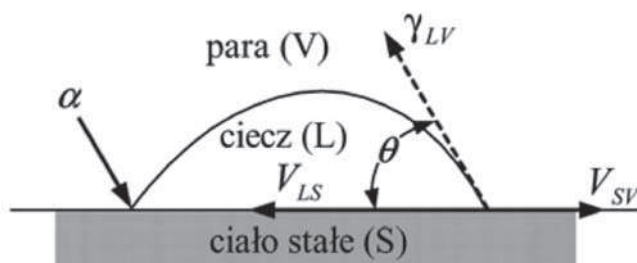


KRZYSZTOF JAMROZIAK  
STANISŁAW PIESIAK  
WIESŁAW JARGULIŃSKI

## Metoda oceny przydatności ciekłych powłok z tworzyw niemetalicznych powlekających metalowe konstrukcje

### 1. Wprowadzenie w zagadnienie

Terminy ciecz zwilżająca i niezwilżająca są używane w codziennej praktyce. Na rys. 1 dla leżącej kropli pokazano kąt zwilżenia  $\theta$  wektory napięcia powierzchniowego między cieczą a gazem (parą)  $\gamma_{LV}$ , między cieczą a ciałem stałym,  $\gamma_{SL}$  między ciałem stałym a gazem  $\gamma_{SV}$  [4].



Rys. 1. Kropla cieczy w równowadze z płaską powierzchnią ciała stałego: S – ciało stałe, L – ciecz, V – para

Warunki równowagi podał Young (1805 r.). Pozwalają one wyznaczyć kąt zwilżenia  $\theta$ , jeżeli znamy wartości napięć powierzchniowych.

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1)$$

Całkowite zwilżenie cieczy ciała stałego występuje dla kąta  $\theta = 0$ ,  $\cos\theta = 1$  i równanie (1) przyjmuje postać:

$$\gamma_{LV} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_C \quad (2)$$

$\gamma_C$  – krytyczne napięcie powierzchniowe. Ma ono duże znaczenie praktyczne. Ciecze o napięciu powierzchniowym  $\gamma_{LV} \leq \gamma_C$  dobrze zwilżają stałe podłoże [1, 4]. Wiąże się to z warunkiem dobrego zwilżania.



Napięcie powierzchniowe  $\gamma_{LV}$  możemy w prosty sposób zmierzyć doświadczalnie, jeżeli posiada się stalagmometr lub można obejść się bez niego, posługując się pipetą i naczyniem wagowym (zlewka).

Zasada pomiaru jest taka sama i przedstawiamy ją na rys. 2 [6] dla pomiarów z pipetą.

Rys. 2. Pomiar  $\gamma_{LV}$  metodą ważonej spadającej kropli

Na górny koniec pipety nasuwamy gumowy wąż ze ściskaczem i ustnikiem szklanym. Pipetę mocujemy w statywie, a pod nią podkładamy wytarowaną zlewkę.

Pipetę napełniamy cieczą, zaciskamy gumowy wąż i regulujemy odpowiednio ściskacz, by spełnić podstawowy warunek pomiaru, aby ciecz wypływała powoli kroplami. Dzieje się tak, gdy ciężar kropli przewyższa siły napięcia powierzchniowego, czyli dla warunku:

$$2\pi r \gamma_{LV} = mg \quad (3)$$

gdzie:

$2r$  – średnica wylotu pipety,

$m$  – masa jednej kropli.

