

**Renata ROGOWSKA**

Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, Radom

## **UPROSZCZONY SPOSÓB WYZNACZANIA SWOBODNEJ ENERGII POWIERZCHNIOWEJ POWŁOK OSADZANYCH TECHNIKĄ Arc-PVD**

### **Słowa kluczowe**

Swobodna energia powierzchniowa (surface free energy – SFE), cieczy modelowe, kąt zwilżania, metoda płytkowa Wilhelmięgo, metoda osadzanej kropli, powłoki Arc-PVD.

### **Streszczenie**

Wyznaczanie swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych z wykorzystaniem modelami Wu, Van Ossa, Owens-Wendta-Rabela-Kaelble'a lub Fowkesa jest bardzo pracochłonną procedurą badawczą ze względu na konieczność wykonania pomiarów kątów zwilżania dla kilku cieczy modelowych (od 3 do 5). Kąt zwilżania może być wyznaczany metodą płytkową Wilhelmięgo lub metodą osadzanej kropli. Aby uprościć i przyspieszyć szacowanie SFE nowo uzyskiwanych powłok PVD, zastosowano metody: Roberson, Neumanna oraz Neumanna-Kwoka wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych. Metody te wymagają użycia tylko jednej cieczy modelowej do pomiaru kąta zwilżania. Przeprowadzono badania w celu doboru metody pomiaru kąta zwilżania oraz wyboru najlepszej cieczy modelowej, dla której wartości SFE powłok będą zbliżone do wartości otrzymanych dla modelu wymagającego użycia kilku cieczy. Pomimo że metoda płytkowa Wilhelmięgo jest bardziej precyzyjną metodą pomiaru kąta zwilżania, to wyniki SFE powłok uzyskiwane dla kątów zmierzonych metodą osadzanej kropli lepiej realizują założenia pracy. Dlatego wybrano tę

metodę pomiaru kąta zwilżania. Natomiast ciecze polarne, takie jak woda, formaldehyd czy anilina najlepiej spełniały założenie, że wartość SFE powłoki wyznaczona dla jednej cieczy jest zbliżona do wartości SFE wyznaczonej z użyciem kilku cieczy modelowych.

## Wprowadzenie

Celem pracy była próba wybrania jednej cieczy modelowej oraz uproszczonego modelu obliczania SFE umożliwiającego szybkie szacowanie SFE materiałów powłok nowo wytworzonych w procesach PVD. Swobodna energia powierzchniowa jest różnicą pomiędzy całkowitą energią wszystkich atomów lub cząstek powierzchni a energią, którą miałyby one, gdyby znajdowały się wewnątrz ciała. Miarą energii powierzchniowej jest praca, jaką trzeba wykonać, aby przenieść atomy lub cząstki z wnętrza ciała na powierzchnię [1, 2, 3].

W artykule przyjęto następujące oznaczenia:  $\delta_l$  – SFE cieczy,  $\delta_s$  – SFE ciała stałego,  $\delta_l^d$  – część SFE wnoszona przez oddziaływania dyspersyjne, składowa dyspersyjna,  $\delta_l^p$  – część SFE wnoszona przez oddziaływania polarne, składowa polarna,  $\delta_{ls}$  – SFE międzyfazowa.

Poszczególne indeksy oznaczają:  $l$  – ciecz,  $s$  – ciało stałe,  $p$  – oddziaływania polarne,  $d$  – oddziaływania dyspersyjne.

Istnieje wiele sposobów obliczania swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych. Różnią się one sposobem zdefiniowania oddziaływań na granicy faz ciało stałe–ciecz. W warunkach równowagi, na granicy faz ciało stałe–ciecz, spełniona jest zależność Younga [3]:

$$\delta_L \cos \theta + \delta_{SL} = \delta_S \quad (1)$$

Równanie to ma dwie mierzalne wielkości – napięcie powierzchniowe cieczy i kąt zwilżania. Ma także dwie niemierzalne wielkości  $\delta_{SL}$ ,  $\delta_S$  (swobodna energia międzyfazowa, swobodna energia powierzchniowa ciała stałego). W kategoriach termodynamicznych energia adhezji  $W_a$  równa się pracy niezbędnej do rozdzielenia powierzchni ciało stałe–ciecz [3].

$$W_a = \delta_L + \delta_S - \delta_{SL} \quad (2)$$

Po podstawieniu do równania 2 równania Younga otrzymuje się zależność Younga-Dupre [3]:

$$W_a = \delta_L (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

Fowkes jako pierwszy założył, że swobodna energia powierzchniowa ciał stałych i cieczy jest sumą z oddziaływań dyspersyjnych i polarnych. Wyznaczenie swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych metodą Fowkesa polega na osobnym wyznaczaniu udziałów dyspersyjnych i polarnych. Do pomiarów kątów zwilżania należy użyć co najmniej dwóch cieczy niepolarnych i dwóch lub więcej cieczy polarnych. Z wyników uzyskanych dla cieczy niepolarnych wyznaczana jest część niepolarna SFE badanego ciała stałego, a z wyników uzyskanych dla cieczy polarnych część polarna [1, 2].

