyną tych trudności jest szybkie utlenianie się powierzchni miedzi [7, 31]. Jednym z najczęściej zalecanych sposobów przygotowania powierzchni miedzi jest jej utlenianie z wytworzeniem chemicznym powłoki czarnego tlenku miedziowego Cu. Istnieją gotowe preparaty chemiczne umożliwiające przeprowadzenie uprzednio wspomnianej obróbki. Oprócz nawiewania piaskiem i tlenkiem aluminium, powierzchnie mosiężne i miedziane można poddawać obróbce za pomocą metod chemicznych, włączając w to wytrawienie w peroksydisiarczanie amonu [44]. Ponadto w procesie odtłuszczania tych materiałów, jako środki odtłuszczające można zastosować m.in. aceton oraz keton metylowoetyowy [31] i inne [173]. Przykładowe technologie przygotowania powierzchni miedzi i stopów miedzi zaprezentowano w tabeli 5.15 oraz tabeli 5.16.

Tabela 5.15. Proces przygotowania powierzchni miedzi i stopów miedzi do klejenia – metoda A

Operacja	Charakterystyka operacji
Odtłuszczanie	Odtłuszczanie w parach rozpuszczalnika lub w ciekłym rozpuszczalniku.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpieli (cz. wag.): siarczan żelazowy – 12, kwas siarkowy – 10, woda demineralizowana – 95. Czas zanurzenia w kąpieli: 10 min. Temperatura kąpieli: 65°C.
Płukanie	Metoda zanurzeniowa. Czynnik roboczy: woda o temperaturze pokojowej.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpieli (cz. wag.): dwuchromian sodu – 6, kwas siarkowy – 11, woda demineralizowana – 85. Czas zanurzenia w kąpieli: 10 min. Temperatura kąpieli: 20°C.
Płukanie	Metoda zanurzeniowa. Czynnik roboczy: woda o temperaturze pokojowej.
Płukanie	Metoda zanurzeniowa. Czynnik roboczy: amoniak.
Suszenie	Suszenie gorącym powietrzem. Temperatura suszenia: 60°C.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [123]

Tabela 5.16. Proces przygotowania powierzchni miedzi i stopów miedzi do klejenia – metoda B

Operacja	Charakterystyka operacji
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie w parach rozpuszczalnika lub w ciekłym rozpuszczalniku.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpieli (% wag.): perokso disiarczan amonu – 35, woda – 75. Czas zanurzenia w kąpieli: 1 – 3 min.
Płukanie	Metoda zanurzeniowa. Czynnik roboczy: woda o temperaturze pokojowej.
Suszenie	Suszenie powietrzem atmosferycznym.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [44]

Dla miedzi i stopów miedzi zaleca się nakładać klej bezpośrednio po zakończeniu procesu przygotowywania elementów do klejenia (do 4 godzin), ze względu na szybkość zmian stanu powierzchni elementów miedzianych pod wpływem otaczającego środowiska. Jeżeli jest niemożliwe sklejenie elementów wykonanych z miedzi i jej stopów w ciągu 4 godzin od momentu przygotowania ich powierzchni, wówczas elementy należy tuż przed klejeniem odtłuścić w parach rozpuszczalników.

5.6. Magnez i stopy magnezu

W przypadku klejenia magnezu należy dokonać przede wszystkim analizy technologii wykonania elementów z tego materiału i właściwości. Proces klejenia magnezu i stopów magnezu jest ściśle związany z zagadnieniami jego ochrony antykorozyjnej z uwagi na to, że magnez jest jednym z najaktywniejszych metali [31, 123]. Powoduje to konieczność wyboru (oprócz właściwego rodzaju kleju) odpowiedniego sposobu przygotowania powierzchni przed klejeniem, który zapewniłby także ochronę tej powierzchni przed korozją [31]. Dokonując wyboru metody obróbki należy także uwzględnić wymagania stawiane połączeniom klejowym magnezu i stopów magnezu: czy połączenia powinny wykazywać wysoką wytrzymałość, czy też bardziej istotna jest odporność korozyjna, bądź też połączenia powinny spełniać oba warunki jednocześnie [31].

Wystąpieniu korozji magnezu sprzyjają wodne roztwory zawierające jony chlorków, a także inne elektrolity zawierające zarówno silne, jak i słabe kwasy, chociaż występują dwa kwasy niepowodujące korozji: kwas chromowy oraz kwas fluorowodorowy. Z tego względu te dwa kwasy są wykorzystywane w procesie przygotowywania powierzchni przed klejeniem (także przed innymi procesami adhezyjnymi, np. przed malowaniem). Magnez reaguje z wodą tworząc wodorotlenek magnezu (chroniący częściowo przed korozją), który może

zawierać węglany i siarczany, a także związki innych składników występujących w powietrzu, przy czym jeżeli oprócz wilgoci występują chlorki – magnez ulega korozji. Inną właściwością magnezu jest to, że jest całkowicie odporny na działanie alkaliów i dlatego podczas przygotowywania powierzchni do klejenia można wykorzystać środki alkaliczne. Ponadto z magnezem nie reagują związki organiczne (jeżeli nie wykazują w wodzie cech elektrolitu), aczkolwiek wyjątek stanowi bezwodny alkohol metylowy, który łatwo reaguje z magnezem [31, 123].

Dodatki stopowe w stopach magnezu wpływają istotnie zarówno na wybór procesu przygotowania ich powierzchni, jak i na wytrzymałość połączeń klejowych. W pracy [31] wskazano następujący wpływ dodatków stopowych w stopach magnezu na wytrzymałość połączeń klejowych:

- powodują zwiększenie lub zmniejszenie rozrzutu wartości wytrzymałości,
- zmniejszają lub zwiększają adhezję pomiędzy powierzchnią materiału a warstwą antykorozyjną wytwarzaną na powierzchni po jej obróbce przygotowawczej,
- tworzą niezwiązane z podłożem lub słabo związane osady (będące wtrąceniami w stopach lub produktami reakcji przebiegających selektywnie między składnikami stopu i składnikami roztworów stosowanych do przygotowania powierzchni),
- wpływają pośrednio na wytrzymałość połączenia klejowego.

W przypadku magnezu i stopów magnezu zaleca się zastosowanie zarówno obróbki wstępnej, jak i zasadniczej. Przed przystąpieniem do przygotowania powierzchni magnezu i stopów magnezu do klejenia należy usunąć różnego typu zanieczyszczenia (np. zgorzelina walcownicza) oraz warstwy powierzchniowe, które utworzone są na powierzchni magnezu w celu zabezpieczenia przed korozją na czas transportu lub przechowywania. Do warstw spełniających takie zadanie zalicza się zarówno cienkie warstwy chromianowe, jak i warstwy utworzone z lekkich frakcji olejów. Wśród metod przygotowania powierzchni stopów magnezu wymienia się [31, 123, 128]:

- odłuszczenie za pomocą rozpuszczalników – odłuszczenie sprzyja bardziej równomiernemu działaniu roztworów trawiących na całą obrabianą powierzchnię oraz zwiększeniu adhezji do powierzchni podłoża poprzez usunięcie zanieczyszczeń w postaci olejów, smarów lub topników. Ze względu na małą reaktywność magnezu w odniesieniu do większości rozpuszczalników organicznych do odłuszczenia można stosować różne rozpuszczalniki organiczne, z wyjątkiem alkoholu metylowego (zwłaszcza bezwodnego);
- obróbkę mechaniczną – wśród metod mechanicznych zaleca się zastosowanie obróbek strumieniowo-ściernych (np. piaskowanie) lub z wykorzystaniem ściernych narzędzi nasypowych. Należy jednak zauważyć, że istnieje niebezpieczeństwo wystąpienia korozji, gdyż śrut lub jego drobne zanieczyszczenia oraz cząsteczki pochodzące z urządzeń do piaskowania, osadzają się na po-

wierzchniach obrabianych i przyczyniają do tworzenia intermetalicznych ogniw mikrogalwanicznych;

- oczyszczanie chemiczne – obróbka chemiczna to najczęściej trawienie w kąpielach zawierających związki chromu i sodu, po czym następuje operacja płukania i suszenia. Trawienie można przeprowadzić zarówno metodą chemiczną, jak i elektrochemiczną. Podczas doboru kąpeli do trawienia należy uwzględnić stopień zmiany wymiarów przedmiotu w efekcie trawienia. Nieznaczne zmiany wymiarów trawionych elementów uzyskuje się stosując kwas chromowy, natomiast znaczne zmiany wymiarów są efektem działania kwasu fosforowego lub azotowego (grubość usuniętej warstwy może wynosić od 0,012 do 0,050 mm [31]). Do usuwania zanieczyszczeń powstałych podczas obróbki mechanicznej, przy równoczesnym minimalnym trawieniu, zaleca się stosowanie kąpeli trawiących zawierających fluorki. Ponadto należy zwrócić uwagę na to, że magnez jest bardzo odporny na działanie rozcieńczonych alkaliów o wysokich wartościach pH (powyżej 11). Kąpiele alkaliczne powinno charakteryzować pH rzędu 11, a pH kąpeli kwasu chromowego należy utrzymywać w granicach 0,5–1,0 pH.

Przykładowy sposób przygotowania powierzchni magnezu i stopów magnezu przed klejeniem zamieszczono w tabeli 5.17.

Tabela 5.17. Proces przygotowania powierzchni magnezu i stopów magnezu do klejenia

Operacja	Charakterystyka operacji
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpeli (g /dm ³): metakrzemian sodu – 23, pirofosforan czterosodowy – 11, wodorotlenek sodu – 11, detergent – 4, woda – 1. Czas zanurzenia w kąpeli: 10 min. Temperatura kąpeli: 70–90°C.
Płukanie	Metoda zanurzeniowa. Czynnik roboczy: woda odmineralizowana. Temperatura czynnika: temperatura pokojowa
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpeli: 20% roztwór wodny trójtlenku chromu. Czas zanurzenia w kąpeli: 10 min. Temperatura kąpeli: 65–70°C.
Płukanie	Metoda zanurzeniowa. Czynnik roboczy: woda odmineralizowana. Temperatura czynnika: temperatura pokojowa.
Suszenie	Suszenie w powietrzu.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [31]

W wielu przypadkach zastosowanie obróbki chemicznej powierzchni magnezu i stopów magnezu jest wystarczającym sposobem przygotowania powierzchni przed procesem klejenia. Jednak w niektórych przypadkach konieczne jest przeprowadzenie obróbki powierzchni zasadniczej, z wykorzystaniem oczyszczania chemicznego, a także wytwarzania warstewek tlenkowych. Podczas obróbki zasadniczej powierzchni magnezu i stopów magnezu, w przypadku konieczności uzyskania jak największej odporności korozyjnej, zaleca się zastosowanie warstewek specjalnych, które można wytwarzać metodą chemiczną lub w procesie anodowania. W metodzie chemicznej otrzymywane są warstwy chromianowe, które są zalecane przed klejeniem przy użyciu różnych rodzajów klejów. Z kolei warstwy anodowe są bardziej twarde oraz bardziej odporne na uszkodzenia i podwyższoną temperaturę, przy czym mogą zwiększać wymiary elementów w granicach od 0,002 do 0,040 mm (zależnie od parametrów procesu anodowania). Do klejenia zaleca się wytworzenie cienkich warstw anodowych o grubości 0,0025–0,0075 mm, m.in. ze względu na elastyczność i mniejszą podatność na pękanie podczas odkształcenia [31].

5.7. Inne materiały metalowe

Powierzchnie elementów wykonanych z cynku, stali ocynkowanej czy też powierzchnie chromowane poddaje się różnorodnym operacjom przygotowawczym [7, 31, 44, 81, 161, 177], a przykładowe procedury zamieszczono w tabeli 5.17, tabeli 5.18 oraz tabeli 5.19.