Należy zważyć kilkadziesiąt (> 50) kropli i obliczyć  $\gamma_{LV}$  [6].

$$\gamma_{LV} = \frac{mg}{2\pi r} \quad (4)$$

Napięcie powierzchniowe podaje się w  $N/m$  lub  $J/m^2$  [4]. Jest ono wielkością wektorową. Ta z cieczy malarskiej pokrywającej metalowe konstrukcje jest lepsza, która ma większe napięcie powierzchniowe  $\gamma_{LV}$  i mniejszy kąt zwilżenia  $\theta$ , ponieważ ma większą siłę adhezji do metalu, co określa równanie Harkinsa–Dupre [4].

$$F_A = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta) \quad (5)$$

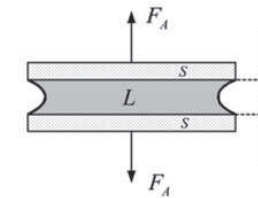
gdzie:

$F_A$  – siła adhezji,

$\gamma_{LV}$  – napięcie powierzchniowe,

$\theta$  – kąt zwilżania.

Równanie to jest słuszne dla  $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ . Siłę adhezji można wyznaczyć doświadczalnie przez rozrywanie próbki pokazanej na rys. 3 [4], ale jest to stosunkowo kłopotliwe.



Rys. 3. Siła adhezji dwóch płytek zwilżonych całkowicie cieczą [4]: S – ciało stałe, L – ciecz

Napięcie powierzchniowe  $\gamma_{LV}$  można więc wyliczyć z wzoru (5), jeżeli mamy  $F_A$  i  $\theta$ .

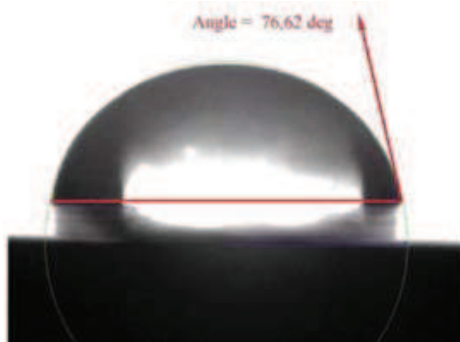
$$\gamma_{LV} = \frac{F_A}{1 + \cos\theta} \quad (6)$$

Najlepiej wyliczyć siłę adhezji ciekłej powłoki malarskiej na konstrukcji rzeczywistej, mierząc wartości napięcia powierzchniowego i kąt zwilżenia na niej. Wykorzystuje się wówczas wzór (5). Istnieje wiele metod pomiaru kąta zwilżenia ciała stałego. Posługiwano się w nich mikroskopami, aparatami fotograficznymi czy kamerami. Najbardziej przyjęła się metoda leżącej kropli, którą pokazuje rys. 1, zmieniły się tylko sposoby pomiarów kąta  $\theta$ , rejestracji, fotografowania i obliczeń. Zauważono też zjawisko histerezy kąta zwilżania. Polega ono na tym, że kąt zwilżania otrzymany przez rosnące wartości jest inny niż otrzymany przez wartości malejące. Związane jest to z szorstkością powierzchni metalu i zależy od punktu, w którym zatrzymuje się czoło powierzchni cieczy [1]. Dla wyszlifowanych, wygładzonych i bardzo oczyszczonych powierzchni metalu histereza jest bardzo mała. Ale rzeczywiste konstrukcje nie mają takich powierzchni. Jako kąt zwilżenia proponuje się przyjąć kąt  $\theta$  otrzymany przez wartości malejące, zwany kątem zwilżenia cofającego, otrzymany jako najmniejszy w przypadku cofania się czoła powierzchni cieczy na powierzchni metalu. Sugeruje to też literatura [1]. W metodzie leżącej kropli przyjmuje się, że ma ona kształt kulisty, co związane jest z uwzględnieniem grawitacji, czyli wzrostu ciśnienia hydrostatycznego między najwyższym punktem kropli a powierzchnią styku z metalem.

