



TalentDetector

TalentDetector'2021 Summer STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

**Redakcja naukowa:
dr hab. inż. Mirosław Bonek, prof. PŚ**

Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych,
Wydział Mechaniczny Technologiczny,
Politechnika Śląska
25 czerwca 2021



Katedra Materiałów
Inżynierskich i Biomedycznych

Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych**Wydział Mechaniczny Technologiczny****Politechnika Śląska**

ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice tel. +48 (32) 2371322

Redakcja techniczna i skład komputerowy:

dr hab. inż. Mirosław Bonek, prof. PŚ

Recenzenci:

M. Adamiak, M. Bonek, S. Lesz, G. Matuła, M. Opiela, D. Pakuła, W. Pilarczyk, W. Sitek, M. Sroka, A. Śliwa, T. Tański, J. Trzaska, J. Mazurkiewicz

Materiały są opublikowane na podstawie oryginałów dostarczonych przez Autorów, zaopiniowanych przez Zespół Recenzentów.

Wydano za zgodą:

Kierownika Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Wydziału Mechanicznego Technologicznego
Politechniki Śląskiej

Wydawca:

Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Wydział Mechaniczny Technologiczny
Politechnika Śląska
Gliwice 2021

Wszystkie opublikowane materiały stanowią utwór podlegający ochronie na mocy prawa autorskiego. Utwór ten w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych. Ponadto utwór ten nie może być umieszczany ani rozpowszechniany w postaci cyfrowej zarówno w Internecie, jak i w sieciach lokalnych, bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich.

Seria wydawnicza:

Prace Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Wydział Mechaniczny technologiczny
Politechnika Śląska
Publikacja czerwiec 2021

**STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA
TALENTEDETECTOR'2021 SUMMER
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, GLIWICE
25 CZERWCA 2021**

Konferencja Studenckich Kół Naukowych TalentDetector'2021 Summer ma na celu zintegrowanie środowiska studenckiego i naukowego zajmujących się tematyką dotyczącą technologii materiałowych. Jest to miejsce dające możliwość wymiany doświadczeń, wiedzy, umiejętności oraz prezentacji dotychczasowego dorobku naukowego, rozwijające i poszerzające zainteresowania studentów w zakresie inżynierii materiałowej, inżynierii powierzchni, biomateriałów i inżynierii biomedycznej, nanotechnologii, technologii proekologicznych oraz komputerowej nauki o materiałach. Konferencja pozwala na przedstawienie projektów prowadzonych w ramach działalności Studenckich Kół Naukowych, zespołów realizujących projekty dotyczące kształcenia zorientowanego projektowo – PBL (Project Based Learning) w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza na Politechnice Śląskiej, międzynarodowej współpracy bilateralnej i projektów realizowanych w ramach projektu Visegrad Scholarship Program 2020/2021.



ORGANIZATOR KONFERENCJI

Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny,
Politechnika Śląska, Gliwice

WSPÓŁORGANIZATOR

Koło Inżynierii Materiałowej przy Oddziale Wydziału Mechanicznego Technologicznego
Stowarzyszenia Wychowanków Politechniki Śląskiej, Gliwice

KOMITET NAUKOWY

dr hab. inż. Mirosław Bonek, prof. PŚ – *Przewodniczący*
dr hab. inż. Marcin Adamiak, prof. PŚ
dr hab. inż. Rafał Babilas, prof. PŚ
Prof. dr hab. inż. Adam Grajcar
dr hab. inż. Grzegorz Matula, prof. PŚ
dr hab. inż. Janusz Mazurkiewicz, prof. PŚ
dr hab. inż. Tomasz Tański, prof. PŚ
prof. Oleh Polishchuk, *Khmelniyskyi National University, Ukraine*
prof. Eva Tillova, *University of Zilina, Slovakia*

KOMITET ORGANIZACYJNY

dr hab. inż. Mirosław Bonek, prof. PŚ
Przewodniczący

dr hab. inż. Marcin Adamiak, prof. PŚ	dr inż. Aneta Kania
dr hab inż. Sabina Lesz, Prof. PŚ	dr inż. Anna Kloc-Ptaszna
dr hab inż. Grzegorz Matula, Prof. PŚ	dr inż. Monika Kciuk
dr hab inż. Marek Opiela, Prof. PŚ	dr inż. Wiktor Matysiak
dr hab inż. Daniel Pakuła, Prof. PŚ	dr inż. Magdalena Polok-Rubinić
dr hab inż. Wirginia Pilarczyk, Prof. PŚ	dr inż. Łukasz Reimann
dr hab. inż. Wojciech Sitek, prof. PŚ	dr inż. Monika Spilka
dr hab inż. Marek Sroka Prof. PŚ	dr inż. Marcin Staszuk
dr hab inż. Agata Śliwa, Prof. PŚ	dr inż. Magdalena Szindler
dr hab inż. Tomasz Tański, Prof. PŚ	dr inż. Marek Szindler
dr hab. inż. Jacek Trzaska, prof. PŚ	dr inż. Anna Włodarczyk-Fligier
dr hab. inż. Janusz Mazurkiewicz, prof. PŚ	dr inż. Adam Zarychta
dr inż. Wojciech Borek	dr inż. Bogusław Ziębowicz
dr inż. Aleksandra Drygała	mgr inż. Anna Kiljan
dr inż. Barbara Grzegorzczak	mgr inż. Mateusz Morawiec
dr inż. Rafał Honysz	mgr inż. Weronika Smok
dr inż. Ewa Jonda	mgr inż. Marta Zaborowska

ZAKRES TEMATYCZNY KONFERENCJI

Materiały, własności materiałów, metodologia badawcza, modelowanie własności, procesy wytwarzania, czystsza produkcja, współpraca z przemysłem, praktyki studenckie, umiędzynarodowienie badań naukowych.

Spis treści

Analiza porównawcza zastosowania metody Rockwell'a oraz Vickers'a do pomiaru twardości komponentów wytworzonych za pomocą metalurgii proszków P. Barski, A. Stanula, W. Pilarczyk	1
Biomateriały do zastosowań w implantologii D. Biela, D. Szalaty, A. Kania, A. Włodarczyk-Fligier, M. Polok-Rubiniec	14
Charakterystyka powłok ochronnych na stopach magnezu Ł. Biskupek, K. Smerecka, A. Kania, M. Polok-Rubiniec, A. Włodarczyk-Fligier	21
Powłoki antykorozyjne wytwarzane metodą HVOF B. Bodynek, K. Brysz, B. Kowalski, E. Jonda, T. Tański.....	31
Charakterystyka inteligentnej fabryki oraz wybranych filarów przemysłu 4.0 P. Cisowski, A. Ziemianin, A. Kiljan, E. Jonda, M. Spilka.....	53
Odporność korozyjna stali narzędziowej 60CrMoV18-5 P. Czapła, M. Kciuk	61
Powłoki stosowane na powierzchni metalowych implantów kostnych w celu modyfikacji ich własności - przegląd P. Drynda, K. Koryciak, J. Mandziej, T. Tański	68
Analiza numeryczna własności mechanicznych trawersy suwnicowej przy zadanych obciążeniach A. Dziwis, A. Śliwa.....	86
Analiza numeryczna rozkładu naprężeń i przemieszczenia sprężyny samochodowej wykonana w programie SolidWorks A. Dziwis, M. Kaptur, M. Marcinkowski, W. Mikołajko, A. Śliwa, M. Sroka.....	101
Wpływ warunków obróbki cieplnej na strukturę i własności mechaniczne stali wysokomanganowej G. Fojt-Dymara, B. Grzegorzczak, M. Opiela.....	113

Badanie własności optycznych nanowłókien In_2O_3 oraz In_2O_3 domieszkowanych nanocząstkami SnO_2 wytworzonych w procesie elektroprzędzenia S. Gancarz, M, Ziółkowska, W. Smok, M. Zaborowska, W. Matysiak	121
Symulacja laboratorium preparatyki do celów mikroskopii świetlnej w formie trójwymiarowej gry edukacyjnej M. Głątki, R. Honysz	131
Wytwarzanie nanowłókien zawierających BaTiO_3 metodą electrospinningu K. Grabiński, M. Zaborowska, W. Smok, W. Matysiak	142
Wpływ powierzchniowej obróbki laserowej na strukturę i własności nowoczesnych stali austenitycznych odpornych na korozję P. Janiak, E. Kocyan, A. Wójtowicz, J. Popis, P. Barski, E. Tillova, M. Bonek.....	149
Symulacja lasera do stopowania laserowego w formie trójwymiarowej gry edukacyjnej D. Janik, R. Honysz.....	161
Laserowa obróbka stali odpornych na korozję w celu zmiany struktury i własności D. Jankowska, M. Jędrzejczyk, M. Szweda, K. Kurka, Sz. Gancarz, E. Tillova, Z. Brytan, M. Bonek.....	174
Wpływ struktury stali odpornych na korozję poddanych obróbce laserowej na własności trybokorozyjne D. Jankowska, M. Jędrzejczyk, M. Szweda, K. Kurka, Sz. Gancarz, E. Tillova, M. Bonek.....	193
Porównanie morfologii i struktury nanokompozytowych cienkich warstw wytwarzanych techniką electrospinningu i spin-coatingu A. Januła, X. Poppe, T. Szklarz, W. Smok, M. Zaborowska, W. Matysiak.....	203
Wpływ wzoru druku na wytrzymałość na rozciąganie materiałów kompozytowych drukowanych 3D w technologii FDM M. Jędrzejczyk, M. Paluch, T. Słaboszewski, D. Solipiwo, M. Adamiak.....	226
Wpływ natężenia prądu napawania plazmowego proszkowego PPTAW na mikrostrukturę oraz wybrane własności napoiny na osnowie stopu Ni-Si-B z cząstkami WC M. Jędrzejczyk, J. Jaworska, N. Ciemała, Ł. Wantuch, A. Appiah, M. Adamiak	233
Wytwarzanie nanowłókien PVP/ Eu_2O_3 B. Jóźwik, M. Zaborowska, W. Smok, W. Matysiak.....	241

Analiza danych metodą regresji wielokrotnej na przykładzie temperatury początku przemiany bainitycznej N. Kos, J. Koziół, P. Malkusch, J. Trzaska	248
Kluczowe kompetencje Inżyniera Przemysłu 4.0. oraz charakterystyka wybranych filarów P4.0 S. Kowolik, E. Waniek, A. Kiljan, E. Jonda, M. Spilka	254
Vplyv kvality vápna na technologický proces výroby ocele D. Kuchariková Kováčová, L. Kuchariková, E. Tillova, M. Bonek	267
Czwarta rewolucja przemysłowa, charakterystyka rozszerzonej rzeczywistości, cyberbezpieczeństwa oraz symulacji I. Kujawińska, P. Górecka, A. Kiljan, M. Spilka, E. Jonda	274
Wytwarzanie nanostruktur CeO ₂ metodą elektroprądzenia M. Makselon, W. Smok, M. Zaborowska, W. Matysiak	281
Charakteristika moderných postupov chemicko-tepelného spracovania – cementovanie a nitridovanie M. Maťus, J. Belan, D. Medvecká, E. Tillova, M. Bonek	288
Výroba hliníkových zliatin pre rôzne technické aplikácie M. Mikolajčík, L. Kuchariková, E. Tillova, M. Bonek	297
Kvantifikácia štruktúrnych parametrov v závislosti od hrúbky steny odliatku B. Mišudíková, L. Kucháriková, E. Tillova, M. Bonek	304
Zastosowanie regresji wielokrotnej do obliczania hartowności stali W. Niechoj, J. Trzaska, W. Sitek	314
Przyczepność powłok do podłoża jako główny czynnik determinujący ich własności użytkowe M. Olszowska, J. Pałachniak, M. Staszuk	319
Ocena własności cieczy magnetoreologicznych S. Orawski, M. Kciuk, S. Kciuk	339
Analysis of force interaction between puncheon's working tool and metal fittings at the stage of deformation of puncheon's last conic part O. Polishchuk, A. Polishchuk, M. Bonek	346

Analiza wpływu zastosowania barwników syntetycznych i naturalnych na własności fotowoltaiczne barwnikowych ogniw słonecznych L. Poniewiera, K. Ksionsyk, D. Sudak, T. Janczak, W. Barczyk, A. Zdonek, A. Zarychta, S. Lesz, A. Drygała	354
Technologia wytwarzania ogniw fotowoltaicznych uczulanych barwnikiem L. Poniewiera, K. Ksionsyk, D. Sudak, T. Janczak, W. Barczyk, A. Zdonek, A. Zarychta, S. Lesz, A. Drygała	365
Inteligentne powłoki samowykrywające uszkodzenia J. Popis, P. Barski, M. Kubiś, T. Tański	373
Analiza struktury i własności nowoczesnych stali odpornych na korozję poddanych obróbce laserowej J. Popis, E. Kocyan, P. Janiak, A. Wójtowicz, P. Barski, E. Tillova, Z. Brytan, M. Bonek.....	396
Zastosowanie węgla aktywnego do uzdatniania wtórnie zanieczyszczonej wody wodociągowej E. Puszczało, K. Cygan	413
Adsorpcja niklu i miedzi na granulowanym kompozycie osad ściekowy – haloizyt E. Puszczało, G. Kamińska, A. Marszałek, J. Majewska, M. Sroka, J. Skubacz, M. Holewa, J. Mzyk, M. Pawlus, K. Krutyło, E. Skwarek	432
Nowoczesne metody PVD wytwarzania warstw odpornych na zużycie - wpływ warunków osadzania powłok oraz rodzaju powłok na strukturę i uzyskiwanie tych warstw M. Radoń, M. Piwko, A. Kloc-Ptaszna	440
Vplyv UV žiarenia a jeho prejavy na farebnú stálosť a vlastnosti polymérov L. Šabíková, L. Markovičová, T. Kojnoková, E. Tillova, M. Bonek.....	462
Vplyv doby žihania na mikroštruktúru tvárnenej niklovej superzliatiny INCONEL 718 S. Siska, J. Belan, E. Tillova, M. Bonek.....	470
Uhlíkové kompozity a ich použitie v automobilovom priemysle M. Snopek, L. Markovičová, E. Tillova, M. Bonek	479
Struktura i własności stopów MgCaZn i MgCaZnGd K. Sośniak, M. Ścieszka, A. Kania, A. Włodarczyk-Fligier, M. Polok-Rubiniec	488
In which situation to use transverse rupture strength or tensile properties in powder metallurgy A. Stanula, W. Pilarczyk.....	494

Analýza mechanicznych vlastností bedrovej endoprotézy Z. Šurďová, P. Hanusová, D. Medvecká, E. Tillova, M. Bonek	500
Porównanie mikrostruktury i wybranych własności powłok natryskiwanych metodą HVOF na podłożu ze stali S235 M. Szukała, E. Jonda, Ł. Reimann	506
Korózna odolnosť komponentov z nehrdzavejúcich ocelí v podmienkach chemickej údržby ciest D. Valčuhová, V. Zatkáliková, E. Tillova, M. Bonek	517
Własności mechaniczne i elektryczne wybranych tlenkowych powłok ALD D. Wilczek, K. Kopeć, D. Pakuła	525
Symulacja numeryczna przemian fazowych w nowo opracowanych stalach wielofazowych przeznaczonych na odkuwki A. Wojtacha, M. Opiela	541
Projekt przyłbicy ochronnej do zastosowań w stomatologii G. Ziemnik, B. Ziębowicz	553
Nanowłókna stosowanie do produkcji elementów półprzewodnikowych ze szczególnym uwzględnieniem nanostruktur tlenku cynku M. Żebrowska, W. Smok, M. Zaborowska, W. Matysiak	566
Polymer and composite materials based on plant polysaccharides K. Chabko, M. Krawczyńska, J. Popis, A. Wanat, A. Pieczka, Ł. Zyg, K. Koryciak, P. Radek, M.M. Szindler, M. Szindler	573
Analiza wpływu koloru żywicy i kluczowych parametrów drukowania techniką SLA na własności wytrzymałościowe materiałów M. Gara, P. Zielonka, P. Dryka, K. Kowacz, G. Kaczmarczyk, P. Stryczek, J. Mazurkiewicz	578
Badania wytrzymałościowe kompozytu poli styreno-co-akrylonitrylu wzmocnianego ciętymi włóknami szklanymi M. Juszczuk, M. Bilewicz	584
Obserwacje i pomiary twardości kompozytu SAN/włókno szklane M. Juszczuk, M. Bilewicz	590

Badanie własności technologicznych drutów stalowych na zmodernizowanych stanowiskach do prób zginania i skręcania jednokierunkowego	
P. Falkowska, M. Rejek, D. Tatar, K. Tobolik, M. Stachura, D. Werenc,	
J. Mazurkiewicz, A. Zarychta	596



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Analiza porównawcza zastosowania metody Rockwell'a oraz Vickers'a do pomiaru twardości komponentów wytworzonych za pomocą metalurgii proszków

P. Barski^a, A. Stanula^a, W. Pilarczyk^a

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: pawebar243@student.polsl.pl; agnieszka.stanula@polsl.pl

Streszczenie: W artykule opisano metody pomiaru twardości metodami Rockwell'a oraz Vickers'a. Przedstawiono również wyniki badań twardości elementu amortyzatora prowadnicy pręta.

