

ANALIZA STANU ENERGETYCZNEGO WARSTWY WIERZCHNIEJ WYBRANYCH STOPÓW ALUMINIUM PO OZONOWANIU

Mariusz KŁONICA

Streszczenie: W pracy przedstawiono wybrane wyniki badań dotyczące chropowatości powierzchni oraz wartości swobodnej energii powierzchniowej wybranych stopów aluminium po różnych sposobach przygotowania warstwy wierzchniej. Stan energetyczny warstwy wierzchniej stopów aluminium jest szczególnie trudny do konstytuowania w warunkach technologii uważanych za ekologiczne. Niektóre technologie związane z montażem elementów wykonanych ze stopów aluminium wymagają kształtowania odpowiedniego stanu energetycznego warstwy wierzchniej, dotyczy to klejenia, hermetyzacji czy nakładania powłok. W pracy analizowano wpływ różnych sposobów przygotowania warstwy wierzchniej na stan energetyczny oraz chropowatość powierzchni.

Słowa kluczowe: stop aluminium AW 7075, stop aluminium AlSi10Mg, chropowatość powierzchni, swobodna energia powierzchniowa

1. Wprowadzenie

Wartość swobodnej energii powierzchniowej warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych, zwłaszcza stopów lekkich jest ważna w sytuacjach, kiedy przewidujemy w procesie produkcyjnym operacje nakładania różnego rodzaju powłok ochronnych bądź dekoracyjnych, względnie operacje klejenia czy hermetyzacji konstrukcji [4 – 9, 11]. Duże znaczenie w zastosowaniu przemysłowym mają badania stanu energetycznego warstwy wierzchniej i są obiektem zainteresowań wielu dyscyplin naukowych [1, 2, 13, 18], takich jak: fizyka, chemia, inżynieria materiałowa, inżynieria powierzchni oraz w ostatnich latach także biotechnologia. Wartość swobodnej energii powierzchniowej, a także jej składowych – polarnej i dyspersyjnej, jest ważną miarą „podatności” warstwy wierzchniej na technologie, w których zjawisko adhezji odgrywa istotną rolę [12, 15 – 17].

Stopy aluminium (AW 7075 oraz AlSi10Mg) znalazły szerokie zastosowanie w budowie maszyn, z tego względu ważne jest opracowanie ekologicznej technologii modyfikacji warstwy wierzchniej.

Istotnym wskaźnikiem poprawności przygotowania powierzchni do klejenia jest jej stopień „rozwinięcia” geometrycznego. Powinien on być na odpowiednim poziomie. Z jednej strony zależy nam na zwiększaniu tego stopnia, ze względu na fakt, że zwiększa się rzeczywista powierzchnia zwilżania na jednostkę powierzchni nominalnej, co jest korzystne z punktu widzenia wytrzymałości, z drugiej strony zbyt duży stopień „rozwinięcia” może powodować utworzenie osłabiającej warstwy granicznej w strefie kohezyjnej materiału łączonego i w rezultacie osłabiać połączenie [11].

W pracy podjęto problem oceny stanu energetycznego, po różnych sposobach przygotowania warstwy wierzchniej dwóch, istotnie różniących się właściwościami stopów aluminium, to jest stopu do obróbki plastycznej AW 7075 oraz stopu odlewniczego

AlSi10Mg. Celem pracy jest analiza istotności różnicy stanu energetycznego warstwy wierzchniej wybranych stopów aluminium. Uzyskane wyniki z przeprowadzonych badań eksperymentalnych opracowano statystycznie [10, 14] z zachowaniem właściwych standardów naukowych.

2. Metodyka badań

2.1. Materiały użyte w badaniach

Badania prowadzono z użyciem następujących materiałów:

1. Stop aluminium AW 7075,
2. Stop aluminium AlSi10Mg,
3. Środki pomocnicze: narzędzia nasypowe o ziarnistości P320, środek odtłuszczający Loctite 7061, woda destylowana, dijdometan.

W celu rozwinięcia powierzchni geometrycznej oraz usunięcia warstwy fizysoptycznej badane próbki poddano obróbce mechanicznej szlifierką oscylacyjną Hilti WFO 280 z narzędziem nasypowym o ziarnistości P320 w czasie 30 sekund. Wszystkie próbki oczyszczono środkiem odtłuszczającym Loctite 7061. Stosowane warianty przygotowania powierzchni przedstawiono w tabeli 1.