## 2. Pomiar kąta zwilżania w laboratorium

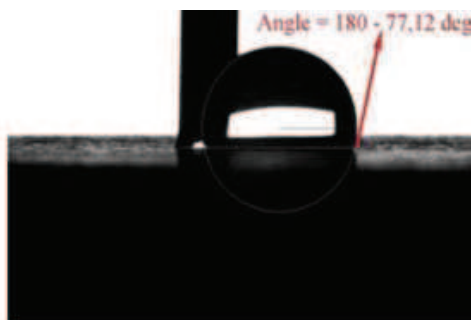
Nowoczesny pomiar kąta zwilżania ciał stałych przez ciecze odbywa się za pomocą aparatury składającej się ze stołu pomiarowego zaopatrzonego w strzykawkę do precyzyjnego dozowania jej ilości (wielkości kropli), kamery do fotografowania kształtu kropli i komputera z monitorem. Program obliczania kąta zwilżania opiera się na założeniu o kulistym kształcie kropli, której kształt jest widoczny na monitorze w odpowiednim powiększeniu. Dobiera się okrąg do obrysu kropli – odpowiednie oprogramowanie pozwala wyznaczać jego środek – i kreśli styczną do okręgu w punktach styku cieczy z podłożem.

Podaje on wartość kąta zwilżania jako różnicę między kątem prostym (między styczną a promieniem) oraz między styczną a podłożem. Odpowiednio manipulując stolikiem i strzykawką mierzymy kąty zwilżania postępujące i cofające, co pokazano na rys. 4, 5, i 6 – pomiaru dla wody destylowanej na płytkach z mosiądzu M63. Pomiary wykonano we Wrocławskim Instytucie Górnictwa Politechniki Wrocławskiej w laboratorium Geocentrum. Użyto aparatury specjalistycznej Surface Electro Optics model Phoenix – 300 S/N P3026806 produkcji południowokoreańskiej.

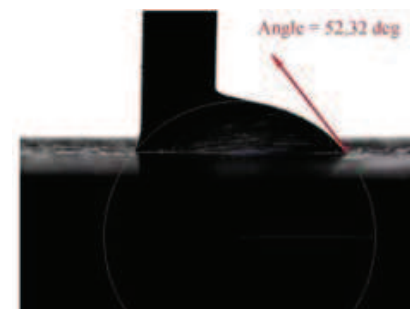


Rys. 4. Przykładowy pomiar kąta zwilżania  $\theta$  dla próbki 1 wykonanej z mosiądzu M63, wynik  $\theta = 76,72^\circ$ , przyjęto  $\theta = 77^\circ$ . Podaje się kąt z dokładnością do jednego stopnia

Na rysunku 5 przedstawiono komputerowe zdjęcie z pomiaru kąta zwilżenia postępującego dla innej próbki nr 2. Widać koniec igły strzykawki dozującej ciecz. Dla pomiaru kąta zwilżenia postępującego (rosnącego) zwiększa się objętość kropli dodając strzykawką ilość cieczy. Odwrotnie dla pomiaru kąta zwilżenia cofającego (malejącego) zmniejsza się objętość kropli, ujmując strzykawką ilość cieczy aż do zauważenia cofnięcia się czola tej cieczy, co pokazuje zdjęcie nr 6.



Rys. 5. Pomiar postępującego kąta zwilżenia dla próbki 2 wykonanej z mosiądzu M63, wynik  $\theta = 102,48^\circ$ , przyjęto  $\theta = 102^\circ$

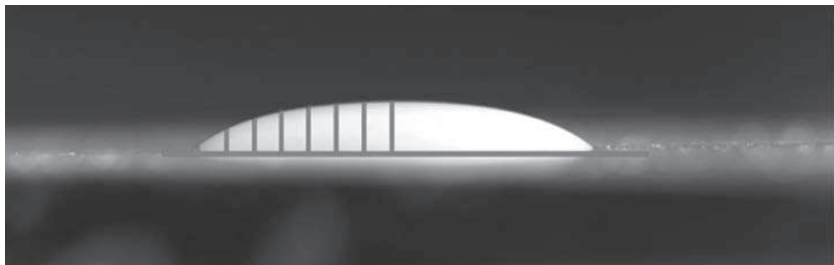


Rys. 6. Pomiar cofającego kąta zwilżenia dla próbki z wykonanej z mosiądzu M63, wynik  $\theta = 52,32^\circ$ , przyjęto  $\theta = 52^\circ$

