

Łukasz WOJCIECHOWSKI*

**ROZWAŻANIA NAD WYKORZYSTANIEM
SWOBODNEJ ENERGII POWIERZCHNIOWEJ
DO CHARAKTERYSTYKI STANU
ENERGETYCZNEGO WARSTWY WIERZCHNIEJ**

**THE CONTEMPLATION ON THE UTILISATION OF FREE
SURFACE ENERGY RELATED TO THE CHARACTERISTICS
OF ENERGY CONDITIONS OF SURFACE LAYERS**

Słowa kluczowe:

warstwa wierzchnia, stan energetyczny, swobodna energia powierzchniowa, adhezja

Key-words:

surface layer, energy conditions, free surface energy, adhesion

Streszczenie

W artykule przedstawiono tribologiczne ujęcie aktualnego poziomu wiedzy na temat stanu energetycznego warstwy wierzchniej. Za punkt wyjścia do rozważań przyjęto charakterystykę swobodnej energii powierzch-

* Politechnika Poznańska, Instytut Maszyn Roboczych i Pojazdów Samochodowych, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań.

niowej i jej związków ze strukturą elektronową tej warstwy. Z uwagi na fakt, że wiele spośród hipotez dotyczących adhezji ciał stałych źródła tego zjawiska poszukuje właśnie we właściwościach struktury elektronowej ciał – powiązaną z nimi energią powierzchniową można uznać za parametr informujący o zmianach stanu energetycznego w warstwie wierzchniej. Przedstawione rozważania stanowią asumpt do podjęcia eksperymentalnych badań nad związkiem swobodnej energii powierzchniowej z odpornością warstwy wierzchniej na zużywanie i zacieranie adhezyjne.

WPROWADZENIE

Stan warstwy wierzchniej jest niezwykle istotny z punktu widzenia niezawodności i trwałości elementów systemu tribologicznego. Wynika to przede wszystkim z faktu, że system taki narażony jest na zjawiska i procesy generowane wskutek tarcia, w związku z czym ich lokalizacja ma miejsce na ogół w obrębie warstwy wierzchniej. Wychodząc od definicji zaproponowanej w pracy [L. 1], stan warstwy wierzchniej scharakteryzować można jako ilościowo i jakościowo określony zespół własności warstwy wierzchniej. Własności te natomiast przedstawia się za pomocą wzajemnie powiązanych parametrów kreujących obraz warstwy wierzchniej na etapie jej wytwarzania bądź też eksploatacji. Używane do tego celu parametry mogą zostać zestawione w trzech grupach: geometrycznej (profilometryczne i stereometryczne), fizykochemicznej (skład chemiczny, struktura krystaliczna, twardość, stan naprężeń itp.) oraz energetycznej (swobodna energia powierzchniowa itp.). Współcześnie wyróżnić można bardzo dużą liczbę parametrów (szczególnie geometrycznych), które wykorzystywane są do opisu stanu warstwy wierzchniej. Jednakże, z punktu widzenia efektywności badań doświadczalnych zastosowanie wszystkich z nich wydaje się nieuzasadnione. Wynika to z faktu, że niektóre z parametrów mają bardzo zbliżony charakter, dlatego też wystarczającym jest wykonanie pomiarów tylko jednego z nich w celu uzyskania informacji na temat określonej własności warstwy wierzchniej. Wykorzystane zatem powinny być tylko te parametry, które pozwalają na możliwie pełny opis badanych cech powierzchni, można je jednoznacznie interpretować, są względem siebie niezależne oraz umożliwiają wykonanie pomiarów aktualnie dostępną aparaturą.

We współczesnej tribologii coraz większą uwagę zwraca się na energetyczne aspekty konstytuowania warstwy wierzchniej, w których to upatruje się źródła implikacji niektórych zjawisk oraz procesów (np. zacierania adhezyjnego). Konsekwencją takiego stanu rzeczy jest poszukiwanie optymalnego parametru charakteryzującego stan energetyczny warstwy wierzchniej, którego obserwacje i pomiary umożliwiłyby sterowanie własnościami tej warstwy pod kątem jej odporności na zużywanie. Wydaje się, że parametrem, który obecnie najlepiej nadaje się do tego celu jest swobodna energia powierzchniowa. Wielkość ta określana jest co prawda bezpośrednio na powierzchni ciała stałego, ale jej wartość wynika m.in. ze struktury elektronowej warstwy wierzchniej (o czym mowa w dalszej części tej pracy) – co pozwala na obserwację zmian jej stanu energetycznego.

Rozpatrując zagadnienia związane ze stanem warstwy wierzchniej, należy zwrócić uwagę także na fakt, że po ukształtowaniu na etapie wytwarzania może ona zmieniać swoje własności na skutek wymuszeń eksploatacyjnych. Po pewnym okresie eksploatacji jej cechy mogą być diametralnie różne od jej charakterystyki bezpośrednio po procesie wytwórczym. Aby wyraźnie zaakcentować tę sytuację, wprowadzono odrębne terminy technologicznej i eksploatacyjnej warstwy wierzchniej. Technologiczna warstwa wierzchnia to stan warstwy wierzchniej bezpośrednio po procesie jej technologicznego ukształtowania [L. 2]. Pod wpływem wymuszeń eksploatacyjnych (nacisk, prędkość, temperatura, czas) i oddziaływań środka smarowego oraz otaczającej atmosfery przechodzi ona w eksploatacyjną warstwę wierzchnią [L. 3]. Przejście to może w istotny sposób wpływać także na stan energetyczny warstwy wierzchniej.

POTENCJAŁ TERMODYNAMICZNY WARSTWY WIERZCHNIEJ

Charakterystyczne dla warstw wierzchnich ciał stałych jest ograniczenie swobody ruchów jej składników w postaci atomów oraz cząsteczek. Sytuacja ta zmienia się wraz ze wzrostem temperatury, który powoduje wzrost ruchliwości elementów składowych sieci krystalicznej, przyjmujący gwałtowny przebieg po osiągnięciu temperatury topnienia. W temperaturach, w których widoczna jest już wyraźna ruchliwość atomów można zaobserwować pewną tendencję. Polega ona na dążeniu do wyrównywania energii na powierzchni materii, szczególnie zaś w obszarach,

w których ma ona stosunkowo wysokie wartości. Do takich obszarów zaliczyć można różnego rodzaju mikro- i makrodefekty powierzchni, które powstają podczas procesu wytwarzania oraz późniejszej eksploatacji. Występujące w obszarach powierzchniowych defekty pełnią jednocześnie rolę tzw. centrów aktywnych, odznaczających się podwyższoną zdolnością do oddziaływania z cząsteczkami otoczenia, niezależnie od tego, jakim stanem skupienia się ono odznacza.