Tabela 5.17. Proces przygotowania powierzchni cynku oraz stali ocynkowanej – metoda A

Operacja	Charakterystyka operacji
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie w parach rozpuszczalników lub zanurzeniowe.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpieli (cz. wag.): kwas siarkowy – 20, woda destylowana – 80. Czas zanurzenia w kąpieli: 3–4 min.
Płukanie	Metoda zanurzeniowa. Czynnik roboczy: woda destylowana zimna.
Suszenie	Suszenie krótkotrwale gorącym powietrzem. Temperatura suszenia: 50°C.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [31, 123]

W odniesieniu do elementów ocynkowanych oraz wykonanych ze stali ocynkowanej, oprócz stosowania wymienionej procedury w tabeli 5.17, ich powierzchnie poddaje się zarówno odtłuszczeniu, jak i obróbce fosforanowania, chromianowania lub także nakładania powłok z tworzyw polimerowych. Od-

odtłuszczanie w przypadku powierzchni cynku lub powłok cynkowych jest często łatwiejsze niż powierzchni elementów stalowych, gdyż powierzchnie te są znacznie mniej zanieczyszczone substancjami olejowymi lub stałymi. Do odtłuszczania stosuje się środki neutralne i słabo alkaliczne, przy czym ich stężenia oraz temperatura kąpeli są znacznie niższe niż w przypadku odtłuszczania elementów stalowych. Powierzchnia cynku w środowisku alkalicznym ulega nadtrawieniu, co może prowadzić nawet do usunięcia powłoki cynkowej z elementu stalowego, stąd też zaleca się kontrolowanie tego procesu, a ponadto kąpiele do odtłuszczania powinny zawierać substancje zabezpieczające powłokę cynkową, np. krzemiany [31, 161].

Tabela 5.18. Proces przygotowania powierzchni cynku oraz stali ocynkowanej – metoda B

Operacja	Charakterystyka operacji
Odtłuszczanie	Odtłuszczanie w parach rozpuszczalników lub zanurzeniowe.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpeli (cz. obj.): kwas solny – 15, woda destylowana – 85. Czas zanurzenia w kąpeli: 2–4 min. Temperatura kąpeli: 20°C
Płukanie	Metoda zanurzeniowa. Czynnik roboczy: woda gorąca.
Płukanie	Metoda zanurzeniowa. Czynnik roboczy: woda zimna.
Suszenie	Suszenie w strumieniu czystego, odpylonego powietrza.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [31]

Tabela 5.19. Proces przygotowania powierzchni chromowych

Operacja	Charakterystyka operacji
Odtłuszczanie	Odtłuszczanie w parach rozpuszczalników. Czas odtłuszczania: 15 min.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpeli (cz. wag.): kwas chlorowodorowy – 17, woda – 20. Czas zanurzenia w kąpeli: 1–5 min. Temperatura kąpeli: 90°C.
Płukanie	Metoda natryskowa. Czynnik roboczy: woda bieżąca.
Płukanie	Metoda zanurzeniowa. Czynnik roboczy: woda destylowana.
Suszenie	Suszenie powietrzem atmosferycznym.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [123]

Do obróbki powierzchni elementów cynkowych lub ocynkowanych przed różnymi procesami adhezyjnymi (np. klejenia, malowania, lakierowania) zaleca się także stosowanie fosforanowania żelazowego lub cynkowego. W procesie fosforanowania żelazowego oraz cynkowego do kąpeli wprowadza się dodatki, często w postaci fluorków, które wspomagają proces trawienia. Efektem tego procesu jest powstanie na powierzchni powłoki cynkowej powłoki fosforanów, tlenku i wodorotlenku cynku o bardzo niewielkiej grubości (często niewidocznej) [31, 123, 161].

Innym procesem przygotowawczym przed procesem klejenia jest także nakładanie powłok z tworzyw polimerowych, które może być alternatywną metodą chemicznego przygotowania powierzchni np. blach ocynkowanych przed klejeniem (także malowaniem lub lakierowaniem). Procesy te wykorzystują najczęściej dyspersje polimerów w wodnym roztworze zawierającym chrom (i ewentualnie cynk). Uzyskana powłoka zapewnia bardzo dobrą adhezję kleju (lub farby) do powierzchni elementów ocynkowanych. Technologia przygotowania elementów ocynkowanych, której efektem jest otrzymanie powłok z tworzyw polimerowych zawiera następujące operacje: odtłuszczenie, fosforanowanie żelazowe, płukanie oraz nakładanie powłok z tworzyw polimerowych [123].

W przypadku elementów ocynkowanych oraz elementów wykonanych ze stali ocynkowanej zaleca się wykonanie klejenia w bardzo krótkim czasie po obróbce przygotowawczej.

5.8. Tworzywa polimerowe

Przygotowanie do klejenia powierzchni tworzyw polimerowych prowadzić można następującymi sposobami: mechanicznym, chemicznym lub obróbką za pomocą metod fizykochemicznych: płomieniową, plazmową [29, 31, 44, 64, 140, 221, 227, 240].

Każdy przypadek klejenia rozpatruje się indywidualnie, dobierając sposób przygotowania powierzchni i klej, który musi spełnić wymagania eksploatacyjne połączenia, będące efektem optymalnego doboru kleju i sposobu przygotowania powierzchni.

Należy również podkreślić, że wybór metody obróbki powierzchni różnych polimerów zależy od jej rzeczywistej skuteczności w stosunku do obrabianego polimeru, jednak nie mniej ważnym aspektem jest analiza kryteriów:

- ekonomicznych (takich jak m.in. wielkość produkcji),
- geometrycznych (niektóre kształty oraz wymiary geometryczne przygotowywanych elementów nie są przystosowane do każdej możliwej obróbki),
- ekologicznych,
- wynikających z przepisów bhp.

Pierwszą operacją w procesie przygotowania powierzchni jest odtłuszczenie. W procesach klejenia różnych materiałów jest to warunek konieczny, gdyż obrabiane powierzchnie nie mogą być zatłuszczone. Odtłuszczenie ma na celu

usunięcie z powierzchni zanieczyszczeń, do których należą: zabrudzenia olejem, smarem, wilgoć i inne niepożądane substancje przeszkadzające w dalszych procesach uaktywniania powierzchni. Odtłuszczenie przeprowadzać można ręcznie w przypadku produkcji jednostkowej lub w przypadku skomplikowanego kształtu elementu odtłuszczanego. Ten rodzaj odtłuszczania jest pracochłonny oraz czasochłonny. Odtłuszczenie najczęściej odbywa się albo w kąpielach rozpuszczalników, albo ich parach [31, 44].

Do odtłuszczania można stosować rozpuszczalniki takie jak: aceton, benzyna, czterochlorek węgla lub wodne roztwory substancji powierzchniowo czynnych, np. alkiloarylosulfoniany, roztwory fosforanów i inne. Gdy do odtłuszczania używa się wody ze środkami myjącymi, należy sprawdzić, czy tworzywo chłonie wodę. Jeżeli tak, to następną czynnością musi być usunięcie wody np. przez wysuszenie [140]. Zanieczyszczenia w postaci tłuszczów, tlenków, czy zaabsorbowanych gazów znacznie obniżają wartość sił adhezji. W zależności od właściwości łączonych elementów oraz wymagań przyczepności klejów stosuje się różnorodne sposoby ich usuwania: obróbkę mechaniczną (np. piaskowanie, obróbkę papierem ściernym lub szczotkami drucianymi), odtłuszczenie powierzchni (roztworami organicznymi lub roztworami substancji powierzchniowo-czynnych), trawienie, obróbkę fizykochemiczną lub kombinację tych metod [44, 140]. Tłuszcze mogą być usuwane przy użyciu rozpuszczalników, natomiast zaabsorbowane gazy przez długotrwałe wygrzewanie, często proces ten odbywa się w próżni. Zaabsorbowane gazy zmniejszają energię powierzchniową łączonych materiałów, więc powszechnie stosuje się zabiegi modyfikujące właściwości powierzchni przez: obróbkę płomieniową, trawienie kwasami, działanie sodem metalicznym, napromieniowanie światłem ultrafioletowym lub bombardowanie wiązką elektronów [44, 240, 246]. Zabiegi te w wielu przypadkach powinno się wykonywać bezpośrednio przed klejeniem.

Jedną z nowocześniejszych i bardziej zaawansowanych metod obróbki powierzchni tworzyw polimerowych o niewielkiej energii powierzchniowej jest aktywacja niskociśnieniową plazmą tlenową. Polega ona na wytworzeniu na powierzchni przedmiotu grup polarnych, poprawiających jej zwilżalność, a w rezultacie adhezję klejów, farb i lakierów [140]. Wymienioną obróbkę opisano w rozdziale 4.3.

Do mechanicznych metod przygotowania należy m.in. obróbka mechaniczna za pomocą ściernych narzędzi nasypowych. Metodę tę stosuje się do tworzyw twardych, takich jak: PVC, poliamidy, tworzywa termoutwardzalne [31].

Powierzchnię tworzyw miękkich najczęściej poddaje się działaniu rozpuszczalnika, w wyniku czego powierzchnia pęcznieje. Działania te prowadzą do powiększenia czynnej powierzchni klejenia. Powierzchnia ta jest większa od powierzchni geometrycznej połączenia. W warstwie, która uległa spęcznieniu makrocząsteczki tworzywa stają się bardziej ruchliwe i mogą łatwiej się łączyć z klejem. Przykładem może być klejenie twardego polichlorku winylu [140]. Do tworzyw trudno rozpuszczających się w rozpuszczalnikach nie stosuje się oma-

wianej metody. Przykładem jest polietylen, który można poddać działaniu kwasu chromowego. W niektórych przypadkach stosuje się kąpiel sporządzoną ze stężonego kwasu siarkowego, dwuchromianu potasu i wody. Stosuje się ją do trawienia powierzchni tworzyw, które klejone są klejami reaktywnymi.

Istnieje możliwość przygotowania powierzchni tworzyw polimerowych metodą płomieniową i plazmową [229, 240]. Metoda płomieniowa stosowana jest do modyfikacji powierzchni tworzyw. Polega na działaniu płomienia spalanych węglowodorów na powierzchnię tworzywa. Jest to bardzo silny proces utleniający, powodujący destrukcję długich łańcuchów węglowych polimerów, przy czym tworzą się mniejsze cząsteczki oraz powstaje szereg grup funkcyjnych zawierających tlen, jak np. grupa hydroksylowa $-OH$, karboksylowa $-COOH$. Metoda plazmowa polega na działaniu plazmą, czyli zjonizowanym gazem na powierzchnię elementu z tworzywa [111, 240]. Metodę tę opisano w rozdziale 4.3.

Ponadto niekiedy powierzchnie tworzyw polimerowych zanieczyszczone są silikonami, które pochodzą często z operacji ich przetwórstwa, w których silikon wykorzystuje się jako czynnik ułatwiający wyjmowanie wyprasek z formy. Obecność tych związków przyczynia się do zmniejszenia zwilżalności powierzchni oraz zmniejszenia adhezji, co prowadzi do mniejszej wytrzymałości połączeń takich elementów. Substancje silikonowe, występujące pod postacią oleistą lub smaru, można usunąć za pomocą kilkukrotnego (od 2 do 5 cykli w zależności od postaci substancji silikonowych) odtłuszczania rozpuszczalnikami chlorowanymi (np. trichloroetanem lub trichloroetylenem). Skuteczną metodą odtłuszczania jest odtłuszczanie w fazie gazowej połączone z odtłuszczaniem w środowisku ultradźwięków [31].

5.8.1. Polietylen

Polietylen (PE) należy do materiałów wykazujących trudności podczas klejenia, ponieważ jest niepolarny, nierozpuszczalny, a jego powierzchnia jest twarda i „woskowata”. Z tego względu przed procesem klejenia stosuje się często aktywację powierzchni (w celu zwiększenia polarności powierzchni) ze względu na dużą odporność chemiczną oraz małą przyczepność do klejów. Po takich zabiegach połączenia klejowe polietylenu wykazują wytrzymałość na ścinanie 10 razy większą niż podczas klejenia bez uprzedniej obróbki powierzchni [140].

Polietylen zawierający napelniacze wykazuje lepsze właściwości adhezyjne podczas klejenia klejami otrzymanymi z poliakrylanów i monomerów polimeryzujących (np. styren) niż polietylen bez napelniaczy. Środkami zwiększającymi właściwości adhezyjne są m.in.: kwas maleinowy, amidy kwasów tłuszczowych i alkiiloimidy, chlorowęglowodory, ftalany allilowe i inne [58].

Przykładowe sposoby przygotowania powierzchni polietylenu przedstawiono w tabeli 5.19 oraz tabeli 5.20.