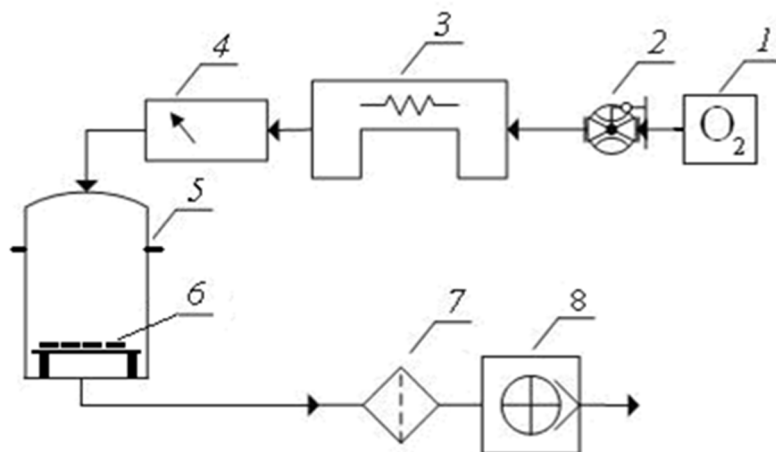
Tabela 1. Warianty przygotowania warstwy wierzchniej

	AW 7075, AlSi10Mg
T1	Obróbka narzędziem nasypowym o ziarnistości P320 oraz po odtłuszczeniu Loctitem 7061
T2	Obróbka narzędziem nasypowym o ziarnistości P320, odtłuszczenie Loctitem 7061 oraz ozonowanie: 15g O ₃ /m ³ w czasie 30 minut
T3	Obróbka narzędziem nasypowym o ziarnistości P320, odtłuszczenie Loctitem 7061 oraz ozonowanie: 40g O ₃ /m ³ w czasie 10 minut
T4	Obróbka narzędziem nasypowym o ziarnistości P320, odtłuszczenie Loctitem 7061 oraz ozonowanie: 55g O ₃ /m ³ w czasie 10 minut

Mikrogeometrię próbek kontrolowano metodą bezstykową przy użyciu profilometru optycznego w trybie VSI. Przed analizą optyczną małe obszary powierzchni próbki zostały celowo wygładzone jonami galu, techniką FIB (mikroskop z zogniskowaną wiązką jonów ang. Focused Ion Beam), w komorze mikroskopu skaningowego DualBeam. Tak przygotowana powierzchnia pozwala wykazać nawet subtelne zmiany zachodzące podczas ozonowania. Wygładzone obszary zostały specjalnie oznakowane tak, aby po ozonowaniu można było zeskanować dokładnie tą samą powierzchnię próbki.

2.2. Stanowisko badawcze

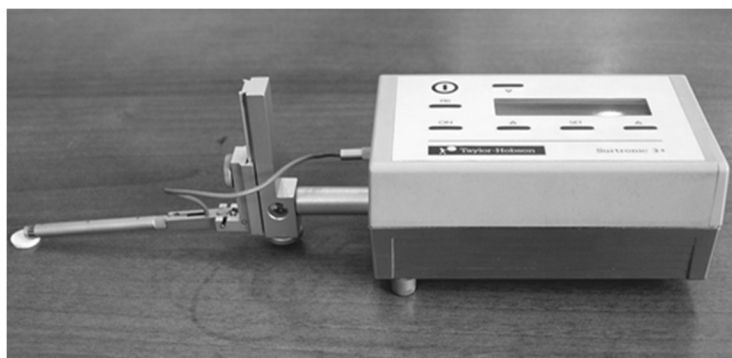
Na rysunku 1 przedstawiono schemat stanowiska do modyfikacji warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych w atmosferze ozonu.



Rys. 1. Schemat stanowiska do procesu ozonowania próbek materiałów konstrukcyjnych :
 1– koncentrator tlenu, 2 – przepływomierz z regulacją, 3 – generator ozonu, 4 – miernik stężenia ozonu, 5 – komora reakcyjna, 6 – próbki poddawane modyfikacji warstwy wierzchniej, 7 – destruktor ozonu, 8 – pompka ssąca

Przepływ ozonu podczas prowadzenia procesu ozonowania próbek był stały i wynosił $0,9 \text{ dm}^3/\text{min}$. Do pomiaru stężenia ozonu użyto miernika ozonu Ozon ANALYZER BMT 964. Badania prowadzono w zakresie stężeń od $15 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ do $55 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ przy różnych czasach kondycjonowania próbek w komorze: 10 oraz 30 minut.