Każda materia ma określoną energię, wynikającą z jej struktury, niezależną od energii związanej z jej ruchem i położeniem. W przypadku ciała stałego wielkością, którą można wykorzystać do charakterystyki potencjału termodynamicznego jego warstwy wierzchniej jest swobodna energia powierzchniowa. Zgodnie z przeglądem dokonany w pracy [L. 4], wielkość tę definiuje się (w zależności od tego, w jakich warunkach znajduje się badany obiekt) za pomocą dwóch potencjałów termodynamicznych: entalpii swobodnej (nazywanej także energią Gibbsa) lub energii swobodnej (nazywanej także energią Helmholtza). Entalpia swobodna charakteryzuje obiekty znajdujące się w warunkach stałej temperatury i stałego ciśnienia, natomiast energia swobodna rozpatruje obiekty przy założeniu warunku stałej objętości (czyli warunku odpowiadającego reakcjom lub procesom zachodzącym w ciałach stałych). W związku z tym, że prowadzone rozważania dotyczą warstwy wierzchniej ciała stałego, uwagę skoncentrowano przede wszystkim na wielkości energii swobodnej, którą opisać można następującą zależnością [L. 5]:

$$E_s = U - T \cdot S \quad (1)$$

gdzie: E_s – energia swobodna, U – energia wewnętrzna, T – temperatura, S – entropia.

Energia wewnętrzna stanowi sumę całej energii kinetycznej i potencjalnej danego układu. Z uwagi na fakt, że energia ta obejmuje m.in. energię wiązań jąder atomowych czy też różne formy energii cząsteczek jest to wielkość praktycznie niemierzalna. Wartość poznawcza tej wielkości związana jest przede wszystkim z obserwacją zmian, jakim podlega energia wewnętrzna, co można przedstawić także ilościowo.

W związku z tym i bezwzględne wartości energii swobodnej są niemierzalne, a wynika to z tego, że wielkość ta jest tzw. funkcją stanu, a więc wartości energii substratów i produktów reakcji nie zależą od sa-

mego procesu, w którym zostały wytworzone. Wykorzystuje się tutaj prawo Hessa, które zakłada, że zmiany energii wewnętrznej (potrzebnej do wyznaczenia energii swobodnej) w dowolnym procesie określone są wartościami zmiennych stanu układu przed rozpoczęciem i po zakończeniu procesu [L. 6]. Uogólniając treść prawa Hessa dla przypadku energii swobodnej można powiedzieć, że całkowita zmiana energii wewnętrznej w reakcji równa jest sumie zmian tej energii w oddzielnych etapach reakcji, mierzonych w tych samych warunkach [L. 5]. To założenie okazało się bardzo przydatne przy opracowywaniu metod obliczeniowych dla doświadczalnego szacowania wartości swobodnej energii powierzchniowej.

Chemia fizyczna wyraźnie rozgranicza pojęcia swobodnej energii powierzchniowej i napięcia powierzchniowego, które charakteryzuje termodynamiczne zachowanie cieczy. Na skutek oddziaływań sił międzycząsteczkowych w cieczy jej entalpia swobodna osiąga minimum wówczas, gdy maksymalnie dużo cząsteczek otoczonych jest ze wszystkich stron innymi cząsteczkami cieczy. W inny sposób można zinterpretować to tak, że ciecz dąży do zmniejszenia swojej powierzchni i jeżeli założymy, że jej pole wynosi „A”, to otrzymamy następującą zależność [L. 5]:

$$G_s = \gamma \cdot A \quad (2)$$

gdzie: G_s – entalpia swobodna, γ – napięcie powierzchniowe.

Przedstawione zachowanie cieczy można także opisać jako skutek pewnej fikcyjnej siły, działającej stycznie do jej powierzchni i prostopadle do jej obwodu, w każdym jego punkcie. Siła ta, wyrażana w $[\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$, jest liczbowo równa właściwej powierzchniowej energii swobodnej i określana jest nazwą napięcia powierzchniowego [L. 6].

Tak sformułowana definicja stanowi asumpt do wprowadzenia pewnych uproszczeń, które dla ułatwienia rozważań proponują zarówno D.E. Packham [L. 4], jak i S. Płaza wraz ze współpracownikami [L. 8]. Istota tych uproszczeń zakłada, że dla analizy termodynamicznej powierzchni można potraktować jako równoważne pojęcia: napięcia powierzchniowego oraz powierzchniowej energii swobodnej (lub entalpii swobodnej, bo na tym przykładzie najczęściej bazuje literatura). Założenie to dopuszczają także autorzy pracy [L. 6], przypominając jednocześnie o konieczności odpowiedniej formalizacji opisu.

Zagadnienie napięcia powierzchniowego ma duże znaczenie praktyczne, szczególnie dla zwilżalności ciała stałego przez ciecz. Tendencja do zwilżalności ciała stałego przez ciecz związana jest przede wszystkim z pracą adhezji i pracą kohezji. Pierwsza z wymienionych wielkości charakteryzuje pracę konieczną do oderwania cieczy od jednostkowej powierzchni ciała stałego z równoczesnym utworzeniem dwóch nowych powierzchni o tej samej wielkości: powierzchni ciecz-gaz i ciało stałe-gaz [L. 6].

Pracę adhezji W_a można przedstawić jako [L. 9]:

$$W_a = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{sL} \quad (3)$$

gdzie: γ_s – napięcie powierzchniowe ciała stałego, γ_L – napięcie powierzchniowe cieczy, γ_{sL} – napięcie międzyfazowe na granicy ciała stałego i cieczy.

W przypadku, kiedy na powierzchni ciała stałego tworzy się kropla cieczy, należy uznać, że jej zwilżanie jest niecałkowite. Zjawisko to opisuje się za pomocą kąta zwilżania, wykorzystując tzw. równanie Younga [L. 9]:

$$\gamma_L \cos \Theta = \gamma_s - \gamma_{sL} \quad (4)$$

gdzie: Θ – kąt zwilżania.