Abstract: The article describes the methods of measuring hardness using the Rockwell and Vickers methods. The results of hardness tests of the shock absorber element rod guide are also presented.

Słowa kluczowe: twardość, metoda Rockwell'a, metoda Vickers'a, prowadnica pręta

1. WSTĘP

Jedną z właściwości mechanicznych materiałów jest twardość, którą rozumie się jako wielkość odporności materiału na odkształcenia trwałe, które powstają poprzez wciskanie wgłębnika. Rozwój badań nad tą właściwością, zwłaszcza wśród metali, zawdzięczamy rozwojowi przemysłu z przełomu XIX oraz XX wieku. Wtedy to na potrzeby przemysłu ciężkiego, zaczęto badać materiały pod różnymi względami, co owocowało coraz skuteczniejszym doбором materiałów oraz większą ekonomią. Obecnie, najbardziej znane oraz najczęściej używane są trzy metody badania twardości, tj. Brinnell'a, Rockwell'a oraz Vickers'a, z których ostatnie dwie zostaną przybliżone w artykule.

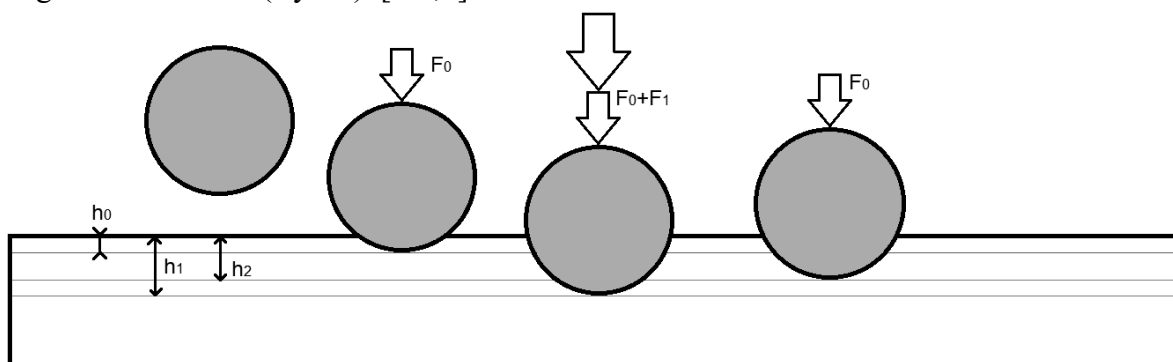
1.1. Metoda Rockwell'a

Metoda opracowana przez Hughon'a M. Rockwell'a i Stanley'a P. Rockwell'a. Następnie została opatentowana w 1914 roku. Pierwsze twardościomierze Rockwell'a sprzedawane były przez firmę Wilson, współpracującą ze Stanleyem P. Rockwellem. Norma opisująca metodę to PN-EN ISO 6508. Jest to metoda statyczna, niszcząca oraz penetrująca. Przykład nowoczesnego twardościomierza marki INNOVATEST przedstawiony został na rysunku 1. [1-5]



Rysunek 1. Twardościomierz Rockwell'a, producenta INNOVATEST, model VERZUS 710RS
Figure 1. Rockwell hardness tester, manufacturer INNOVATEST, model VERZUS 710RS

Badanie polega na dwustopniowej penetracji wgłębnika (diamentowy stożek lub stalowa kulka). Najpierw przykładane jest obciążenie wstępne F_0 , które wynosi zwykle 98,07 N (wyjątkiem są badania mikrotwardości, wówczas wynosi 29,42 N), pozwala na penetrację wgłębnika na głębokość h_0 , która jest punktem odniesienia pomiaru („punkt zero”). Celem obciążenia wstępnego jest zmniejszenie błędu pomiarowego, który może być spowodowany różnorodnością powierzchni. Następnie przykładana jest siła główna F_1 (zależna od przyjętej skali (Tabela 1), powodująca dalszą penetrację wgłębnika do głębokości h_1 , która jest badana przez czujnik twardościomierza. Ze względu na to że na odkształcenie na głębokości h_1 składają się odkształcenia sprężyste oraz trwałe, odpuszcza się siłę główną F_1 , jednak dalej pozostawiając obciążenie wstępne F_0 . Wynikiem tego jest wypchnięcie wgłębnika przez odkształcenie sprężyste na głębokość h_2 . Miarą twardości jest trwały przyrost głębokości, czyli odległość od h_0 do h_2 (Rys. 2). [2-5,7]



Rysunek 2. Schemat pomiaru twardości metodą Rockwell'a [2-5]

Figure 2. Scheme of measuring hardness using the Rockwell method [2-5]

Pierwszym krokiem podczas wykonywania pomiaru jest zamontowanie odpowiedniego wgłębnika oraz ustawienie sił, które będą zastosowane do pomiaru. Następnie umieszcza się próbkę na stoliku w taki sposób, aby podczas pomiaru próbka była unieruchomiona. Kolejnym etapem jest podniesienie stolika tak, aby próbka oparła się o obudowę wgłębnika, po wykonaniu tej czynności, zadawane jest obciążenie wstępne – czujnik odczytuje głębokość pomiaru. Dalej następuje przyłożenie obciążenia głównego. Następnie odejmowane jest obciążenie główne, po czym odczytywany jest pomiar. W dalszym etapie następuje odjęcie obciążenia wstępnego i odsunięcie stolika od obudowy wgłębnika. [4,5,8,9]

Tabela 1. Porównanie sił, zakresów oraz rodzajów wgłębników stosowanych w metodzie Rockwell'a w zależności od zastosowanej skali [2-5]

Table 1. Comparison of forces, ranges and types of indenters used in the Rockwell method depending on the scale used [2-5]

Skala twardości Rockwell'a	Symbol twardości	Rodzaj wgłębnika	Siła wstępna F0 [N]	Siła główna F1 [N]	Siła całkowita F0+F1 [N]	Zakres stosowania
A	HRA	Stożek diamentowy $\alpha=120^\circ$	98,07	490,3	588,4	20HRA do 88HRA
B	HRB	Kulka D=1,5875m m	98,07	882,6	980,7	20HRB do 100HRB
C	HRC	Stożek diamentowy $\alpha=120^\circ$	98,07	1373	1471,1	20HRC do 70HRC
D	HRD	Stożek diamentowy $\alpha=120^\circ$	98,07	882,6	980,7	40HRD do 77HRD
E	HRE	Kulka D=3,175mm	98,07	882,6	980,7	70HRE do 100HRE
F	HRF	Kulka D=1,5875m m	98,07	490,3	588,4	60HRF do 100HRF
G	HRG	Kulka D=1,5875m m	98,07	1373	1471,1	30HRG do 94HRG
H	HRH	Kulka D=3,175mm	98,07	490,3	588,4	80HRH do 100HRH

K	HRK	Kulka D=3,175mm	98,07	1373	1471,1	40HRK do 100HRK
15N	HR15N	Stożek diamentowy $\alpha=120^\circ$	29,42	117,7	147,1	70HR15N do 94HR15N
30N	HR30N	Stożek diamentowy $\alpha=120^\circ$	29,42	264,8	294,2	42HR30N do 86HR30N
45N	HR45N	Stożek diamentowy $\alpha=120^\circ$	29,42	411,9	441,3	20HR45N do 77HR45N
15T	HR15T	Kulka D=1,5875m m	29,42	117,7	147,1	67HR15T do 93HR15T
30T	HR30T	Kulka D=1,5875m m	29,42	264,8	294,2	29HR30T do 82HR30T
45T	HR45T	Kulka D=1,5875m m	29,42	411,9	441,3	10HR45T do 72HR45T

Skalę dobiera się w zależności od badanego materiału. Zgodnie z normą orientacyjne zestawienie grup materiałów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zakres materiałów stosowanych w poszczególnych skalach [2-5]

Table 2. The scope of materials used in individual scales [2-5]

Skala	Zastosowanie
A	stale węglowe i stopowe w stanie zahartowanym i ulepszonym cieplnie, cienkie wyroby stalowe, przedmioty stalowe płytko utwardzone przez nawęglanie, węgliki spiekane i inne stopy o twardości 60 -80HRA
B	wyroby z miękkich stali, stale węglowe i stopowe w stanie zmiękczone lub normalizowanym, żeliwo ciągliwe, stopy miedzi, aluminium oraz innych stopów metali nieżelaznych o twardości 30 – 100HRB

C	stale węglowe i stopowe w stanie hartowanym lub ulepszonym cieplnie, wyroby stalowe głęboko utwardzone przez nawęglanie, twarde odlewy żeliwne, perlityczne żeliwo ciągliwe, tytan oraz inne materiały i stopy o twardości 20 – 67HRC. Górną granicą stosowania tej skali jest liczba twardości 67HRC jaką można uzyskać w stalach węglowych narzędziowych
D	cienkie wyroby stalowe, przedmioty stalowe średnio głęboko utwardzone przez nawęglanie, perlityczne żeliwo ciągliwe
E	odlewy żeliwne, aluminium, stopy magnezu, metale i stopy łożyskowe
F	stale węglowe i stopowe w stanie zmiękczonego lub normalizowanego, wyżarzone stopy miedzi oraz innych stopy metali nieżelaznych, miękkie blachy cienkie o twardości 60 – 100HRF.
G	żeliwo ciągliwe, stopy miedziowo-niklowo-cynkowe do twardości 92HRG
H	aluminium, cynk i ołów
K	metale i stopy łożyskowe oraz inne bardzo miękkie i cienkie materiały metalowe
T	stale węglowe i stopowe w stanie zahartowanym ulepszonym cieplnie lub utwardzonym obróbką plastyczną, pomiary twardości warstwy nawęglonej oraz innych stopów przy grubości przedmiotu 0,15 – 0,7 mm
N	stale w stanie zmiękczonego, normalizowanego, przesyconym oraz inne stopy metali nieżelaznych przy grubości przedmiotu 0,25 – 0,7 mm

W metodzie tej twardość oblicza się z zależności:

gdzie:

- N – oznacza stałą zależną od rodzaju wgłębnika (N = 130 dla kulki, N = 100 dla stożka),
- S – jest jednostką twardości zależną od dobranej skali (0,002 mm lub 0,001 mm).

W metodzie tej twardość zapisywana jest w sposób następujący: najpierw podaje się wynik, następnie symbol HR, który uzupełniany jest literą skali. Przykładowy zapis dla wyniku twardości równego 45, przy zastosowaniu skali C prezentuje się następująco:

[2-5,7]

Zaletami metody Rockwell'a są:

- bardzo szybki odczyt twardości, dzięki czemu możliwe zastosowanie w badaniach masowych,
- niewielkie uszkodzenia badanego elementu,
- uniwersalność badania pod względem twardości materiałów,

- łatwość obsługi twardościomierza.

Do wad zaliczamy natomiast:

- duża ilość skal pomiarowych, utrudniająca porównywanie wyników,
- małe odciski uniemożliwiają pomiary materiałów niejednorodnych. [2-5]

1.2 Metoda Vickers'a

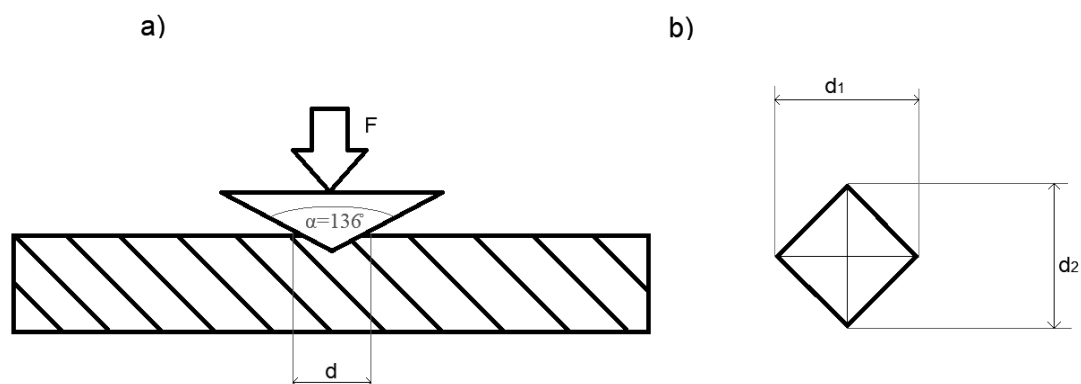
Statystyczna, penetrująca, niszcząca metoda pomiaru twardości, wykorzystująca twardościomierz Vickers'a (Rys.3). Opracowana w 1925 roku, przez panów Smitha i Sandlanda. Celem przyświecającym twórcom było stworzenie metody, w której zostaną wyeliminowane wady metod Brinella oraz Rockwell'a. W metodzie tej, wgłębnik ma formę diamentowego ostrosłupa prostego o podstawie kwadratu, o kącie wierzchołka $\alpha = 136^\circ$. Metoda ta jest opisywana przez normę PN-EN ISO 6507. [1-4,6]

Pomiar polega na wciskaniu wgłębnika w próbkę, z określoną siłą, przez 10-15s (do pewnych materiałów zaleca się zastosowanie dłuższego czasu), a następnie zmierzeniu długości przekątnych odcisku d_1 i d_2 (Rys. 4). [1-4,6,7]



Rysunek 3. Twardościomierz Vickers'a

Figure 3. Vickers hardness tester



Rysunek 4. Schemat pomiaru metodą Vickers'a; a) schemat pomiaru, b) schemat odcisku [4,6,9]

Figure 4. Measurement scheme using the Vickers method; a) measurement diagram, b) imprint diagram [4,6,9]

Twardość jest obliczana jako stosunek siły F do pola powierzchni odcisku, która wyrażana jest wzorem:

gdzie:

- F – siła obciążająca [N],
- d – średnia arytmetyczna dwóch przekątnych odcisku d_1 i d_2 [mm].

Wszystkie odciski są do siebie geometrycznie podobne, dzięki czemu tak jak w metodzie Brinella, twardość nie jest uzależniona od nacisku. Siły stosowane w metodzie Vickers'a, zgodnie z normą PN-EN ISO 6507 zostały przedstawione w tabeli 3. [4,6]

Tabela 3. Wartości oznaczeń i sił stosowanych w metodzie Vickers'a [2,4,6,9]

Table 3. Values of determinations and forces used in the Vickers method [2,4,6,9]

Próba twardości		Próba twardości z małą siłą obciążającą		Próba mikrotwardości	
Symbol twardości	Nominalna wartość siły F [N]	Symbol twardości	Nominalna wartość siły F [N]	Symbol twardości	Nominalna wartość siły F [N]
HV 5	49.03	HV 0.2	1.961	HV 0.01	0.09807
HV 10	98.07	HV 0.3	2.942	HV 0.015	0.1471
HV 20	196.1	HV 0.5	4.903	HV 0.02	0.1961
HV 30	294.2	HV 1	9.807	HV 0.025	0.2452
HV 50	490.3	HV 2	19.61	HV 0.05	0.4903
HV 100	980.7	HV 3	29.42	HV 0.1	0.9807

Twardość w tej metodzie oznacza się w sposób następujący, w pierwszej kolejności zapisuje się wyznaczoną twardość, następnie oznaczenie metody HV, oraz siłę nacisku (zgodnie

z tabelą 3). W przypadku gdy siła działała dłużej niż standardowe 10-15 s, wówczas należy dodać symbol „/” po którym zapisuje się czas [s] działania przyłożonej siły, np.:

oznacza że, twardość Vickers’a wynosi 550, mierzona siłą 294,2 [N], a czas obciążenia wynosił od 10 do 15 sekund.

Natomiast:

Oznacza że, twardość Vickers’a wynosi 550, mierzona siłą 294,2 [N], a czas obciążenia wynosił 20 sekund. [2-4,7,9]

Zaletami tej metody z pewnością są:

- możliwość pomiaru twardości materiałów miękkich i twardych przy użyciu jednej skali,
- możliwość porównania wyników z wynikami pomiaru metodą Brinella,
- niewielkie zniszczenie badanego przedmiotu,
- możliwość pomiaru przedmiotów małych,
- możliwość pomiaru cienkich warstw utwardzonych.