Tabela 5.19. Proces przygotowania powierzchni polietylenu – metoda A

Operacja	Charakterystyka operacji
Odłuszczenie	Odłuszczenie natryskowe Czynnik roboczy: aceton, keton metylowo-etylowy lub ksylen.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpieli (cz. wag.): dwuchromian sodu – 15, stężony kwas siarkowy – 250, woda destylowana – 25. Czas zanurzenia w kąpieli: 5–10 min. Temperatura kąpieli: 65–75°C.
Płukanie	Metoda natryskowa. Czynnik roboczy: woda destylowana.
Suszenie	Suszenie powietrzem atmosferycznym. Temperatura suszenia: 42–48°C. Czas suszenia: 15–30 min.
Operacja dodatkowa – opcjonalnie	Naniesienie primeru na przygotowane uprzednio powierzchnie (lub powierzchnię).

Źródło: opracowanie własne na podstawie [31, 123]

Tabela 5.20. Proces przygotowania powierzchni polietylenu – metoda B

Operacja	Charakterystyka operacji
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpieli (cz. wag.): dwuchromian sodu – 8, stężony kwas siarkowy – 150, woda destylowana – 10. Czas zanurzenia w kąpieli: 5–8 min. Temperatura kąpieli: 75–80°C.
Płukanie	Metoda natryskowa. Czynnik roboczy: woda destylowana.
Suszenie	Suszenie powietrzem atmosferycznym. Temperatura suszenia: 42–48°C. Czas suszenia: 15–30 min.
Operacja dodatkowa – opcjonalnie	Naniesienie primeru na przygotowaną uprzednio powierzchnię.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [31, 44]

Ponadto wśród metod przygotowania powierzchni łączonych elementów wykonanych z polietylenu należy wymienić m.in. [44, 58, 103, 229, 231, 240, 242]:

- odłuszczenie rozpuszczalnikami, np.: benzenem, toluenem, acetonem, trichloroetylenem;

- obróbkę chemiczną:
 - działanie mieszaninami nitrującymi (HNO_3 i H_2SO_4), nadtlakiem wodoru lub ozonem,
 - utlenianie mieszaninę chromową z kwasem azotowym lub azotawym,
 - działanie nasyconym roztworem wodnym bezwodnika chromowego,
 - działanie stężonymi roztworami wodnymi kwasów: HCl , HBr , HI , HF , H_2SO_4 ,
 - obróbkę estrami kwasu tytanowego,
- metodę wyładowań koronowych,
- metodę plazmową,
- naświetlanie promieniami ultrafioletowymi,
- obróbkę mechaniczną:
 - piaskowanie,
 - obróbka za pomocą ściernych narzędzi nasypowych (z piasku kwarcowego).

Inną zalecaną metodą obróbki powierzchniowej polietylenu jest zastosowanie metody płomieniowej, dla której zaleca się czas jej stosowania wynoszący kilka sekund. Opis tej metody zamieszczono w podrozdziale 4.3.6. Po zastosowaniu tego sposobu przygotowania powierzchni można także nanieść odpowiedni primer, na jedną lub obie łączone powierzchnie polietylenu, stosownie do rodzaju środka proadhezyjnego i zaleceń producenta [31]. Ponadto w celu zapewnienia efektu przygotowania powierzchni w dłuższym czasie, zaleca się stosowanie pokrywania przygotowanych powierzchni elementów polietylenowych wodnymi roztworami mydła lub roztworami wodnymi alkaliów [58].

5.8.2. Polipropylen

Polipropylen (PP), podobnie jak polietylen, należy do materiałów trudnosklejalnych [31, 58]. Elementy wykonane z tego polimeru charakteryzują się dużą twardością powierzchniową oraz woskowatością, co jest przyczyną złego zwilżania powierzchni przez klej.

Przykładowe technologie przygotowania powierzchni polipropylenu do klejenia zamieszczono w tabelach 5.21 oraz 5.22.

Przedstawione sposoby przygotowania powierzchni polipropylenu (zalecane także do przygotowania polietylenu), polegające na trawieniu w kąpeli zawierającej sole kwasów siarkowego i chromowego, umożliwiają zwiększenie wytrzymałości na ścinanie połączeń klejowych nawet 40-krotne [123]. Utlenianie chromowe polega na lekkim wytrawianiu powierzchni (wskutek czego następuje zwiększenie chropowatości powierzchni), modyfikacji chemicznej tej powierzchni oraz utworzeniu połączeń powodujących utlenianie.

Tabela 5.21. Proces przygotowania powierzchni polipropylenu – metoda A

Operacja	Charakterystyka operacji
Odłuszczenie	Odłuszczenie natryskowe Czynnik roboczy: aceton, keton metylowo-etylowy lub ksilen.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpieli (cz. wag.): dwuchromian sodu – 20, stężony kwas siarkowy – 300, woda destylowana – 25. Czas zanurzenia w kąpieli: 8–10 min. Temperatura kąpieli: 75–85°C.
Płukanie	Metoda natryskowa. Czynnik roboczy: woda destylowana.
Suszenie	Suszenie powietrzem atmosferycznym. Temperatura suszenia: 40–55°C. Czas suszenia: 15–30 min.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [44]

Tabela 5.22. Proces przygotowania powierzchni polipropylenu – metoda B

Operacja	Charakterystyka operacji
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpieli (cz. wag.): dwuchromian sodu – 10, stężony kwas siarkowy – 175, woda destylowana – 12. Czas zanurzenia w kąpieli: 7–10 min. Temperatura kąpieli: 75–85°C.
Płukanie	Metoda natryskowa. Czynnik roboczy: woda destylowana.
Suszenie	Suszenie powietrzem atmosferycznym. Temperatura suszenia: 40–55°C. Czas suszenia: 15–30 min.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [44]

Oprócz wymienionych procedur przygotowania powierzchni polipropylenu, często stosuje się także utlenianie metodą płomieniową lub obróbkę plazmową [52, 67, 93, 242]. Obróbkę płomieniową zaleca się stosować do elementów o dostatecznie dużej grubości, ponieważ w przypadku elementów o niewielkiej grubości istnieje możliwość deformacji elementu [31, 123].

5.8.3. Polistyren

Wśród sposobów przygotowania powierzchni elementów wykonanych z polistyrenu (PS) wyróżnia się zarówno metody chemiczne, jak i mechaniczne (tabela 5.23 oraz tabela 5.24), a także specjalne, takie jak koronowanie [86].

Tabela 5.23. Proces przygotowania powierzchni polistyrenu – metoda A

Operacja	Charakterystyka operacji
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie natryskowe lub poprzez przecieranie tkaniną nasączoną rozpuszczalnikiem. Czynnik roboczy: metanol lub izopropanol.
Obróbka mechaniczna	Metoda ręczna lub zmechanizowana. Czynnik roboczy: ściernie narzędzie nasypowe – papier ścierny P200.
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie natryskowe lub poprzez przecieranie tkaniną nasączoną rozpuszczalnikiem. Czynnik roboczy: metanol lub izopropanol.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [44]

Tabela 5.24. Proces przygotowania powierzchni polistyrenu – metoda B

Operacja	Charakterystyka operacji
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie natryskowe lub poprzez przecieranie tkaniną nasączoną rozpuszczalnikiem. Czynnik roboczy: metanol lub izopropanol.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpeli (cz. wag.): dwuchromian sodu – 10, stężony kwas siarkowy – 90. Czas zanurzenia w kąpeli: 3–14 min. Temperatura kąpeli: 100–105°C.
Płukanie	Metoda natryskowa. Czynnik roboczy: woda destylowana.
Suszenie	Suszenie powietrzem atmosferycznym. Temperatura suszenia: 50°C.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [31]

Niektóre parametry technologiczne operacji przygotowawczych ustalane są doświadczalnie, m.in. ze względu na geometrię przygotowywanych elementów.

5.8.4. Poliwęglany

Poliwęglany są tworzywami termoplastycznymi, do łączenia których zaleca się stosowanie technologii klejenia. Elementy poliwęglanowe można łączyć za pomocą klejów lub rozpuszczalników, a także w procesie zgrzewania gorącym powietrzem [44]. Poliwęglany można łączyć także z metalami, a do wykonania takich połączeń hybrydowych stosuje się m.in. kleje epoksydowe oraz poliuretanowe [31], przy czym zaleca się kleje utwardzane na zimno [44]. Przykładową procedurę przygotowania powierzchni poliwęglanów do klejenia zaprezentowano w tabeli 5.25.

Tabela 5.25. Proces przygotowania powierzchni poliwęglanów

Operacja	Charakterystyka operacji
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie natryskowe lub poprzez przecieranie tkaniną nasączoną rozpuszczalnikiem. Czynnik roboczy: izopropanol lub heptan.
Obróbka mechaniczna	Metoda ręczna lub zmechanizowana. Czynnik roboczy: papier ścierny P200.
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie natryskowe lub poprzez przecieranie tkaniną nasączoną rozpuszczalnikiem. Czynnik roboczy: środek odtłuszczający z dodatkiem miękiego ścierniwa.
Płukanie	Metoda natryskowa. Czynnik roboczy: woda destylowana.
Suszenie	Suszenie powietrzem atmosferycznym. Temperatura suszenia: temperatura otoczenia.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [31]

Do przygotowania powierzchni elementów wykonanych z poliwęglanów zaleca się stosowanie przede wszystkim operacji odtłuszczenia oraz metody mechaniczne z użyciem ściernych narzędzi nasypowych [31, 44].

5.8.5. Tworzywa winylowe

Tworzywa winylowe tworzą bardzo dużą grupę sztywnych i elastycznych termoplastów, które można spajać w różny sposób: za pomocą klejenia, zgrzewania lub z wykorzystaniem rozpuszczalników. Sposób przygotowania powierzchni elementów wykonanych z polimerów winylowych (np. polichlorku winylu) przed klejeniem najczęściej polega na odtłuszczeniu oraz zastosowaniu metod mechanicznych, a przykładową procedurę zaprezentowano w tabeli 5.26. Można również zastosować różnego rodzaju środki proadhezyjne, które zwiększają adhezję kleju do powierzchni tworzywa, a ponadto ułatwiają dobór rodzaju kleju [189].

W przypadku obróbki mechanicznej można stosować zarówno piaskowanie (z użyciem piasku, tlenku glinowego, mikrokulek szklanych lub cząsteczek węgla krzemu), jak też za pomocą ściernych narzędzi nasypowych o ziarnistości od 280 do 100, w zależności od twardości powierzchni, a także szlifowanie [31]. Można również zastosować obróbkę strumieniowo-ścierną z wykorzystaniem cieczy zawierającej cząsteczki stałe [31].

Tabela 5.26. Proces przygotowania powierzchni tworzyw winylowych

Operacja	Charakterystyka operacji
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie natryskowe lub w parach rozpuszczalników. Czynnik roboczy: trichloroetylen.
Obróbka mechaniczna	Metoda ręczna lub zmechanizowana. Czynnik roboczy: ścierne narzędzie nasypowe – papier ścierny P200.
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie natryskowe lub w parach rozpuszczalników. Czynnik roboczy: trichloroetylen.
Suszenie	Suszenie powietrzem atmosferycznym. Temperatura suszenia: temperatura otoczenia.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [44]

Należy podkreślić, że po zakończeniu procesu przygotowania powierzchni do klejenia konieczne jest w możliwie krótkim czasie naniesienie kleju na przygotowaną powierzchnię sklejanego elementu.

5.8.6. Tworzywa fluorowe

Tworzywa fluorowe są tworzywami termoplastycznymi, charakteryzującymi się m.in. małym współczynnikiem tarcia, bardzo dobrymi właściwościami elektrycznymi oraz małą chłonnością wody. Mają bardzo dobrą odporność chemiczną, a także dobrą udurowienie. Przykładowo politetrafluoroetylen odznacza się najlepszą odpornością chemiczną spośród tworzyw polimerowych i jest nierozpuszczalny we wszystkich rozpuszczalnikach w temperaturze pokojowej. Podczas łączenia tworzyw fluorowych z wykorzystaniem technologii klejenia istnieją trudności wynikające przede wszystkim z dużego napięcia powierzchniowego oraz niepolarnego charakteru ich powierzchni [31, 44, 58189].

Wśród sposobów przygotowania powierzchni elementów wykonanych z tworzyw fluorowych (np. politetrafluoroetylen) można wymienić metody chemiczne lub metody termiczne (wygrzewanie w atmosferze gazu obojętnego). Przykładową procedurę przygotowania powierzchni tworzyw fluorowych do klejenia zamieszczono poniżej (tabela 5.27).