Podstawiając równanie Younga do zależności na obliczenie pracy adhezji, otrzyma się bardziej użyteczną zależność do obliczenia tej wielkości, zwaną równaniem Younga-Dupré [L. 9]:

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \Theta) \quad (5)$$

Równanie to charakteryzują duże możliwości wykorzystania praktycznego, ponieważ współczesna nauka proponuje metody stosunkowo dokładnego, doświadczalnego wyznaczenia kąta zwilżania. Jeżeli do zwilżania zastosowana zostanie ciecz o znanym napięciu powierzchniowym – w dość prosty sposób wyznaczyć można pracę adhezji W_a . Oszacowanie tego parametru może mieć szczególne znaczenie dla wyjaśnienia

zjawiska adhezji i czynników ją wywołujących. Jest to interesujące, zwłaszcza w kontekście tarcia metali, którego konsekwencją może być implikacja procesu zużywania adhezyjnego, wraz z jego najbardziej patologiczną formą – zacierania. Ponadto możliwość pomiaru kąta zwilżania stanowi punkt wyjścia do obliczeń analitycznych, których efektem jest ilościowe oszacowanie swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego.

TRIBOLOGICZNE ASPEKTY WYKORZYSTANIA STRUKTURY ELEKTRONOWEJ WARSTWY WIERZCHNIEJ DO CHARAKTERYSTYKI ENERGII POWIERZCHNIOWEJ

Przebieg zjawiska adhezji w warunkach tarcia metali jest bardzo skomplikowany, a jego wyjaśnienie jest przedmiotem wielu hipotez. Pomimo takiego stanu rzeczy dominującym jest pogląd wiążący owo zjawisko z tworzeniem i niszczeniem szepień adhezyjnych. Szepianie ciał stałych definiuje się zwykle jako zjawisko ich wzajemnego łączenia się przez pierwotną granicę rozdziału, wymuszone czynnikami fizycznymi [L. 10].

Współcześnie wyróżnić można kilka hipotez wyjaśniających mechanizm szepiania adhezyjnego metali, a jedną z ciekawszych, uwzględniającą molekularną budowę warstwy wierzchniej, jest hipoteza wiązań metalicznych. Podstawowym założeniem tej hipotezy jest powiązanie skłonności do szepiania metali z ich strukturą elektronową. Pogląd taki zaprezentował H. Czichos [L. 11], według którego siła więzi adhezyjnej zależna jest od struktury elektronowej oraz gęstości swobodnych elektronów powierzchniowych. Na podstawie elektronowej teorii wiązań metalicznych autor obliczył energię wzajemnego oddziaływania niektórych par metali o regularnej sieci płasko centrowanej. Na tej podstawie stworzono szereg tychże par metali ułożonych według malejącego porządku wartości energii oddziaływania adhezyjnego. Szereg ten przedstawia się następująco: Al – Al, Al – Au, Al – Cu, Al – Ag, Cu – Cu, Au – Au, Cu – Ag, Ag – Ag.

Powstawanie wiązań metalicznych jako mechanizm adhezji uwzględnił w swoich rozważaniach także D. Buckley [L. 2]. Na podstawie rezultatów badań eksperymentalnych przedstawił on zależność współczynnika tarcia niektórych metali w zależności od udziału elektronów z podpowłoki d w wiązaniu metalicznym. Ustalił on m.in., że zwiększenie wkładu elektronów z podpowłoki d w wiązanie metaliczne powoduje spadek współczynnika tarcia. Prawdliwość ta występowała

zarówno dla skojarzeń jedno-, jak i różnoimiennych. Stąd oddziaływanie na granicy rozdziału będzie tym słabsze, im większy poziom związania atomów wewnątrz metalu. Logiczną konsekwencją jest fakt, że silniejsze oddziaływania adhezyjne wykazują metale o większej aktywności chemicznej.

Niektórzy autorzy proces powstawania wiązań metalicznych charakteryzują za pomocą tzw. konfiguracyjnego modelu ciała stałego. Opiera się on na kilku założeniach, które zestawiono w pracy [L. 13]:

- w ciele stałym możliwe jest istnienie dwóch podsystemów elektronów walencyjnych: częściowo zlokalizowanych i skolektywizowanych;
- najbardziej stabilnymi energetycznie atomami są te, które odpowiadają całkowicie niezapełnionym, półzapełnionym lub całkowicie zapełnionym powłokom walencyjnym w widmie konfiguracyjnym sieci;
- stabilność konfiguracji elektronowych jest funkcją głównej liczby kwantowej tworzących je elektronów.

Autorzy pracy [L. 13] wskazują, że cechą, która charakteryzuje zachowanie się poszczególnych pierwiastków w ciele stałym jest statystyczna ranga poszczególnych stabilnych konfiguracji elektronowych. W związku z tym przeprowadzili analizę fizycznego sensu założeń modelu konfiguracyjnego dla różnych pierwiastków z grup: s, sp oraz d. Opierając się na tribologicznym punkcie widzenia, najważniejsze wnioski, jakie wysuwają przedstawiają się następująco:

- warunkiem intensywnego szepiania jest wymiana elektronów między trącymi się warstwami wierzchnimi i tworzenie stabilnych energetycznie konfiguracji elektronowych;
- współczynnik tarcia rośnie wraz ze wzrostem prawdopodobieństwa powstawania stabilnych konfiguracji elektronowych;
- dla metali grupy d współczynnik tarcia rośnie wraz ze wzrostem wagi statystycznej konfiguracji d^5 , zapewniającą stabilność wiążącą układu i spada wraz ze wzrostem wagi statystycznej konfiguracji d^5 , a więc ze wzrostem liczby nie zlokalizowanych elektronów.