Owens-Wendt-Rabel i Kaelble zastosowali do obliczeń swobodnej energii międzyfazowej model średniej geometrycznej z oddziaływań dyspersyjnych i polarnych swobodnej energii powierzchniowej cieczy, jak i ciał stałych będących w kontakcie. Swobodną energię powierzchniową ciał stałych i cieczy zdefiniowano jako sumę wynikającą z oddziaływań dyspersyjnych i polarnych  $\delta = \delta^d + \delta^p$ . Swobodna energia międzyfazowa  $\delta_{ls}$  jest sumą średnich geometrycznych z oddziaływań polarnych i dyspersyjnych pomnożoną przez 2. Stąd:

$$\delta_l = \delta_l^d + \delta_l^p \quad (4)$$

$$\delta_s = \delta_s^d + \delta_s^p \quad (5)$$

$$\delta_{sl} = \delta_l + \delta_s - 2(\delta_l^d \delta_s^d)^{1/2} - 2(\delta_l^p \delta_s^p)^{1/2} \quad (6)$$

Wykorzystując zależności (1), (3), (4), (5) i (6), otrzymali wzór na pracę adhezji:

$$W_a = \delta_l(1 + \cos \theta) = 2 \left[ (\delta_l^d \delta_s^d)^{1/2} + (\delta_l^p \delta_s^p)^{1/2} \right] \quad (7)$$

Natomiast cosinus kąta zwilżania jest funkcją swobodnych energii powierzchniowych kontaktujących się faz (stałej i ciekłej) oraz ich udziałów dyspersyjnych.

$$\cos \theta = f(\delta_s, \delta_s^d, \delta_l, \delta_l^d) \quad (8)$$

Metoda ta może być wykorzystywana do wyznaczania SFE ciał niskoenergetycznych, takich jak polimery, a także jest najczęściej stosowana do wyznaczania SFE metali, stopów metali i wszelkiego typu powłok, w tym powłok PVD, chociaż w przypadku metali, stopów i powłok nie można mówić, że są to ciała niskoenergetyczne [1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10].

Wu, przy założeniu, że swobodna energia powierzchniowa jest sumą z oddziaływań dyspersyjnych i polarnych, zdefiniował swobodną energię międzyfazową jako sumę swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego i cieczy pomniejszoną o średnią harmoniczną z oddziaływań polarnych i dyspersyjnych pomnożonych przez cztery [10, 11]:

$$\delta_{ls} = \delta_l + \delta_s - 4 \left( \frac{\delta_l^d \delta_s^d}{\delta_l^d + \delta_s^d} \right) - 4 \left( \frac{\delta_l^p \delta_s^p}{\delta_l^p + \delta_s^p} \right) \quad (9)$$

Zgodnie z założeniami Wu pracę adhezji zdefiniował następująco:

$$W_a = \delta_l (1 + \cos \theta) = 4 \frac{\delta_s^d \delta_l^d}{\delta_s^d + \delta_l^d} + 4 \frac{\delta_s^p \delta_l^p}{\delta_s^p + \delta_l^p} \quad (10)$$

Van Oss przyjął, że swobodna energia powierzchniowa ciał stałych i cieczy jest sumą z oddziaływań dalekiego zasięgu Lifschitza-Van der Waalsa oraz oddziaływań kwasowo-zasadowych wynikających z teorii Lewisa. Swobodna energia międzyfazowa  $\delta_{sl}$  układu ciało stałe–ciecz w równaniu Younga jest funkcją średniej geometrycznej składowych Lifshitz-Van der Waalsa ( $\delta^{LW}$ ) i średniej geometrycznej elektronowo-akceptorowych ( $\delta^*$ ) oraz elektronowo-donorowych ( $\delta$ ) parametrów składowych kwasowo-zasadowych ( $\delta^{AB}$ ).

Zgodnie z teorią Van Ossa powstają równania (11) i (12) [1, 10, 17]:

$$\delta = \delta^{LW} + \delta^{AB} \quad (11)$$

$$\delta^{AB} = 2 (\delta^+ \delta^-)^{1/2} \quad (12)$$

W przytoczonych równaniach poszczególne indeksy oznaczają:

- $LW$  – oddziaływania Lifschitza-Van der Waalsa,
- $AB$  – oddziaływania kwasowo-zasadowe.

Wstawiając (11) i (12) do równań (1), (2), (3), otrzymano zależność (13):

$$W_a = \delta_L (\cos \theta + 1) = 2 (\delta_S^{LW} \delta_L^{LW})^{1/2} + 2 (\delta_S^+ \delta_L^-)^{1/2} + 2 (\delta_S^- \delta_L^+)^{1/2} - \Pi e \quad (13)$$

gdy  $\Pi e = 0$  – równowagowe ciśnienie filmu rozpluwającego jest równe zeru.

Używane w badaniach cieczy modelowe charakteryzują się tym, że w ich przypadku wartości  $\delta_L^{LW}$ ,  $\delta_L^+$ ,  $\delta_L^-$  oraz  $\delta_L$  są dobrze znane. Ponieważ równanie Younga stosowane do obliczeń ma trzy niewiadome, dlatego mierząc kąt zwilżania dla trzech modelowych cieczy, można z uzyskanego układu równań wyli-

czyć wartości:  $\delta_s^{LW}$ ,  $\delta_s^+$ ,  $\delta_s^-$ , tj. składową swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego wynikającą z sił Lifshitzza-Van der Waalsa oraz parametry elektronowo-donorowy i elektronowo-akceptorowy składowej kwasowo-zasadowej, a następnie, korzystając ze znanych zależności, wyliczyć swobodną energię powierzchniową badanego ciała stałego [1, 2, 12, 13].