Tabela 5.27. Proces przygotowania powierzchni tworzyw fluorowych

Operacja	Charakterystyka operacji
Odtłuszczenie	Odtłuszczenie natryskowe lub poprzez przecieranie tkaniną nasączoną rozpuszczalnikiem. Czynnik roboczy: aceton lub keton metylowo-etylowy.
Obróbka mechaniczna	Metoda ręczna lub zmechanizowana. Czynnik roboczy: ściernie narzędzie nasypowe – papier ścierny P200.
Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpeli: sól metaliczny – 46 g, naftalen m – 128 g, czterowodorofuran – 1000 cm ³ . Czas zanurzenia w kąpeli: 15–19 s. Temperatura kąpeli: 20°C.
Płukanie	Metoda natryskowa. Czynnik roboczy: woda destylowana.
Suszenie	Suszenie gorącym powietrzem atmosferycznym. Temperatura suszenia: 40–50°C.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [44]

Element wykonany z tworzyw fluorowych prawidłowo wytrawiony ma zabarwienie od jasnobrunatnego do ciemnobrunatnego, przy czym kolor zależy od czasu zanurzenia i od stężenia roztworu trawiącego. Jeżeli powierzchnie nie zostaną wystarczająco wytrawione (można sprawdzić metodą kropli wody – podrozdział 3.4.3), można je ponownie zanurzyć w roztworze trawiącym.

Podczas przygotowania powierzchni politetrafluoroetyleny można stosować [31, 123]:

- węglowodory fluorowe,
- roztwór metalicznego sodu w różnych rozpuszczalnikach (np. roztwór sodu, naftalenu i tetrawodorofuranu),
- 1% roztwór metalicznego sodu w ciekłym amoniaku,
- środki proadhezyjne w postaci np. tytanianu butylowego.

5.8.7. Inne tworzywa polimerowe

Przykładowe sposoby przygotowania powierzchni elementów wykonanych z innych tworzyw polimerowych niż wymienione w poprzednich podrozdziałach (5.8.1–5.8.6) zaprezentowano w tabeli 5.28 oraz tabeli 5.29 [10, 31, 44, 123].

Tabela 5.28. Proces przygotowania powierzchni różnych tworzyw polimerowych

Rodzaj materiału	Operacja	Charakterystyka operacji
Poliuretan Polimetakrylan metylu Poliwęglan Polistyren	Odtłuszczenie	Odtłuszczenie natryskowe lub poprzez przecieranie tkaniną nasączoną rozpuszczalnikiem. Czynnik roboczy: ketony (np. aceton lub keton metyloowo-etylowy).
	Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpeli: wodorotlenek sodu – 20% , woda – 80%. Czas zanurzenia w kąpeli: 10 min. Temperatura kąpeli: 70–90 °C.
	Płukanie	Metoda zanurzeniowa. Czynnik roboczy: ciepła woda.
	Suszenie	Suszenie powietrzem atmosferycznym.
	Odtłuszczenie	Odtłuszczenie poprzez przecieranie tkaniną nasączoną rozpuszczalnikiem. Czynnik roboczy: alkohole.
	Obróbka mechaniczna	Metoda: szlifowanie Czynnik roboczy: płótno ścierne o wielkości ziaren 100. Szczotkowanie
	Odtłuszczenie	Odtłuszczenie poprzez przecieranie tkaniną nasączoną rozpuszczalnikiem. Czynnik roboczy: alkohole.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [123]

W przypadku tworzyw termoutwardzalnych (takich jak fenoplasty i aminoplasty), charakteryzujących się twardą, gładką, chemicznie odporną i nieprzepuszczalną podczas przygotowywania powierzchnią, zaleca się przede wszystkim stosowanie obróbki mechanicznej (szlifowanie lub piaskowanie).

Aminoplasty (tworzywa mocznikowe i melaminowe) odznaczają się m.in. dużą odpornością na ścieranie, bardzo dobrą stabilnością wymiarową, dobrą odpornością na działanie rozpuszczalników i wody oraz na pękanie. Jako sposób przygotowania powierzchni zaleca się zastosowanie detergentu z dodatkiem ścierniwa, płukanie wodą, suszenie, piaskowanie, odtłuszczenie alkoholem izopropylowym, suszenie oraz nanoszenie podkładu, po czym powinno nastąpić na natychmiastowe naniesienie kleju na łączone powierzchnie [31, 44, 58].

Fenoplasty charakteryzują się dużą wytrzymałością mechaniczną oraz wysoką odpornością termiczną, a ponadto wykazują dobre właściwości elektryczne i dużą stabilność wymiarową. Klejeniu poddaje się różne elementy wykonane z tych tworzyw w postaci wyprasek, laminatów, a także odlewów. Powierzchnie

łączonych elementów z tych tworzyw poddaje się piaskowaniu, szlifowaniu oraz polerowaniu, przy czym konieczne jest wcześniejsze usunięcie z przygotowywanych powierzchni pozostałości środków antyadhezyjnych, stosowanych w przetwórstwie tych tworzyw. Zaleca się także, aby powierzchnie łączonych elementów były suche [31].

W przypadku łączenia laminatów epoksydowych oraz poliestrowych, jako sposób przygotowania powierzchni zaleca się stosowanie obróbki mechanicznej w postaci piaskowania, a także odłuszczenie. Powierzchnie laminatów powinny być pozbawione niezwiązanych z powierzchnią zanieczyszczeń oraz suche [31, 44, 58, 123].

Tabela 5.29. Proces przygotowania powierzchni poliamidu

Rodzaj materiału	Operacja	Charakterystyka operacji
Poliamid	Odłuszczenie	Odłuszczenie natryskowe lub poprzez przecieranie tkaniną nasączoną rozpuszczalnikiem. Czynnik roboczy: ketony (np. aceton lub keton metyloowo-etylowy), alkohole, rozpuszczalniki chlorowane.
	Obróbka mechaniczna	Metoda: szlifowanie Czynnik roboczy: płótno ścierne o wielkości ziaren 100.
	Trawienie	Metoda zanurzeniowa. Skład kąpieli: fenol – 80% , woda destylowana – 20%. Temperatura kąpieli: 70–90 °C.
	Płukanie	Metoda zanurzeniowa. Czynnik roboczy: ciepła woda.
	Suszenie	Suszenie powietrzem atmosferycznym.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [31, 123]

Powierzchnia poliamidów nie wykazuje dobrej adhezji [31, 58]. W przypadku klejenia elementów wykonanych z poliamidu zaleca się dokładne wysuszenie oraz lekkie podgrzanie łączonych powierzchni. Ponadto w celu poprawy adhezji można stosować różne rodzaje środków proadhezyjnych, takich jak: primery nitrylowo-fenolowe, winylowo-fenyłowe, a także silanowe [109, 189, 240]. Oprócz tego sposobu przygotowania powierzchni poliamidów zleca się zastosowanie metody plazmowej [170].

Podsumowując dla każdego tworzywa polimerowego stosuje się inny sposób przygotowania powierzchni, który jest najbardziej korzystny pod względem uzyskanej wytrzymałości połączenia. Tworzywa termoutwardzalne, poliamidy lub twarde polichlorek winylu można obrabiać mechanicznie, natomiast większość tworzyw termoplastycznych poddaje się obróbce chemicznej lub fizykochemicznej. Często zalecanym sposobem przygotowania powierzchni tworzyw polimerowych jest użycie środków proadhezyjnych (primerów) [184, 210]. Zastosowanie rozpuszczalników podczas przygotowania powierzchni powoduje jej pęcznienie, dzięki któremu następuje objętościowy wzrost powierzchni oraz wzmacnia się ruchliwość makrocząsteczek tworzywa, czego efektem jest łatwiejsze łączenie z cząsteczkami kleju. Aczkolwiek nie wszystkie tworzywa można poddać procesowi pęcznienia ze względu na ich małą rozpuszczalność. Dotyczy to takich tworzyw, jak: polietylen, polipropylen, polimery fluorowe, większość poliamidów i inne [31, 58, 123].

6. Zakończenie

Odpowiednie przygotowanie powierzchni materiałów jest istotnym warunkiem uzyskania połączeń adhezyjnych, w tym połączeń klejowych o założonych właściwościach. W wyniku przygotowania powierzchni powinno wystąpić działanie wszystkich mechanizmów wiążących, zarówno natury fizycznej, w tym typowo mechanicznej, jak i chemicznej. Ten pierwszy etap technologii klejenia powinien zapewnić uzyskanie jak najsilniejszych wiązań adhezyjnych.

Celem przygotowania powierzchni jest zarówno usunięcie wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń z powierzchni łączonych elementów, które osłabiają wiązania adhezyjne, jak i zmiana struktury geometrycznej powierzchni (zwiększając odpowiednio chropowatość powierzchni), dzięki któremu następuje powiększenie rzeczywistej powierzchni zwilżania przez klej, a także zmiana zakresu wysycenia sił międzycząsteczkowych i wzrost swobodnej energii powierzchniowej (wpływającej na proces zwilżania).

Zagadnienie przygotowania powierzchni do klejenia (także do innych procesów adhezyjnych) jest bardzo złożone, gdyż wymaga znajomości wielu zagadnień związanych ze zjawiskami powierzchniowymi (takimi jak: adhezja, zwilżalność, czy adsorpcja), właściwościami materiałów oraz metodami konstytuowania właściwości ich powierzchni, specyfiki technologii różnych metod przygotowawczych, a także wiadomości na temat właściwości klejów, które będą tworzyły z łączonymi powierzchniami połączenia i złącza adhezyjne. Każdy sposób przygotowania powierzchni wymaga opracowania pewnej technologii, obejmującej zarówno metodę przygotowania, jak i zalecane środki, warunki oraz ilość i kolejność wykonywania poszczególnych operacji tego procesu. Związana jest ona przede wszystkim z rodzajem i właściwościami łączonego materiału, ale należy uwzględnić także pozostałe operacje klejenia, możliwości warsztatowe, rodzaj produkcji, a także czas i koszt wykonania procesu przygotowawczego.

Ze względu na dużą różnorodność materiałów konstrukcyjnych, poddawanych procesowi klejenia oraz ich właściwości konieczne jest zastosowanie różnych sposobów przygotowania powierzchni. Zaleca się, aby zastosowane obróbki nie wpływały na pogorszenie właściwości przygotowywanych materiałów. Najczęściej opracowuje się technologię przygotowania powierzchni określonego rodzaju materiału, którą poprzedza analiza czynników wpływających na wybór metody przygotowania powierzchni. Analiza ta obejmuje nie tylko właściwości materiałów, ale również inne czynniki, takie jak: rodzaj zanieczyszczeń lub rozmiary geometryczne łączonych elementów. Wielkość łączonej powierzchni, jej kształt i umiejscowienie w konstrukcji narzuca stosowanie określonych sposobów przygotowania powierzchni, przy czym kształt przedmiotów wymusza stosowanie metod pozwalających na całkowite usunięcie materiałów zastosowanych do obróbki przygotowawczej. Oprócz tego rodzaj i właściwości zanieczyszczeń są jednym z czynników decydujących o wyborze właściwej metody

przygotowania powierzchni. Niekiedy przy występowaniu różnorodnych zanieczyszczeń na przygotowywanej powierzchni należy łączyć różne techniki obróbki.

Podsumowując, istnieje wiele czynników wpływających na wybór metody przygotowania powierzchni materiałów do klejenia, przy czym duża ilość i różnorodność tych czynników wymusza przeprowadzenie szczegółowej ich analizy, aby w efekcie końcowym opracować właściwy sposób obróbki przygotowawczej powierzchni określonych materiałów przeznaczonych do klejenia. Jednakże należy zaznaczyć, że podstawowe znaczenie ma w tym zagadnieniu rodzaj i właściwości łączonego materiału, które determinują wybór metod obróbki. Sprawdzeniem poprawności przygotowania powierzchni jest m.in. otrzymanie połączenia klejowego o wymaganej wytrzymałości, choć oczywiście wytrzymałość połączeń klejowych jest efektem poprawności opracowania wszystkich etapów klejenia, nie tylko pierwszego etapu, jakim jest przygotowanie powierzchni.