Konfiguracyjny model ciała stałego pozwala na interpretację własności warstwy wierzchniej ciała stałego w oparciu o jej strukturę elektronową. W warunkach tarcia metali, przyjmując pewne uogólnienia, można stwierdzić, że współczynnik tarcia rośnie wraz ze wzrostem prawdopodobieństwa do tworzenia stabilnych konfiguracji elektronowych. Niestety zależności takich nie znaleziono dla innych wielkości, charakteryzujących proces zużywania. W konsekwencji, pomimo że choć hipoteza wią-

zań metalicznych prawdopodobnie najdokładniej opisuje powstawanie szepień adhezyjnych, to możliwość jej wykorzystania w praktyce inżynierskiej jest bardzo ograniczona. Istotne jest zatem nie tylko wyjaśnienie zjawiska powstawania szepień adhezyjnych, ale także ustalenie parametru, który pozwoli na choć pośrednie oszacowanie energii zakumulowanej w warstwie wierzchniej. Tą drogą poszukiwać można odpowiedzi na pytanie: w jaki sposób stan energetyczny warstwy wierzchniej wpływa na procesy zużywania adhezyjnego? Wydaje się, że wielkością, która najlepiej posłużyć może do realizacji tego zadania jest swobodna energia powierzchniowa.

Powstawanie szepień adhezyjnych bez wątpienia wynika z elektronowej struktury powierzchni i jej właściwości. Elektronowe zachowanie metali może zostać scharakteryzowane za pomocą wspomianej już pracy wyjścia elektronu z metalu, czyli minimalnej energii elektronu potrzebnej do jego ucieczki z poziomu Fermiego do dowolnego punktu poza tym metalem [L. 14]. Istnieją prace ujmujące zależność pracy wyjścia elektronu z metalu z adhezją w skojarzeniu metal–materiał ceramiczny [L. 15, 16]. W pracach tych stwierdzono m.in., że wyższa wartość pracy wyjścia elektronu z metalu odpowiada niższej sile adhezji na styku metal–materiał ceramiczny. Ponadto, jeżeli materiał ceramiczny jest względnie chemicznie obojętny, to praca wyjścia elektronu z metalu determinuje w znacznej mierze implikację adhezji w parze metalowo-ceramicznej.

Dużo bardziej skomplikowany jest przypadek adhezji dla skojarzenia dwóch materiałów metalowych, ponieważ istotną rolę odgrywają tutaj prace wyjścia elektronów z obydwóch metali. Analiza adhezji metali jest często prowadzona w oparciu o swobodną energię powierzchniową, która pozwala na uwzględnienie molekularnego charakteru warstwy wierzchniej. Za punkt wyjścia do takiego ujęcia problemu uznaje się współcześnie zależność, która opracował A.R. Miedema [L. 17] i która ustala związek pomiędzy swobodną energią powierzchniową metalu a jego strukturą elektronową. Na podstawie eksperymentalnych i teoretycznych danych stworzono następującą, półempiryczną zależność:

$$\gamma_0^S = \frac{n_{ws}^{5/3}}{(\varphi^* - 0,6)^2} \quad (6)$$

gdzie: γ_0^S – energia powierzchniowa metalu w 0 °K, n_{ws} – gęstość elektronowa na granicy komórki Wignera-Seitza, φ^* – parametr

w przybliżeniu równy pracy wyjścia elektronu z metalu – powiązany z jego elektroujemnością.

Wykorzystane w zależności (6) gęstość elektronowa oraz praca wyjścia elektronu z metalu są właściwościami charakterystycznymi dla czystych metali, związanymi z wytrzymałością wiązań metalicznych. Kiedy dwa metale doprowadzi się do kontaktu, następuje przepływ elektronów z jednego metalu do drugiego z niższą energią Fermiego, jako rezultatu podwójnej warstwy elektrycznej pojawiającej się na powierzchni międzyfazowej [L. 14]. Zakłóca to ciągłość powierzchni Fermiego między fazami, która może być zrekonstruowana tylko wtedy, gdy gęstość elektronowa na granicy odpowiadających sobie komórek Wignera-Seitza również będzie ciągła [L. 17].

Reasumując, interakcja pomiędzy metalami związana jest z różnicą pomiędzy ich pracą wyjścia elektronu oraz gęstością elektronową. W pracy [L. 17] udowodniono, że w warunkach próżni energia powierzchniowa metalu zależy tylko od tych dwóch czynników.

W celu oddzielenia dwóch złączonych powierzchni wymagana jest odpowiednia dawka energii równoważna energii adhezji. Wielkość tę dla pary metali A i B można wyrazić jako funkcję energii powierzchniowych tych metali: γ_A^0 i γ_B^0 oraz energii międzyfazowej γ_{AB}^0 [L. 18, 19]:

$$-\Delta\gamma_{AB} = \gamma_A^0 + \gamma_B^0 - \gamma_{AB}^0 \quad (7)$$

Energia międzyfazowa jest sumą średnich energii konfiguracji międzyfazowej γ^{geom} i energii oddziaływań chemicznych γ^{chem} tych dwóch metali [L. 18, 19]:

$$\gamma_{AB}^0 = \gamma^{chem} + \gamma^{geom} \quad (8)$$

Średnia energia konfiguracji międzyfazowej γ^{geom} może zostać aproksymowana do następującej postaci [L. 18, 19]:

$$\gamma^{geom} = 0,15(\gamma_A^0 + \gamma_B^0) \quad (9)$$

Uwzględniając to, energia adhezji może być zatem wyrażona jako:

$$-\Delta\gamma_{AB} = 0,85(\gamma_A^0 + \gamma_B^0) - \gamma^{chem} \quad (10)$$

Wartość γ^{chem} wnosi stosunkowo niewielki wkład do całkowitej wartości energii adhezji, dlatego też w warunkach badań przybliżonych może zostać pominięta w prowadzonych obliczeniach. Jeżeli zatem znane są wartości gęstości elektronowej na granicy komórki Wignera-Seitza oraz pracy wyjścia elektronu z metalu, energia adhezji może zostać wyznaczona analitycznie na podstawie równań (6) i (10).