Sonya V. Robertson jako pierwsza zaproponowała sposób wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych wg równania wyprowadzonego na podstawie danych eksperymentalnych dla jednej cieczy modelowej. W równaniu tym kąt zwilżania został zmierzony dla wody:

$$\delta_s = 74,5 - 0,372x - 0,00181x^2 \quad (14)$$

gdzie:  $x$  oznacza kąt zwilżania dla wody [14].

Neuman zdefiniował swobodną energię międzyfazową pomiędzy ciałem stałym i cieczą zgodnie z równaniem (15):

$$\delta_{SL} = \delta_s + \delta_L - 2\sqrt{\delta_s} \delta_L e^{-\beta(\delta_L - \delta_s)^2} \quad (15)$$

Wstawiając poniższą zależność do równania Younga, otrzymano równanie:

$$\delta_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\delta_s} \delta_L e^{-\beta(\delta_L - \delta_s)^2} \quad (16)$$

i przyjmując (na podstawie badań), że współczynnik  $\beta = 0,0001247$  (m/mN)<sup>2</sup> wyznaczył swobodną energię powierzchniową ciał stałych z pomiaru kąta zwilżania tylko dla jednej cieczy.

Kilka lat później Neuman z Kwokiem zdefiniowali swobodną energię międzyfazową zgodnie z równaniem (17):

$$\delta_{SL} = \delta_s + \delta_L - 2\sqrt{\delta_s} \delta_L [1 - \beta_1(\delta_s - \delta_L)^2] \quad (17)$$

Wstawiając równanie (14) do równania Younga, uzyskano następującą zależność:

$$\delta_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\delta_s} \delta_L [1 - \beta_1(\delta_s - \delta_L)^2] \quad (18)$$

gdzie:  $\beta_1 = 0,0001054$  (m/mN)<sup>2</sup>.

Równania (16) i (18) pozwalają wyznaczyć swobodną energię powierzchniową ciała stałego  $\delta_s$  z pomiarów kąta zwilżania dla jednej cieczy o znanej swobodnej energii powierzchniowej  $\delta_L$ . Z równań tych nie jest możliwe wyznaczenie osobno części polarnej i części dyspersyjnej swobodnej energii powierzchniowej [13, 14, 15].

## 1. Metody pomiaru kąta zwilżania

Kąt zwilżania mierzono dwoma metodami – metodą osadzanej kropli oraz metodą płytkową Wilhelmięgo. Przygotowane, odtuszczone próbki kładziono na stoliku urządzenia (metoda osadzanej kropli), na powierzchni próbki sadzano kroplę o objętości 2  $\mu\text{l}$  i możliwie szybko wykonywano pomiar kąta zwilżania po obu stronach kropli [16, 17]. Pomiary wykonywano na urządzeniu UDPZ produkcji Instytutu Technologii Eksploatacji [10]. W metodzie Wilhelmięgo płytkę o wymiarach 20 mm x 20 mm x 0,5 mm odtuszczonej wieszano na specjalnym uchwycie, w pojemniku umieszczano jedną z wybranych cieczy modelowych i wykonywano pomiar. Pomiary wykonywano na tensjometrze K12 firmy Krüss GmbH [16, 18]. Wykaz użytych w badaniach cieczy modelowych wraz z właściwościami fizykochemicznymi podają tabele 2, 3 i 4. Do badań użyto próbek pokrytych powłokami: CrN, CrN/CrAlN, CrAlN, TiCrAlN, CrN+(TiAlN/CrN) $\times$ 4. Powłoki nałożono metodą Arc-PVD na zahartowane i odtuszczone próbki ze stali gatunku 1H18N9. Istnieje zależność pomiędzy mierzonym kątem zwilżania a chropowatością powierzchni [19, 20, 21, 22], dlatego zmierzono chropowatość powierzchni badanych próbek. Wyniki pomiarów chropowatości zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry chropowatości badanych powłok

Symbol powłoki	$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_t$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_z$ [ $\mu\text{m}$ ]
CrN	0,1036	1,6996	0,9591
CrN/CrAlN	0,2118	3,3064	1,9161
CrAlN	0,2988	6,7546	2,7548
TiCrAlN	0,1844	2,2548	1,5091
CrN+(TiAlN/CrN) $\times$ 4	0,1085	3,5697	1,0234

Tabela 2. Dane fizykochemiczne cieczy używanych do wyznaczania kątów zwilżania w temp. 20°C oraz swobodnej energii powierzchniowej badanych powłok [18]

Nazwa cieczy	Napięcie powierzchniowe [mN/m]			Gęstość cieczy [g/cm $^3$ ]	Lepkość [mPa·s]
	Wartość całkowita	Część dyspersyjna	Część polarna		
Woda	72,3	18,7	53,6	0,998	1,002
Fornamid	58,2	39,4	19,6	1,133	3,607
Dijodometan	50,0	47,4	2,6	3,325	2,762
Glikol etylenowy	47,5	29,3	18,2	1,109	20,01
$\alpha$ -bromonaftalen	44,4	44,4	0	1,483	5,107