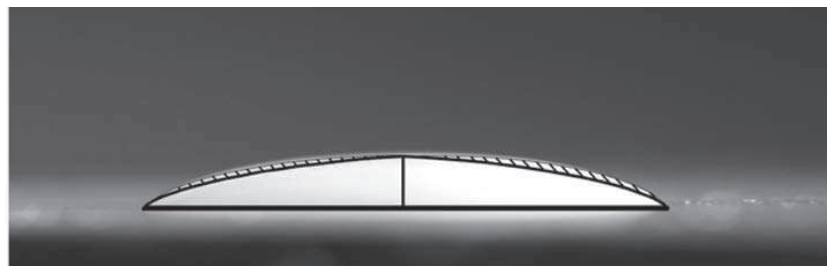
Wartości mierzonego kąta zwilżenia zależą nie tylko od rodzaju cieczy i metalu, ale i od wielu innych czynników, z których najważniejszymi są stan powierzchni metalu, jej chropowatość i pokrycie różnego rodzaju tlenkami. Im bardziej czystsza i gładsza powierzchnia, tym różnice wyników pomiarów kąta zwilżenia rosnącego i cofającego są mniejsze. Stwierdzono to doświadczalnie [1]. Powierzchnia konstrukcji metalowej przed malowaniem nie ma jednak najgładszej i najczystszej powierzchni i różnice (histereza) będą duże. Dlatego należy wybrać jedną metodę pomiaru kąta zwilżenia cofającego.

### 3. Pomiar kąta zwilżenia na metalowej konstrukcji

Proponowana metoda pomiaru kąta zwilżenia jest metodą leżącej kropli, ale zamiast specjalnej aparatury używanej w laboratorium posługujemy się aparatem fotograficznym. Fotografujemy z bliskiej odległości i z dużym powiększeniem w płaszczyźnie substancji (cieczy) zwilżającej. Pomiaru dokonuje się na rzeczywistej powierzchni metalowej, konstrukcji przygotowanej do malowania. Warunkiem jest jednak, by była to powierzchnia pozioma. Do obliczenia kąta zwilżenia wykorzystuje się program regresji krzywoliniowej, dla której początek układu  $x, y$  to punkt styku trzech faz leżącej kropli (cieczy, powietrza i metalu). Otrzymane zdjęcie należy poddać obróbce poprzez pomiar wartości  $x_i y_i$  (odciętych i rzędnych zarysu kropli na zdjęciu). Pomiaru można dokonać dowolną metodą. Jeżeli do dyspozycji mamy mniej dokładne przyrządy pomiarowe, należy zwiększyć liczbę pomiarów. Minimalna liczba pomiarów dająca przyzwoity wynik według naszej oceny wynosi osiem. Poniżej na rys. 7 pokazano zdjęcie przygotowane do regresji krzywoliniowej, a w tabeli 1 podano wartości rzędnych  $x_i$  i odciętych  $y_i$  pomierzone noniusem z dokładnością do 0,05 mm. Można mierzyć na mikroskopie warsztatowym, ale nie jest to konieczne, bo wynik podaje się z dokładnością do jednego stopnia. Regresja krzywoliniowa mierzy na rzeczywistym kształcie siedzącej kropli, który nie jest kulisty, ale uwzględnia wpływ grawitacji na ciecz, co pokazuje rys. 8 oraz co wyraźnie widać na rys. 4 oraz 5 i 6.



Rys. 7. Układ przygotowany do regresji krzywoliniowej  $\theta=90 - \alpha$ ,  $\alpha = \arctg y'$



Rys. 8. Rzeczywisty kształt leżącej kropli cieczy (zakreślowano nadmiar pola przekroju okręgu)

Pomiary rzędnych y wykonujemy najwyżej dla jednej trzeciej średnicy kropli.