Jednak wadą jest brak możliwości badań materiałów niejednorodnych. [2-4,9]

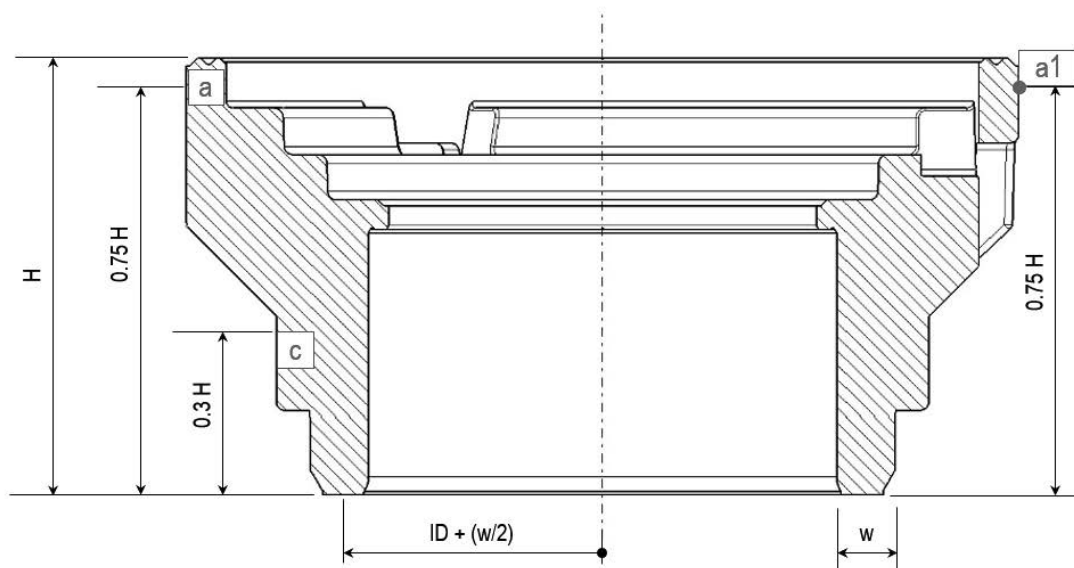
2. BADANIA

Badaniom twardości metodą Rockwell’a oraz Vickers’a zostały poddane elementy składowe amortyzatorów – prowadnice prętów, różnych serii produkcyjnych oraz wykonane z różnych materiałów spiekanych, po 25 sztuk z każdej serii (Rys.5). Element ten odpowiada za tłumienie drgań wertykalnych amortyzatora, poprzez ograniczenie przepływu oleju.



Rysunek 5. Przykładowa prowadnica pręta
Figure 5. Rod guide example

Każda prowadnica została najpierw opisana numerem, kolejno badana metodą Rockwell'a w skali B, a następnie metodą Vickers'a. Etapem następnym było zapisanie wyników oraz wyliczenie średniej wartości oraz odchylenia standardowego. Miejsce badania zaznaczono na Rysunku 6, oznaczeniem a1.



Rysunek 6. Przekrój prowadnicy pręta wraz z zaznaczonym miejscem badania - a1
Figure 6. Cross-section of the rod guide with the test site point marked – a1

Wyniki badań, wraz z symbolem serii przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wyniki badań pomiarów twardości metodami Rockwell'a oraz Vickers'a, dla próbek trzech serii produkcyjnych

Table 4. Rockwell and Vickers hardness test results for samples of three production series

Symbol serii	A		B		C	
Numer próbki	HRB	HV1	HRB	HV1	HRB	HV1
1	86,18	250,1	84,55	224,5	75,45	228,1
2	91,34	240,9	83,97	219	80,56	264,6
3	86,71	248,3	79,33	221,5	81,99	257,8
4	86,69	236,7	84,43	199,1	78,99	222,5
5	89,23	253,4	78,38	237,9	81,05	219,9
6	87,91	237,4	86	214,8	84,05	221
7	84,68	197,2	81,86	199,8	64,96	217,8
8	91,39	237,8	87,88	226,8	80,41	264
9	88,21	226	90,27	249,2	69,43	232,2
10	91,34	245,5	84,63	194,2	76,12	238,8
11	92,89	278,7	86,82	234,6	73,07	197,1

12	93,35	264,4	82,65	261,7	79,9	205,4
13	90,42	238,3	84,63	219,2	82,44	247,2
14	94,03	245,1	86,28	202,9	78,98	249,2
15	90,42	229,9	76,9	219,9	79,5	211,8
16	92,33	268,5	83,1	267,5	79,55	239,7
17	85,27	238,7	87,45	237,1	79,06	222
18	91,31	228,9	85,16	229,2	80,03	255,8
19	87,93	237,2	81,43	216	72,28	259,6
20	88,34	224,8	81,58	223,8	82,29	243,4
21	91,52	255,7	82,06	213,4	79,09	246,2
22	95,51	290,1	85,37	234,8	81,94	291,7
23	84,38	230,7	79,98	224,1	79,72	257,2
24	87,96	224,6	86,48	247,5	81,3	235,4
25	86,89	226,1	88,01	230,4	82,85	239,5
Średnia	89,45	242,20	83,97	225,96	78,60	238,72
Odchylenie standardowe	2,98	18,96	3,18	17,83	4,40	21,16

W pomiarach metodą Vickers'a największą średnią twardością wykazała się seria A – 242,2 HV, zaś najmniej seria B – 225,96 HV, przy jednoczesnym najniższym odchyleniu standardowym wynoszącym 17,83. Największe odchylenie standardowe osiągnęła seria C, wynosi ono 21,16.

Wyniki badań metodą Rockwell'a różnią się od wyników wykonanych metodą Vickers'a. Najwyższą średnią wartość wykazała również seria A, to jest 89,45 HRB, najniższą natomiast seria C – 78,6 HRB. Seria C osiągnęła również najwyższe odchylenie standardowe, wynoszące 4,40, najniższe zaś seria A – 2,98.

Rozbieżność wyników może świadczyć o wysokim ryzyku błędu pomiarowego. Niestety, podczas badania metodą Rockwell'a, została zastosowana błędna skala – B, odpowiednią dla tej grupy materiałów (materiały spiekane) jest skala A, w której stosowany jest inny wgłębnik oraz mniejsza siła.

Pod względem niszczenia próbek podczas badania, metoda Rockwell'a powoduje większe uszkodzenia, widoczne bez optycznego sprzętu powiększającego (Rys. 7). Natomiast badając metodą Vickers'a, jeżeli powierzchnia próbki nie jest dobrze przygotowana i wypolerowana, odcisk jest niewidoczny bez dodatkowego sprzętu optycznego, jednak przy dobrze przygotowanej powierzchni, będzie to bardzo mały, trudny do zauważenia punkt.

W badaniu metodą Vickers'a występuje utrudnienie, w postaci znalezienia odpowiedniej powierzchni na próbce, tak aby wyszedł pełny odcisk (Rys. 8).

Analiza porównawcza skali twardości HV oraz HRB (Tab. 5), wykazuje dużą różnicę w twardości próbek pomiędzy dwiema metodami badawczymi oraz ich teoretyczną odpornością na rozciąganie. Wyniki w skali HRB są wyraźnie niższe, niż w skali HV. Powodem takich różnic mogą być:

- materiał badany mógł wykazywać się niejednorodnością w mikroskali, co mogło przyczynić się w metodzie Vickers'a, na pomiar w lokalnie twardszym ziarnie, a czego konsekwencją jest zawyżenie wyników,
- zły dobór skali w metodzie Rockwell'a, mógł wpłynąć na zaniżenie wyników, jednak wielkość odcisku pozwalała na niwelację nierówności powierzchni oraz możliwych lokalnych różnic twardości, które w skali Vickers'a mogły zakłamać wyniki,
- trudność w dokładnym porównaniu obu skal twardości.

Tabela 5. Porównanie skali twardości Rockwell'a HRB oraz Vickers'a HV do wytrzymałości na rozciąganie [10]

Table 5. Comparison of the Rockwell HRB and Vickers HV hardness scales to the tensile strength [10]

HV	HRB	MPa (wytrzymałość na rozciąganie)
301	(105.5)	950
292	(104.5)	925
284	(104.0)	895
276	(103.0)	875
269	(102.0)	850
261	(101.0)	825
253	100	800
247	99.0	785
241	98.2	765
234	97.3	-
228	96.4	725
222	95.5	705
218	94.6	690
212	93.8	675
207	92.8	655
202	91.9	640
196	90.7	620
192	90.0	615
188	89.0	600
182	87.8	585
178	86.8	570
175	86.0	560
171	85.0	545
163	82.9	525
156	80.8	505
150	78.7	490
143	76.4	460
137	74.0	450

132	72.0	435
127	69.8	415
122	67.6	400
117	65.7	385

Szybkość, łatwość oraz możliwość niwelacji wad powierzchni, które występują na badanych przewodnicach prętów, sprawiają że odpowiedniejsza jest metoda Rockwell'a, nawet przy wykorzystaniu błędnej skali, wyniki prób tą metodą są wiarygodne.



Rysunek 7. Przewodnica pręta z zaznaczonym miejscem badania metodą Rockwell'a
Figure 7. Rod guide with Rockwell test area marked



Rysunek 8. Zdjęcia mikroskopowe (od lewej): powierzchnia próbki, pełny odcisk, delikatnie odkształcony odcisk
Figure 8. Microscopic photos (from left): sample surface, full print, slightly deformed print

3. PODSUMOWANIE

Praca polegała na porównaniu wyników badań twardości elementu amortyzatora – prowadnicy pręta oraz dobraniu odpowiedniej metody pomiaru twardości, pomiędzy metodą Rockwell'a oraz Vickers'a.

Część pierwsza zawiera opracowanie przeglądu literatury, gdzie przedstawiono obie metody pomiaru twardości, wymieniono ich zalety oraz wady, zobrazowano istotę oraz różnice obu metod, a także przedstawiono sposób, w jaki zapisuje się wyniki tych metod.

W części drugiej pracy, przedstawione zostały sposób badań, miejsce badań na próbkach oraz wyniki badań metodą Vickers'a i Rockwell'a dla 75 próbek, po 25 z każdej serii produkcyjnej, a także opis wyników i zdanie autora dotyczące wyboru metody, w przyszłych badaniach tychże elementów.

4. WNIOSKI

- Ważne jest odpowiednie dobranie skali w metodzie Rockwell'a.
- Przygotowanie powierzchni może mieć istotny wpływ na wyniki badań metodą Vickers'a.
- Badanie metodą Rockwell'a jest bardziej niszczące od badań metodą Vickers'a.
- Badanie metodą Rockwell'a pozwala na większą niwelację wpływu nierówności badanych powierzchni.

Praca dyplomowa realizowana jest na podstawie umowy nr BKSPS/57/RR12/RR8/2016.

LITERATURA

1. www.strefainzyniera.pl
2. H. Olszewski, Ćwiczenie 3 – Badanie twardości metali
3. K. Konowski, Pomiary twardości metali, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin 2005
4. L.J. Jankowski, M. Tomanik, Pomiary twardości
5. PN-EN ISO 6508-1:2002, Metale. Pomiar twardości sposobem Rockwella – Część 1: Metoda badań
6. PN-EN ISO 6507-1:1999, Metale – Pomiar twardości sposobem Vickersa: Metoda badań
7. J. Nowacki, Spiekane metale i kompozyty z osnową metaliczną, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2005
8. J. Łabanowski, Ocena jakości wyrobów hutniczych, Wydawnictwo Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej w Elblągu, Elbląg 2012
9. W. Wojnicz, E. Wittbrodt, Mechaniczne metody badań materiałów – ćwiczenia laboratoryjne, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2020
10. www.euro-met.pl



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Biomateriały do zastosowań w implantologii

D. Biela^a, D. Szalaty^a, A. Kania^b, A. Włodarczyk-Fligier^b, M. Polok-Rubiniec^b

^a Studenci kierunku Mechanika i Budowa Maszyn na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej
email: dawibie694@student.polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: anna.wlodarczyk@polsl.pl

Streszczenie: W artykule zostały przedstawione biomateriały do zastosowań w implantologii, ich charakterystyka oraz zasady doboru. Omówiono dodatki stopowe zastosowane do poprawy własności oraz opisano proces projektowania implantu.

Abstract: The article presents application in implantology, distinguishing characteristics and also explains rules for the selection of biomaterials. In addition it describes alloying elements which are used to improve their properties as well as clarifies engineering design process.

Słowa kluczowe: biomateriały, implantologia, stopy magnezu, biotolerancja, toksyczność

1. WSTĘP

Rozwój biomedycyny oraz biotechnologii w ostatnich latach znacząco wpłynął na wydłużenie życia człowieka. Obecne wysokie standardy leczenia oraz prewencji, w oparciu o zaawansowane technologie, są coraz bardziej dostępne dla społeczeństwa. Dzięki rozwojowi nauk medycznych, naukowcy doskonalą powiązanie między materią nieożywioną i biotyczną, stosowaną w coraz szerszej gamie terapii leczniczych. Materiały te sklasyfikowano do grupy biomateriałów, wchodzących w korelację ze specyficznym, zróżnicowanym strukturalnie środowiskiem tkankowym człowieka [1].

W oparciu o zdobyte doświadczenie, konstruktorzy doskonalą własności fizyczne oraz biologiczne danych materiałów w zależności od ich przeznaczenia. Zostały one również usystematyzowane, w celu sprawniejszego doboru dla określonych rozwiązań. Jednym z głównych czynników, które należy odpowiednio dobrze zinterpretować podczas dopasowywania materiałów jest kwestia biogodności oraz biotolerancji. Często decyduje to o życiu bądź zdrowiu pacjentów.

Odpowiedni dobór materiału, w zależności od potrzeb jest równie istotny jak określenie postaci danego implantu oraz jego rodzaju. Specjaliści do spraw implantologii zajmują się

dopasowaniem własności biologicznych, a każdy przypadek leczenia oraz projektowania implantu rozpatrują indywidualnie.

Biomedycyna rozwinęła na szeroką skalę zagadnienia dotyczące implantów metalowych, ze względu na ich powszechną dostępność oraz nietoksyczność w środowisku tkankowym człowieka. W związku z tym, w opracowaniu zwrócono uwagę na udoskonalane wciąż stopy magnezu i przybliżono ich specyfikację. Szerokie spektrum zalet pozwala na zastosowanie tychże materiałów w zróżnicowanych środowiskach, w których biomateriał jest mniej lub bardziej narażony na kontakt ze środowiskiem ludzkich płynów ustrojowych.

Dobór odpowiedniego biomateriału nie jest jednak jedynym kluczowym aspektem, na który specjaliści muszą zwracać uwagę. Spora część materiałów ulega utlenieniu bądź korozji wskutek oddziaływania z ludzkimi tkankami bądź płynami ustrojowymi. Należy zatem zabezpieczyć go antykorozyjną powłoką [2].

2. BIOMATERIAŁY

Większość organizmów żywych wytwarza biomineralne szkielety kostne, których ceramiczno-kompozytowa struktura jest zbudowana w warunkach naturalnych. Organizmy te wykorzystują substancje znajdujące się w ich najbliższym otoczeniu. Ma na to również wpływ temperatura oraz wilgotność środowiska. Produkowane przez żywe organizmy biominerały, po analizie okazują się być godną podstawą do produkcji materiałów, których własności są zbliżone do pierwotnych, natomiast możliwe są do wykonania nie przez możliwości technologii konwencjonalnych, lecz przez wytwarzanie mimetyczne. Takie wytwarzanie materiałów syntetycznych dąży do odwzorowania naturalnego środowiska biologicznego, mimo, że odbywa się poza nim [1].

Biomateriały więc należą do grupy materiałów, których budowa oraz skład są zróżnicowane, lecz posiadają jedną wyjątkową cechę, jaką jest możliwość adaptacji w organizmie ludzkim. Pewien ich odłam potrafi również trwale łączyć się z żywą tkanką, a nawet uczestniczyć w procesie jej regeneracji.

Wiele badań i doświadczeń udowodniło, że materiały, które mają spełniać powyższe funkcje muszą być jednoznacznie sprecyzowane. Zatem według European Society for Biomaterials [2]:

„*Biomateriał* to każda substancja (inna niż lek) albo kombinacja substancji pochodzenia syntetycznego lub naturalnego, która może być użyta w dowolnym czasie jako część lub całość systemu, celem leczenia, powiększenia lub zastąpienia tkanek narządu, organu lub funkcji ustroju”.

Biomateriały metalowe, do których zalicza się stopy magnezu są jednymi z najczęściej używanych materiałów do zastosowań medycznych i optymalnie współpracują w środowisku tkanek oraz płynów ustrojowych. Odpowiednie własności mechaniczne, dobra jakość metalurgiczna oraz wytrzymałość na zużycie ścierne są głównymi czynnikami decydującymi o przewadze tych materiałów. Aby materiał mógł być zastosowany wymaga się, żeby nie wywoływał reakcji alergicznych w ciele, co mogłoby skutkować narażeniem życia bądź zdrowia pacjenta [3].

Materiały ceramiczne nie są odporne na obciążenia dynamiczne oraz nie wykazują zdolności odkształcenia, ze względu na kruchość oraz małą wytrzymałość na zginanie.

Materiały polimerowe dzięki odmiennym od materiałów metalicznych i ceramicznych własnościom znalazły głównie zastosowanie w chirurgii.

Materiały węglowe stosuje się najczęściej we współpracy z materiałami kompozytowymi, tworząc kompletne tworzywa do wytwarzania implantów.

Materiały kompozytowe dzięki połączeniu makroskopowo-monolitycznemu osiągają lepsze własności w porównaniu do pojedynczych składników. Połączenie co najmniej dwóch różniących się od siebie składników prowadzi do polepszenia bądź powstania nowych, sprzyjających własności.

Przedstawiony powyżej podział jest jednym z najczęściej wymienianych w literaturze, jednakże występują też inne klasyfikacje biomateriałów. Kolejnym z nich jest podział biomateriałów ze względu na zachowanie w żywym organizmie, i tutaj wyróżnia się [1]:

- materiały obojętne (prawie obojętne), które wywołują zerową lub bardzo niewidoczną reakcję otaczającej tkanki, czyli m.in. metale lub ceramika,
- materiały aktywne, które w znakomity sposób wiążą się z otaczającą tkanką i pobudzają rozwijanie się zregenerowanego organu, czyli m.in. metale lub ceramika,
- materiały ulegające rozkładowi w systemie biologicznym, co jest równoznaczne z rozpuszczeniem się i wchłonięciem w tkankę organizmu po określonym czasie, nie powodując żadnych uszkodzeń, czyli m.in. odpowiednie polimery.