Tabela 3. Wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych wynikających z oddziaływań LW oraz AB używanych do wyznaczania kątów zwilżania w temp. 20°C [mJ/m<sup>2</sup>] [18]

Nazwa cieczy	$\delta$	$\delta^{LW}$	$\delta^{AB}$	$\delta^+$	$\delta^-$
Polarne:					
Woda	72,8	21,8	51,0	25,5	25,5
Formamid	58,0	39,0	19,0	2,28	39,6
Glikol etylenowy	48,0	29,0	19,0	1,92	47,0
Niepolarne:					
Dijodometan	50,8	50,8	0	≈0	0
α-bromonaftalen	44,4	44,4	≈0	≈0	≈0

Tabela 4. Dane fizykochemiczne 13 testowanych cieczy używanych do wyznaczania kątów zwilżania w temp. 20°C [18]

Nazwa cieczy	Napięcie powierzchniowe [mN/m]			Gęstość cieczy [g/cm <sup>3</sup> ]	Lepkość [mPa·s]
	Wartość całkowita	Część dyspersyjna	Część polarna		
10% glikol etylenowy	69,4	21,2	48,1	1	0
20% glikol etylenowy	64,3	20,9	43,4	1	0
30% glikol etylenowy	61,6	20,5	41,1	1	0
40% glikol etylenowy	60,3	20,3	40,0	1	0
50% glikol etylenowy	57,9	20,0	37,9	1	0
60% glikol etylenowy	55,9	19,8	36,1	1	0
70% glikol etylenowy	53,4	19,6	33,8	1	0
80% glikol etylenowy	52,2	19,3	32,9	1	0
90% glikol etylenowy	50,5	19,1	31,3	1	0
Alkohol benzylowy	39,0	30,3	8,7	1,042	7,052
Anilina	43,4	33,1	10,3	1,022	4,572
Dimetylosulfotlenek	44,0	36,0	8,0		
1,5 – pentadiol	43,3	27,6	15,7	0,994	140,7
Gliceryna	62,7	21,2	41,5	1,263	924,7

## 2. Wyniki badań i dyskusja

Kąty zwilżania dla pięciu wytypowanych cieczy modelowych wyznaczono dwoma metodami – metodą odsadzanej kropli oraz metodą płytki Wilhelmgiego. Uzyskane wyniki zamieszczono w tabelach 5 i 6. Policzono wartości średnie oraz odchylenia standardowe. Metodą osadzanej kropli wyznaczono również kąty zwilżania dla 14 testowanych cieczy. Wyniki zamieszczono w tabeli 7.

Tabela 5. Kąty zwilżania badanych powłok wyznaczone metodą osadzanej kropli dla pięciu cieczy modelowych

Kąty zwilżania					
Symbol próbki	Woda [°]	Formamid [°]	Glikol etylenowy [°]	Dijodometan [°]	$\alpha$ -bromonaftalen [°]
CrN	86,85	64,29	62,17	48,35	34,84
Standard deviation	7,31	9,09	4,35	2,68	2,33
CrN/CrAlN	91,87	57,81	50,35	48,82	32,47
Standard deviation	4,64	12,51	6,47	5,14	5,60
CrAlN	69,31	46,13	38,37	46,65	21,71
Standard deviation	3,17	4,65	3,16	3,05	2,70
TiCrAlN	54,37	44,67	37,66	43,19	27,50
Standard deviation	2,48	3,87	3,69	2,14	2,49
CrN+(TiAlN/CrN) $\times$ 4	80,03	62,13	61,32	47,94	33,88
Standard deviation	8,39	9,59	4,72	4,18	3,16

Tabela 6. Kąty zwilżania badanych powłok wyznaczone metodą Wilhelmgiego dla pięciu cieczy modelowych

Symbol próbki	Woda [°]	Formamid [°]	Glikol etylenowy [°]	Dijodometan [°]	$\alpha$ -bromonaftalen [°]
CrN	81,56	62,07	56,33	47,11	28,87
Standard deviation	2,43	2,96	1,86	2,04	3,57
CrN/CrAlN	78,87	55,83	50,47	46,42	25,39
Standard deviation	4,88	5,36	4,19	3,77	3,44
CrAlN	72,19	51,96	47,05	44,61	22,88
Standard deviation	4,31	2,76	3,58	3,91	3,08
TiCrAlN	70,23	50,52	46,52	45,29	23,55
Standard deviation	2,88	2,59	1,36	3,13	2,26
CrN+(TiAlN/CrN) $\times$ 4	81,02	58,83	56,95	47,43	26,70
Standard deviation	1,78	1,57	1,71	3,11	3,43