Badania chropowatości powierzchni prowadzono z wykorzystaniem profilografometru firmy Taylor Hobson Surtronic3+ - metoda stykowa. Na rysunku 2 przedstawiono profilografometr firmy Taylor Hobson Surtronic3+.



Rys. 2. Profilografometr firmy Taylor Hobson Surtronic3+

Przedstawione parametry z badań są zgodnie z normą PN-EN ISO 4287:1999/A1:2010P [19].

Przeprowadzono również badania mikrogeometrii powierzchni metodą profilometrii optycznej. Profilometr optyczny Contour GT-K1 przedstawiony na rysunku 3 umożliwia rejestrację precyzyjnych, trójwymiarowych pomiarów metrologicznych powierzchni.



Rys. 3. Profilometr optyczny Contour GT-K1

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

Do pomiarów kąta zwilżania (wody destylowanej oraz diiodometanu) użyto goniometru PGX. Ciecze pomiarowe o stałej objętości 4 μ l były наносzone na badane powierzchnie w sposób automatyczny przez mechanizm goniometru PGX. Na podstawie pomiarów kątów zwilżania oszacowano wartości swobodnej energii powierzchniowej.

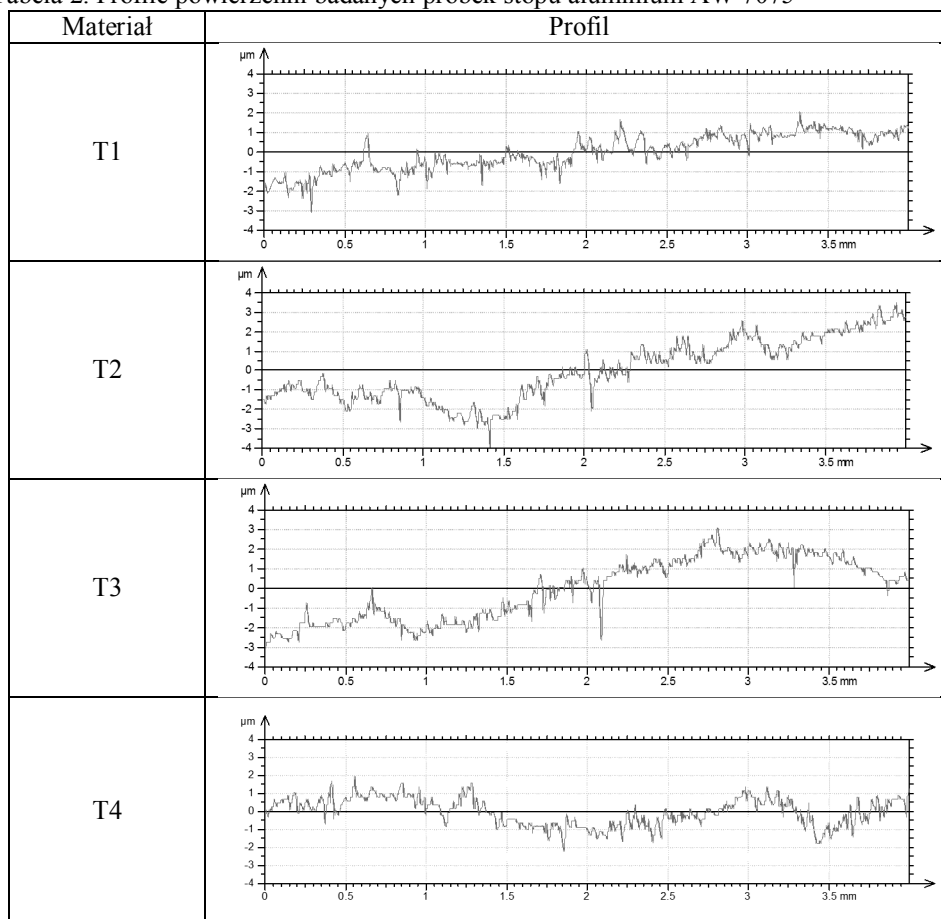
3. Wyniki badań

3.1. Chropowatość powierzchni 2D

Przeprowadzone badania chropowatości powierzchni wybranych stopów aluminium za pomocą profilografometru Taylor Hobson Surtronic3+ nie wykazały istotnych różnic w wartościach zarejestrowanych parametrów. Z tego względu zdecydowano się przedstawić komplet wyników badań tylko dla stopu aluminium AW 7075, natomiast dla stopu aluminium AlSi10Mg przedstawiono wyniki badań dla wariantów: T1 oraz T4. Długość odcinka elementarnego dobrano na podstawie literatury [3] i przyjęto na poziomie 0,8mm.

W tabeli 2 zestawiono profile chropowatości powierzchni stopu aluminium AW 7075 przedstawiające parametr R_a [μ m] przed i po modyfikacji warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu. Profile opracowano w programie TalyProfile Lite.