Kolejnym podziałem biomateriałów stosowanym w medycynie jest podział określany na podstawie czasu możliwego oraz niezagrażającego życiu człowieka użytkowania. Można zatem wyróżnić działanie [1,4]:

- krótkotrwałe, gdzie czas użytkowania takiego implantu w środowisku biologicznym nie powinien być dłuższy niż dwa lata, np. stale austenityczne, stopy magnezu,
- długotrwałe, gdzie czas użytkowania implantu w środowisku biologicznym może być znacznie dłuższy niż dwadzieścia lat.

3. PROCES PROJEKTOWANIA IMPLANTU

„*Implantami* nazywa się wszelkie przyrządy medyczne, wykonane z co najmniej jednego lub więcej biomateriałów, które mogą być umieszczone wewnątrz organizmu, a ponadto, umieszczone częściowo lub całkowicie pod powierzchnią nabłonka i, które mogą pozostać przez dłuższy okres w organizmie” [5,6].

Według Jana Marciniaka [7], aby określić cechy charakterystyczne implantu trzeba zacząć od podstaw, czyli od projektowania. Postać użytkowa, która jest rozważana na podstawie cech geometrycznych szerszej grupy pacjentów jest niezbędna, aby zapewnić dogodne funkcjonowanie implantu. Przygotowanie typoszeregu wymiarowego implantów jest niezbędne i określane dla większej populacji pacjentów, np. dorosłych, dzieci, kobiet, mężczyzn, wieku, ciężaru itp. Znaczna ilość implantów została znormalizowana, a wiele z nich jest również objętych zastrzeżeniami patentowymi.

Implant podlega także weryfikacji obciążeń struktur komórkowych oraz innych własności fizycznych. Kompozycja oraz własności mechaniczne biomateriałów są dobierane na podstawie naprężeń i przemieszczeń układu implant-tkanka. Następnie bada się własności fizykochemiczne i wyznacza się strukturę fazową, jak i chemiczną oraz własności mechaniczno-elektryczne. Trudnością przy projektowaniu jest dobór odpowiedniego tworzywa uwzględniając jego reaktywność. Jest to ważna cecha, gdyż szybkie tworzenie się korozji lub biodegradacja implantu są niepożądane. Trzeba zauważyć, że w środowisku tkanek występują zmienne naprężenia, przemieszczenia i odczynowości tkanek, więc uwzględnienie stochastyki zmian warunków jest pożądane [7,8].

Precyzując, proces projektowania implantu uwydatnia jego cechy. Jednakże można stwierdzić, iż zgodność bioelektroniczna biomateriału, czyli własności półprzewodnikowe, piezoelektryczne i magnetyczne mają za zadanie (a przynajmniej w pewnym stopniu)

minimalizować procesy korozyjne oraz biodegradację implantu, a co za tym idzie reakcję organizmu. Równoznacznie należyty zespół własności musi zapewniać bezpieczną i niezawodną kooperację implantu z tkanką i płynami ustrojowymi, by realizować biofizyczny mechanizm przenoszenia obciążeń [7,9].

4. WYMAGANIA STAWIANE METALICZNYM IMPLANTOM KOSTNYM

Istotną cechą charakterystyczną dla implantu jest biotolerancja materiału, z którego został wykonany. Definicją biotolerancji, zwanej również biokompatybilnością, jest zgodność biologiczna, czyli zachowanie harmonii w systemie biologicznym. Implant o optymalnej biozgodności nie może wywołać gwałtownych reakcji, takich jak stany zapalne lub reakcje chroniczne [1,10].

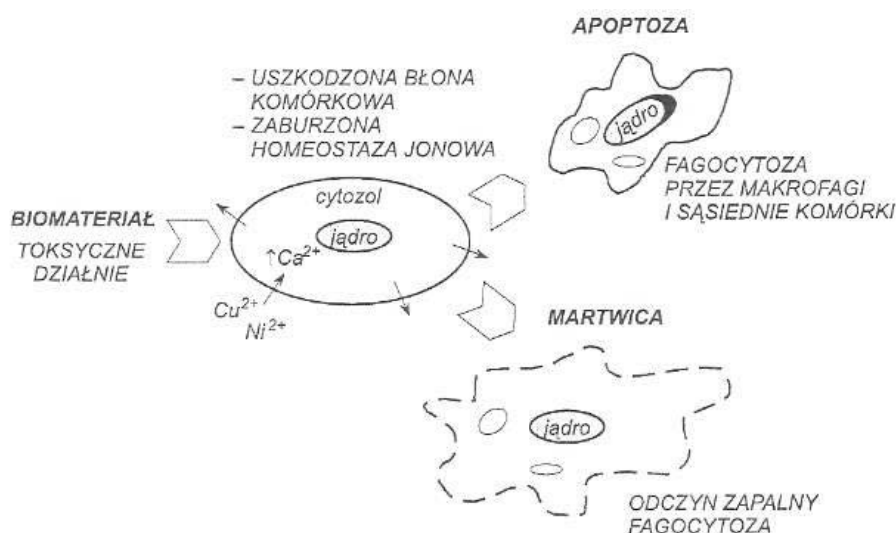
Zgodnie z międzynarodową normą ISO 10993 [11], ocena biotolerancji musi być przeprowadzona w badaniach na izolowanych komórkach lub tkankach, czyli w badaniach *in vitro*, ale również w badaniach na zwierzętach – *in vivo*. Badania *in vitro* są wstępnymi badaniami przeprowadzonymi w laboratoriach. Jest to pierwszy krok określenia zachowania żywych komórek w otoczeniu materiału. Natomiast w badaniach *in vivo* wykonuje się liczne testy laboratoryjne oceniające reakcje ustrojowe wynikające ze wszczepienia biomateriału pod skórę lub bezpośrednio do organu. Jeśli chodzi o badania na zwierzętach, to ostateczne wyniki uzyskuje się po dokonaniu sekcji. Po pozytywnych wynikach badań laboratoryjnych, następuje drugi etap badań – badania kliniczne, które są wykonywane na wybranych grupach ludzi [1].

Norma ISO 10993 określa również szereg badań i testów, jakie powinien przejść biomateriał, aby jego ocena i zastosowanie było wiarygodne oraz bezpieczne. Do tego typu badań zalicza się m.in. test genotoksyczności, karcenogenności, reakcję krwi, toksyczność ogólnoustrojową i wiele innych. Szkodliwe substancje znajdujące się w materiale w połączeniu z płynami ustrojowymi lub tkankami mogą prowadzić do zagrożenia życia poprzez zmienną aktywność metaboliczną komórek czy uszkodzenia materiału genetycznego komórki. Toksyczność biomateriału przedstawia rysunek 1 [1,12].

Dużym problemem w przypadku stopów magnezu jest korozja fizyczna i elektrochemiczna. Dlatego z powodu przyczyn, jakie niosą te procesy, implantom stawia się określone wymagania. Jednakże wraz z postępem technologicznym te standardy zaostrzyły się zależnie od miejsca występowania implantu i obejmują [7,10]:

- własności mechaniczne:
 - wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie,
 - wytrzymałość zmęczeniowa,
 - wytrzymałość na zginanie oraz skręcanie,
 - odporność na ścieranie,
 - twardość (statyczną, jak i dynamiczną),
 - sprężystość,
 - ciągliwość,
 - sztywność,
- własności technologiczne:
 - zagwarantowanie założonej jakości biomateriału,
 - sterylność procesu wytwarzania i przechowywania,
 - koszty produkcji,
 - zapewnienie odpowiedniej jakości powierzchni implantu,
- własności biotolerancyjne:

- nietoksyczność,
- odporność korozyjna w połączeniu z płynami ustrojowymi i tkankami,
- obojętność immunologiczna,
- zerowa tendencja do tworzenia różnego rodzaju zakrzepów,
- podczas eksploatacji biomateriału zachowanie bazowych własności mechanicznych, fizycznych i chemicznych.



Rysunek 1. Toksyczność biomateriału na żywą komórkę [12]

Figure 1. Toxicity of the biomaterial to a living cell [12]

5. STOPY MAGNEZU I DODATKI STOPOWE

Stopy magnezu charakteryzują się niską gęstością – ok. $1,74 \text{ g/cm}^3$ i sprzyjającymi własnościami mechanicznymi, w tym wytrzymałością na rozciąganie ($R_m = 300\text{-}350 \text{ MPa}$), wydłużeniem ($A_{11,3}$ nie większe niż 20%) oraz twardością na poziomie 100 HB. Te własności stopów na bazie Mg pod względem zastosowań w medycynie są zadowalające, jednakże dodatki stopowe, które są wykorzystywane do ulepszania tych stopów muszą być odpowiednio dobrane. Jedną z możliwości jest dodanie do stopów magnezu śladowych ilości metali ziem rzadkich (RE), natomiast trzeba wiedzieć, iż metale te mają kwestionowaną biogodność. Często zdarza się, że do stopów Mg dodawane jest aluminium, by zwiększyć wytrzymałość i wydłużenie. Niestety aluminium również nie może być stosowane w wysokich stężeniach, ze względu na niebezpieczeństwo wywołania choroby Alzheimera lub innych zaburzeń układu nerwowego u pacjenta.

Zatem najlepszymi dodatkami stopowymi w implantologii są takie pierwiastki, jak, np. cynk lub wapń. Pierwiastki te są biokompatybilne. Układy Mg-Zn powodują utwardzenie w procesie starzenia, natomiast wapń rozdrabnia ziarno i podwyższa twardość układu Mg-Zn. Jednocześnie wiadomo, że stop Mg-Ca posiada moduł Younga w zakresie 40-45 GPa, który jest zbliżony do modułu Younga kości (15-30 GPa) [13,14].

Jedną z najważniejszych własności stopów magnezu z cynkiem i wapniem jest zdolność do biodegradacji. Innymi słowy implanty te zanikają, zgodnie z upływem czasu, rozpuszczając się w środowisku biologicznym [15]. Ze względu na tą cechę możliwa jest osteoinduktywność

implantu, tzn. implant ulega korozji z odpowiednią szybkością i elektrochemicznym charakterem proporcjonalnie do regenerowanej tkanki.

6. ZASTOSOWANIE STOPÓW MAGNEZU W IMPLANTOLOGII

Głównym zastosowaniem stopów magnezu w implantologii jest chirurgia kostna. Implanty są stosowane aby wspomóc, zastąpić lub uzupełnić tymczasowo czy też na stałe kość [10,16]. Biodegradowalne stopy magnezu wykorzystuje się również w [17,18]:

- w układzie sercowo-naczyniowym:
 - złącza naczyń krwionośnych,
 - kuracja tętniaków,
 - stenty,
 - biobaterie rozruszników serc,
- w układzie mięśniowo szkieletowym:
 - ortopedia i traumatologia,
 - endoprotezoplastyka stawów,
- w chirurgii ogólnej:
 - organy wewnętrzne,
 - tętniaki i naczyniaki,
 - rekonstrukcja połączeń nerwowych,
 - nici chirurgiczne –do zespalania tkanek.

Przykład zastosowania implantu w chirurgii ogólnej przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Endoproteza kości biodrowej [5]

Figure 2. Hip bone endoprosthesis [5]

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu Project Based Learning (PBL) pt: „Projektowanie własności mechanicznych i korozyjnych wybranych materiałów do zastosowań biomedycznych”.

LITERATURA

1. B. Świczko-Żurek, Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 2009.
2. Biomaterials Consensus Conference at the National Institute of Health, Clinical Applications of Biomaterials, NIH Consensus Statement Online, Nov 1-3, 1982, 4(5) 1-19.
3. J. Marciniak, Zagadnienie optymalizacji i strategii rozwoju biomateriałów dla chirurgii kostnej, Inżynieria Materiałowa 4 (1991) 94-97.
4. J. Łaskawiec, R. Michalik, Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne w implantach, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2002.
5. D.F. Williams, Definitions in Biomaterials, Elsevier, Amsterdam, 1987.
6. B. Świczko-Żurek, A. Zieliński, A. Ossowska, S. Sobieszczyk, Skrypt do przedmiotu biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 2011.
7. J. Marciniak, Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013.
8. J. Marciniak, Biomateriały w chirurgii kostnej, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1992.
9. Inżynieria biomedyczna - Biomateriały, Uniwersytet Śląski w Katowicach <http://www.ib.us.edu.pl/index.php/o-studiach/biomateriały>, 2021.
10. J. Nowacki, L.A. Dobrzański, F. Gustavo, Implanty śródszpikowe w osteosyntezie kości długich, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2012.
11. ISO 10993 – Biological evaluation of medical devices, The International Organization for Standardization, 1999.
12. J. Paradowski, Złamanie po operacji endoprotezoplastyki stawu biodrowego <https://www.sport-med.pl/leczenie/zlamanie-po-operacji-endoprotezoplastyki-stawu-biodrowego>, 2021.
13. K. Kubok, Biodegradowalne stopy magnezu do zastosowań biomedycznych, Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk http://www.imim-phd.edu.pl/contents/Krynica%20Nauka%20dla%20Przemyslu/Symposium_K%20Kubok.pdf, 2021.
14. L.A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2002.
15. P. Cha, H. Han, G. Yang, Y. Kim, K. Hong, S. Lee, J. Jung, J. Ahn, Y. Kim, S. Cho, J.Y. Byun, K. Lee, S. Yang, H. Seok, Biodegradability engineering of biodegradable Mg alloys: Tailoring the electrochemical properties and microstructure of constituent phases, Scientific Reports 3 (2013) 2367.
16. Dental Tribune Polska, Rozpuszczalne implanty ze stopów magnezu mogą promować tworzenie się kości, 04.05.17.
17. U. Pleśniak, I. Kot, H. Krawiec, Korozja biomedycznych stopów magnezu w roztworze Ringera, XXXVII International Scientific Conference Foundryman, Kraków, 28-29.11.13.
18. T. Wierzchoń, E. Czarnowska, D. Krupa, Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2004.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Charakterystyka powłok ochronnych na stopach magnezu

Ł. Biskupek^a, K. Smerecka^a, A. Kania^b, M. Polok-Rubiniec^b, A. Włodarczyk-Fligier^b

^a Studenci kierunku Mechanika i Budowa Maszyn na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej
email: klausme130@student.polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: magdalena.polok-rubiniec@polsl.pl

Streszczenie: Stopy magnezu wykazują słabą odporność korozyjną w fizjologicznym środowisku organizmu, co ogranicza możliwość stosowania ich w implantologii. W związku z tym odporność tą można znacznie poprawić nakładając na powierzchnie stopów Mg powłoki ochronne. Mogą one oddzielić powierzchnię elementu od otaczającego go agresywnego środowiska, zmniejszając w ten sposób szybkość jego degradacji. Niniejszy artykuł stanowi przegląd istniejącej literatury na temat różnych technik nanoszenia powłok ochronnych na stopy magnezu oraz własności powłok TiO_2 i ZnO . W artykule skupiono się na następujących metodach nanoszenia powłok: zol-żel, atomowego osadzania warstw atomowych oraz fizycznym osadzaniu z fazy gazowej.

Abstract: Magnesium alloys show poor corrosion resistance in the physiological environment of the body, which limits the possibility of using them in implantology. Therefore, this resistance can be significantly improved by applying protective coatings on the surfaces of Mg alloys. It can separate the surface of the element from the surrounding aggressive environment and reduce the rate of its degradation. This article reviews the existing literature on various techniques of applying protective coatings on magnesium alloys and also properties of TiO_2 and ZnO coatings. The article focuses on the following coating methods: sol-gel, atomic layer deposition and physical vapor deposition.

Słowa kluczowe: stopy Mg, odporność korozyjna, PVD, ALD, spin coating, dip coating, powłoki TiO_2 , ZnO .

1. WSTĘP

Stopy magnezu mają wiele zalet w porównaniu z innymi biomateriałami wykorzystywanymi na implanty kostne. Posiadają one podobne własności mechaniczne (wytrzymałość na rozciąganie, granica plastyczności, gęstość i moduł sprężystości) do ludzkiej kości a także charakteryzują się biokompatybilnością oraz biodegradowalnością, co daje możliwość

wyeliminowania konieczności przeprowadzenia kolejnej operacji, w celu usunięcia implantu z organizmu. Jednak ich niska odporność na korozję i szybka degradacja w środowisku fizjologicznym stanowi dużą przeszkodę w stosowaniu ich jako materiały na implanty. Jednym ze sposobów poprawiających odporność na korozję stopu magnezu jest naniesienie na jego powierzchnię powłoki, która zapewni ochronę przed agresywnym środowiskiem i spowolni szybkość jego degradacji [1,2].