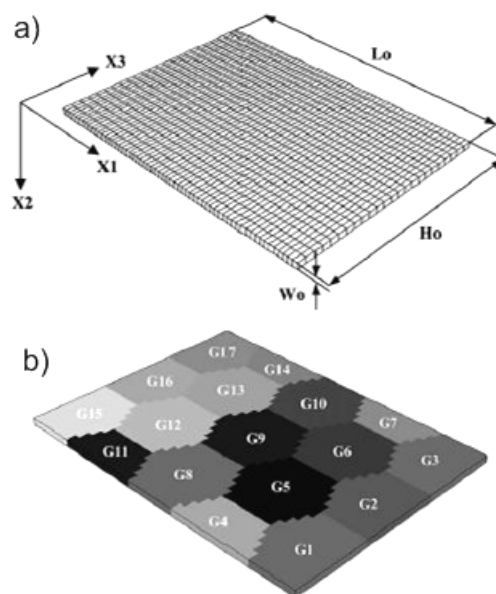
Przedstawione w tym rozdziale informacje świadczą o molekularnych podstawach wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej. Fakt ten może mieć istotne znaczenie dla wyjaśnienia wciąż nie do końca rozpoznanego zjawiska adhezji – co z tribologicznego punktu widzenia miałyby znaczenie w dokładnej analizie mechanizmu powstawania szepień adhezyjnych podczas zużywania adhezyjnego i zacierania. Ponadto, pomiar swobodnej energii powierzchniowej może mieć również inżynierski, bardziej praktyczny wydźwięk. Znajomość wartości tej wielkości może stanowić bowiem asumpt do szacowania odporności na zużywanie adhezyjne i zacieranie – nawet wtedy, gdy nie do końca poznany zostanie mechanizm ich przebiegu.

ENERGIA ZAKUMULOWANA W WARSTWIE WIERZCHNIEJ

Zaprezentowane dotychczas rozważania koncentrowały swoją uwagę na wielkości swobodnej energii powierzchniowej – jako stosunkowo łatwo mierzalnemu parametrowi charakteryzującemu potencjał termodynamiczny warstwy wierzchniej. Strukturalny wymiar tego parametru skłania do analizy innych wielkości, które opisywałyby energię, jaka została zmagazynowana w warstwie wierzchniej (oraz ewentualnych metod wyznaczania tej energii).

Jedną z ciekawszych propozycji jest tutaj często wykorzystywana w wytrzymałości materiałów metoda elementów skończonych, która z powodzeniem może zostać wykorzystana do określania energii zakumulowanej w składnikach sieci krystalicznej metali odkształczanych plastycznie. Metoda ta w swoim założeniu opiera się na podziale rozpatrywanego obiektu na określoną liczbę elementów skończonych, w których obrębie dokonuje się pewnych aproksymacji, a niewiadome reprezentowane są poprzez funkcje interpolacyjne za pomocą wartości tych funkcji, w skończonej liczbie punktów, nazywanych węzłami.

Płaski stan odkształcenia o charakterze ściskającym, powstający podczas walcowania na zimno blach stalowych może zostać zasymulowany przy użyciu komercyjnego kodu metody elementów skończonych *ABAQUS*, wykorzystanego w opisywanej metodzie przez autora pracy [L. 20]. Powstały w ten sposób model oparto o multiplikatywny rozkład deformacji na dwie części: plastyczną – charakteryzowaną przez poślizg w aktywnych systemach poślizgu i sprężystą – wyjaśnianą przez obrót oraz sprężyste odkształcenie płaszczyzn sieciowych. Na **Rys. 1** zaprezentowano wyjściowy układ elementów skończonych modelujących pojedynczy element siatki krystalicznej wykorzystanej w metodzie. Element ten charakteryzował się wymiarami: $L_0 = 162 \mu\text{m}$, $H_0 = 120 \mu\text{m}$ oraz $W_0 = 3,5 \mu\text{m}$. Kształt ziaren reprezentowały proste heksagonalne słupy



Rys. 1. Podział elementarnej siatki krystalicznej na: a) pojedyncze elementy skończone, b) modelowe ziarna w zależności od ich orientacji [L. 21]

Fig. 1. Partition of crystalline grid: a) single finite element, b) model grains in dependent on their orientation [L. 21]

krystaliczne, o 17 różnych orientacjach oznaczonych symbolami od G1 do G17. Celem uproszczenia procedury obliczeniowej, w metodzie

wprowadzono szereg warunków brzegowych przez zastosowanie sześciu płaszczyzn tworzących elementarną siatkę krystaliczną:

- węzły zawarte w płaszczyźnie X1-X2 ($X_3 = H_0$ na początku) mogą swobodnie przemieszczać się w kierunku X3;
- węzły zawarte w płaszczyźnie X2-X3 (na początku $X_1 = L_0$) zostały ograniczone do występowania tylko w płaszczyźnie normalnej do kierunku X1;
- węzły zawarte w płaszczyźnie normalnej do kierunku X2 mogą swobodnie przemieszczać się w płaszczyznach X1-X3 ($X_2 = 0$ i $X_2 = W_0$), ale nie w kierunku prostopadłym do X2;
- w celu ujęcia niejednorodności deformacji ziaren, każde z nich zostało dyskretyzowane na odpowiednią liczbę elementów (od 52 do 104 elementów na ziarno).

Akumulowana podczas deformacji energia obliczana jest w oparciu o wyznaczenie w każdym elemencie wartości naprężeń stycznych. Średnia z wyznaczonych naprężeń stycznych τ_0 może zostać wyrażona jako wielkość proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego gęstości dyslokacji [L. 20]:

$$\tau_0 = \frac{1}{2} G_K b \rho_d^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

gdzie: G_K – moduł Kirchoffa (moduł sprężystości postaciowej), b – wartość bezwzględna wektora Burgersa (dyslokacji krawędziowej), ρ_d – gęstość dyslokacji.

Energia zakumulowana w jednostce objętości struktury warstwy wierzchniej została tutaj zdefiniowana jako iloczyn gęstości dyslokacji ρ_d i energii dyslokacji E_d [L. 20]:

$$E_a = \rho_d E_d \approx \frac{1}{2} \rho_d G_K b^2 \quad (12)$$

Porównując równania (11) i (12) można uzyskać inną postać zależności na obliczenie energii zakumulowanej w strukturze krystalicznej:

$$E_a = \frac{2(\tau_0)^2}{G_K} \quad (13)$$

Odkształcenie plastyczne uzyskiwano poprzez walcowanie na zimno, w celu otrzymania dwóch stopni zgniotu, objawiających się redukcją grubości rzędu 31 i 65%. Przeprowadzona przez autora analiza wskazuje na występowanie niejednorodności wartości odkształcenia, zarówno w obrębie pojedynczego ziarna, jak również pomiędzy sąsiednimi ziarnami. Sytuację taką powiązano z wyjściową orientacją ziaren. Stwierdzono, że na postać powstającego odkształcenia wpływ ma nie tylko wyjściowa orientacja danego, analizowanego ziarna, ale również orientacja wszystkich ziaren z nim sąsiadujących. Obliczenia energii zakumulowanej w danym elemencie siatki krystalicznej przeprowadzono według przedstawionej wcześniej procedury. Otrzymane dla poszczególnych ziaren wartości, a także ich graficzna wizualizacja pozwoliły zauważyć stosunkowo duże różnice tychże wartości energii w obrębie jednego, elementarnego elementu siatki. I tak dla redukcji grubości rzędu 31% uzyskano rozrzut wartości energii zakumulowanej w zakresie $(0,63 \div 1,22) \times 10^6 \text{ J/m}^2$. Zwrócono także uwagę na możliwość kumulacji wysokich wartości energii na granicach ziaren. Akumulacja energii na granicach ziaren jest bezpośrednio związana z ich wzajemną orientacją. Ziarna zorientowane korzystniej z punktu widzenia akumulacji naprężeń pochodzenia zewnętrznego mogą być ograniczone sąsiednim ziarnem o orientacji mniej korzystnej. Ograniczenie to generować będzie jednak wyższą akumulację energii na takiej granicy ziaren niż na granicy ziaren nieograniczonych w żaden sposób.

Bardzo ciekawą propozycję wśród metod opartych na zjawiskach promieniowania stanowi metoda dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych EBSD (ang. electron back-scattered diffraction). Metodę tę przedstawiają autorzy pracy [L. 21] w celu wyjaśnienia mechanizmów zmian struktury krystalicznej stali poddanych obróbce plastycznej na zimno, a następnie poddanych procesom rekrytalizacyjnym. Energia zakumulowana w poszczególnych blokach ziaren odkształconych plastycznie metali jest bardzo istotnym metalurgicznym czynnikiem wpływającym na statyczną rekrytalizację. W metodzie dyfrakcji elektronów rozproszonych EBSD wykorzystywana jest emisja takiej samej wiązki elektronów, jak dla skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (ang. scanning electron microscope). Analizowaną powierzchnią ustawia się

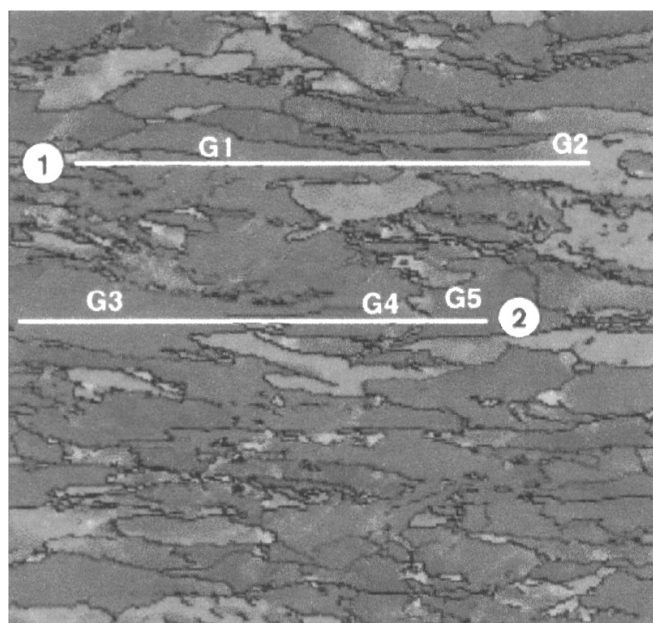
pod relatywnie wysokim kątem, rzędu 70° , w stosunku do padającej nań wiązki elektronów. Uderzenie tej wiązki powoduje rozproszenie emitowanych elektronów zgodnie z założeniem teorii Bragga, które opisuje pojedynczy kryształ siatki jako zespół płaszczyzn sieciowych, wzajemnie równoległych, od których wiązka elektronów odbija się jak od zwierciadła. Istnienie wszelkiego rodzaju defektów powierzchniowych umożliwia wnikanie wiązki elektronów do wnętrza kryształu i odbicie się nie tylko od powierzchni, ale również kolejnych jego płaszczyzn. Tym sposobem powstają odbite, wsteczne wiązki elektronów, które z różnymi prędkościami i pod różnymi kątami uderzają w mozaikowy ekran fosforowy. Różnice w sposobie pochłaniania przez ekran elektronów powodować będą nierównomierną jego fluorescencję objawiającą się uzyskaniem wielobarwnego obrazu cienkich pasm, zwanych pasmami Kikuchi'ego. Pasma te odpowiadają wszystkim płaszczyznom krystalicznym, od których odbita została wiązka elektronów. Powstała wizualizacja pasm jest następnie rejestrowana przez kamerę cyfrową i przetwarzana na obraz cyfrowy, zbudowany z szeregu elementarnych składników w postaci pikseli. Zastosowanie odpowiedniego oprogramowania do analizy pikseli obrazu pozwala na określenie wielkości poszczególnych bloków ziaren oraz kąta ich wzajemnej orientacji, niezbędnych do zrekonstruowania i wizualizacji struktury dyslokacji powstałych podczas odkształcenia plastycznego. Kompleksowe skanowanie przygotowanej powierzchni próbki pozwala na otrzymanie morfologicznej mapy składników struktury krystalicznej, której przykład pokazano na **Rys. 2**. Kolorystyka mapy zgodna jest z charakterystycznymi dla walcowania na zimno figurami biegunowymi, czyli rzutami w kierunku normalnym tych fragmentów struktury, które poddano analizie. Ziarna oznaczone na rysunku symbolami G1, G3 oraz G4, złożone z jednolicie zorientowanych włókien żelaza γ (obiektem badań była stal niskowęglowa) nie wykazują kierunkowości wokół charakterystycznych osi obrotu. Wskazuje to na to, że większość odkształceń plastycznych powstających podczas walcowania została zużytkowana na tworzenie dyslokacji. Z kolei ziarna G2 i G5 wykazują pewne rozciągnięcie wokół tych osi obrotu związanych z walcowaniem.