#### 4. Przykłady z pomiarów

Poniżej podano przykład z pomiarów i obliczeń kąta zwilżania  $\theta$  oraz napięcia powierzchniowego  $\gamma_{LV}$ , wykonane dla warunków imitujących pomiar na konstrukcji w warunkach rzeczywistych.

Posługując się zdjęciem kropli wody pokazanym na rys. 7, leżącej na mosiądzu M63, chcemy obliczyć kąt zwilżenia  $\theta$  oraz napięcie powierzchniowe  $\gamma_{LV}$ , jeżeli ciężar właściwy wody  $\rho = 9,81 \cdot 10^{-3} \text{N/cm}^3$ , a pomierzone ze zdjęcia, przy znanym powiększeniu aparatu fotograficznego, średnica leżącej kropli  $d = 12,5 \text{ mm}$  i wysokość kropli  $h = 3 \text{ mm}$ .

##### Obliczenie kąta zwilżenia $\theta$

W tabeli 1 podano rzędne i odcięte z rys. 7. Oś pozioma x i oś pionowa y. Wyniki pomiarów podano w mm.

Tab. 1.

Wartości współrzędnych kropli wody w mm

$x_i$	0	10	20	30	40	50	60	70
$y_i$	0	10,50	16,50	19,80	22,45	24,40	25,70	26,70

Otrzymano równanie trzeciego stopnia o postaci:

$$y = 0,005x^3 - 0,06x^2 + 0,8x + 3$$

Pochodna tego równania dla  $x = 0$  daje kąt  $\alpha$ .

$$y' = 3 \cdot 0,005x^2 - 2 \cdot 0,06x + 0,8 = 0,015x^2 - 0,12x + 0,8$$

$$y'_{x=0} = 0,8 \Rightarrow \alpha = 38,66^\circ$$

$$\theta = 90^\circ - \alpha = 90^\circ - 38,66^\circ = 51,34^\circ$$

Z podobnych pomiarów w laboratorium Geocentrum Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej uzyskano (rys. 6)  $\theta = 52,32^\circ$

##### Obliczenie napięcia powierzchniowego $\gamma_{LV}$

Rozpatrzmy rys. 1. Na styku dwóch faz L i V leżącej kropli na ciele stałym S działają siły napięcia powierzchniowego  $\gamma_{SL} - \gamma_{SV} - \gamma_{LV}$ . W stanie równowagi siły te równoważą się wzajemnie. Warunek równowagi sformułował Young, układając równanie sumy rzutów na oś poziomą [4].

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos\theta = 0,$$

Układamy równanie sumy rzutów dla całej kropli na oś y-ów, przyjmując, że leżąca kropla jest częścią kuli o promieniu podstawy  $r = 0,5 \text{ d}$  i wysokości h, która ma swoją objętość O i ciężar Q skierowany pionowo w dół. Ponieważ napięcie powierzchniowe jest siłą działającą na jednostkę długości, można ułożyć równanie sumy rzutów sił na oś y.

$$\sum Y = 0 \Rightarrow \pi d \cdot \gamma_{LV} \sin\theta - Q = 0,$$

gdzie:

$\theta$  – kąt zwilżenia,  $Q = O \cdot \rho$ ,

$\rho$  – ciężar właściwy wody,

O – objętość kropli,

d – średnica podstawy czaszy,

$\gamma_{SL}$  – napięcie powierzchniowe, stąd:

$$\gamma_{LV} = \frac{Q}{\pi d \sin \alpha} = \frac{O \cdot \rho}{\pi d \sin \alpha} \quad (8)$$

$$O = 0,5\pi r^3 + \frac{1}{6} \pi \cdot h^3 \quad (9)$$

$$O = 0,5\pi \cdot 0,625^3 + \frac{1}{6} \pi \cdot 0,3^3 = 0,1982 \text{ cm}^3.$$