Tabela 2. Profile powierzchni badanych próbek stopu aluminium AW 7075



Na przedstawionych profilach chropowatości powierzchni po obróbce mechanicznej narzędziem nasypowym o ziarnistości P320 zaobserwowano charakterystyczne zagłębienia przedstawiające kinematyczno–geometryczne odwzorowanie narzędzia.

W tabeli 3 przedstawiono uśrednione wartości pomiarów parametrów chropowatości próbek AW 7075 przed ozonowaniem oraz po ozonowaniu. Przedstawiono również wartości odchylenia standardowego dla przedstawionych parametrów. Pomiar chropowatości prowadzono po uprzednim odtłuszczeniu powierzchni środkiem Loctite 7061.

W tabeli 4 przedstawiono profile chropowatości powierzchni stopu aluminium AlSi10Mg przedstawiające parametr R_a [μm] przed i po modyfikacji warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu dla wariantów: T1 i T4.

W tabeli 5 przedstawiono uśrednione wartości pomiarów parametrów chropowatości próbek AlSi10Mg przed ozonowaniem oraz po ozonowaniu (wariant T1 oraz T4). Pomiar chropowatości prowadzono po uprzednim odtłuszczeniu powierzchni środkiem Loctite.

Tabela 3. Uśrednione wartości parametrów chropowatości dla badanych próbek przed oraz po ozonowaniu stopu aluminium AW 7075

	Ra [μm]	Rq [μm]	Rz [μm]	Rt [μm]	Ry [μm]	Sm [μm]
T1						
Średnia	0,404	0,572	3,22	5,14	4,82	74,8
Odchylenie standardowe	0,0607	0,1073	0,2490	1,1929	1,3809	12,7750
T2						
Średnia	0,412	0,568	3,3	5,34	5,02	77,2
Odchylenie standardowe	0,0502	0,1073	0,2236	1,2462	1,2029	8,8994
T3						
Średnia	0,408	0,576	3,26	5,16	4,82	76,6
Odchylenie standardowe	0,0540	0,0780	0,1673	1,1675	1,3809	12,7397
T4						
Średnia	0,392	0,588	3,22	5,3	4,94	80
Odchylenie standardowe	0,0576	0,1119	0,2490	1,2227	1,4258	7,3485