Przedstawione opracowanie nie wyczerpuje w pełni tematyki przygotowania powierzchni różnorodnych materiałów konstrukcyjnych do procesu klejenia. Rozwój inżynierii materiałowej przyczynia się do powstawania nowych materiałów konstrukcyjnych często o specyficznych właściwościach. Rozwój chemii i technologii przetwórstwa klejów powoduje pojawianie się na rynku nowych materiałów adhezyjnych o właściwościach przyczyniających się do uzyskania silnych wiązań adhezyjnych, bez konieczności stosowania często skomplikowanych sposobów przygotowania powierzchni, na które są one aplikowane. W literaturze pojawiają się informacje na temat minimalnego przygotowania powierzchni do procesów adhezyjnych (w tym klejenia) właśnie z zastosowaniem takich materiałów.

Literatura

1. Aakkula J., Saarela O., *Silane based field level surface treatment methods for aluminium, titanium and steel bonding*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2014, 48, 268–279.
2. Abdo Z., Aglan H., *Analysis of aircraft adhesive joints under combined thermal and mechanical cyclic loadings*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1997, 11, 941–956.
3. Acar A., İnan Ö., Halkaci S., *Effects of airborne-particle abrasion, sodium hydroxide anodization, and electrical discharge machining on porcelain adherence to cast commercially pure titanium*, Journal of Biomedical Materials Research, Part B: Applied Biomaterials, 2007, 82B, 267–274.
4. Adamczak A.A., *Pomiary geometryczne powierzchni*, Warszawa, WNT, 2008.
5. Adams R.D., Coppendale J., Mallick V., Al-Hamdan H., *The effect of temperature on the strength of adhesive joint*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 1992, 12, 2185–190.
6. Adams R.D., Harris J.A., *The influence of local geometry on the strength of adhesive joints*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 1987, 7, 69–80.
7. Adams R.D., Comyn J., Wake W.C., *Structural Adhesive Joints in Engineering Book*, 2nd edition, United Kingdom, Springer, 1997.
8. Adams R.D., *Adhesive bonding. Science, technology and applications*, UK, Woodhead Publishing Limited, 2010.
9. 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.
10. Ageorges C., Ye L., *Fusion Bonding of Polymer Composites*, Great Britain, Springer, 2002.
11. 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.
12. 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.
13. Apalak M.K., Engin A., *Effect of adhesive free-end geometry on the initiation and propagation of damaged zones in adhesively bonded lap joints*, Journal of Adhesion Science and Technology, 2004, 18, 529–559.

14. Arenas J.M., Narbón J.J., Alía C., *Optimum adhesive thickness in the structural adhesives joint using statistical techniques based on Weibull distribution*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2010, 30, 160–165.
15. Ashcroft I.A., Comyn J., Tellwright S., *Adhesives for automotive windscreen replacement: Kinetics of cure and bond strength*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009, 29, 155–166.
16. Awaja F., Gilbert M., Kelly G., Fox B., Pigram P.J., *Adhesion of polymers*, Progress in Polymer Science, 2009, 34, 948–968.
17. Babraj E.G., Starikov D., Evans J., Shafeev G.A., Bensaoula A., *Enhancement of adhesive joint strength by laser surface modification*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007, 27, 268–276.
18. Baldan A., *Adhesion phenomena in bonded joints*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012, 38, 95–116.
19. Balkova R., Holcnerova S., Cech V., *Testing for adhesives for bonding of polymer composites*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2002, 22, 291–295.
20. Barberis F., Capurro M., *Wetting in the nanoscale: A continuum mechanics approach*, Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 326, 201–210.
21. Bénard Q., Fois M., Grisel M., Laurens P., *Surface treatment of carbon/epoxy composites with an excimer laser beam*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2006, 26, 534–549.
22. Bhatt B.D., Radhakrishnan V., *Evaluation of some machining process as adherend surface treatments in bonding aluminium*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1989, 3, 383–396.
23. Bhowmik S., Ghosh P.K., Ray S., Barthwal K., *Surface modification of high density polyethylene and polypropylene by DC glow discharge and adhesive bonding to steel*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1998, 12, 1181–1204.
24. Bikerman J.J., *Surface roughness and contact angles*, Journal Physics Colloid Chemistry, 1950, 54, 653–658.
25. Bishopp J.A., Parker M.J., O'Reilly T.A., *The use of statistical design procedures in the development and „robust“ manufacture of a water-based, corrosion-inhibiting adhesive primer*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2001, 21, 473–480.
26. Bouazaoui L., Li A., *Analysis of steel/concrete interfacial shear stress by means of pull out test*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2008, 28, 101–108.
27. Brack N., Rider A.N., *The influence of mechanical and chemical treatments on the environmental resistance of epoxy adhesive bonds to titanium*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2014, 44, 20–27.

28. Bresson G., Jumel J., Shanahan M.E.R., Serin P., *Strength of adhesively bonded joints under mixed axial and shear loading*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012, 35, 27–35.
29. Brockmann W., Geiß P.L., Klingen J., Schröder B., *Adhesive bonding. Materials, Applications and Technology*, Weinheim, Germany, Wiley-Vch Press, 2009.
30. Byczkowska P., Sawicki J., Stegliński M., *Numeryczna analiza wpływu rodzaju śrutu na właściwości technologicznej warstwy wierzchniej poddanej procesowi kulowania*, Inżynieria Materiałowa, 6, 2014, 459–463.
31. Cagle C. V. (red.), *Kleje i klejenie. Poradnik inżyniera i technika*, Warszawa, WNT, 1977.
32. Chaudhury M.K., Whitesides G.M., *Direct Measurement of Interfacial Interactions between Semispherical Lenses and Flat Sheets of Poly(dimethylsiloxane) and Their Chemical Derivatives*, Langmuir, 1991, 7, 1013–1025.
33. Chen Y.L., Helm C.A., Israelachvili J.N., *Molecular mechanisms associated with adhesion and contact angle hysteresis of monolayer surfaces*, Journal of Physics and Chemistry, 1991, 95, 10736–10747.
34. Chibowski E., González-Caballero F., *Interpretation of contact angle hysteresis*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1993, 7, 1195–1209.
35. 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.
36. Chinnam J., Das D., Vajjha R., Satti J., *Measurements of the contact angle of nanofluids and development of a new correlation*, International Communications in Heat and Mass Transfer, 2015, 62, 1–12.
37. Cohen L.B., *Zircoaluminate adhesion promoters*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1991, 5, 439–448.
38. Comyn J., *Contact angels and adhesive bonding*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 1992, 12, 145–149.
39. Comyn J., *Diffusion and adhesion*, in: C. J., Editor, *Polymer permeability*, London, UK, Chapman & Hall, 1985, 177–215.
40. 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.
41. Critchlow G.W., Brewis D.M., *Review of surface pretreatments for alluminium alloys*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 1996, 16, 255–275.

42. Crocomble A.D., Hua Y.X., Loh W.K., Wahab M.A., Ashcroft I.A., *Predicting the residual strength for environmentally degraded adhesive lap joints*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2006, 26, 325–336.
43. Custódio J., Broughton J., Cruz H., Winfield P., *Activation of timber surface by flame and corona treatments to improve adhesion*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009, 29, 167–172.
44. Czaplicki J., Ćwikliński J., Godzimirski J., Konar P., *Klejenie tworzyw konstrukcyjnych*, Warszawa, WKiŁ, 1987.
45. Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J., *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, Warszawa, WNT, 2002.
46. da Silva L.F.M., Adams R.D., *Adhesive joint at high and low temperatures using similar and dissimilar adherends and dual adhesives*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007, 27, 216–226.
47. da Silva L.F.M., Carbas R.J.C., Critchlow G.W., Figueiredo M.A.V., Brown K., *Effect of material, geometry, surface treatment and environment on the shear strength of single lap joints*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009, 29, 621–632.
48. da Silva L.F.M., Ferreira N.M.A.J., Richter-Trummer V., Marques E.A.S., *Effect of grooves on the strength of adhesively bonded joints*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2010, 30, 735–743.
49. 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.
50. Dann J. R., *Forces involved in the adhesive process: I. Critical surface tensions of polymeric solids as determined with polar liquids*, Journal of Colloid and Interface Science, 1970, 32, 302–320.
51. De Gennes P.G., *Wetting: statics and dynamics*, Reviews of Modern Physics, 1984, 57, 827–863.
52. Della Volpe C., Deimichei A., Riccò T., *A multiliquid approach to the surface free energy determination of flame-treated surfaces of rubber-toughened polypropylene*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1998, 12, 1141–1180.
53. Della Volpe C., Maniglio D., Brugnara M., Siboni S., Morra M., *The solid surface free energy calculation. I. In defense of the multicomponent approach*, Journal of Materials Science 2004, 271, 434–453.
54. Della Volpe C., Siboni S., *Analysis of dynamic contact angle on discoidal samples measured by the Wilhelmy method*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1998, 12, 197–224.

55. 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.
56. DeVries K.L., Adams D.O., *Mechanical testing of adhesive joints. Chapter 6 in: The mechanics of adhesion, Adhesion Science and Engineering-1*, Edited by D.A. Dillard and A.V. Pocius, Amsterdam, Elsevier Science B.V., 2002.
57. Diaz M.E., Fuentes J., Cerro R.L., Savage M.D., *Hysteresis during contact angles measurement*, Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 343, 574–583.
58. Dimiter L., *Kleje do klejenia tworzyw sztucznych*, Warszawa, WNT, 1971.
59. Dobrzański L.A., Dobrzańska-Danikiewicz A.D., *Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich*, Open Access Library, 2011, vol. 5, Rozdział 7, 42–367 (<http://www.openaccesslibrary.com/vol05/7.pdf>, dostęp: 06.10.2015).
60. 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.
61. Dudek L., Kowalska-Włodarczyk M., *Pragmatyczne podejście do adsorpcji w skałach łupkowych złóż typu shale gas*, Nafta-Gaz, 2014, 7, 416–424.
62. Dutkiewicz E.T., *Fizykochemia powierzchni*, Warszawa, WNT, 1998.
63. Durney L.H. (red.), *Electroplating Engineering Handbook*, 4 th edition, New York, Van Nostrand Reinhold, 1984.
64. Ebnesajjad S., Ebnesajjad C., *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*, 2 nd edition, Inc. Norwich, NY, USA, William Andrew, 2013.
65. Ebnesajjad S., *Adhesives technology handbook*, 2 nd edition, Inc. Norwich, NY, USA, William Andrew, 2008.
66. Eick J.D., Good R.J., Neumann A.W., *Thermodynamics of contact angles. II. Rough solid surfaces*. Journal of Colloid and Interface Science, 1975, 53, 235–248.
67. Encinas N., Abenojar J., Martínez M.A., *Development of improved polypropylene adhesive bonding by abrasion and atmospheric plasma surface modifications*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012, 33, 1–6.
68. Extrand C.W., *A thermodynamic model for contacts angle hysteresis*, Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 207, 11–19.

69. Extrand C.W., Kumagai Y., *An Experimental Study of Contact Angle Hysteresis*, Journal of Colloid and Interface Science, 1997, 191, 378–383.
70. Extrand C.W., *Uncertainty in contact angle measurements from the tangent method*, Journal of Adhesion Science and Technology, 2016, 30, 1597–1601.
71. Faibish R.S., Yoshida W., Cohen Y., *Contact angle study on polymer-grafted silicon wafers*, Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 256, 341–350.
72. Feld M., *Technologia budowy maszyn*, Warszawa, Wydawnictwa Naukowe PWN, 1993.
73. Fernández V., Khayet M., *Evaluation of the surface free energy of plant surfaces: toward standardizing the procedure*, Frontiers in Plant Science 2015, 6, 510 (doi: 10.3389/fpls.2015.00510).
74. Fotea C., D'Silva C., *Adhesion enhancement of chromium tanned heavy-duty leather (Salz leather) under extreme conditions using photoreagents as surface primers*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2005, 25, 442–449.
75. Fowkes F.M., *Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces*, Journal of Physics and Chemistry, 1962, 66, 382–382.
76. Gähde J., Mix R., Goering H., Schulz G., Funke W., Hermann U., *Increase in coating wet adhesion stability by highly-ordered polymers*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1997, 11, 861–875.
77. Gilbert Y., Verchery G., *Influence of surface roughness on mechanical properties of joints*, in: Mittal KL, editor, *Adhesive joints formation, characteristics, and testing*. New York, Plenum Press, 1982.
78. Głowacka M., *Inżyniera powierzchni. Powłoki i warstwy wierzchnie - wybrane zagadnienia* (<https://pl.scribd.com>, dostęp: 10.10.2016).
79. Godzimirski J., Tkaczuk S., *Ocena metody oznaczania wytrzymałości na ścinanie klejów do metali (PN-69/C89300)*, Biuletyn WAT, 1997, 6, 71–77.
80. Godzimirski J., Komorek A., *Trwałość zmęczeniowa połączeń klejowych*, Przegląd Spawalnictwa, 2008, 8, 38–43.
81. Godzimirski J., Kozakiewicz J., Łunarski J., Zielecki W., *Konstrukcyjne połączenia klejowe elementów metalowych w budowie maszyn*, Rzeszów, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, 1997.
82. Godzimirski J., *Czynniki kształtujące wytrzymałość połączeń klejowych*, Technologia i Automatyzacja Montażu, 1994, 4, 61–64.