Powłoką nazywa się warstwę materiału naniesioną trwale na powierzchnię podłoża, w celu uzyskania określonych własności fizycznych, antykorozyjnych lub dekoracyjnych. Powłoki nakładane na powierzchnię metalu, ze względu na zastosowanie dzielą się na [3]:

- Warstwy wykazujące wymagane własności chemiczne – poprawiają własności mechaniczne wyrobów, np. twardość, poprawiają odporność na ścieranie, zwiększają przewodność elektryczną i ciepłą oraz odporność na działanie wysokich temperatur.
- Warstwy dekoracyjne oraz ochronno-dekoracyjne – poprawiają aspekt wizualny wyrobów nadając im połysk lub barwę (np. TiN nadaje błyszczący złoty kolor). Dodatkowo, zwiększają odporność materiału na pokrywanie się nalotami tj. patyną, niejednokrotnie zmieniają fakturę powierzchni czy poprawiają własności antykorozyjne.
- Warstwy antykorozyjne – mogą posiadać m.in. charakter katodowy lub anodowy, przeciwdziałać korozji elektrochemicznej lub stanowić ochronę dyfuzyjną dla korozji gazowej.

Stopy magnezu są szczególnie narażone na korozję wżerową, która wiąże się z rozpadem warstwy pasywnej w agresywnym środowisku. Ten rodzaj korozji jest uważany za niebezpieczny, ponieważ jest on trudny do zaobserwowania z powodu produktów korozji przyszlaniających powstałe wżery powierzchniowe. Wżery te są niewielkich rozmiarów, silnie korozyjne i penetrują metalową osnowę. Po wstępnym zarodkowaniu na powierzchni, zanieczyszczenia obecne w mikrostrukturze stopu wspomagają dalszą korozję z powodu różnic galwanicznych w materiale. Ponadto połączenie chlorkowego środowiska płynów ustrojowych i jonów magnezu z anodowych substancji rozpuszczających, dodatkowo przyspiesza wzrost wżeru. Wżery zwiększają miejscowe naprężenia, które mogą powodować pęknięcia. Rozwój pęknięć naprężeniowych i pęknięć zmęczeniowych metalu we wżerach może prowadzić do uszkodzenia implantu w normalnych warunkach obciążenia [4].

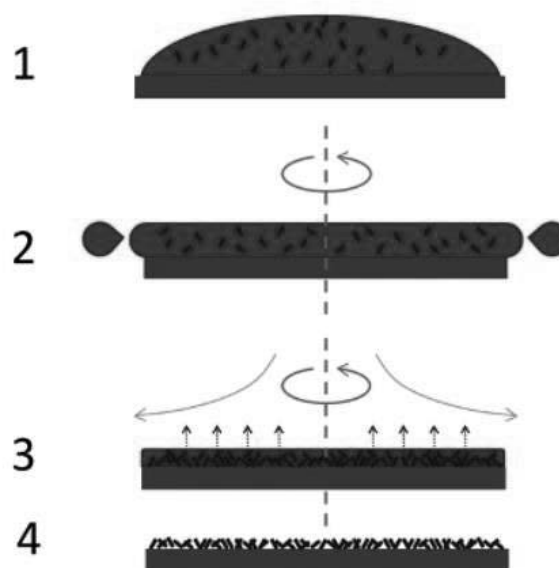
2. METODY NANOSZENIA POWŁOK

Jedną z metod nakładania powłok na stopy magnezu jest metoda zol-żel. Metoda ta umożliwia wytworzenie jedno- lub wieloskładnikowych powłok. Polega na przygotowaniu zolu poprzez hydrolizę i koagulację dobranych prekursorów. Podczas przejścia zolu w żel, wskutek łączenia się ze sobą cząstek koloidu, lepkość roztworu stopniowo wzrasta i powstaje substancja o galaretowatej konsystencji, która nosi nazwę żelu. Zaletą metody zol-żel jest możliwość dokładnego sterowania mikrostrukturą powłoki, wielkością i objętością porów, a także wielkością powierzchni, dzięki czemu można uzyskać powłoki o dużej jednorodności i czystości. Natomiast do wad tej metody należy jej niska powtarzalność oraz czasochłonność.

Do nałożenia powłoki z powstałego roztworu można wykorzystać metodę spin coating, która pozwala na jednostronne powlekanie zol-żelem lub metodę dip-coating – dla obustronnego powlekania.

Technika spin coating (powlekanie wirowe) jest wykorzystywana do nakładania jednolitych, cienkich warstw na płaskie podłoża. Polega ona na nałożeniu roztworu na środku powlekanego podłoża, które następnie jest obracane z dużą prędkością, w celu równomiernego

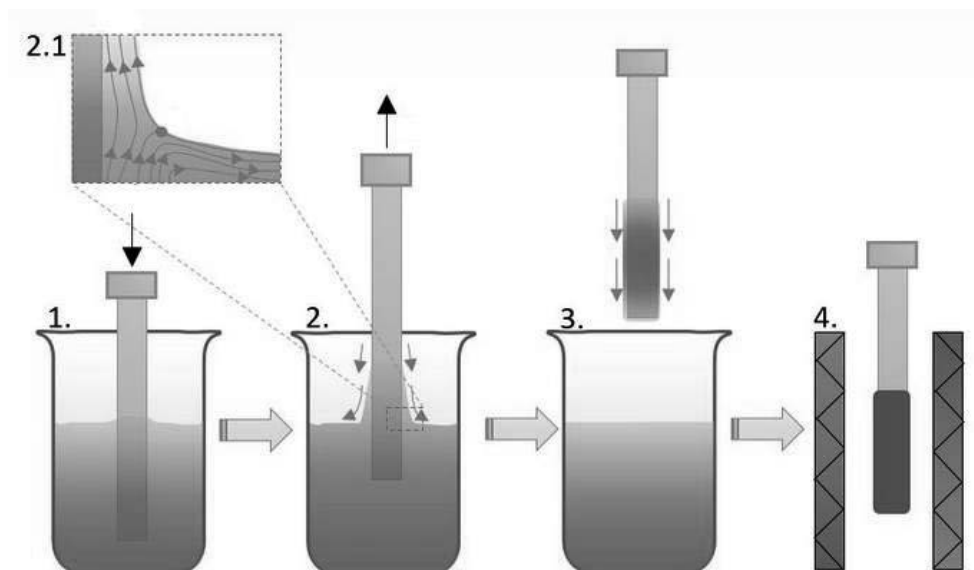
rozprowadzenia materiału za pomocą siły odśrodkowej. Wraz z zasadniczym materiałem, nałożony jest również rozpuszczalnik, który jest zazwyczaj lotny i odparowuje w trakcie procesu, pozostawiając równo pokryte powłoką podłoże. Im wyższa jest prędkość wirowania, tym cieńsza jest uzyskiwana powłoka. Grubość powłoki zależy również od stężenia i lepkości roztworu oraz rozpuszczalnika. Lepkość decyduje także o płynięciu roztworu, które ma kluczowe znaczenie dla uzyskania jednolitego wykończenia powierzchni podłoża. Na charakterystykę płynięcia roztworu może również wpływać napięcie powierzchniowe. Metodą spin coating można uzyskać warstwy o grubości w zakresie od 10 nm do kilku μm . Główną zaletą tej metody jest jej prostota i względna łatwość przy doborze parametrów procesu oraz jej niski koszt. Schemat przedstawiający proces powlekania wirowego przedstawiono na rysunku 1 [5-7].



Rysunek 1. Schemat procesu powlekania wirowego [5]

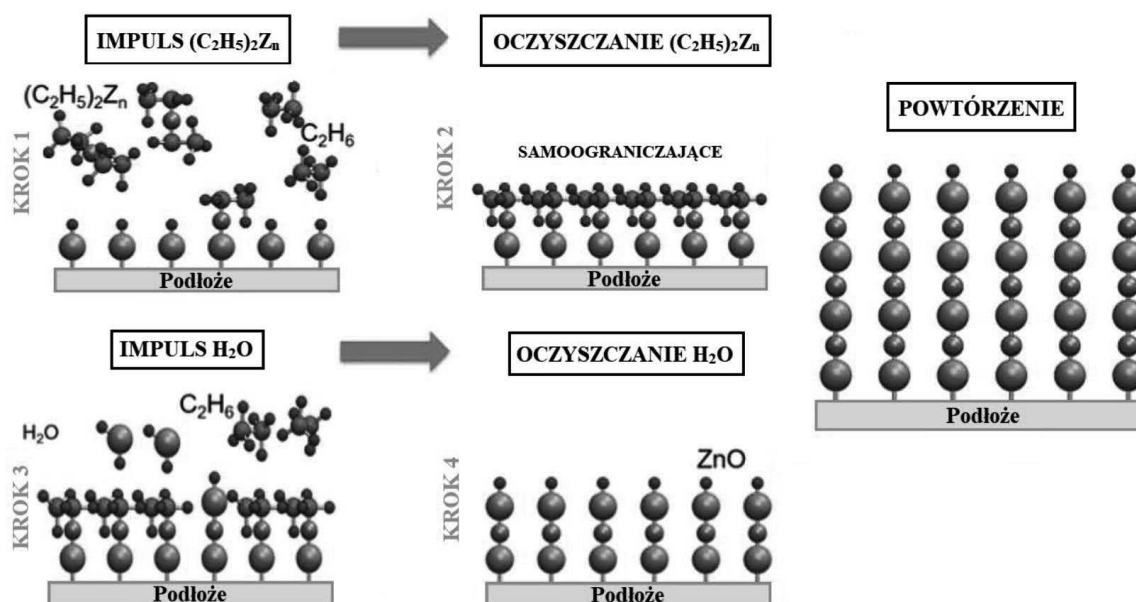
Figure 1. Spin coating process [5]

Dip coating (powlekanie zanurzeniowe) jest kolejną techniką zol-żel, która pozwala na naniesienie warstw na powierzchnie elementów o zróżnicowanej wielkości i kształcie. Metoda ta polega na zanurzeniu podłoża w zbiorniku zawierającym płyn powlekający a następnie wyciągnięciu elementu po określonym czasie, ze stałą prędkością. Podczas wynurzania elementu, na jego powierzchni jednorodnie tworzy się warstwa powlekająca, która jest utwardzana poprzez odparowanie, suszenie lub towarzyszące procesowi reakcje chemiczne. Głównymi parametrami determinującymi właściwości otrzymanej powłoki są lepkość roztworu oraz prędkość zanurzania i wynurzania. Czynniki atmosferyczne, takie jak: temperatura, przepływ powietrza i czystość mają duży wpływ na jakość warstwy i muszą być dokładnie monitorowane podczas procesu powlekania. Technika powlekania zanurzeniowego pozwala na uzyskanie jednolitych, wysokiej jakości powłok nawet na dużych i skomplikowanych elementach. Ponadto charakteryzuje ją prostota procesu oraz niski koszt. Na rysunku 2 przedstawiono schemat procesu powlekania zanurzeniowego, podczas którego można wyróżnić etap zanurzenia, wynurzania, odciekania i odparowywania oraz występującego opcjonalnie procesu utwardzania powłoki [8,9].



Rysunek 2. Schemat procesu powlekania zanurzeniowego [9]
 Figure 2. Dip coating process [9]

Kolejną metodą szeroko wykorzystywaną do nakładania powłok na stopy magnezu jest metoda osadzania warstw atomowych – ALD (Atomic Layer Deposition). Opiera się ona na sekwencyjnym zastosowaniu chemicznego osadzania z fazy gazowej i służy do osadzania cienkich warstw na podłożach o różnym składzie. Większość reakcji zachodzących w tej metodzie wykorzystuje dwie substancje chemiczne zwane prekursorami. Reagują one z powierzchnią materiału pojedynczo, w sekwencyjny, samoograniczający się sposób. W wyniku powtarzanego kontaktu z kolejnymi prekursorami, powoli osadzana jest cienka powłoka. Podczas osadzania warstwy, na powierzchnię naprzemiennie działają różne gazy (prekursory). Nie są one nigdy obecne w tym samym czasie w reaktorze, ponieważ są wpompowywane do komory jako szereg następujących po sobie impulsów. Podczas każdego impulsu cząsteczki prekursora reagują z powierzchnią w sposób samoograniczający, a proces kończy się, gdy wszystkie wiązania na powierzchni zostaną zapełnione. Maksymalna ilość materiału, która może być osadzona na powierzchni po jednorazowym wystawieniu na działanie wszystkich prekursorów wynika z natury interakcji prekursor-powierzchnia. Poprzez zwiększenie liczby cykli, możliwe jest uzyskanie różnej grubości, równomiernie osadzonych warstw na dowolnie złożonych i dużych powierzchniach. Wykorzystując tę metodę można uzyskać warstwy o grubości od 1 do 500 nm. Głównymi zaletami metody ALD są możliwość precyzyjnej kontroli grubości warstw oraz ich jednorodność na dużych powierzchniach. Dodatkowo, już niewielka grubość naniesionej powłoki wykazuje dobrą przyczepność do podłoża, dzięki czemu jest ona lepsza od metod zol-żel czy metody fizycznego osadzania z fazy gazowej – PVD (Physical Vapor Deposition). Na rysunku 3 pokazano proces osadzania cienkiej warstwy ZnO metodą ALD [7,10,11].



Rysunek 3. Schemat nanoszenia cienkich warstw ZnO metodą ALD [10]

Figure 3. Deposition of thin ZnO films by ALD method [10]

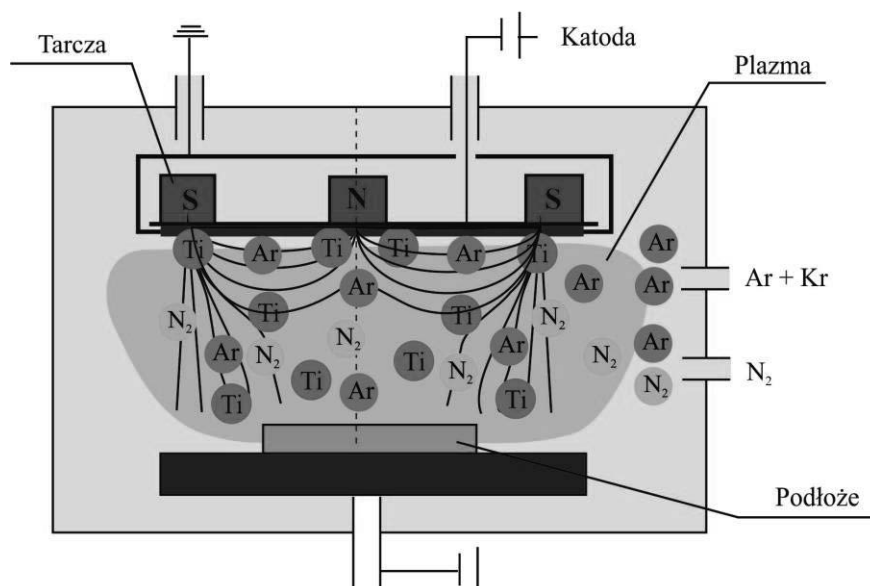
Metoda fizycznego osadzania powłok z fazy gazowej (PVD) polega na odparowaniu metali albo stopów. Nakładanie powłok dokonuje się na podłożu o temperaturze pokojowej lub rozgrzanej od 200 do 500 °C, dzięki czemu możliwe jest powlekanie podłoży zahartowanych i odpuszczonych, bez zauważalnych spadków twardości, jednocześnie prowadząc do wytworzenia powłok bardzo cienkich i twardych. Połączenie powłoka-podłoże ma charakter dyfuzyjno-adhezyjny. Powłoka charakteryzuje się tym lepszą przyczepnością, im czystsza jest powierzchnia, na którą jest ona nakładana [12,13].

Jedną z metod PVD jest rozpylanie magnetrone niskociśnieniowe. Polega ono na rozpylaniu w silnym polu magnetycznym powierzchni metalicznej katody. Katoda jest źródłem jonów, elektronów oraz cząstek wzbudzonych, tworzących plazmę niskociśnieniową. Plazma emitowana jest z katody w środowisku gazów. Wchodzi w reakcje chemiczne i działania fizyczne z podłożem, na którym będzie napyłana powłoka. Silne pole magnetyczne powoduje kilkukrotny wzrost drogi swobodnej elektronów, przez co zwiększa się jonizacja molekuł materiału nakładanego w pobliżu podłoża. Dodatkowe pole elektryczne, między rozpylaną katodą a podłożem, napędza ruch jonów w kierunku podłoża i powoduje jego silną eksplozję, przez co doprowadza się do zarodkowania i wzrostu materiałów powłokowych (Rysunek 4) [14].

3. WŁASNOŚCI WYBRANYCH POWŁOK OCHRONNYCH

Aby sprostać wysokim wymaganiom materiałów stosowanych na implanty kostne, szczególnie w zakresie odporności korozyjnej, wykorzystuje się powłoki na powierzchni materiału macierzystego. Ważną cechą powłok nanoszonych na stopy magnezu i stosowanych w implantologii jest biofunkcyjność, czyli zdolność do przejmowania funkcji tkanek, które zastępują [16]. Biel-Gołaska w swoich badaniach [17] przedstawia, że powłoki stosowane na narzędzia medyczne i implanty powinny wykazywać odporność korozyjną, poprawę własności

mechanicznych oraz modułu Younga. Ponadto wykazano, że stosowanie odpowiednich powłok podnosi biogodność, co jest efektem pożądanym w implantologii.