Tabela 4. Profile powierzchni badanych próbek stopu aluminium AlSi10Mg

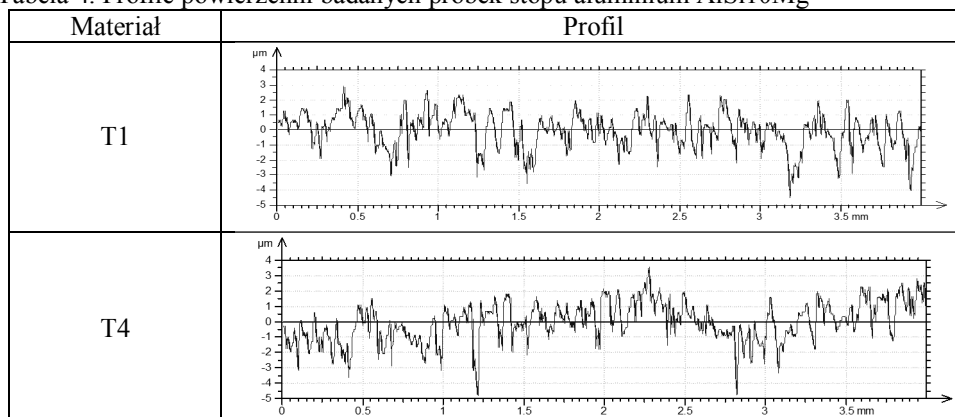


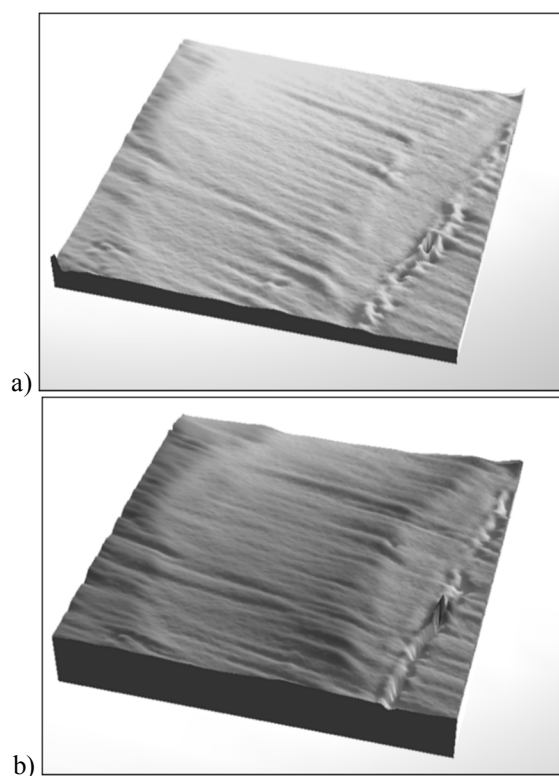
Tabela 5. Uśrednione wartości parametrów chropowatości dla badanych próbek stopu aluminium AlSi10Mg przed oraz po ozonowaniu

	Ra [μm]	Rq [μm]	Rz [μm]	Rt [μm]	Ry [μm]	Sm [μm]
T1						
Średnia	0,987	1,380	6,317	10,633	10,333	73,000
Odchylenie standardowe	0,2286	0,4006	1,0534	4,5487	4,7756	7,1320
T4						
Średnia	0,887	1,180	5,817	9,633	9,333	75,000
Odchylenie standardowe	0,1786	0,3506	1,1534	4,1487	4,2756	7,2210

Przeprowadzone badania chropowatości powierzchni stopu aluminium AlSi10Mg po ozonowaniu w stosunku do próbek przed ozonowaniem nie wykazały żadnych istotnych różnic.

3.2. Chropowatość powierzchni 3D

Na rysunku 4 przedstawiono fotografie topografii powierzchni stopu aluminium AW 7075 po jonowym polerowaniu próbki.



Rys. 4. Zdjęcie powierzchni próbki ze stopu aluminium AW 7075: a) przed ozonowaniem, b) po ozonowaniu

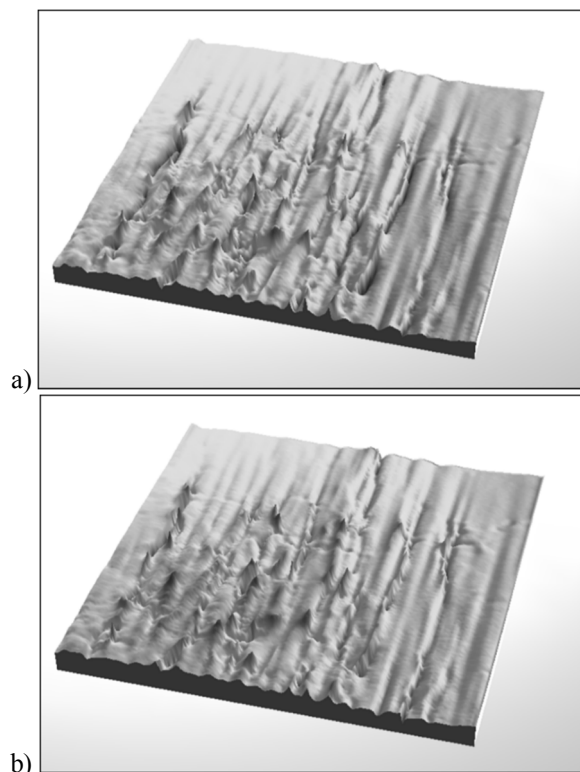
Fotografie oraz pomiary wykonano na próbkach przed modyfikacją warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu oraz po modyfikacji. Rozmiar zeskanowanej powierzchni to $156 \times 117 \mu\text{m}$.