83. Godzimirski J., *Wpływ czynników konstrukcyjnych i technologicznych na wytrzymałość połączeń klejowych*, Przegląd Mechaniczny, 2003, 13, 18–22.
84. Godzimirski J., *Wytrzymałość doraźna konstrukcyjnych połączeń klejowych*, Warszawa, WNT, 2002.
85. Golaz B., Michaud V., Lavanchy S., Manson J.-A.E., *Design and durability of titanium adhesive joints for marine applications*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2013, 45, 150–157.
86. Gołębiewski J., Żenkiewicz M., *Influence of corona treatment energy and storage time on the changes of the contact angle of activated polystyrene film*, Polimery, 2003, 48, 134–137.
87. 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, 34, 5923–5926.
88. Graham A.K., Pinkerton H.L., *Electroplating Engineering Handbook*. New York, Reinhold Publishing Corporation, 1971.
89. Grant L.D.R., Adams R.D., da Silva L.F.M., *Effect of the temperature on the strength of adhesively bonded single lap and T joints for the automotive industry*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009, 29, 535–524.
90. 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.
91. Griner S., Nowosielski R., *Wytrzymałość adhezyjna połączeń szkieł metalicznych z polimerami*, Inżynieria Materiałowa, 1996, 4, 106–110.
92. Grzesik W., *Wpływ topografii powierzchni na właściwości eksploatacyjne części maszyn*, Mechanik, 2015, 8–9, 587–593.
93. Guedes Pinto A.M., Magalhães A.G., Gomes da Silva F., Monteiro Baptista A.P., *Shear strength of adhesively bonded polyolefins with minimal surface preparation*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2008, 28, 452–456.
94. Harris A.F., Beevers A., *The effect of grit-blasting on the surface properties for adhesion*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 1999, 19, 445–452.
95. Hass P., Kläusler O., Schlegel S., et al., *Effects of mechanical and chemical surface preparation on adhesively bonded wooden joints*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2014, 51, 95–102.
96. Hay K.M., Dragila M.I., Liburdy J., *Theoretical model for the wetting of a rough surface*, Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 325, 472–477.
97. Hazlett R.D., *On surface roughness effects in wetting phenomena*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1992, 6, 625–633.

98. He P., Huang M., Fisher S., et al., *Effects of primer and annealing treatment on the shear strength between anodized Ti6Al4V and epoxy*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2015, 57, 49–56.
99. Hebda M., Wachal A., *Trybologia*, Warszawa, WNT, 1980.
100. Hitchcock S.J., Carroll N.T., Nicholas M.G., *Some effects of substrate roughness on wettability*, Journal of Materials Science, 1981, 16, 714–732.
101. 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, 30, 445–452.
102. Hołysz L., *Investigation of the effect of substrata on the surface free energy components of silica gel determined by layer wicking method*, Journal of Material Science, 2000, 35, 6081–6091.
103. Hsieh Y.-L., Xu S., Hartzell M., *Effects of acid oxidation on wetting and adhesion properties of ultra-high modulus and molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1991, 5, 1023–1039.
104. Humienny Z., Osanna P.H., Tamre M., Weckenmann A., Blunt L., Jakubiec W., *Specyfikacja geometrii wyrobów (GPS)*, Warszawa, WNT, 2004.
105. *Hydrometalurgia metali nieżelaznych, Anodowanie aluminium* (www.chfie.ahg.edu.pl, dostęp: 12.10.2016).
106. Ingram C., Ramani K., *The effect of sodium hydroxide anodization on the durability of poly(etherketoneetherketoneketone) adhesive bonding of titanium*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 1997, 17, 39–45.
107. 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.
108. Jańczuk B., Białopiotrowicz T., *Swobodna energia powierzchniowa niektórych polimerów*, Polimery, 1987, 269–271.
109. Jang J., Jang I., Kim H., *Effect of the mole ratios of silane-modified polyvinylimidazoles on adhesion promotion of the polyimide/copper system*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1998, 12, 323–337.
110. 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.
111. Jasiulek P., *Łączenie tworzyw sztucznych metodami spawania, zgrzewania, klejenia i laminowania*, Krosno, Wydawnictwo KaBe, 2006.

112. Jiang X.P., Wang X.Y., Li J.X., Li D.Y., Man C.-S., Shepard M.J., Zhai T., *Enhancement of fatigue and corrosion properties of pure Ti by sandblasting*, Materials Science Engineering A, 2006, 429, 30–35.
113. Joanny J.F., de Gennes P.G., *A model for contact angle hysteresis*, Journal of Chemical Physics, 1984, 81, 552–562.
114. 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.
115. Johnson R.E. Jr., Dettre R.H., in „Surface and Colloid Science“ (E. Matijevic, Ed.) Vol. 2, pp. 85-153. New York, Wiley-Interscience, 1969.
116. Jung M.-H., Choi H.-S., *Surface treatment and characterization of ITO thin films using atmospheric pressure plasma for organic light emitting diodes*, Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 310, 550–558.
117. Kaczmarek J.: *Podstawy obróbki wiórowej, ściernej i erozyjnej*, Warszawa, WNT, 1970.
118. Karwala K., Zima R., *Kształtowanie jakości technologicznej elementów zestawów kołowych za pomocą kulowania*, Problemy eksploatacji, 2007, 2, 43–53.
119. Kennedy A.C., Kohler R., Poole P., *A sodium hydroxide anodize surface pretreatment for the adhesive bonding of titanium alloys*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 1983, 3, 133–139.
120. Kieszkowski M., *Oszczędności wody w galwanotechnice. Cz. I. Ograniczenia zużycia wody do płukania poprzez zmiany i modyfikacje wewnętrzno-produkcyjne w galwanizerni*, Powłoki Ochronne, 1980, 44–45, 15–20.
121. Kinloch A.J., Kdokian G.K.A., *On the Calculation of Dispersion and Polar Force Components of the Surface Free Energy*, Journal of Adhesion, 1991, 34, 41–44.
122. Kinloch A.J., *Adhesion and Adhesives*, New York, Chapman and Hall, 1987.
123. *Kleje i technologia klejenia*, Materiały polsko-francuskiego seminarium szkoleniowego, Łódź, 1994.
124. Krysztafkiewicz A., *Czynniki poprawiające adhezję w układzie napelniacz-polimer*, Chemia Stosowana, 1989, 4, 561–584.
125. Kuczmazewski J., *Konstituowanie właściwości adhezyjnych warstwy wierzchniej*, Folia Societatis Scientiarum Lublensis, 1996, 5, 5–14.
126. Kuczmazewski J., *Niektóre problemy metodologiczne oceny właściwości adhezyjnych warstwy wierzchniej tworzyw*, Polimery, 2001, 46, 792–798.

127. Kuczmazewski J., *Podstawy konstrukcyjne i technologiczne oceny wytrzymałości adhezyjnych połączeń metali*, Lublin, Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej, 1995.
128. Kuczmazewski J., *Technologia śmigłowców, Teoria i technika klejenia*, Lublin, Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej, 1990.
129. Kula P., *Inżynieria warstwy wierzchniej*, Łódź, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 2000.
130. Kumosa L., Armentrout D., Kumosa D., *The effect of sandblasting on the initiation of stress corrosion cracking in unidirectional E-glass/polymer composites used in high voltage composite (non-ceramic) insulators*, Composite Science Technology, 2002, 62, 1999–2015.
131. Kusano Y., Mortensen H., Stenum B. Goutianos S., Mitra S., *Atmospheric pressure plasma treatment of glassy carbon for adhesion improvement*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007, 27, 402–408.
132. Lee L.H., *Roles of molecular interactions in adhesion, adsorption, contact angle and wettability*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1993, 7, 538–634.
133. Lin S.B., *Silicone pressure-sensitive adhesives with selective adhesion characteristics*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1996, 10, 559–571.
134. Litchfield R.E., Critchlow G.W., Wilson S., *Surface cleaning technologies for removal of crosslinked epoxide resin*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2006, 26, 295–303.
135. Lunder O., Lapique F., Johnsen B., Nisancioglu K., *Effect of pre-treatment on the durability of epoxy-bonded AA6060 aluminium joints*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2004, 24, 107–117.
136. Łaskawiec J., *Fizykochemia powierzchni ciała stałego*, Gliwice, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2000.
137. Łunarski J., Zielecki W., *Wpływ struktury geometrycznej powierzchni na wytrzymałość na ścinanie połączeń klejowych*, Technologia i Automatyzacji Montażu, 1994, 2, 13–16.
138. McCarthy S.A., *Dynamic contact angle analysis and its application to paste PVC product*, Polimery, 1998, 43, 314–319.
139. 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.
140. Mirski Z., Piwowarczyk T., *Klejenie tworzyw sztucznych*, Spajanie Tworzyw i Metali w Praktyce, 2004, 1, 27–30.
141. Mirski Z., Piwowarczyk T., *Podstawy klejenia, kleje i ich właściwości*, Przegląd Spawalnictwa, 2008, 8, 12–21.

142. Mirski Z., Pigłowski J., Piwowarczyk T., *Badania właściwości warstwy wierzchniej węglików spiekanych przygotowanych do procesu klejenia*, Przegląd Spawalnictwa, 2007, 79, 12–16.
143. Mittal K.L., *Interfacial chemistry and adhesion: recent developments and prospects*, Pure and Applied Chemistry, 1980, 52, 1295–1305.
144. Moghadamzadeh H., Rahimi H., Asadollahzadeh M., Hemmati A.R., *Surface treatment of wood polymer composites for adhesive bonding*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2011, 31, 816–821.
145. 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.
146. Nakamura Y., Suzuki Y., Watanabe Y., *Effect of oxygen plasma etching on adhesion between polyimide films and metal*, Thin Solid Films, 1996, 290–291.
147. Nasiłowska B., Bogdanowicz Z., Brzeziński M., Mońka G., Zasada D., *Wpływ kulowania na strukturę, mikrotwardość i naprężenia własne stali austenitycznej 1.4539*, Biuletyn WAT, 2015, 2, 103–110.
148. Natkanski P., *Adsorpcja i jej rodzaje*, Skrypt do ćwiczeń, Kraków, 2010.
149. Neumann A.W., Good R.J., *Thermodynamics of contact angles. I. Heterogeneous solid surfaces*, Journal of Colloid and Interface Science, 1972, 38, 341–358.
150. Norton M.G., *The influence of contact angle, wettability, and reactivity on the development of indirect-bonded metallizations for aluminum nitride*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1992, 6, 635–651.
151. Nowicki B., *Struktura geometryczna powierzchni. Chropowatość i falistość powierzchni*, Warszawa, WNT, 1991.
152. Packham D.E., *Surface energy, surface topography and adhesion*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2003, 23, 437–448.
153. Padday J.F., *Handbook of Adhesion*, in Packham D.E. editor, New York, Longman, 1992.
154. Park S.-J., Cho M.-S., Lee J.-R., *Studies on the surface free energy of carbon-carbon composites: effect of filler addition on the ILSS of composites*, Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 226, 60–64.
155. Pawlus P., *Topografia powierzchni*, Rzeszów, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, 2005.
156. Pax G.M., Bouchet J., Bulliard X., Michaud V., Manson J.-A.E., *Effect of HBP modified g-APS on the coating toughness and practical adhesion between galvanized steel and polyethylene*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007, 27, 539–603.