Wartości kątów zwilżania uzyskane metodą osadzanej kropli dla tych samych cieczy są wyższe dla powłok CrN i CrN/CrAlN od wartości uzyskanych metodą Wilhelmgiego, natomiast w przypadku powłok CrAlN, TiCrAlN i CrN+(TiAlN/CrN) $\times$ 4 zależność jest odwrotna. Wynika to prawdopodobnie z wartości chropowatości powierzchni (tabela 1). Odchylenie standardowe będące miarą precyzji metody jest na ogół znacznie mniejsze w przypadku pomiaru kątów zwilżania metodą Wilhelmgiego niż przy pomiarze kątów metodą osadzanej kropli. Porównując metody pomiaru kątów zwilżania wykorzystane w badaniach, stwierdzono, że metodę Wilhelmgiego cechuje wyższa precyzja. Korzystając z uzyskanych wyników badań, obliczono swobodną energię powierzchniową pięciu badanych powłok osadzonych techniką Arc-PVD. Wyniki



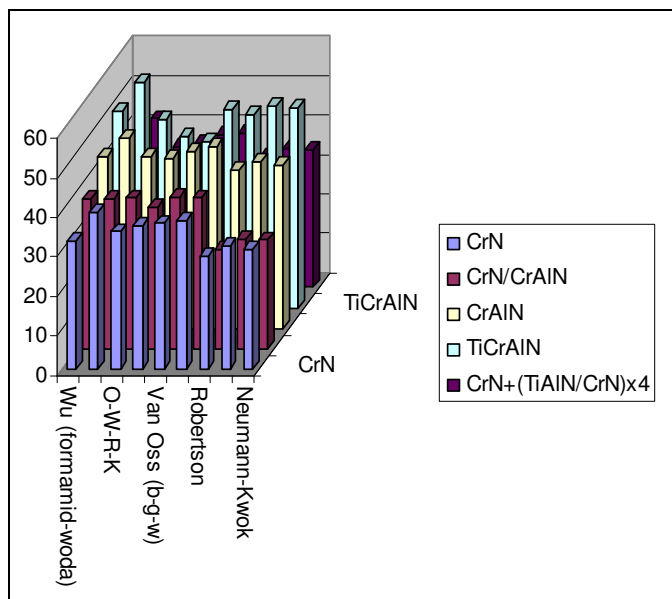
obliczeń zamieszczono w tabelach 8 i 9. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono wizualnie otrzymane wyniki. Widać duże różnice w wartości SFE dla poszczególnych powłok otrzymane dla różnych modeli oddziaływań międzyfazowych (największe dla powłoki TiCrAlN dochodzące do 25% wartości maksymalnej). Większe różnice wartości SFE otrzymano, wykorzystując w obliczeniach średnie wartości kątów zwilżania wyznaczone metodą Wilhelmięgo. W tabelach 8 i 9 wyróżniono wartości SFE otrzymane dla modelu Owens-Wendta-Rabel-Kaelble'a, który jest modelem najczęściej stosowanym przy wyznaczaniu SFE dla powłok ceramicznych otrzymanych technikami PVD [4, 5, 6, 7, 8, 23].

Tabela 7. Kąty zwilżania badanych powłok wyznaczone metodą osadzonej kropli dla 14 testowanych cieczy modelowych

Nazwa cieczy	CrN [°]	CrN/CrAlN [°]	CrAlN [°]	TiCrAlN [°]	CrN+(TiAlN/CrN)x4 [°]
10% glikol etylenowy	85,41	75,07	76,64	71,69	82,87
Standard deviation	2,15	6,84	4,85	3,65	3,36
20% glikol etylenowy	79,34	70,31	65,97	59,66	63,11
Standard deviation	4,10	6,62	2,23	4,08	3,79
30% glikol etylenowy	74,06	75,22	66,49	59,92	73,83
Standard deviation	2,48	3,68	4,45	3,45	3,50
40% glikol etylenowy	74,17	69,96	61,74	59,67	72,43
Standard deviation	1,76	3,30	3,92	3,03	2,13
50% glikol etylenowy	72,72	65,37	58,52	56,42	71,05
Standard deviation	3,55	3,81	2,86	2,59	2,74
60% glikol etylenowy	71,03	67,29	63,77	58,52	68,24
Standard deviation	2,04	3,71	3,51	2,66	2,00
70% glikol etylenowy	71,68	67,56	56,81	50,43	62,30
Standard deviation	3,33	3,04	2,29	2,68	2,29
80% glikol etylenowy	67,24	60,86	55,64	51,68	61,29
Standard deviation	3,43	2,57	2,31	2,73	1,79
90% glikol etylenowy	66,07	60,05	57,98	55,45	61,98
Standard deviation	3,34	3,61	1,73	3,10	2,81
Gliceryna	78,88	72,00	70,23	63,49	74,93
Standard deviation	5,28	6,89	3,41	2,73	2,97
Alkohol benzylowy	33,13	24,26	17,06	20,96	30,63
Standard deviation	4,61	2,98	4,09	1,94	2,71
Anilina	38,79	34,49	28,57	30,50	35,90
Standard deviation	2,88	2,81	2,96	3,50	1,96
Dimetylosulfotlenek	42,61	36,79	35,69	34,10	44,62
Standard deviation	3,31	4,42	3,48	3,20	3,90
1,5 pentadiol	47,91	43,69	40,32	40,94	47,59
Standard deviation	1,18	2,52	2,66	3,14	2,36

Tabela 8. Wartości SFE badanych powłok otrzymane wybranymi metodami. Przy obliczaniu SFE wykorzystano wartości kątów zwilżania wyznaczone metodą płytki Wilhelmgiego