Zdjęcia przedstawiają ten sam obszar powierzchni próbki wygładzony techniką FIB. Z pomiarów wynika 58% wzrost chropowatości całego obszaru po ozonowaniu w stosunku do próbek przed ozonowaniem. Wartość liczbową przed ozonowaniem parametru chropowatości S_q wynosi 94 nm i wzrasta do wartości 148 nm po procesie ozonowania. Pozostałe parametry również charakteryzują się wzrostem wartości liczbowych po ozonowaniu w stosunku do próbek przed ozonowaniem.

Wzrost parametrów chropowatości 3D oznacza w praktyce rozwinięcie powierzchni na poziomie nanometrycznym, co jest korzystne z punktu widzenia technologii, gdzie

zjawisko adhezji odgrywa kluczowe znaczenie. Na obrazach można dostrzec zmiany wywołane procesem ozonowania.

Na rysunku 5 przedstawiono fotografie topografii powierzchni stopu aluminium AlSi10Mg po jonowym polerowaniu próbki. Fotografie oraz pomiary wykonano na próbkach przed modyfikacją warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu oraz po modyfikacji. Rozmiar zeskanowanej powierzchni to 156 x 117 μm .



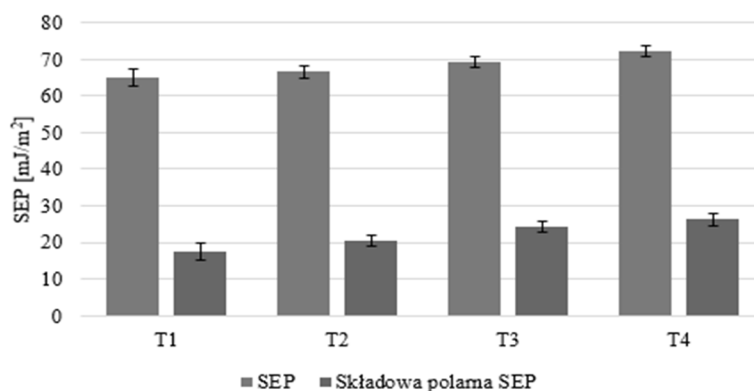
Rys. 5. Zdjęcie powierzchni próbki ze stopu aluminium AlSi10Mg w projekcji 3D: a) przed ozonowaniem, b) po ozonowaniu

Przeprowadzone pomiary dla próbek wykonanych ze stopu aluminium AlSi10Mg wykazały, że chropowatość powierzchni tego obszaru po ozonowaniu minimalnie wzrosła (ok. 2,5%). Wartość liczbową średniej kwadratowej rzędnych profilu, S_q wzrosła z 528 nm do 540 nm. Na obrazach można dostrzec jedynie subtelne zmiany wywołane procesem ozonowania dotyczące głównie usunięcia zanieczyszczeń.

Po przeprowadzonych badaniach wykazano efekt zmian geometrycznych topografii powierzchni na poziomie nanometrycznym. Natomiast efekt rozwinięcia geometrycznego w skali makroskopowej nie wykazał istotnych zmian, co jest to zgodne z oczekiwaniami. Widoczna jest jednak różnica jakościowa rozwinięcia geometrycznego po ozonowaniu dla wybranych stopów aluminium.

3.3. Swobodna energia powierzchniowa SEP

Na rysunku 6 przedstawiono wpływ modyfikacji warstwy wierzchniej stopu aluminium AW 7075 w atmosferze ozonu na wartość swobodnej energii powierzchniowej SEP oraz jej składowej polarnej.