Zrekonstruowana struktura dyslokacji pozwala na identyfikację jej poszczególnych składników i parametrów ich opisów, a następnie na obliczenie energii zmagazynowanej w analizowanym obszarze siatki krystalograficznej. Autorzy proponują wykorzystanie jednej z trzech metod, z których najprostsza, definiuje strukturę dyslokacji za pomocą jej śred-

nicy D_d i energii granicznej sąsiednich bloków ziaren E_{gr} . Dzięki temu możliwe jest obliczenie energii zakumulowanej w danym obszarze warstwy wierzchniej na podstawie następującej zależności [L. 21]:

$$E_a = \alpha_g \frac{E_{gr}}{D_d} \quad (12)$$

gdzie: E_{gr} – energia graniczna pomiędzy sąsiednimi blokami ziaren, D_d – średnica dyslokacji, α_g – stała geometryczna o wartości ~ 3 .



Rys. 2. Przykładowa mapa morfologiczna struktury krystalograficznej dla stali niskowęglowej walcowanej na zimno uzyskana metodą EBSD (kierunek obróbki od lewej do prawej) [L. 21]

Fig. 2. Exemplary morphological map of crystalline structure for cold rolled low-carbon steel obtained by EBSD method (machining direction from left to right) [L. 21]

Przy założeniu, że energia graniczna E_{gr} jest funkcją tylko kąta nachylenia dwóch sąsiednich bloków ziaren γ , a nie rodzaju samej granicy, można ją scharakteryzować za pomocą tzw. równań Read'a – Shockley'a [L. 21]:

$$E_{gr} = E_{gr}^m \frac{\gamma'}{\gamma^*} \left[1 - \ln \left(\frac{\gamma'}{\gamma^*} \right) \right] \quad \text{dla } \gamma' < \gamma^* \quad (13)$$

$$E_{gr} = E_{gr}^m \quad \text{dla } \gamma' \geq \gamma^* \quad (14)$$

gdzie: $\gamma' = |\Delta\gamma|$ dla $0 \leq |\Delta\gamma| \leq \Pi$ lub $\gamma' = 2\Pi - |\Delta\gamma|$ dla $\Pi \leq |\Delta\gamma| \leq 2\Pi$; $\Delta\gamma$ – kąt nachylenia pomiędzy dwoma sąsiednimi blokami ziaren, γ^* – dolna granica kąta nachylenia granicy między blokami ziaren, przyjęta przez autorów na poziomie 15° , E_{gr}^m – specyficzna energia dla dużych kątów między blokami ziaren.

Na podstawie otrzymanych wartości energii zakumulowanej dla poszczególnych składników struktury oraz wykonanej wcześniej mapy morfologicznej możliwa jest graficzna wizualizacja rozkładu energii.

Współczesna nauka proponuje jeszcze kilka innych metod, które z różną dokładnością pozwalają na określanie energii zakumulowanej w warstwie wierzchniej. Warto tutaj zwrócić uwagę na prace zespołu J. Kaczmarka [L. 22, 23], a ponadto metodę wykorzystującą promieniowanie rentgenowskie [L. 24] oraz zbliżoną do niej metodę stosującą wiązkę neutronów [L. 25].

W tym miejscu należałoby uwzględnić jeszcze aspekt możliwości realizacyjnych wyznaczania energii zakumulowanej w warstwie wierzchniej na podstawie zaproponowanych metod. Propozycje te odznaczają się stosunkowo skomplikowaną metodyką oraz wymagają zaawansowanej i kosztownej aparatury, przez co ich wykorzystanie ogranicza się przede wszystkim do działalności naukowej. W praktyce stricte inżynierskiej zdecydowanie szersze zastosowanie znajduje łatwiej mierzalna swobodna energia powierzchniowa.

PODSUMOWANIE

Uwzględniając termodynamiczny i elektronowy opis warstwy wierzchniej można sformułować definicję stanu energetycznego warstwy wierzchniej jako ilościową charakterystykę jej potencjału termodynamicznego, będącego efektem poziomu energii, jaki zmagazynowany został w elementarnych składnikach jej struktury (atomach, cząsteczkach

i łączących je wiązaniach) oraz wynikającego z ukształtowania jej sieci krystalicznej.

Prowadzenie prac badawczych nad stanem energetycznym warstwy wierzchniej wydaje się mieć istotne znaczenie dla tribologicznych aspektów trwałości i niezawodności części maszyn. Wynika to z tego, że podwyższony stan energetyczny warstwy wierzchniej powoduje jej zwiększoną skłonność do inicjacji i rozwoju wielu procesów fizykochemicznych, takich jak adsorpcja, dyfuzja czy też adhezja. Objawiać się to może m.in. zwiększoną skłonnością do powstawania szepień adhezyjnych i ich dominacją nad powstawaniem warstewek reakcyjnych. Wskutek intensyfikacji tego zjawiska przyspieszeniu ulegać mogą również niektóre formy zużywania, na które narażona jest warstwa wierzchnia, w tym głównie zużywanie tribochemiczne, adhezyjne oraz ścierno-korozyjne. Spośród nich szczególnie niebezpieczne są te formy zużywania, które odznaczają się intensywnym przebiegiem i prowadzą do awaryjnego unieruchomienia węzła kinematycznego. Najczęściej sytuacja taka ma miejsce wtedy, gdy na skutek wymuszeń zewnętrznych szybkość powstawania szepień adhezyjnych implikuje zacieranie adhezyjne. Dlatego też charakterystyka warstwy wierzchniej w aspekcie tribologicznym powinna uwzględniać nie tylko tradycyjnie rozpatrywane właściwości, takie jak: chropowatość, twardość czy stan naprężeń, ale również jej stan energetyczny. Wielkością najlepiej nadającą się do tego celu (zarówno ze względu na swój molekularny charakter, jak i możliwości pomiarowe) jest swobodna energia powierzchniowa.

Swobodna energia powierzchniowa zastosowana do analizy warstwy wierzchniej skoncentrowana jest na określeniu potencjału termodynamicznego konkretnej powierzchni wchodzącej w jej skład. Praktycznie każdy model opisujący budowę warstwy wierzchniej wyróżnia w niej tzw. strefę przypowierzchniową, czyli strefę, która przylega bezpośrednio do rzeczywistej powierzchni ciała i składa się z różnego rodzaju cząstek powierzchniowo zaadsorbowanych (m.in. związki organiczne, cząsteczki wody, zaadsorbowane cząsteczki gazów). W przypadku wielu materiałów, a zwłaszcza metali, pomiędzy strefą przypowierzchniową a powierzchnią czystego metalu występuje strefa tlenków, powstająca w wyniku reakcji chemicznej tlenu z materiałem rdzenia. Utworzona w ten sposób warstwa tlenków metalu, z którego zbudowany jest rdzeń stanowi swoiste zabezpieczenie rdzenia zarówno przed korozją, jak i przed dalszą dyfuzją tlenu i oddziaływaniem różnych czynników agresywnych, takich

jak siarka lub fosfor. Dopiero pod strefą tlenków znajduje się fizycznie czysta powierzchnia metalu.