Następnie obliczono poprawkę dotyczącą objętości leżącej kropli, która jest większa od objętości liczonej jak dla części kuli. Na zdjęcie fotograficzne naniesiono kalkę milimetrową i policzono pole powyższej zakresu kuli oraz porównano z całym polem kuli tworzącej kroplę wynoszącym 3500 mm<sup>2</sup>. Nadmiar pola miał 434 mm<sup>2</sup>, co stanowiło 12,4%. Przyjęto, że o tyle powiększy się objętość kropli i podstawiono do wzoru [8].

$$\gamma_{LV} = \frac{0,1982 \cdot 1,124 \cdot 9,81 \cdot 10^{-3}}{\pi \cdot 1,25 \cdot \sin 51,34^\circ} = 7,127 \cdot 10^{-4} \frac{\text{N}}{\text{cm}} = 71,27 \frac{\text{mN}}{\text{m}} \left[ \begin{array}{l} \text{miliniuton} \\ \text{metr} \end{array} \right]$$

$$1 \text{ mN} = 10^{-3} \text{ N}, 1 \frac{\text{mN}}{\text{m}} = 1 \frac{\text{dyna}}{\text{cm}}.$$

Według literatury [1, 4]  $\gamma_{LV}$  dla H<sub>2</sub>O wynosi od 71,76 do 72,91  $\frac{\text{mN}}{\text{m}}$ , w zależności od metody pomiaru. Zaproponowana nowa metoda daje więc zadawalający wynik.

#### Obliczenie wartości siły adhezji $F_A$

Wartość siły adhezji cieczy między dwoma płytkami wykonanymi z mosiądzu M63 można zmierzyć doświadczalnie, co pokazano na rys. 3, lub obliczyć z równania (5) [4]. Dla wody wynosi ona:

$$F_A = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 71,27(1 + \cos 51,34^\circ) = 115,79 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$$

Ostatecznie pomierzona metodą fotograficzną wartość kąta zwilżania wody na mosiądzu M63 wynosi  $\theta = 51,34^\circ$ , obliczona wartość napięcia powierzchniowego  $\gamma_{LV} = 71,27 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ , a siła adhezji  $F_A = 115,79 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ .

## 5. Podsumowanie i wnioski

Zastosowanie metody fotograficznej połączonej z obróbką komputerową pozwala wyznaczyć kąt zwilżenia  $\theta$  ciekłych powłok z różnych mieszanin tworzyw nanoszonych na metalowe konstrukcje. Pomiar odbywa się bezpośrednio na metalowej konstrukcji przygotowanej do malowania. Jeżeli posiadamy informację dotyczącą ciężaru właściwego ciekłego tworzywa powłokowego, co powinno być podawane przez producenta tych materiałów, to możemy wyznaczyć napięcie powierzchniowe  $\gamma_{LV}$  i siłę adhezji  $F_A$ . Z kilku ciekłych materiałów powłokowych przydatnych na ochronę metalowych konstrukcji ten jest przydatniejszy, którego kąt zwilżania cofający jest mniejszy, a napięcie powierzchniowe  $\gamma_{LV}$  i siła adhezji  $F_A$  są większe. Można to również osiągnąć przez lepsze oczyszczenie, odtłuszczenie i wygładzenie powierzchni metalowej przygotowanej do malowania.

Reasumując, można sformułować następujące wnioski:

1. Metoda fotograficzna połączona z odpowiednim oprogramowaniem komputerowym (regresja krzywoliniowa) zapewnia wystarczającą dokładność przy wyznaczaniu kąta zwilżenia cofającego cieczy do podłoża metalowego.
2. Metoda fotograficzna pozwala na pomiary na rzeczywistej konstrukcji przygotowanej do malowania.
3. Metoda ta ma również zastosowanie do wyznaczania napięcia powierzchniowego  $\gamma_{LV}$  i do obliczania siły adhezji  $F_A$  ciekłej powłoki do metalowej konstrukcji.
4. Metoda fotograficzna pozwala dobrać najlepszą z ciekłych powłok do malowania rzeczywistej konstrukcji metalowej o określonej gładkości oraz określonym stopniu oczyszczenia i odtłuszczenia.
5. Im lepsza gładkość i odtłuszczenie metalu, tym mniejszy kąt zwilżenia.