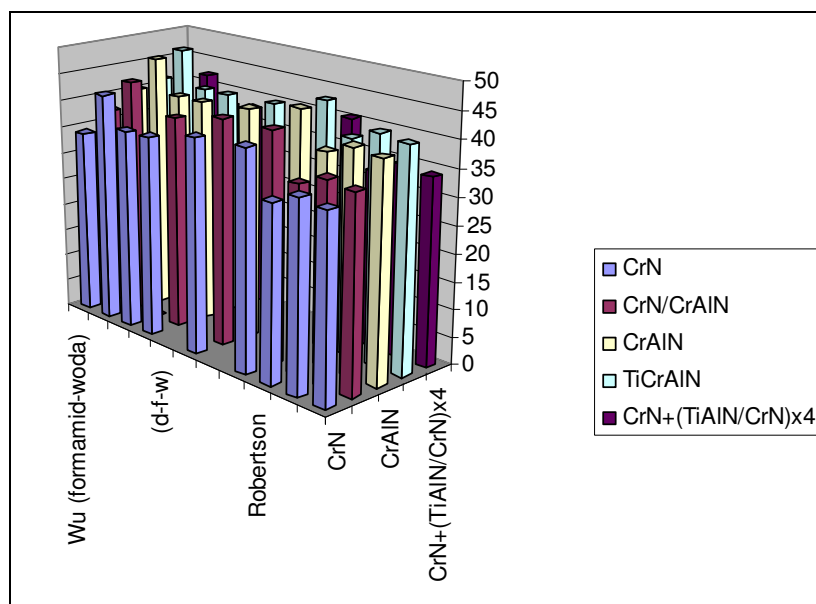
Metoda wyznaczenia SFE	CrN [mN/m]	CrN/CrAlN [mN/m]	CrAlN [mN/m]	TiCrAlN [mN/m]	CrN+(TiAlN/CrN)x4 [mN/m]
Wu (formamid-woda)	32,53	37,88	43,56	49,56	34,41
Wu (dijodometan-woda)	39,75	37,83	47,99	56,80	42,62
O-W-R-K	34,86	38,18	43,23	47,47	35,54
Van Oss (d-f-w)	36,22	35,83	42,91	43,43	36,50
Van Oss (b-g-w)	36,97	38,51	44,81	42,24	38,54
Fowkes	37,70	38,18	45,96	50,18	39,14
Robertson (woda)	28,54	25,05	40,02	48,92	33,14
Neumann (woda)	31,06	27,93	41,99	51,04	35,32
Neumann-Kwok (woda)	30,53	27,51	41,32	50,52	34,69



Rys. 1. Wizualne przedstawienie zależności SFE badanych powłok od przyjętego modelu oddziaływań zachodzących poprzez granicę faz ciało stałe-ciecz. W obliczeniach wykorzystano wartości kątów zwilżania wyznaczone metodą płytki Wilhelmgiego

Tabela 9. Wartości SFE badanych powłok otrzymane wybranymi metodami. Przy obliczaniu SFE wykorzystano wartości kątów zwilżania wyznaczone metodą osadzonej kropli

Metoda wyznaczania SFE	CrN [mN/m]	CrN/CrAlN [mN/m]	CrAlN [mN/m]	TiCrAlN [mN/m]	CrN+(TiAlN/CrN)x4 [mN/m]
Wu (formamid-woda)	34,14	37,48	40,45	41,53	35,75
Wu (dijodometan-woda)	42,28	43,66	47,30	47,98	42,39
O-W-R-K	36,82	39,09	41,16	41,58	37,44
Van Oss (d-f-w)	36,98	39,34	41,24	41,62	38,05
Van Oss (b-g-w)	39,24	41,43	42,23	42,01	40,12
Fowkes	40,07	41,93	44,40	44,82	40,58
Robertson	32,12	33,90	38,21	39,42	32,48
Neumann	34,37	36,05	40,21	41,40	34,71
Neumann-Kwok	33,75	35,41	39,54	40,73	34,08



Rys. 2. Wizualne przedstawienie zależności SFE badanych powłok od przyjętego modelu oddziaływań zachodzących poprzez granicę faz ciało stałe–ciecz. W obliczeniach wykorzystano wartości kątów zwilżania wyznaczone metodą osadzonej kropli

Analizując zależność wartości SFE od składu pierwiastkowego powłok, widać (tabele 8 i 9), że najniższe wartości SFE uzyskano (we wszystkich meto-

dach) dla powłoki CrN oraz powłoki CrN+(TiAlN/CrN)<sub>x4</sub>. Wyższe dla powłoki CrN/CrAlN oraz CrAlN. Najwyższe dla powłoki o symbolu TiCrAlN. Powłoki CrN oraz CrN+(TiAlN/CrN)<sub>x4</sub> w warstwie przypowierzchniowej mają azotek chromu. Wartości SFE dla tych powłok wynoszą trzydzieści kilka mN/m. Powłoki te uważane są za powłoki hydrofobowe. Jest to zgodne zarówno z doniesieniami literaturowymi, jak i wcześniejszymi wynikami badań własnych. Druga para powłok CrAlN i CrN/CrAlN też charakteryzuje się zbliżonymi wartościami SFE (choć w przypadku tej pary powłok różnice w wartości SFE są większe), co jest zgodne z ich budową. Powłoki te w warstwie przypowierzchniowej mają warstwę CrAlN. Najwyższe wartości SFE uzyskano dla powłoki TiCrAlN. Wyższa wartość SFE wynika z obecności w powłoce atomów Ti.