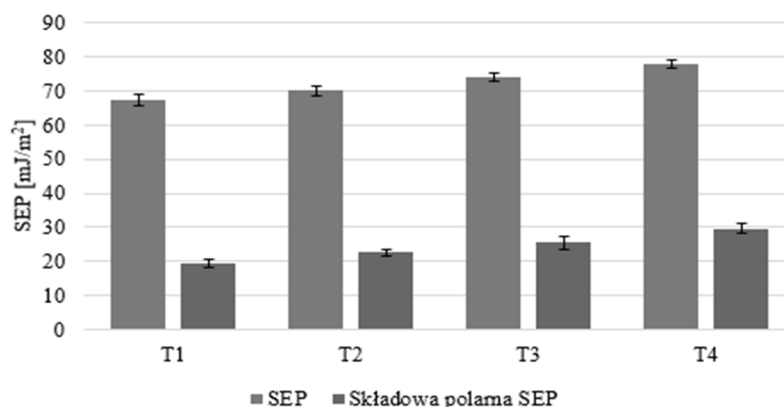


Rys. 6. Swobodna energia powierzchniowa oraz jej składowa polarna po różnych sposobach przygotowania warstwy wierzchniej stopu aluminium AW 7075

Modyfikacja warstwy wierzchniej stopu aluminium AW 7075 w atmosferze ozonu spowodowała wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej. Maksymalny wzrost zanotowano dla wariantu T4 (próbki po ozonowaniu - stężenia 55g/m^3 oraz czas ozonowania 10 minut) i wynosił 10% w stosunku do próbek przed ozonowaniem.

Wzrost wartości składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej próbek wykonanych ze stopu aluminium AW 7075 wynosił 60% dla próbek wariantu T4 w stosunku do próbek przed ozonowaniem.

Na rysunku 7 przedstawiono wpływ modyfikacji warstwy wierzchniej stopu aluminium AlSi10Mg w atmosferze ozonu na wartość swobodnej energii powierzchniowej SEP oraz jej składowej polarnej.



Rys. 7. Wartość swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowa polarna po różnych sposobach przygotowania warstwy wierzchniej stopu aluminium AlSi10Mg

Modyfikacja warstwy wierzchniej stopu aluminium AlSi10Mg w atmosferze ozonu

spowodowała wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej. Maksymalny wzrost zanotowano dla wariantu T4 (próbki po ozonowaniu - stężenie 55g/m³ oraz czas ozonowania 10 minut) i wynosił 15% w stosunku do próbek przed ozonowaniem.

Wzrost wartości składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej próbek wykonanych ze stopu aluminium AlSi10Mg wynosił 50% dla próbek ozonowanych w stężeniu ozonu 55 g/m³ w czasie 10 minut (wariant T4) w stosunku do próbek przed ozonowaniem.

Wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowej polarnej dla wybranych stopów aluminium może być spowodowany usunięciem warstwy fizysoptycznej utworzonej na materiale w warunkach ekspozycji, mogą to być zaadsorbowane składniki otoczenia w postaci zanieczyszczenia.

4. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie następujących, ważniejszych wniosków:

1. Stwierdzono, że chropowatości powierzchni na poziomie makroskopowym dla próbek wykonanych ze stopów aluminium (AW 7075 oraz AlSi10Mg) po ozonowaniu w stosunku do próbek przed ozonowaniem nie wykazały żadnych istotnych różnic.
2. Stwierdzono wzrost wartości parametrów chropowatości powierzchni na poziomie nanometrycznym dla próbek wykonanych ze stopów aluminium (AW 7075 oraz AlSi10Mg) po ozonowaniu w stosunku do próbek przed ozonowaniem. Największy wzrost wartości parametrów chropowatości powierzchni zaobserwowano dla stopu aluminium AW 7075. Wzrost ten dla parametru Sq wynosił 58% dla próbek po ozonowaniu w stosunku do próbek przed modyfikacją warstwy wierzchniej w atmosferze ozonu.
3. Stwierdzono wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej dla próbek wykonanych ze stopów aluminium po ozonowaniu w stosunku do próbek przed ozonowaniem. Dla stopu aluminium AW 7075 maksymalny wzrost wynosił 10%, natomiast dla stopu aluminium AlSi10Mg maksymalny wzrost wynosił 15%.
4. Stwierdzono wzrost wartości składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej dla próbek wykonanych ze stopów aluminium po ozonowaniu w stosunku do próbek przed ozonowaniem. Dla stopu aluminium AW 7075 maksymalny wzrost wynosił 60%, natomiast dla stopu aluminium AlSi10Mg maksymalny wzrost wynosił 50%.
5. Uzyskano bardzo dobrą powtarzalność (mały rozrzut) wartości SEP dla stopów aluminium po różnych sposobach przygotowania warstwy wierzchniej.