157. Podhajny R.M., *Comparing surface treatments*, Converting, 1990, 8, 46–52.
158. Polini W., Sorrentino L., *Adhesion of a protective coating on a surface of aluminium alloy treated by air cold plasma*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007, 27, 1–8.
159. *Poradnik galwanotechnika*, Warszawa, WNT, 2002
160. *Poradnik inżyniera. Obróbka skrawaniem*, t. I, Warszawa, WNT, 1991.
161. *Poradnik malarza*, PPG Polifarb Cieszyn, S.A. (<http://www.adamir.pl>, dostęp: 18.08.2016).
162. Prolongo S.G., del Rosario G., Ureña A., *Comparative study on the adhesive properties of different epoxy resins*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2006, 26, 125–132.
163. Prolongo S.G., del Rosario G., Ureña A., *Study of the effect of substrate roughness on adhesive joints by SEM image analysis*, Journal of Adhesion Science and Technology 2006, 20, 457–470.
164. Prolongo S.G., Ureña A., *Effect of surface pre-treatment on the adhesive strength of epoxy-aluminium joints*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009, 29, 23–31.
165. Puff T., *Technologia budowy maszyn*, Warszawa, PWN, 1977.
166. 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.
167. Rechner R., Jansen I., Beyer E., *Influence on the strength and aging resistance of aluminium joints by laser pre-treatment and surface modification*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2010, 30, 595–601.
168. Rimal D.S., Demejo L.P., Bowen R.C., *Mechanics of particle adhesion*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1994, 8, 1333–1355.
169. Rotella G., Alfano M., Schiefer T., Jansen I., *Evaluation of mechanical and laser surface pre-treatments on the strength of adhesive bonded steel joints for automotive industry*, Journal of Adhesion Science and Technology, 2016, 30, 747–758.
170. Rozovskis G., Vinkevičius J., *Plasma surface modification of polyimide for improving adhesion to electroless copper coatings*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1996, 10, 399–406.
171. Roźniatowski K., Kurzydłowski K.J., Wierzchoń T., *Geometryczny opis cech mikrostrukturalnych warstwy powierzchniowej*, Inżynieria Materiałowa, 1994, 5, 141–149.
172. Rudawska A., Chruściel M., *Wpływ sposobu przygotowania powierzchni na wytrzymałość połączeń klejowych lotniczego stopu aluminium*, Technologia i Automatyzacja Montażu, 2011, 2, 42–46.

173. Rudawska A., Czarnota M., *Wpływ operacji odluszczenia na właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej oraz wytrzymałość połączeń klejowych blach miedzianych*, Postępy Nauki i Techniki – Advances in Science and Technology, 2011, 8, 137–147.
174. Rudawska A., Danczak I., *Adhesive properties and adhesive joint strength of aluminium alloys following surface pre-treatment*, Recent Patents on Mechanical Engineering 2013, 6, 152–165.
175. Rudawska A., Jacniacka E., *Analysis of determining surface free energy uncertainty with the Owens-Wendt method*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009, 29, 45–457.
176. Rudawska A., Jacniacka E., *Ocena przydatności parametrów chropowatości powierzchni do określenia wytrzymałości połączeń klejowych*, Przegląd Mechaniczny, 2005, 9S, 119–122.
177. Rudawska A., Kuczmazewski J., *Klejenie blach ocynkowanych*, Lublin, Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej, 2005.
178. Rudawska A., Kuczmazewski J., *Primery w technologii klejenia blach ocynkowanych*, Czasopismo Techniczne, Mechanika, Zeszyt 6, Kraków Wydawnictwa Politechniki Krakowskiej, 2006, 419–422.
179. Rudawska A., Kuczmazewski J., *Surface free energy of zinc coating after finishing treatment*, Material Science-Poland, 2006, 24, 975–981.
180. Rudawska A., Łukasiewicz M., *Wpływ obróbki mechanicznej na wytrzymałość połączeń klejowych wybranych materiałów konstrukcyjnych*, Przegląd Spawalniczy, 2008, 8, 27–30.
181. Rudawska A., Zajchowski S., *Swobodna energia powierzchniowa kompozytów polimerowo-drzewnych*, Polimery, 2007, 52, 453–455.
182. Rudawska A., *Adhesive properties*. Chapter 7. In: V. K. Editor. *Scanning Electron Microscope*. Publisher InTech, 2012, 101–126.
183. Rudawska A., *Selected aspects of the effect of mechanical treatment on surface roughness and adhesive joint strength of steel sheets*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2014, 50, 235–243.
184. Rudawska A., *Surface free energy and 7075 aluminium bonded joint strength following degreasing only and without any prior treatment*, Journal Adhesion Science and Technology, 2012, 26, 1233–1247.
185. Rudawska A., *Swobodna energia powierzchniowa i struktura geometryczna powierzchni wybranych kompozytów epoksydowych*, Polimery, 2008, 53, 452–456.
186. Rudawska A., *Wpływ sposobu przygotowania powierzchni na wytrzymałość połączeń klejowych blach ze stali odpornej na korozję*, Technologia i Automatyzacja Montażu, 2010, 3, 36–39.
187. Rudawska A., *Wybrane zagadnienia konstytuowania połączeń adhezyjnych jednorodnych i hybrydowych*, Lubin, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, 2013.

188. Rudawska A., *Wytrzymałość połączeń klejowych blach tytanowych po różnych sposobach przygotowania powierzchni*, Inżyniera Materiałowa, 2009, 5, 341–345.
189. Rzymiski W.M., Włóka M., Grzeźółkowska-Rosiak T., *Łączenie elastomerów z metalami*, Polimery, 2005, 50, 530–536.
190. Schmitt M., Heib F., *High-precision drop shape analysis on inclining flat surfaces: Introduction and comparison of this special method with commercial contact angle analysis*, Journal of Chemical Physics, 2013, 139, 134–20.
191. Schmitt M., Hempelmann R., Ingebrandt S., Munief W., Durneata D., Groß F., Heib F., *Statistical approach for contact angle determination on inclining surfaces: “slow-moving: analyses of non-axisymmetric drops on a flat silanized silicon wafer*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2014, 55, 123–131.
192. Schuster J.M., Schvezov C.E., Rosenberger M.R., *Analysis of the results of surface free energy measurement of Ti6Al4V by different methods*, Processing Materials Science, 2015, 8, 732–741.
193. Schuster J.M., Schvezov C.E., Rosenberger M.R., *Influence of experimental variables on the measure of contact angle in metals using the sessile drop method*, Processing Materials Science, 2015, 8, 742–751.
194. Sedlacek M., Podgornik B., Vizitin J., *Influence of surface preparation on roughness parameters, friction and wear*, Wear, 2009, 266, 482–487.
195. Serro A.P., Colaço R., Saramago B., *Adhesion forces in liquid media: Effect of surface topography and wettability*, Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 325, 573–579.
196. Shael-Levanon S., Marmur A., *Validity and accuracy in evaluating surface tension of solid by additive approaches*, Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 262, 489–499.
197. Shahid M., Hashim S.A., *Effect of surface roughness on the strength of cleavage joint*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2002, 22, 235–244.
198. Shanahan M.E.R., *Sessile drops on heterogeneous surfaces: Static and dynamic behavior*, in: Allen KW, editor. *Adhesion 15*, 28 th Ann Conf on Adhesion and Adhesives held at the City University, London, Amsterdam, Elsevier 1990, p. 116–130.
199. Shang J., Flury M., Harsh J.B., Zollars R.L., *Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids*, Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 328, 299–307.
200. Sheu G.S., Shyu S.S., *Surface modification of Kevlar 149 fibers by gas plasma treatment. Part II. Improved interfacial adhesion to epoxy resin*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1994, 8, 1027–1042.

201. Sikora R., *Konstytuowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych*, Inżynieria Materiałowa 1997, 4, 160–164.
202. Sikora R., *Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje, właściwości i struktura*, Lublin, Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej, 1991.
203. Sikora R., *Warstwa wierzchnia tworzyw wielkocząsteczkowych*, Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne, Ustroń, 1998, 96–113.
204. Sommers A.D., Jacobi A.M., *Wetting phenomena on micro-grooved aluminium surfaces and modeling of the critical droplet size*, Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 328, 402–411.
205. Sorrentino L., Carrino L., *Influence of process parameters of oxygen cold plasma treatment on wettability ageing time of 2024 aluminium alloy*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009, 29, 136–143.
206. Spadaro C., Dispenza C., Sunseri C., *The influence of the nature of the surface oxide on the adhesive fracture energy of aluminium-bonded joint as measured by T-peel tests*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2008, 28, 211–221.
207. Sperandio C., Bardon J., Laachachi A., Aubiert H., Ruch D., *Influence of plasma surface treatment on bond strength behaviour of an adhesively bonded aluminium-epoxy system*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2010, 30, 720–728.
208. States D.N., deVries K.L., *Geometric factors impacting adhesive lap joint strength and design*, International Journal of Adhesion and Adhesives 2012, 26, 89–107.
209. Sykes J.M., *Surface treatment for steel*, in: Brewis DM. (Eds.), *Surface Analysis and Pretreatment of Plastics and Metals*, London, Applied Science Publishers, 1982, 153–74.
210. Szalińska H., Miszczyk A., *Próba oceny wpływu promotora adhezji na właściwości barierowe powłoki epoksydowej z płatkami szklanymi*, Polimery, 1996, 41, 232–236.
211. Thompson P.A., Brinckerhoff W.B., Robbins M.O., *Microscopic studies of static and dynamic contact angles*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1993, 7, 535–554.
212. Uehara K., Sakurai M., *Bonding strength of adhesives and surfaces roughness of joined parts*, Journal of Materials Processing Technology, 2002, 127, 178–181.
213. Underhill P.R., Rider A.N., DuQuesnay D.L., *The effect of warm surface treatments on the fatigue life in shear of aluminium joints*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2006, 26, 199–205.
214. van Oss C.J., Good R.J., Chaudhury M.K., *Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles*, Langmuir, 1998, 4, 884–891.

215. Van Oss C.J., Good R.J., *Surface tension and the solubility of polymers and biopolymers*. Journal of Macromolecular Science and Chemistry, 1989, A 26, 1183–1203.
216. Van Oss C.J., *Interfacial Forces in Aqueous Media*, New York, Dekker, 1994.
217. Vedantam S., Panchagnula M.V., *Constitutive modeling of contact angle hysteresis*, Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 321, 393–400.
218. Vélez-Pagés T., Martin-Martinez J.M., *Application of one-components primer to avoid the roughening of leather and increase its adhesion to polyurethane adhesive*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2005, 25, 320–328.
219. Volpe C.D., Siboni S., *Analysis of dynamic contact angle on discoidal samples measured by the Wilhelmy method*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1998, 12, 197–224.
220. Wade G.A., Cantwell W.J., Pond R.C., *Plasma surface modification of glass fibre-reinforced Nylon-6,6 thermoplastic composites for improved adhesive bonding*, Interface Science, 2000, 8, 363–373.
221. Wade G.A., Cantwell W.J., *Adhesive bonding and wettability of plasma treated, glass fiber-reinforced nylon-6,6 composites*, Journal of Material Science Letters, 2000, 19, 1829–1832.
222. Wake W.C., *Adhesion and the Formation of Adhesives*, 2 nd ed., London, Applied Publishers, 1982.
223. Wang F.-Ch., Feng J.-T., Zhao Y.-P., *The head-on colliding process of binary liquid droplets at low velocity: High-speed photography experiments and modeling*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 326, 196–200.
224. Wiącek Z., *Struktura warstewek tlenkowych na Al i jej wpływ na wytrzymałość połączeń klejowych. Cz. I. Wpływ warunków formowania warstewek tlenkowych na ich właściwości adhezyjne*, Polimery, 1977, 2, 61–65.
225. Wiącek Z., *Struktura warstewek tlenkowych na Al i jej wpływ na wytrzymałość połączeń klejowych. Cz. II. Wpływ uszczelniania anodowych warstewek tlenkowych na ich właściwości adhezyjne*. Polimery, 1977, 3, 97–98.
226. Winfield P.H., Becerra N., Kaczmar P., *Investigation of primer/preservative basecoats for timber using vacuum impregnation*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009, 29, 702–709.
227. Wingfield J.R.J., *Treatment of composite surfaces for adhesive bonding*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 1993, 13, 151–156.