Tabela 10. Swobodna energia powierzchniowa wg Neumanna dla 14 testowanych cieczy modelowych

Ciecz modelowa	Powłoka CrN	Powłoka CrN/CrAlN	Powłoka CrAlN	Powłoka TiCrAlN	Powłoka CrN+(TiAlN/CrN) <sub>x4</sub>
10% glikol etylenowy	29,81	36,08	35,13	38,13	31,35
20% glikol etylenowy	30,18	35,39	37,88	41,47	39,52
30% glikol etylenowy	31,41	30,76	35,65	39,29	31,54
40% glikol etylenowy	30,48	32,81	37,33	38,46	31,45
50% glikol etylenowy	29,70	33,65	37,29	38,39	30,59
60% glikol etylenowy	29,28	31,24	33,09	35,81	30,75
70% glikol etylenowy	27,32	29,42	34,84	37,97	32,08
80% glikol etylenowy	28,78	31,96	34,53	36,44	31,75
90% glikol etylenowy	28,23	31,15	32,15	33,36	30,22
Gliceryna	30,25	34,21	34,08	39,08	32,52
Alkohol benzytowy	33,20	35,73	37,33	36,52	33,96
Anilina	34,72	36,28	38,24	37,50	35,78
Dimetylosulfotlenek	33,99	36,22	36,62	37,19	33,19
1,5-pentadiol	31,30	33,00	34,31	34,07	31,43

## Podsumowanie

Średnie wartości SFE uzyskane dla badanych powłok metodami Wu (woda-formamid), Owens-Wendta-Rabela-Kealble'a oraz Van Ossa (dijodometan, formamid, woda) są porównywalne z wynikami uzyskanymi metodami Neumanna dla wody oraz formamidu, a także wynikami uzyskanymi metodą Neumanna-Kwoka dla wody i formamidu. Analogiczne wyniki uzyskano dla kilku z 14 testowanych cieczy. Najlepszą zgodność wyników dla wszystkich powłok uzyskano dla aniliny, trochę gorszą dla alkoholu benzyloвого oraz dla dimetylosulfolenku. W przypadku niektórych powłok (w tabeli 9 oznaczonych kolorem) uzyskano dobrą zgodność dla 10%, 20% i 30% wodnego roztworu glikolu etylenowego.

Uzyskane wyniki pokazały, że pomimo gorszej precyzji pomiarów kąta zwilżania metodą osadzanej kropli od metody płytkowej Wilhelmięgo, metodą tą uzyskuje się wyniki kątów zwilżania, które zastosowane do obliczenia SFE zgodnie z różnymi modelami oddziaływania poprzez granicę faz dają bardziej zbliżone wartości. W przypadku wyznaczania SFE powłok osadzanych technikami PVD najlepsze wyniki przybliżone uzyskuje się, obliczając SFE metodą Neumana, a najlepsze ciecze modelowe to: woda, anilina, dimetylosulfotlenek, formamid i alkohol benzyłowy. Wszystkie wymienione ciecze są cieczami polarnymi.

## Bibliografia

1. Jańczuk B., Zdziennicka A., Wójcik W.: Swobodna energia międzyfazowa, I Wiadomości Chemiczne 1995, 49, 5–6 (301–326).
2. Jańczuk B., Zdziennicka A., Wójcik W.: Wyznaczanie swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych z kąta zwilżania, II Wiadomości Chemiczne 1995, 49, 7–8, (430–447).
3. Adamson A.W.: Physical chemistry of Surfaces, 5<sup>TH</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York/Chichester/Bristone/Toronto/Singapore 1990.
4. Lugscheider E., Bobzin K., Bärwulf St., Horning Th.: Oxidation characteristics and surface energy of chromium-based hardcoatings for use in semisolid forming tool, Surface & Coating Technology, 133–134 (2000), 540–547.
5. Lugscheider E., Bobzin K.: Wettability of PVD compound materials by lubricants Surface & Coatings Technology 165 (2003), 51–57.
6. Lugscheider E., Bobzin K., Möller M.: The effect of layer constitution on surface free energy, Thin Solid Films, 355–356 (1999), 367–373.
7. Lugscheider E., Bobzin K.: The influence on surface free energy of PVD – coatings, Surface & Coatings Technology, 142–144 (2001), 755–760.