Przeprowadzone analizy z uzyskanych wyników potwierdzają, że w wielu sytuacjach kosztowne w aplikacji i utylizacji technologie kształtowania stanu energetycznego warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych mogą być zastąpione przez metody mniej kosztochłonne i bardziej przyjazne dla środowiska, jak wykorzystanie ozonu.

Literatura

1. Blicharski M.: Inżynieria powierzchni. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa 2009.
2. Burakowski T., Wierchoń T.: Inżynieria powierzchni metali. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.

3. Humienny Z. (red.): Specyfikacje Geometrii Wyrobów (GPS) – wykład dla uczelni technicznych. Oficyna wydawnicza PW, 2001, s. 540.
4. Kłonica M., Kuczmaszewski J.: Badania porównawcze wytrzymałości na ścinanie zakładkowych połączeń klejowych po oczyszczeniu mechanicznym i ozonowaniu. *Technologia i Automatyzacja Montażu* 4/2011, s. 45-48.
5. Kłonica M., Kuczmaszewski J.: Analiza statystyczna w procesie badawczym na przykładzie ozonowania poliamidu PA6 dla potrzeb klejenia. *Innowacje w zarządzaniu i inżynierii produkcji*. T. 1, Red: Knosala Ryszard - Opole: Oficyna Wydawnicza Polskiego Towarzystwa Zarządzania Produkcją, 2014, s. 736-748.
6. Kłonica M., Kuczmaszewski J.: Badania porównawcze stanu energetycznego warstwy wierzchniej stopów aluminium po obróbce frezowaniem. *Mechanik* nr 8-9, 2015, s. 654-662.
7. Kłonica M., Kuczmaszewski J., Ozonek J.: Ocena porównawcza właściwości energetycznych warstwy wierzchniej stopu tytanu. *Inżynieria materiałowa*. Nr 5 (171) 2009 s. 396-399.
8. Kłonica M., Kuczmaszewski J., Kwiatkowski M., Ozonek J.: Polyamide 6 surface layer following ozone treatment. *International Journal of Adhesion And Adhesives* 64, 2016, s. 179-187.
9. Kłonica M., Kuczmaszewski J., Kwiatkowski M. P., Satoh S.: Analysis of energetic properties of AZ 91 HP magnesium alloy after ozonization. *Proceedings of the 21-st Annual Conference on Ozone Science and Technology in Japan 2012*, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Hiroshima.
10. Korzyński M.: *Metodyka eksperymentu. Planowanie, realizacja i statystyczne opracowanie wyników eksperymentów technologicznych*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa, 2006.
11. Kuczmaszewski J.: *Fundamentals of metal-metal adhesive joint design*. Politechnika Lubelska. Oddział PAN w Lublinie, 2006.
12. Packham D. E.: Surface energy, surface topography and adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2003, 23, s. 437-448.
13. Roźniatowski K., Kurzydłowski K.J., Wierzchnoń T.: Geometryczny opis cech mikrostrukturalnych warstwy powierzchniowej. *Inżynieria Materiałowa*, 1994, 5, s. 141-149.
14. Sałaciński T.: *SPC – statystyczne sterowanie procesami produkcji*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa, 2009.
15. Żenkiewicz M.: *Adhezja i modyfikowanie warstw wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych*. WNT, Warszawa 2000.
16. Żenkiewicz M.: Methods for the calculation of surface free energy of solids. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2007, 24, 137-145.
17. Żenkiewicz M.: Comparative study on the surface free energy of a solid calculated by different methods. *Polymer Testing*, 2007, 26, 14-19.
18. PN-87/M-04250: Warstwa wierzchnia. Terminologia. Surface layer. Terminology.
19. PN-EN ISO 4287:1999/A1:2010P: Specyfikacje geometrii wyrobów. Struktura geometryczna powierzchni: metoda profilowa. Terminy, definicje i parametry struktury geometrycznej powierzchni.

Dr inż. Mariusz KŁONICA
 Katedra Podstaw Inżynierii Produkcji
 Wydział Mechaniczny/Politechnika Lubelska
 20-640 Lublin, ul. Nadbystrzycka 36
 tel./fax: (0-81) 538 42 31, e-mail: m.klonica@pollub.pl