Umowna powierzchnia w warstwie wierzchniej, którą zastosuje się do oszacowania energii powierzchniowej może mieć różnoraki charakter, zależny od warunków, w jakich egzystuje analizowane ciało stałe. W przypadku wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej w warunkach atmosferycznych, otrzymana wartość nie będzie dotyczyć wprost powierzchni czystego metalu, ale powierzchni tej ekranowanej zanieczyszczeniami i/lub tlenkami (jeżeli zanieczyszczenia zostaną uprzednio usunięte). Problem ten nie będzie występował w warunkach próżni, które uniemożliwiają utworzenie zarówno strefy zanieczyszczeń, jak i tlenków. Oszacowanie zatem swobodnej energii powierzchniowej w warunkach próżni odzwierciedlać będzie rzeczywistą jej wartość na powierzchni czystego fizycznie metalu.

LITERATURA

1. Szulc S., Stefko A.: Obróbka powierzchniowa części maszyn – podstawy fizyczne i wpływ na własności użytkowe, WNT, Warszawa 1976.
2. Legutko S., Nosal S.: Kształtowanie technologicznej i eksploatacyjnej warstwy wierzchniej części maszyn, Ośrodek Wydawnictw Naukowych PAN, Poznań 2004.
3. Burakowski T., Marczak R.: Eksploatacyjna warstwa wierzchnia i jej badanie, Zeszyty Eksploatacji Maszyn, Zeszyt 3 (103), 1995, s. 327–337.
4. Packham D.E.: Surface energy, surface topography and adhesion, International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 23, 2003, p. 437–448.
5. Whittaker A.G., Mount A.R., Heal M.R.: Chemia fizyczna – krótkie wykłady, PWN, Warszawa 2003.
6. Pigoń K., Ruziewicz Z.: Chemia fizyczna, Tom I: Podstawy fenomenologiczne, wyd. V, PWN, Warszawa 2005.
7. Pigoń K., Ruziewicz Z.: Chemia fizyczna, Tom II: Fizykochemia molekularna, wyd. V, PWN, Warszawa 2005.
8. Płaza S., Margielewski L., Celichowski G.: Wstęp do tribologii i tribochemia, Wyd. Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź 2005.
9. Clint J.H.: Adhesion and components of solid surface energies, Current Opinion in Colloid & Interface Science, vol. 6, 2001, p. 28–33.
10. Nosal S.: Tribologiczne aspekty zacierania się węzłów ślizgowych, Rozprawy nr 328, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 1998.
11. Czichos H.: Tribology – a system approach to the science and technology of friction, lubrication and wear, Elsevier, New York 1978.

12. Buckley D.: Surface effects in adhesion, friction, wear and lubrication, Elsevier, New York 1981.
13. Leszek W., Lewitowicz J.: Budowa warstwy wierzchniej a zdolność szepiania metali, Wybrane Problemy Tribologii, PWN, Warszawa, 1990, s. 139–153.
14. Li Y., Li D.Y.: Electron work function, adhesion and friction between 3d transition metals under light loads, *Wear*, vol. 259, 2005, p. 1432–1436.
15. Li D.Y., Li W.: Electron work function: a parameter sensitive to the adhesion behavior of crystallographic surfaces, *Applied Physics Letters*, vol. 79, 2001, p. 4337–4338.
16. Li Y., Li D.Y.: Experimental studies on relationship between the electron work function, adhesion and friction for 3d transition metals, *Journal of Applied Physics*, vol. 95, 2004, p. 7961–7965.
17. Mediema A.R.: Surface energies of solid metals, *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 69, 1978, p. 287–292.
18. Mediema A.R., den Broeder F.J.A.: On the interfacial energy in solid-liquid and solid-solid metal combinations, *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 70, 1979, p. 14–20.
19. Gerkema J., Mediema A.R.: Adhesion between solids metals: observations of interfacial segregation effects in metal film lubrication experiments, *Surface Science*, vol. 124, 1983, p. 351–371.
20. Choi S.H.: Simulation of stored energy and orientation gradients in cold-rolled interstitial free steels, *Acta Materialia*, vol. 51, 2003, s. 1775–1788.
21. Choi S.H., Jin Y.S.: Evaluation of stored energy in cold-rolled steels from EBSD data, *Materials Science & Engineering*, A371, 2004, s. 149–159.
22. Gadaj S.P., Kaczmarek J., Ollifieruk W.: Proces magazynowania energii podczas rozciągania metalu, *Prace IPPT PAN* nr 28, 1983, s. 3–13.
23. Gadaj S.P., Kaczmarek J., Ollifieruk W., Pieczyska E.: Wpływ obróbki powierzchniowej na proces magazynowania energii podczas rozciągania stali 1H18N9T, *Prace IPPT PAN*, nr 28, 1983, s. 15–23.
24. Borbely A., Driver J.H., Ungar T.: An X-ray method for the determination of stored energies in texture components of deformed metals. Application to cold worked ultra high purity iron, *Acta Materialia*, vol. 48, 2000, s. 2005–2016.
25. Rajmohan N., Hayakawa Y., Szpunar J.A., Root J.H.: Neutron diffraction method for stored energy measurement in interstitial free steel, *Acta Materialia*, vol. 45, 1997, s. 2485–2494.

Recenzent:
Jacek PRZEPIÓRKA

Summary

The tribological embrace of the actual state of knowledge upon energy conditions of the surface layer is presented in this article. The characteristics of free surface energy and its relationship with the electron structure of surface layer were engaged as a datum point to this contemplation. In view of fact that a lot of hypothesis concerning adhesion (the source of this phenomena that are sought in the electron structure of solids) are related to free surface energy can be recognised as a parameter informing us about the changes in the energy condition in a surface layer. The presented contemplation induces taking on experimental research on the relationship between free surface energy and adhesive wear and scuffing resistance of surface layer.