8. Bobzin K., Bagcivan N., Goebbels N., Yilmaz K., Hoehn B.-R., Michaelis K., Hochmann M.: Lubricated PVD CrAlN and WC/C coatings for automotive applications, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2009), 1097–1101.
9. Chaudhuri R.G., Paria S.: Dynamic contact angle on PTFE surface by aqueous surfactant solution in the absence and presence of electrolytes, *Journal of Colloid and Interface Science* 337 (2009), 555–562.
10. Rogowska R.: Surface free energy of thin-layer coatings deposited by means of the arc–vacuum method, *Problemy Eksploatacji, Maintenance Problems* 2/2006 p.193–204.
11. Krüss, DSA Drop Shape Analysis, Manual, Krüss GmbH, Hamburg 1997.
12. Zhao Q., Liu Y., Abel E.W.: Effect of temperature on the surface free energy amorphous carbon films, *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004), 174–183.
13. Zhao Q., Liu Y., Abel E.W.: Surface free energies of electroless Ni–P based composite coatings, *Applied Surface Science* 240 (2005), 441–451.
14. Roberson S.V., Fahey A.J., Sehgal A., Karim A.: Multifunctional ToF–SIMS: combinatorial mapping of gradient energy substrates, *Applied Surface Science* 200 (2002), 150–164.
15. Kwok D.Y., Leung A., Lam C.N.C., Li A., Wu R., Neumann A.: Low–Rate Dynamic Contact Angles on Poly(methyl methacrylate), and the Determination of Solid Surface Tension, *Journal of Colloid and Interface Science* 206, 44–51 (1998).
16. Shang J., Flury M., Harsh J.B., Zollars R.L.: Comparison of different methods to measure contact angle of soil colloids, *Journal of Colloid and Interface Science* 328 (2008), 299–307.
17. Phan H.T., Caney N., Marty P., Calasson S., Gavillet J.: How does surface wettability influence nucleate boiling? *Science Direct, C. R. Mecanique* 337, (2009), 251–259.
18. K121 Contact Angle – and Adsorption Measuring System, Version 2.1, Users Manual, Krüss GmbH, Hamburg 1996.
19. Marmur A.: Wetting on hydrophobic rough surfaces: to be heterogeneous or not to be? *Langmuir* 19 (2003), 8343–8348.
20. Marmur A.: Contact angle equilibrium: the intrinsic contact angle, *Journal Adhesion Science Technology*, Vo. 6, No 6, (1992), 687–701.
21. Marmur A.: Thermodynamic aspects of contact angle, *Advances in Colloid and Interface Science*, 50 (1994), 121–141.
22. Vladuta C., Andronic L., Visa M., Duta A.: Ceramic interface properties evaluation based on contact angle measurement, *Surface and Coatings Technology*, Science Direct, 202 (2008), 2448–2452.
23. Sun C.-C., Lee S.-C., Dai S.-B., Tien S.-L., Chang C.-C., Fu Y.-S.: Surface free energy of non–stick coatings deposited using closed field unbalanced magnetron sputter ion plating, *Applied Surface Science* 253 (2007), 4094–4098.

24. Aronov D., Rosenman G.: Surface energy modification by electron beam, *Surface Science* 601 (2007), 5042–5049.
25. Harju M., Levänen E., Mäntylä T.: Wetting behaviour of plasma sprayed oxide coatings, *Applied Surface Science*, 252 (2006), 8514–8520.
26. Shao W., Zhao Q.: Influence of reducers on nanostructure and surface energy of silver coatings and bacterial adhesion, *Surface and Coatings Technology* 204 (2010), 1288–1294.
27. Kennedy S.B., Washburn N.R., Simon C.G. Jr., Amis E.J.: Combinatorial screen of the effect of surface energy on fibronectin-mediated osteoblast adhesion, spreading and proliferation, *Biomaterials* 27 (2006), 3817–3824.
28. Lawrence J., Hao L., Chew H.R.: On the correlation between Nd:YAG laser-induced wettability characteristics modification and osteoblast cell bioactivity, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006), 5581–5589.
29. Pegueroles M., Gil F.J., Planell J.A., Aparicio C.: The influence of blasting and sterilization on static and time-related wettability and surface-energy properties of titanium surfaces, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008), 3470–3479.
30. Prabhu K.N., Fernandes P., Kumar G.: Effect of substrate surface roughness on wetting behaviour of vegetable oils, *Materials and Design* 30 (2009), 297–305.

### **A simplified method for calculating the surface free energy of coatings deposited by Arc-PVD technique**

#### **Key words**

Surface free energy, contact angle, Wilhelmy plate method, sessile drop method, liquids model, Arc-PVD coatings.

#### **Summary**

Determination of surface free energy of solid using Wu, Van Oss, Owens-Wendt- Rabel- Kaelble'a or Fowkes models is a laborious research procedure, due to the need of carrying out measurements of contact angles for different model liquids (3 to 5). A contact angle can be determined by the Wilhelmy plate method or sessile drop method. The Roberson, Neumann and Neumann-Kwok methods of determining the surface free energy of solids were applied to simplify and to accelerate the process of the estimation of SFE for newly obtained PVD coating. These methods require the use of only one model liquid to measure the contact angle. The research was conducted in order to select the

method of measuring the contact angle and to choose the best liquid for which the SFE of coatings will be similar to the values obtained for the model that requires the use of several liquids. Although the Wilhelmy plate method is a more precise method of measuring the contact angle, the sessile drop method fulfilled better formed assumptions, which were calculated from the result of the SFE of coatings that were obtained for contact angle by the use of the suggested method. Therefore, the sessile drop was the chosen method for measuring the contact angle.

On the other hand, polar liquids such as water, formaldehyde, and aniline best met the formed assumption that the value of the SFE of coatings determined for one liquid is close to the SFE obtained by the means of several model liquids.