Rysunek 4. Schemat stanowiska do nanoszenia powłok metodą rozpylania magnetronego, urządzenie CemeCon CC880 [15]

Figure 4. A station for coating deposition by magnetron sputtering method, CemeCon CC880 [15]

3.1. Powłoki TiO₂

Powłoki TiO₂ posiadają wiele właściwości, które pozwalają na ich wykorzystanie w medycynie, takich jak: wysoka biokompatybilność, biotolerancja i odporność na korozję. Ponadto, powłoka TiO₂ poprawia twardość, odporność na ścieranie oraz odporność na temperaturę, dzięki czemu czas użytkowania implantu może zostać wydłużony.

Li i inni [18], nanieśli metodą zol-żel powłokę TiO₂ na stop Mg-1.0Ca, w celu poprawy jego odporności korozyjnej. Otrzymana powłoka składała się głównie z faz anatazu ze śladami faz rutylu. Odporność na korozję mierzono z wykorzystaniem badań elektrochemicznych oraz immersyjnych, w roztworze naśladującym płyn ustrojowy – SBF (Simulated Body Fluid). Badania immersyjne pozwalają oszacować ilość wydzielanego wodoru będącego produktem korozji. Wyniki testów wykazały, że odporność na korozję stopu z powłoką TiO₂ została znacząco poprawiona w porównaniu ze stopem niepowleczonym.

W innych badaniach sprawdzano wpływ grubości powłok TiO₂ na strukturę i odporność korozyjną stopów magnezu [19]. Badania zostały przeprowadzone na stopach MgCa₂Zn₁ oraz MgCa₂Zn₁Gd₃, na które naniesiono, metodą rozpylania magnetronego, powłoki TiO₂ o grubościach 200 oraz 400 nm. Na podstawie wyników analizy fazowej stwierdzono, że powłoki te mają strukturę anatazu, która wykazuje właściwości antybakteryjne i jest bardziej aktywna biologicznie w porównaniu z innymi strukturami, takimi jak brukit czy rutyl. Odporność na korozję badano elektrochemicznie, zanurzając próbki materiału w roztworze Ringera, w temperaturze 37 °C. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że stop z dodatkiem gadolinu z naniesioną powłoką TiO₂ o grubości 400 nm ma lepszą odporność korozyjną w porównaniu ze stopem z cieńszą powłoką. Wyniki badań korozyjnych

potwierdziły testy immersyjne przeprowadzone w roztworze Ringera. Ponadto wykazano, że warstwa TiO_2 o grubości 400 nm osadzona na stopie $\text{MgCa}_2\text{Zn}_1\text{Gd}_3$ sprzyjała proliferacji komórek, co może sugerować dobrą biokompatybilność materiału. Na tym samym stopie magnezu, autorzy [20] przeprowadzili również badania struktury i odporności korozyjnej cienkich warstw TiO_2 osadzonych metodą ALD. Otrzymane powłoki miały grubość około 52,5 oraz 70 nm. Obserwacje struktury za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (Scanning Electron Microscope) wykazały, że warstwy TiO_2 miały jednorodną strukturę i ziarna o podobnych rozmiarach. Na powierzchni nie zauważono defektów w postaci pęknięć i porów. Obydwie warstwy dwutlenku tytanu miały strukturę anatazu, co potwierdziły wyniki badań rentgenowskich. Odporność korozyjną badano w roztworze Ringera, w 37 °C, wykorzystując zarówno badania elektrochemiczne, jak i immersyjne. Wyniki tych badań wykazały, że cienkie warstwy zmniejszyły szybkość korozji badanego stopu.

W badaniach prowadzonych przez Amaravathy i innych [21] zsyntetyzowano metodą zol-żel i następnie osadzono na stopie magnezu AZ31 metodą powlekania zanurzeniowego powłokę HA/TiO_2 (Hydroksyapatyt/ TiO_2). Wyniki badań potencjodynamicznych oraz immersyjnych wykazały, że kompozytowa powłoka może działać jako powłoka ochronna, która opóźnia wnikanie korozyjnych jonów metali z roztworu SBF i zmniejsza w ten sposób szybkość degradacji stopu. Ponadto badania *in vitro* wskazały, że HA/TiO_2 wywołuje wzrost hydroksyapatytu, który jest podstawowym składnikiem kości, dzięki czemu powłoka ta może przyspieszyć ich wzrost. Dodatkowo wykazano, że powleczony stop powodował wyższą biokompatybilność oraz proliferację komórek w porównaniu ze stopem niepowleczonym.

Yang i inni [22], na stop Mg-Zn nałożyli, metodą ALD powłokę ochronną TiO_2 . Proces przebiegał w różnych temperaturach – 150 oraz 200 °C, w wyniku czego naniesione powłoki miały inną morfologię powierzchni. Stwierdzono, że powłoka nałożona w 200 °C wykazuje niekorzystne warunki dla adhezji i proliferacji komórek w przeciwieństwie do powłoki nałożonej w 150 °C. Ponadto wykazano, że powłoka TiO_2 działa jak bariera ochronna znajdującego się pod nią stopu i chroni przed ekspozycją na komórki układu odpornościowego. Autorzy stwierdzili, że powłoki TiO_2 mają potencjał, by zmniejszyć początkową szybkość degradacji stopu. Dzięki temu materiał nie straci swojej funkcjonalności przed zakończeniem okresu rewaskularyzacji, czyli czasu potrzebnego do przywrócenia dopływu krwi do części ciała lub organu, który doznał niedokrwienia (5-6 miesięcy).

W artykule [23] przedstawiono badania porównujące odporność korozyjną stopu AZ31 z powłokami TiO_2 naniesionymi metodami ALD oraz rozpylania magnetronowego. Dodatkowo sprawdzono wpływ chropowatości próbek na odporność korozyjną. Badania wykazały, że metoda ALD zapewnia lepszą ochronę przed korozją, zarówno na gładkich, jak i chropowatych powierzchniach. W przypadku gładkich próbek, gęstość prądu korozyjnego niepowleczonych próbek została zmniejszona z 1400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ do 220 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dla metody rozpylania, i do 84 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dla metody ALD. Natomiast w przypadku próbek o wysokiej chropowatości, gęstość prądu korozyjnego niepowleczonych próbek została zmniejszona z 1500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ do 600 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ oraz do 102 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, odpowiednio przy użyciu metod rozpylania i ALD. Wyniki badań potencjodynamicznych potwierdziły testy immersyjne. Ilość wydzielanego wodoru z gładkich niepowleczonych próbek została zmniejszona o 21% i 27%, odpowiednio dla metod rozpylania magnetronowego i ALD. W przypadku próbki o wysokiej chropowatości, ilość wydzielanego H_2 z próbki bez naniesionej powłoki zmniejszyła się o 12% i 20%. Dodatkowo wykonano badania rentgenowskie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), sprawdzające skład chemiczny powłoki przed i po 24 h zanurzenia próbki w roztworze SBF. Próbka powleczona TiO_2 metodą ALD wykazała spadek stężenia tytanu przy zachowaniu niezmiennego stężenia

magnezu, natomiast próbka powleczona TiO_2 metodą rozpylania magnetronowego wykazała spadek stężenia zarówno tytanu, jak i magnezu, co wskazuje, że podłoże również uległo procesowi korozji.

3.2. Powłoki ZnO

Badania Khana i innych [24], dotyczą charakterystyki wielowarstwowych cienkich warstw ZnO, których zaletą jest szeroka dostępność, jak również niska cena. Innym atutem ZnO jest nietoksyczność. Na podstawie badań [25] stwierdzono, że powłoka ZnO, naniesiona przez rozpylanie magnetronowe w piecu próżniowym, jest równomiernie rozłożona na całej powierzchni stopu $\text{MgCa}_2\text{Zn}_1\text{Gd}_3$, przylegając ściśle do materiału podłoża. Powłoka posiada jednorodną, drobnoziarnistą strukturę, z wyraźnie zaznaczonymi granicami ziaren. W trakcie prowadzonych badań nie stwierdzono defektów w postaci porów czy pęknięć na powierzchni ZnO.

Pang i inni [26], badali kompozytowe powłoki ZnO/TiO_2 , nałożone metodami hydrotermalną i LTLP (Low Temperature Liquid Phase) na próbki wykonane z czystego tytanu. Przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) obserwowano morfologię bakterii *E. coli* i *S. aureus*. Na powłoce $n\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ zauważono m.in. kurczenie się i zapadanie błony komórkowej oraz wycieki cytoplazmy, wskazujące na tendencje do apoptozy (śmierci) komórek bakterii, czego nie zaobserwowano na pojedynczej powłoce TiO_2 . Zatem, nałożenie dodatkowej powłoki ZnO znacznie poprawia właściwości antybakteryjne. Zbadano również proliferację komórek MC3T3-E1 na powłokach za pomocą testu MTT. Wyniki wykazały, że po 4 lub 7 dniach od rozpoczęcia badań, prędkość proliferacji była znacznie wyższa na kompozytowej powłoce niż na czystym tytanie, czy powłoce TiO_2 . Badania potwierdziły również, że im mniejszy był rozmiar cząsteczek kompozytowej powłoki, tym większa była aktywność przeciwbakteryjna, cytokompatybilność oraz osteogeneza.

W badaniach Roknian i innych [27], wykorzystano elektrolit fosforanowy zawierający nanocząsteczki ZnO, do naniesienia powłok przy pomocy plazmowego utleniania elektrolitycznego PEO (Plasma Electrolytic Oxidation) na czysty tytan. W celu zbadania odporności korozyjnej otrzymanej powłoki, próbki zanurzono w roztworze Ringera, a następnie wykonano testy potencjodynamiczne oraz elektrochemiczną spektrometrię impedancyjną EIS (Electrochemical Impedance Spectrometry). Dodatek nanocząsteczek ZnO wpłynął na zmniejszenie gęstości prądu korozyjnego w porównaniu z niepewleczoną próbką. Ponadto badania wykazały, że dodatek nanocząsteczek ZnO spowodował wypełnienie porów, zmniejszając w ten sposób liczbę defektów powłoki, czyli modyfikację jej morfologii. Wykonano również testy antybakteryjne z bakteriami *S. aureus* oraz *E. coli*, które wykazały doskonałą zdolność powłoki do zatrzymywania tych bakterii. Działanie antybakteryjne powłoki zwiększało się wraz ze wzrostem stężenia nanocząsteczek.

Inni autorzy [28], nanieśli, techniką powlekania wirowego, cienkie warstwy ZnO na powierzchnię stopu tytanu, które kolejno poddano obróbce termicznej w $600\text{ }^\circ\text{C}$, przez 2 h. Oprócz powłok ZnO, zbadano również powłoki ZnO z domieszkami Co^{2+} i Mg^{2+} . Wyniki badań wykazały, że powłoka ZnO bez, jak i z domieszkami, zwiększa hydrofilowość tytanowej próbki, poprawiając w ten sposób biokompatybilność oraz adhezję komórek do podłoża. Ponadto testy wykazały antybakteryjne właściwości wszystkich analizowanych powłok, a badania komórkowe potwierdziły, że powłoki sprzyjają proliferacji komórek i nie wykazują toksycznego wpływu na komórki.

PODZIEKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu Project Based Learning (PBL) pt. Projektowanie własności mechanicznych i korozyjnych wybranych materiałów do zastosowań biomedycznych.

LITERATURA

1. U. Riaz, I. Shabib, W. Haider, The current trends of Mg alloys in biomedical applications – A review, *Journal of Biomedical Materials Research Part B* 107B (2019) 1970-1996.
2. Y. Chen, Z. Xu, C. Smith, J. Sankar, Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants, *Acta Biomaterialia* 10 (2014) 4561-4573.
3. L.A. Dobrzański, A. Dobrzańska-Danikiewicz, *Kształtowanie struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013.
4. S. Agarwal, J. Curtin, B. Duffy, S. Jaiswal, Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications, *Materials Science and Engineering* 68 (2016) 948-963.
5. Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques, Ossila, <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>, 2021.
6. Wytwarzanie cienkich warstw metodą zol-żel z użyciem spin coater'a, Devmatech, <https://devmatech.pl/wytwarzanie-cienkich-warstw-metoda-sol-gel-z-uzyciem-spin-coatera-powlekacza-obrotowego/>, 2021.
7. P.M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology*, Elsevier Inc, 2009.
8. Dip Coating: Practical Guide to Theory and Troubleshooting, Ossila, <https://www.ossila.com/pages/dip-coating#thickness-vs-speed>, 2021.
9. Zautomatyzowane techniki powlekania: powlekanie zanurzeniowe, Laborant, <http://laborant.pl/index.php/zautomatyzowane-techniki-powlekania-powlekanie-zanurzeniowe>, 2021.
10. P.O. Oviroh, R. Akbarzadeh, D. Pan, R.A.M. Coetzee, T. Jen, New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications, *Science and Technology of Advanced Materials* 20 (2019) 465-496.
11. Atomic Layer Deposition (ALD), Technolutions, <https://technolutions.pl/atomic-layer-deposition-ald/>, 2021.
12. L.A. Dobrzański, A. Dobrzańska-Danikiewicz, *Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2011.
13. A. Ewald, S.K. Glückermann, R. Thull, U. Gbureck, Antimicrobial titanium/silver PVD coatings on titanium, *BioMedical Engineering OnLine* 5 (2006).
14. Sposób próżniowego napyłania powłok metodą magnetronową, Dziennik, <https://edukacja.dziennik.pl/eureka-dgp/wynalazki-instytuty/artykuly/511597,sposob-prozniowego-napyłania-powlok-metoda-magnetronowa.html>, 2021.
15. M. Macek, B. Navinsek, P. Panjan, S. Kadlec, S. Wouters, C. Quaeys, L.M. Stals, Energy and mass spectroscopy studies during triode ion plating of TiN films in two different layouts, *Surface and Coatings Technology* 113 (1999) 149-156.
16. W. Kubiński, *Materiałoznawstwo, Tom 2*, Wydawnictwo AGH, Kraków, 2011.
17. M. Biel-Gołaska, Zastosowanie warstw diamentowych oraz powłok diamentopodobnych na narzędziach medycznych i implantach, *Prace Instytutu Odlewnictwa* 48 (2008) 5-18.

18. M. Li, Q. Chen, W. Zhang, W. Hu, Y. Su, Corrosion behavior in SBF for titania coatings on Mg-Ca alloy, *Journal of Materials Science* 46 (2011) 2365-2369.
19. A. Kania, P. Nolbrzak, A. Radoń, A. Niemiec-Cyganek, R. Babilas, Effect of the Thickness of TiO₂ Films on the Structure and Corrosion Behavior of Mg-Based Alloys, *Materials* 13 (2020) 1065.
20. A. Kania, M.M. Szindler, M. Szindler, Structure and Corrosion Behavior of TiO₂ Thin Films Deposited by ALD on a Biomedical Magnesium Alloy, *Coatings* 11 (2021) 70.
21. P. Amaravathy, S. Sathyanarayanan, S. Sowndarya, N. Rajendran, Bioactive HA/TiO₂ coating on magnesium alloy for biomedical applications, *Ceramics International* 40 (2014) 6617-6630.
22. F. Yang, R. Chang, T.J. Webster, Atomic Layer Deposition Coating of TiO₂ Nano-Thin Films on Magnesium-Zinc Alloys to Enhance Cytocompatibility for Bioresorbable Vascular Stents, *International Journal of Nanomedicine* 14 (2019) 9955-9970.
23. M. Peron, A. Bin Afif, A. Dadlani, F. Berto, J. Torgersen, Comparing physiologically relevant corrosion performances of Mg AZ31 alloy protected by ALD and sputter coated TiO₂, *Surface and Coatings Technology* 395 (2020) 125922.
24. M.I. Khan, K.A. Bhatti, R. Qindeel, N. Alonizan, H.S. Althobaiti, Characterizations of multilayer ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique, *Results in Physics* 7 (2017) 651-655.
25. A. Kania, W. Pilarczyk, R. Babilas, Selected Properties of ZnO Coating on Mg-Based Alloy for Biomedical Application, *Acta Physica Polonica A* 133 (2017) 223-224.
26. S. Pang, Y. He, R. Zhong, Z. Guo, P. He, C. Zhou, B. Xue, X. Wen, H. Li, Multifunctional ZnO/TiO₂ nanoarray composite coating with antibacterial activity, cytocompatibility and piezoelectricity, *Ceramics International* 45 (2019) 12663-12671.
27. M. Roknian, A. Fattah-alhosseini, S.O. Gashti, M.K. Keshavarz, Study of the effect of ZnO nanoparticles addition to PEO coatings on pure titanium substrate: Microstructural analysis, antibacterial effect and corrosion behavior of coatings in Ringer's physiological solution, *Journal of Alloys and Compounds* 740 (2018) 330-345.
28. S. Stoleriu, C. Lungu, C.D. Ghitulica, A. Surdu, G. Voicu, A. Cucuruz, C.S. Turculet, L.T. Ciocan, Influence of Dopant Nature on Biological Properties of ZnO Thin-Film Coatings on Ti Alloy Substrate, *Nanomaterials* 10 (2020) 129.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Powłoki antykorozyjne wytwarzane metodą HVOF

B. Bodynek^a, K. Brysz^a, B. Kowalski^a, E. Jonda^b, T. Tański^b

^a Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: ewa.jonda@polsl.pl, tomasz.tanski@polsl.pl

Streszczenie: Powłoki natryskiwanie cieplnie, szczególnie powłoki natryskiwane metodą HVOF (High Velocity Oxy Fuel) znajdują szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu dzięki niskiej porowatości uzyskiwanych powłok oraz bardzo dobrej przyczepności do podłoża. Proces ten pozwala na wykorzystywanie szerokiej gamy materiałów powłokowych pozwalając na dopasowanie ich do oczekiwanych zmian własności podłoża. W artykule opisano własności antykorozyjne oraz możliwe zastosowania powłok na bazie węglika wolframu, na bazie niklu oraz na bazie żelaza nakładanych techniką HVOF oraz zbadano powłokę antykorozyjną na bazie proszku $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ nałożoną na stop magnezu AZ31. Przedstawiono wyniki: analizy mikrostruktury (SEM), składu chemicznego (EDS), pomiaru grubości (SEM), analizy topografii i chropowatości powierzchni (AFM) oraz opisano wyniki przeprowadzonych badań odporności na korozję wykonanych w komorze solnej w roztworze mgły solnej 5 % NaCl.