## Streszczenie

### Metoda oceny przydatności ciekłych powłok z tworzyw sztucznych niemetalicznych powlekających metalowe konstrukcje

Powlekanie metalowych konstrukcji pracujących zmęczeniowo w powietrzu lub wodzie jest zadaniem niezmiernie ważnym. Powłoki mające w większości wieloskładnikową zawartość mają chronić metalowe konstrukcje przed korozją i wnikaniem wodoru będącego przyczyną kruchości. Materiały powłokowe nanosi się na metalowe powierzchnie różnymi metodami. Mają one wspólną cechę – są cieczami. Muszą więc wykazywać się pewnymi cechami takimi, jak: napięcie powierzchniowe, kąt zwilżania powierzchni metalu czy siła adhezji przylegania do niej wynikająca z istnienia tego kąta adhezji i napięcia powierzchniowego. Istnieje wiele metod pomiarów kąta zwilżania i napięcia powierzchniowego. W pracy przedstawiono propozycje pomiaru kąta zwilżania metodą fotograficzną. Pomiary te można przeprowadzać w terenie na poziomych powierzchniach metalowych konstrukcji przed ich pomalowaniem.

Do wyznaczania cofającego kąta zwilżenia wybrano metodę leżącej kropli. Napięcie powierzchniowe mierzymy metodą stalagmometryczną spadających kropli. Mając kąt zwilżania i napięcie powierzchniowe, wyliczamy siłę adhezji ciekłej powłoki do metalu konstrukcji. Na podstawie takich pomiarów można wybrać najlepsze ciekłe tworzywo powłokowe pod względem zwilżania metalu i siły adhezji do niego.

## Summary

### **The method to assess suitability of liquid coatings of non-metallic materials that coat the metal structures**

Coating the metal constructions which work in air or water is an extremely important issue. These coatings are usually composed of many components to protect metal structures against corrosion and penetration of hydrogen that may cause brittleness. There are many methods to apply the coating materials to the metal surfaces. These materials have one in common: they are liquids. So they must have a certain characteristics, such as: surface tension, contact angle of the surface of the metal or adhesive force resulting from the existence of the angle of adhesion and the surface tension. There are many methods of measuring the contact angle and surface tension. The paper proposes method for measuring the contact angle by photographic method. These measurements can be carried out in the field on the horizontal surfaces of the metal construction prior to its painting. The sessile drop technique has been chosen to determine the receding contact angle. Surface tension is measured by the stalagmometric method of falling drops. When we have the contact angle and the surface tension, we can calculate the adhesion force of the liquid coating to the metal of the construction. Based on these measurements, the best liquid coating material can be chosen in terms of the metal wetting and the adhesion force.

## Literatura

1. Adamsom A., W., *Chemia fizyczna powierzchni*, PWN, Warszawa 1963.
2. Gajewski A., *Procesy i technologie elektrostatyczne*, WNPW, Warszawa–Kraków 2000.
3. Gruin J., *Materiały polimerowe*, WNPWSA, Warszaw 2003.
4. Przygocki W., Włochowicz A., *Fizyka polimerów*, WNPWN, Warszawa 2001.
5. Lipczyński J., Sokołowicz M., Olczak S., Rybka E., *Tablice matematyczne, fizyczne, chemiczne i astronomiczne WSiP*, Warszawa 1984.
6. Halaunbrenner M., *Ćwiczenia praktyczne z fizyki*, Warszawa 1984.
7. Jamroziak K., Kulisiewicz M., Piesiak S., Jarguliński W., *Badania wytrzymałości zmęczeniowej materiałów powlekanych tworzywami sztucznymi z wykorzystaniem elektrycznej warstwy podwójnej w aspekcie zastosowań do ochrony balistycznej, etap I*, WSOWL, Wrocław 2009.