228. Wirbilis S., *Chemiczne przygotowanie powierzchni metali przed obróbką galwaniczną*, Mechanik 1985, 9, 473–480.
229. Xiao G.Z., *Effects of solvent on the surface properties of oxygen plasma-treatment polyethylene and polypropylene films*, Journal of Adhesion Science and Technology, 1997, 11, 655–663.
230. Xu L., Fan H., Yang Ch., Huang W.M., *Contact line mobility in liquid droplet spreading on rough surface*, Journal of Colloid Interface Science, 2008, 323, 126–132.
231. You Z.Z., Dong J.Y., *Effect of oxygen plasma treatment on the surface properties of indium oxide substrates for polymer LEDs*, Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 300, 697–703.
232. Zaleski K., Matuszak J., *Badania porównawcze obróbki krawędzi przedmiotów ze stopu aluminium 7075 i stali C45 metodą szczotkowania*, Technologia i Automatyzacja Montażu, 2013, 2, 35–39.
233. Zaleski K., Matuszak J., *Badania stanu krawędzi przedmiotów ze stopów aluminium po procesie usuwania zadziorów*, Mechanik, 2012, 8–9, 191–198.
234. Zaleski K., Matuszak J., *Warunki technologiczne procesu usuwania zadziorów z przedmiotów wykonanych ze stopów aluminium*, Przegląd Mechaniczny, 2016, 12, 29–32.
235. Zaleski K., *A study on the properties of surface - active fluids used in burnishing and shot peening processes*, Advances in Science and Technology Research, 2016, 31, 235–239.
236. Zielecka M., *Methods of contact angle measurement as a tool for characterization of wettability of polymers*, Polimery, 2004, 49, 327–332.
237. Zielecki W., Łunarski J., *Wytrzymałość zmęczeniowa na oddzieranie połączeń klejowych*, Postępy Technologii Maszyn i Urządzeń, 1995, 29, 59–66.
238. Żenkiewicz M., Gołębiowski J., Lutomirski S., *Doświadczalna weryfikacja niektórych elementów metody van Ossa-Gooda*, Polimery, 1999, 44, 212–217.
239. Żenkiewicz M., Rytlewski P., Czupryńska J., Polański J., Karasiewicz T., Engelgard W., *Contact angle and surface free energy of electron-beam irradiated polymer composites*, Polimery, 2008, 53, 446–451.
240. Żenkiewicz M., *Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych*, Warszawa, WNT, 2000.
241. Żenkiewicz M., *Analiza głównych uwarunkowań metody van Ossa-Chaunhury’ego-Gooda w badaniach warstwy wierzchniej materiałów polimerowych*, Polimery, 2006, 51, 169–176.

242. Żenkiewicz M., *Effect of electron radiation dose on oxidation of surface layers of polyethylene, polypropylene and poly(ethylene terephthalate) films*, Journal of Adhesion Science and Technology, 2004, 18, 607–616.
243. 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.
244. Żenkiewicz M., *Plamieniowe modyfikowanie warstwy wierzchniej wytworów tworzywowych*, Polimery, 2000, 45, 81–88.
245. Żenkiewicz M., *Porównawcza ocena niektórych metod obliczania swobodnej energii powierzchniowej aktywowanej folii polietylenowej*, Polimery, 1988, 3, 328–331.
246. Żenkiewicz M., *Wyladowania koronowe w powietrzu jako metoda modyfikowania warstwy wierzchniej materiałów polimerowych*, Polimery, 2008, 53, 3–13.

Normy, patenty, akty prawne

247. ASTM D 5946-04. Standard Test Method for Corona-Treated Polymer Films Using Water Contact Angle Measurements.
248. ASTM F22 – 02. Standard Test Method for Hydrophobic Surface Films by the Water-Break Test.
249. Opis patentowy PL 192268 B1: Sposób chromowania galwanicznego wyrobów stalowych
250. PN-EN 1464:2010. Kleje. Oznaczanie wytrzymałości na oddzieranie połączeń klejowych. Metoda rolki pływającej.
251. PN-EN 1465:2009. Kleje. Oznaczanie wytrzymałości na ścinanie przy rozciąganiu połączeń na zakładkę.
252. PN-EN 28510-1:2014-05. Kleje. Oznaczanie wytrzymałości na oddzieranie połączeń elementu giętkiego ze sztywnym. Część 1: Oddzieranie pod kątem 90°.
253. PN-EN ISO 11339:2010. Kleje. Oznaczanie wytrzymałości na oddzieranie, metodą T, połączeń materiału giętkiego z giętkim.
254. PN-EN ISO 16610-1:2015-08. Specyfikacje geometrii wyrobów (GPS). Filtrowanie. Część 1: Przegląd i podstawowe pojęcia.
255. PN-EN ISO 25178-1:2016-08. Specyfikacje geometrii wyrobów (GPS). Struktura geometryczna powierzchni: Przestrzenna. Część 1: Oznaczanie struktury geometrycznej powierzchni.
256. PN-EN ISO 25178-2:2012. Specyfikacje geometrii wyrobów (GPS). Struktura geometryczna powierzchni: Przestrzenna. Część 2: Terminy, definicje i parametry struktury geometrycznej powierzchni.

257. PN-EN ISO 25178-601:2010. Specyfikacje geometrii wyrobów (GPS). Struktura geometryczna powierzchni: Przestrzenna. Część 601: Charakterystyki nominalne przyrządów stykowych (z ostrzem odwzorowującym).
258. PN-EN ISO 3274:2011. Specyfikacja geometrii wyrobów (GPS). Struktura geometryczna powierzchni: Metoda profilowa. Charakterystyki nominalne przyrządów stykowych (z ostrzem odwzorowującym).
259. PN-EN ISO 4287:1999. Specyfikacje geometrii wyrobów. Struktura geometryczna powierzchni: metoda profilowa. Terminy, definicje i parametry struktury geometrycznej powierzchni.
260. PN-EN ISO 4288:2011. Specyfikacje geometrii wyrobów (GPS). Struktura geometryczna powierzchni: Metoda profilowa. Zasady i procedury oceny struktury geometrycznej powierzchni.
261. PN-EN ISO 4624:2016-05. Farby i lakiery. Próba odrywania do oceny przyczepności.
262. PN-EN ISO 8501-1:2008. Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów. Wzrokowa ocena czystości powierzchni. Część 1: Stopnie skorodowania i stopnie przygotowania niepokrytych podłoży stalowych oraz podłoży stalowych po całkowitym usunięciu wcześniej nałożonych powłok.
263. PN-EN ISO 8501-2:201. Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów. Wzrokowa ocena czystości powierzchni. Część 2: Stopnie przygotowania wcześniej pokrytych powłokami podłoży stalowych po miejscowym usunięciu tych powłok.
264. PN-EN ISO 8501-3:2008. Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów. Wzrokowa ocena czystości powierzchni. Część 3: Stopnie przygotowania spoin, krawędzi i innych obszarów z wadami powierzchni.
265. PN-EN ISO 8501-4:2008. Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów. Wzrokowa ocena czystości powierzchni. Część 4: Stany wyjściowe powierzchni, stopnie przygotowania i stopnie rdzy nalotowej związane z czyszczeniem strumieniem wody pod wysokim ciśnieniem.
266. PN-EN ISO 8502-2:2006. Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów. Badania służące do oceny czystości powierzchni. Część 2: Laboratoryjne oznaczanie chlorków na oczyszczonych powierzchniach.
267. PN-EN ISO 8502-3:2000. Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów. Badania służące do oceny czystości powierzchni. Ocena pozostałości kurzu na powierzchniach stalowych przygotowanych do malowania (metoda z taśmą samoprzylepną).

268. PN-EN ISO 8502-4:2000. Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów. Badania służące do oceny czystości powierzchni. Wytyczne dotyczące oceny prawdopodobieństwa kondensacji pary wodnej przed nakładaniem farby.
269. PN-EN ISO 8502-5:2005. Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów. Badania służące do oceny czystości powierzchni. Część 5: Oznaczanie chlorków na powierzchniach stalowych przygotowanych do malowania (metoda rurki do oznaczania jonów).
270. PN-EN ISO 8502-6:2007. Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów. Badania służące do oceny czystości powierzchni. Część 6: Ekstrakcja rozpuszczalnych zanieczyszczeń do analizy. Metoda Bresle'a.
271. PN-EN ISO 8503-1:2012. Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów. Charakterystyki chropowatości powierzchni podłoży stalowych po obróbce strumieniowo-ściernej. Część 1: Wyszczególnienie i definicje wzorców ISO profilu powierzchni do oceny powierzchni po obróbce strumieniowo-ściernej.
272. PN-EN ISO 8503-2:2012. Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów. Charakterystyki chropowatości powierzchni podłoży stalowych po obróbce strumieniowo-ściernej. Część 2: Metoda stopniowania profilu powierzchni stalowych po obróbce strumieniowo-ściernej. Sposób postępowania z użyciem wzorca.
273. PN-EN ISO 8503-3:2012. Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów. Charakterystyki chropowatości powierzchni podłoży stalowych po obróbce strumieniowo-ściernej. Część 3: Metoda kalibrowania wzorców ISO profilu powierzchni do określania profilu powierzchni. Sposób postępowania z użyciem mikroskopu.
274. PN-EN ISO 8503-4:2012. Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów. Charakterystyki chropowatości powierzchni podłoży stalowych po obróbce strumieniowo-ściernej. Część 4: Metoda kalibrowania wzorców ISO profilu powierzchni do określania profilu powierzchni. Sposób postępowania z użyciem przyrządu stykowego.
275. PN-EN ISO 8503-5:2006. Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów. Charakterystyka chropowatości powierzchni podłoży stalowych po obróbce strumieniowo-ściernej. Część 5: Metoda oznaczania profilu powierzchni taśmą replikacyjną.
276. PN-EN ISO 8504-1:2002. Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów. Metody przygotowania powierzchni. Część 1: Zasady ogólne.

277. PN-EN ISO 8504-2:2002. Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów. Metody przygotowania powierzchni. Część 2: Obróbka strumieniowo-ścierna.
278. PN-EN ISO 8504-3:2004. Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów. Metody przygotowania powierzchni. Część 3: Czyszczenie narzędziem ręcznym i narzędziem z napędem mechanicznym.
279. PN-EN ISO 8510-2:2010. Kleje. Oznaczanie wytrzymałości na oddzieranie połączeń elementu giętkiego ze sztywnym. Część 2: Oddzieranie pod kątem 180 stopni.
280. PN-ISO 8486-1:1998. Wyroby ścierne spojone. Wyznaczenie i oznaczenie składu ziarnowego. Makroziarna F4 do F220.
281. PN-M-04250:1987. Warstwa wierzchnia – Terminologia (norma wycofana).
282. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 11 września 1996 r. w sprawie czynników rakotwórczych w środowisku pracy oraz nadzoru nad stanem zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki. Dz.U. 1996 nr 121 poz. 571.
283. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 6 stycznia 2003 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie czynników rakotwórczych w środowisku pracy oraz nadzoru nad stanem zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki. Dz.U. 2003 nr 36 poz. 314.
284. Ustawa z dnia 14 listopada 2003 r. o zmianie ustawy – Kodeks pracy oraz o zmianie niektórych innych ustaw. Dz.U. 2003 nr 213 poz. 2081.

Strony internetowe

285. www.aktywacjapowierzchni.pl (czerwiec, 2013)
286. <http://anticorr.pl/metody-przygotowania-powierzchni> (lipiec, 2016)
287. www.archiwum.ciop.pl (styczeń, 2015)
288. www.carlroth.com (luty, 2016)
289. www.chemed.com.pl (styczeń, 2015)
290. <http://www.chemia.odlew.agh.edu.pl> (marzec 2016)
291. www.chemia.waw.pl (maj, 2015)
292. www.cprzyzmat.pl (luty, 2015)
293. www.docslide.pl (październik, 2016)
294. www.galwanizernie.pl (październik, 2016)
295. www.galwano.pl (październik, 2016)
296. www.grafit.mchtr.pw.edu.pl (marzec, 2016)
297. www.gregers.republika.pl (marzec, 2015)
298. www.home.agh.edu.pl (kwiecień, 2016)
299. www.loctite-kleje.pl (lipiec, 2014)
300. www.members.chello.pl (marzec, 2015)

301. www.piaskmet.webd.pl (lipiec, 2016)
302. www.plastech.pl (lipiec, 2012)
303. www.pl.wikipedia.org (październik, 2015)
304. www.sklep.pkn.pl (wrzesień 2015)
305. www.spawalnictwo-online.pl (październik, 2016)
306. www.stalnierzewna.com (luty, 2016)
307. www.technograph.pl (grudzień, 2013)
308. www.transwest.pl (czerwiec, 2014)
309. www.warunkibudowlane.pl (lipiec, 2015)
310. www.zzm.umcs.lublin.pl/Wyklad/FGF-Pol/5.F.G.F.%20Ads.%20C.St-G.pdf (kwiecień, 2016)