Abstract: Thermal spraying coatings, especially HVOF (High Velocity Oxy Fuel) sprayed coatings, are widely used in various industries due to the low porosity of the coatings obtained and their very good adhesion to the substrate. This process allows the use of a wide range of coating materials, making it possible to adapt them to the expected changes in the properties of the substrate. The article describes the anticorrosion properties and possible applications of coatings based on tungsten carbide, nickel and iron-based coatings applied with the HVOF technique and examines anticorrosion coating based on $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ powder applied on AZ31 alloy. The results of microstructure analysis (SEM), chemical composition (EDS), thickness measurement (SEM), topography analysis, surface roughness (AFM) and the results of corrosion resistance tests carried out in a salt chamber in 5 % NaCl salt spray solution are presented for the deposited coating.

Słowa kluczowe: natryskiwanie cieplne HVOF, powłoki antykorozyjne, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, stopy magnezu, mikrostruktura, odporność na korozję.

1. WSTĘP

Pojęcie korozji odnosi się głównie do metali i oznacza niszczenie materiału pod wpływem chemicznego lub elektrochemicznego oddziaływania środowiska zewnętrznego, którego bezpośrednim skutkiem jest pogorszenie jego własności fizycznych, chemicznych i mechanicznych, a także często obniżenie ich wartości estetycznej. Zjawisko to znane jest od dawna i od dawna poszukiwane są sposoby na maksymalne ograniczenie jego występowania. Jako, że od czasu rewolucji przemysłowej w sposób znaczący wzrosło zainteresowanie zastosowaniem metali i ich stopów, naturalnym stało się więc większe zainteresowanie przeciwdziałaniu niszczeniu konstrukcji metalowych pod wpływem zjawisk korozyjnych, które są szczególnie problematyczne w odniesieniu do tej grupy materiałów inżynierskich. Szacuje się, że zniszczeniu na skutek działania zjawisk korozyjnych ulega rocznie od 1/4 do 1/3 rocznej produkcji żelaza. Korozja prowadzi do przestojów maszyn i sprzętu w wyniku uszkodzenia ich roboczych mechanizmów, części i połączeń, niszczy rurociągi prowadząc do wycieków wody, oleju czy gazu, obniża wydajność urządzeń cieplnych, zmniejsza jakość licznych wyrobów. Jednym ze sposobów zapobiegania występowaniu korozji lub znaczącego jej ograniczenia jest stosowanie różnego rodzaju powłok nakładanych na powierzchnię materiałów metalowych, a w tym artykule opisane zostaną powłoki nakładane metodami natryskiwania cieplnego [1 – 3].

Natryskiwanie cieplne jest techniką osadzania, podczas której strumień uprzednio częściowo stopionych lub uplastycznionych cząstek materiału powłokowego kierowany jest na powierzchnię elementu obrabianego, w celu utworzenia na niej powłoki o wymaganych własnościach. Techniki te wykorzystywane są w celu zwiększenia lub uzyskania na powierzchni obrabianego przedmiotu własności takich jak: odporność na zużycie ścierne, odporność na korozję oraz odporność na działanie wysokiej temperatury. Materiał powłokowy występuje najczęściej w formie drutu lub proszku. Oprócz możliwości stosowania szerokiej gamy materiałów tworzących powłokę, niewątpliwą zaletą jest możliwość całkowitej automatyzacji procesów natryskiwania cieplnego [4].

1.1 Historia natryskiwania cieplnego

Max Ulrich Schoop wprowadził w swoich patentach pierwszy raz termin natrysk cieplny już na początku XX wieku. Był świadomy, że strumień stopionych cząstek, które zderzają się ze sobą, jest w stanie utworzyć powłokę na obrabianym elemencie. Pierwszymi materiałami powłokowymi, jakich Schoop zaczął używać, były druty ołowiane oraz cynowe stopione w płomieniu, który powstawał w trakcie spalania acetylenu w tlenie, a dopiero w późniejszym czasie zaczęto używać także materiałów w formie proszku. Schoop opatentował w 1911 r. także proces natryskiwania łukowego pozwalający na osadzanie powłok metalicznych o większej grubości [4, 5].

W 1921 roku Max Schoop skonstruował pierwszy pistolet zasilany proszkiem, który nazwał Powder-Gun. Następnym krokiem w rozwoju natryskiwania cieplnego było natryskiwanie detonacyjne, które swój początek ma w roku 1952, kiedy to amerykańska firma Union Carbide zgłosiła patent "Metoda i urządzenie wykorzystujące fale detonacyjne do natryskiwania i innych celów". Dokumentacja patentu według doniesień nie była zbyt dokładna ze względu na początkowy charakter prac nad nową technologią [5].

Na przestrzeni kolejnych lat kilkanaście innych firm oraz specjalistów zgłosiło swoje patenty dotyczące tej technologii. W latach 60, a dokładniej w 1962 roku został wydany patent dotyczący metody natryskiwania plazmowego. Metoda ta została wymyślona przez R.M. Gage'a,

O.H. Nestora i D.M. Yenniego z firmy Union Carbide i stała się bardzo popularna ze względu na temperaturę procesu, która pozwalała na stopienie większości materiałów oraz uzyskanie dużej przyczepności powłoki do podłoża [5].

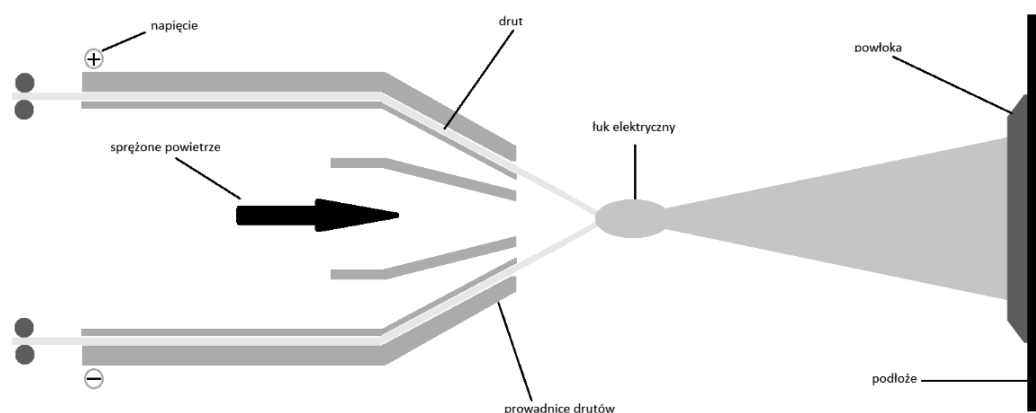
Wysoka cena oraz mała wydajność procesu plazmowego spowodowała dalszy rozwój technologii nanoszenia powłok. Pierwsze zmiany o metodzie HVOF (High Velocity Oxy Fuel) sięgają roku 1958. G.H. Smithowi, J.F. Peltonowi i R.C. Eschenbachowi opracowali technologię HVOF, lecz nie doprowadzili do jej praktycznego zastosowania. Pierwsze urządzenie do nakładania technologią HVOF zostało skonstruowane przez J. Browninga w 1982 roku. Bardzo zbliżone urządzenie wyprodukowała firma UTP w 1985. Obydwa urządzenia są rozwinięciem urządzeń do natryskiwania płomieniowego proszkiem. Dzięki zmienionej geometrii głowicy technologia HVOF pozwala na osiągnięcie prędkości naddźwiękowej cząstek materiału powłokowego [4, 5].

2. TECHNOLOGIE NATRYSKIWANIA CIEPLNEGO

Metody natryskiwania cieplnego można podzielić na podstawie stosowanego źródła ciepła na trzy zasadnicze grupy. Są to kolejno - natryskiwanie płomieniowe, natryskiwanie wykorzystujące **łuk elektryczny** oraz **łuk plazmowy**. Nakładanie powłoki tymi metodami polega na nadtopieniu lub stopieniu materiału, który może stanowić proszek lub drut, a następnie transport materiału z dużą prędkością na powierzchnię obrabianą powodując narastanie powłoki. Powłoka jest związana z podłożem za pomocą mechanizmów adhezyjnych, mechanicznych lub w niektórych przypadkach wiązaniem o charakterze metalurgicznym [6].

2.1. Natryskiwanie łukowe

Natryskiwanie metodą wykorzystującą łuk elektryczny polega na podawaniu do dyszy urządzenia dwóch drutów (litych lub proszkowych) w taki sposób, aby stykały się w osi strumienia gazu podawanego pod wysokim ciśnieniem. Pod wpływem napięcia przyłożonego między drutami następuje ich stopienie, a stopiony materiał zostaje odczepiony i rozpylony pod wpływem ciśnienia gazu. Napięcie przyłożone wynosi od 20 do 40V, a natężenie prądu dochodzi do 400A. Temperatura łuku elektrycznego jarzącego się między końcówkami drutów to ok. 5826°C. Ciśnienie gazu rozpylającego waha się w przedziale od 0,2 do 0,7 MPa. Temperatura łuku oscyluje między 4000, a 5000°C. Na rysunku 1 przedstawiono schemat pistoletu łukowego do metalizacji [6, 7].



Rysunek 1 Schemat pistoletu do natryskiwania łukowego [7]

Figure 1 Arc spray gun scheme [7]

Materiał rozpylany może być dostarczony w formie drutu pełnego lub formie drutu proszkowego, w którym materiał w postaci proszku jest otulony przez stal. Materiałem proszkowym może być mieszanina proszków metali lub węglików. Jednocześnie można natryskiwać dwa druty. Własności użytkowe tak nałożonej powłoki będą wypadkową tych dwóch nanoszonych materiałów. Głównymi parametrami technologii natryskiwania łukowego są [7, 8]:

- napięcie łuku,
- natężenie prądu,
- posuw drutów,
- ciśnienie i przepływ gazu rozpylającego,
- rodzaj i średnica drutu,
- odległość dyszy od podłoża.

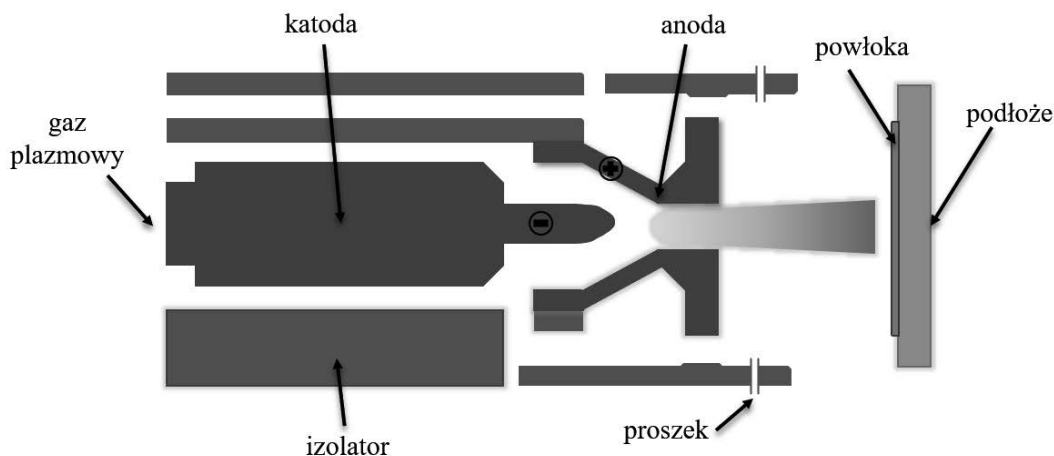
Najczęściej natomiast stosuje się tą technologię do nakładania powłok na bazie [6]:

- cynku,
- aluminium,
- miedzi,
- niklu.

Technologia ta znalazła zastosowanie m.in. na elementy mostów, zbiorników wodnych, instalacje morskie, warstwy antypoślizgowych oraz regeneracji części [6, 9].

2.2. Natryskiwanie plazmowe

Natryskiwanie metodą plazmową (rysunek 2) wykorzystuje palnik plazmowy zbudowany z katody wolframowej oraz intensywnie chłodzonej, miedzianej anody stanowiącej jednocześnie dyszę wylotową. Proszek materiału nanoszonego podawany jest do palnika lub na zewnątrz palnika do strumienia plazmy. Natryskiwanie plazmowe wykorzystywane jest w przypadkach, gdy materiałem natrykiwanym są materiały trudnotopliwe, bardzo twarde związki lub materiały o specjalnych właściwościach np. antykorozyjnych. Gazami plazmowymi mogą być argon, hel, azot oraz ich mieszanki [6, 10].



Rysunek 2 Schemat natryskiwania plazmowego [6]

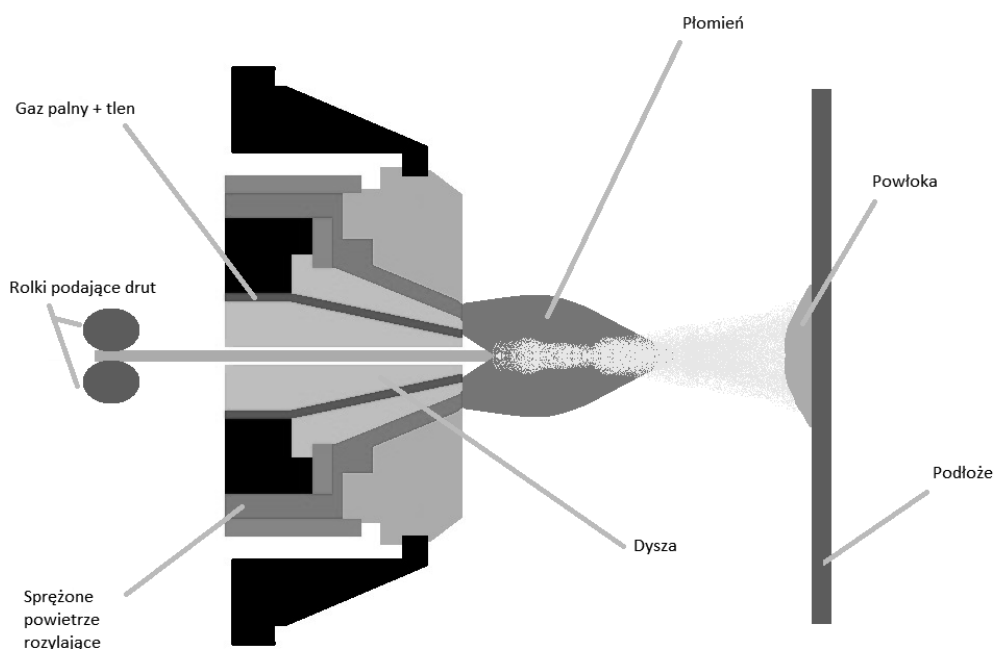
Figure 2 Plasma spraying scheme [6]

Natryskiwany materiał, występujący w postaci proszku o wielkości cząstek mieszczących się w zakresie od 10 μm do 100 μm , podawany jest na dwa sposoby: wewnątrz palnika bądź na zewnątrz do strumienia plazmy. Najczęściej natryskiwany materiałami są tlenki (np. ZrO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3), proszki spiekane metalowo-ceramiczne, węgliki (np. WC, TiC), a także metale i ich stopy – tantal, wolfram, nikiel, molibden, Ni-Cr-Co-Al, Ni-C [6].

Natryskiwanie plazmą w ciśnieniu atmosferycznym (ang. Atmospheric Plasma Spray, APS) stosowane jest najczęściej w celu osadzania stosunkowo grubych powłok, od setek mikrometrów do kilku milimetrów, które mają za zadanie ochronę podłoża znajdującego się w agresywnym środowisku lub poprawę własności użytkowych jego powierzchni. Parametry procesu oraz charakterystyka prekursora zastosowanego do powlekania mają wpływ na własności osadzanych materiałów. Własności powłok m.in. porowatość, chropowatość oraz adhezja są bezpośrednio związane z interakcją prekursora ze strumieniem plazmy. APS znalazło zastosowanie w takich gałęziach przemysłu jak: lotnictwo, energetyka, górnictwo, motoryzacja, biomedycyna oraz elektronika [6, 11].

2.3. Natryskiwanie płomieniowe

Technologia natryskiwania płomieniowego jest jedną z technik natryskiwania cieplnego. Materiał powłokowy jest dostarczany w postaci drutu lub proszku do urządzenia metalizującego. Następnie drut lub proszek zostaje stopiony podczas spalania mieszanki paliwa gazowego (acetylenu lub propanu wraz z tlenem). Stopiony materiał zostaje przetransportowany za pomocą gazu, który jednocześnie rozpyla materiał w kierunku podłoża. Gazem rozpylającym z reguły jest sprężone powietrze. Temperatura płomienia wynosi około 3000°C , natomiast prędkość natryskiwanych cząstek waha się od 100 do 300 [m/s]. Poniżej na rysunku 3 przedstawiono schemat pistoletu do natryskiwania płomieniowego [12 – 13].



Rysunek 3 Schemat budowy pistoletu płomieniowego do metalizacji [12]

Figure 3 Scheme of construction of a flame gun for metallization [12]

Urządzenie jest wyposażone dodatkowo w turbinę, silnik powietrzny lub silnik elektryczny, którego zadaniem jest podawanie drutu do dyszy, w której następuje stopienie materiału powłokowego. Materiał powłokowy może być dostarczony w formie pełnego drutu, drutu proszkowego (druć o cienkich ścianach wypełniony proszkiem), żyłki (proszek połączony lepiszczem), pełnego pręta ceramicznego lub proszku przenoszonego za pomocą gazu transportującego do dyszy. Główne parametry natryskiwania to [12 – 13]:

- Odległość palnika od przedmiotu – powinna wynosić między 100 mm, a 250 mm, w zależności od typu palnika, materiału podłoża i rodzaju materiału powłokowego. (Odległość palnika od przedmiotu powinna być taka sama przez cały czas pokrywania).
- Prędkość przesuwu – powinna być dobrana w ten sposób, aby nakładana warstwa była równomiernie rozłożona na całej powierzchni podłoża.

Powłoki nakładane metodą natrysku płomieniowego charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża, niskim poziomem wtrąceń w powłocę oraz zwartą strukturą. Metodą tą najczęściej nakłada się [6, 14]:

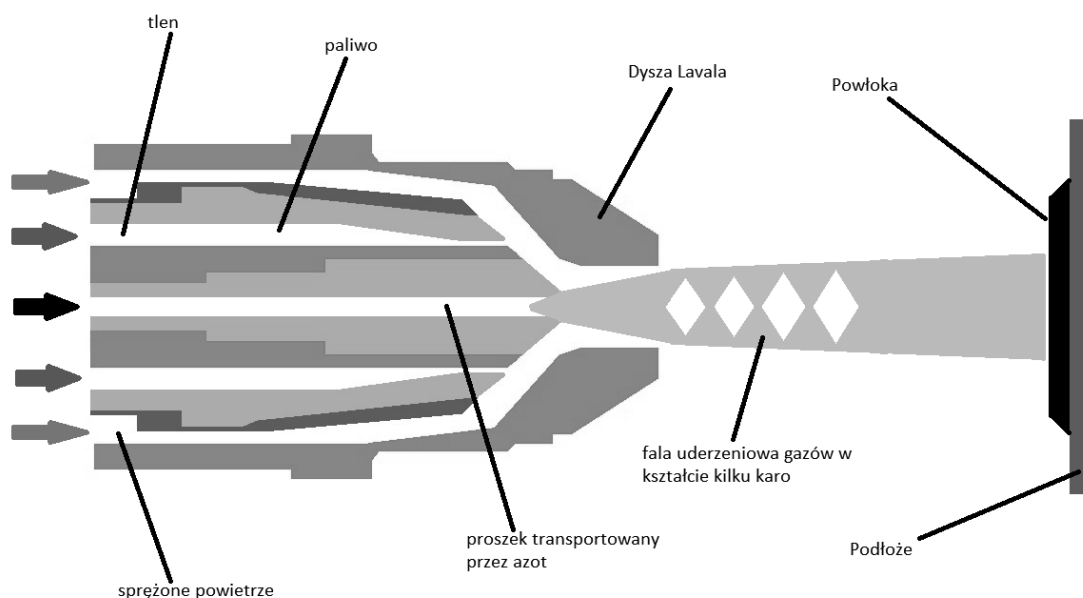
- stopy na bazie niklu,
- stopy na bazie miedzi oraz cyny,
- stopy na bazie żelaza,
- materiały typu abradable oraz powłoki polimerowe,
- materiały ceramiczne (np. Al_2O_3 , $Al_2O_3+TiO_2$, Cr_2O_3 , TiO_2).

W zależności od temperatury podłoża, na którym osadzona będzie powłoka natryskiwanie płomieniowe można podzielić na [13]:

- Natryskiwanie płomieniowe na zimno. Za pomocą natryskiwania płomieniowego na zimno uzyskuje się powłoki porowate, zatrzymujące materiał smarny, nakłada się je na przedmioty ulegające zużyciu ściernemu, korozyjnemu, erozji oraz kawitacji. Temperatura procesu natryskiwania nie przekracza 300 - 350°C, co skutkuje brakiem odkształceń lub innych zmian metalurgicznych [13].
- Natryskiwanie płomieniowe na gorąco. Używa się do zabezpieczania elementów, od których wymaga się wysokiej odporności na ścieranie, żaroodporności, odporności na korozję, erozję oraz odporności na udarność. W pierwszym etapie natryskiwane podłoże podgrzewa się do temp. 150 - 500°C, następnie nakłada się cienką warstwę 0,2 – 0,5 [mm], ma to na celu ochronę przed utlenianiem, po czym podgrzewa się przedmiot do temp. 600 - 700°C. Nakłada się dalsze warstwy aż do uzyskania wymaganej grubości. [14 – 15].
- Natryskiwanie płomieniowe naddźwiękowe. Metoda natryskiwania naddźwiękowego HVOF (ang. High Velocity Oxy Fuel) jest techniką natryskową stosowaną w celu poprawy lub przywrócenia własności powierzchni obrabianego elementu, dzięki czemu wydłuża się jego żywotność głównie poprzez zwiększenie odporności na zużycie oraz korozję. HFOV może przebiegać z zastosowaniem materiału powłokowego w postaci proszku, który stopiony lub częściowo stopiony zostaje natryskiwany na powierzchnię za pomocą strumienia gazu o wysokiej temperaturze oraz naddźwiękowej prędkości [16 – 17].

3. NATRYSKIWANIE PŁOMIENIOWE NADDŹWIĘKOWE HVOF

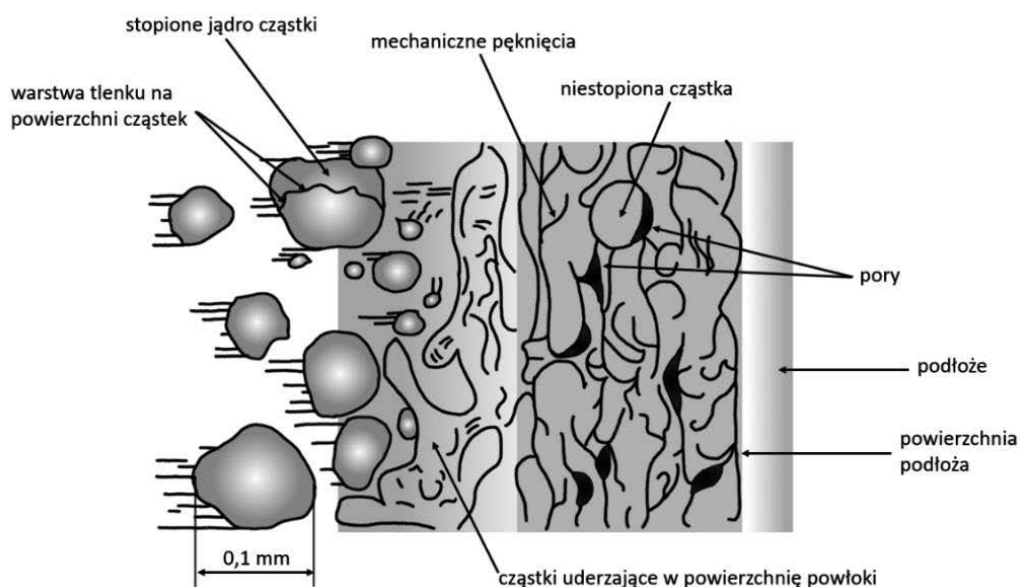
W procesie natryskiwania cieplnego technologią HVOF dochodzi do zmieszania się paliwa oraz tlenu wraz z mikrocząsteczkami. Wymieszanie składników następuje w komorze pistoletu. Na skutek połączenia tlenu z paliwem następuje reakcja spalania, która generuje gorący naddźwiękowy wielofazowy strumień gazu. Znajdujące się w strumieniu mikrocząstki materiału powłoki (metali, stopów i/lub ceramiki) są przyspieszane oraz podgrzewane, a ostatecznie osadzone na podłożu z naddźwiękową prędkością [18].



Rysunek 4 Schemat natryskiwania naddźwiękowego HVOF [17]

Figure 4 HVOF spraying scheme [17]

Cząstki w momencie zderzenia z podłożem nagle zwalniają, co powoduje wzrost ciśnienia na granicy cząstek i podłoża. Wysoka energia skumulowana wewnątrz cząstek zmusza stopiony materiał do odkształcenia plastycznego materiału stałego lub przepływu bocznego. Ciekły materiał wiąże się na zewnątrz od punktu zderzenia tworząc rozprysk (rysunek 5). Badania mechanizmu tworzenia się powłoki w procesie HVOF wykazały, że tworzenie się powłoki jest zdeterminowane głównie poprzez zachowanie się cząstek materiału powłokowego w locie w pobliżu powierzchni materiału podłoża, na które z kolei mają wpływ parametry operacyjne, np.: natężenie przepływu gazu, stosunek paliwo/tlen, zastosowane systemy natryskowe, kształt podłoża oraz typ paliwa/tlenu. Na makrostrukturę powłoki mają natomiast wpływ parametry takie jak: prędkość skanowania, krok skanowania oraz odległość dyszy pistoletu używanego do natryskiwania od podłoża [18].



Rysunek 5 Schemat powstawania powłoki w procesie HVOF [44]

Figure 5 Scheme of coating formation in HVOF process [44]

3.1. Materiały powłokowe oraz podłoża

Najczęściej do materiałów powłokowych wykorzystywanych w technologii HVOF zalicza się stopy niklowo-kobaltowe, stopy żelaza, węgliki oraz cermetale, inconele, stopy odlewnicze kobaltu i chromu, stopy kobaltu-chromu-molibdenu, stali nierdzewne, a także stopy aluminium-brąz. Podłożami najczęściej są stali konstrukcyjne, stali nierdzewne oraz stali narzędziowe. Powłoki wytwarzane w tej technologii znalazły zastosowanie jako powłoki chroniące przed zużyciem oraz korozją, w zastosowaniach medycznych, elektrycznych oraz na elementy urządzeń do formowania wtryskowego [22 – 25]. W tabelicy 1 przedstawiono Przykłady zastosowań powłok nakładanych technologią HVOF.

Tabela 1. Przykłady zastosowań powłok nakładanych technologią HVOF [25]

Table 1. Examples of the application of coatings applied with the HVOF technology [25]

Powłoki ochronne	Wnętrze pomp szlamowych
	Pierścienie wirników
	Obudowy łożysk
	Walce Anilox
Zastosowania medyczne	Implanty dentystyczne
	Implanty ortodontyczne
Zastosowania elektryczne	Obwody hybrydowe mocy
	Elementy grzejne
Urządzenia do formowania wtryskowego	Matryce
	Końcówki wytłaczarek

Jednym z najistotniejszych aspektów w procesach natryskiwania cieplnego, niezależnie od metody, są parametry procesu na które składają się [21]:

- odległość pistoletu od podłoża,
- natężenie przepływu tlenu,
- natężenie przepływu paliwa,
- prędkość dostarczania proszku.

Parametry te mają znaczący wpływ m.in. na adhezję oraz porowatość nakładanej powłoki. Poniżej przedstawiono przykładowe parametry powłok na bazie żelaza (tablica 2) nakładanych odpowiednio na podłoże ze stali konstrukcyjnej (powłoka A), ze stali nierdzewnej typu 1.4301 (powłoka B) oraz na podłoże ze stali nierdzewnej typu 1.4401 (powłoka C). Powłoka A to proszek Fe_{49,7}Cr₁₈Mn_{1,9}Mo_{7,4}W_{1,6}B_{15,2}C_{3,8}Si_{2,4}, powłoka B: proszek Fe₆₁Cr₁₇Mn₁₀Co₉Si₃C_{0,2}N_{0,2}; natomiast powłokę C stanowił proszek Fe_{54,2}Cr_{18,16}Mo_{12,56}Mn_{1,52}W_{6,40}B_{2,38}C_{0,96}Si_{0,91} [19 – 21].

Tablica 2. Parametry nanoszenia powłok na bazie żelaza na podłoże ze stali konstrukcyjnej, nierdzewnej typu 1.4301 oraz typu 1.4401

Table 2. Parameters for the application of iron-based coatings on the substrate of constructional steel, stainless steel type 1.4301 and type 1.4401

Parametr	Powłoka A	Powłoka B	Powłoka C
Odległość pistoletu od podłoża	360 [mm]	330 [mm]	330 [mm]
Natężenie przepływu tlenu	1720 [SCFH]	1850 [SCFH]	1850 [SCFH]
Natężenie przepływu paliwa	18 [L/h]	1321 [SCFH]	1321 [SCFH]
Natężenie przepływu proszku	3 [rpm]	Brak informacji	Brak informacji

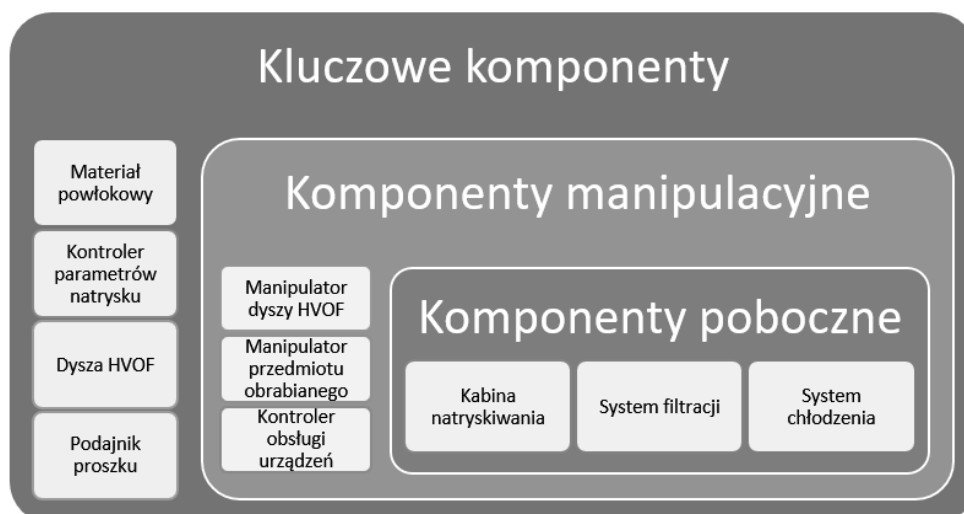
W procesie nakładania powłoki C sprawdzono jak zmiana przepływu paliwa wpłynie na jakość powłoki. Na podstawie wykonanych analiz można stwierdzić, że proszek osadzony z prędkością przepływu 18 L/h charakteryzował się występowaniem niezwiązanych ze sobą warstw (temperatura procesu była zbyt niska) natomiast przy przepływie 26 L/h temperatura procesu była zbyt duża, powłoka charakteryzowała się pęknięciami co obniża jej adhezję [21].

Na podstawie danych pozyskanych ze źródeł literaturowych można stwierdzić, że parametry procesu dobiera się doświadczalnie dla każdego materiału podłoża, a także, że każdy proszek inaczej reaguje na zadane parametry. Dlatego tak ważne są badania, co potwierdza trzeci przykład, że zmiana jednego parametru może spowodować nieprzydatność powłoki do użytku [21].

3.2. Urządzenia wykorzystywane w procesie HVOF

W zależności od używanego rodzaju paliwa w trakcie procesu, materiału podłoża oraz materiału powłokowego konieczne jest wykorzystywanie urządzeń pozwalających na poprawne osadzenie powłoki dzięki możliwości uzyskania uprzednio dobranych parametrów. Poszczególne wykorzystywane urządzenia można podzielić na kluczowe komponenty, komponenty manipulacyjne oraz komponenty poboczne (rysunek 6) [26].

Komponenty kluczowe są wymagane dla wszystkich systemów natryskiwania cieplnego HVOF. Zalicza się do nich materiał powłoki oraz jego podajnik, a także kontroler natrysku i dyszę HVOF. W większości przypadków systemów natryskowych HVOF, za wyjątkiem tych sterowanych manualnie, stosowany jest sprzęt manipulacyjny sterujący zarówno obrabianym przedmiotem, jak również pozycją dyszy. Do komponentów pobocznych zalicza się natomiast urządzenia takie, jak: system chłodzenia, w którym może być wykorzystywana woda, powietrze bądź jednocześnie oba systemy chłodzące, system filtracji i wyciągu powietrza, a także dźwiękoszczelna kabina chroniąca personel oraz środowisko [26].

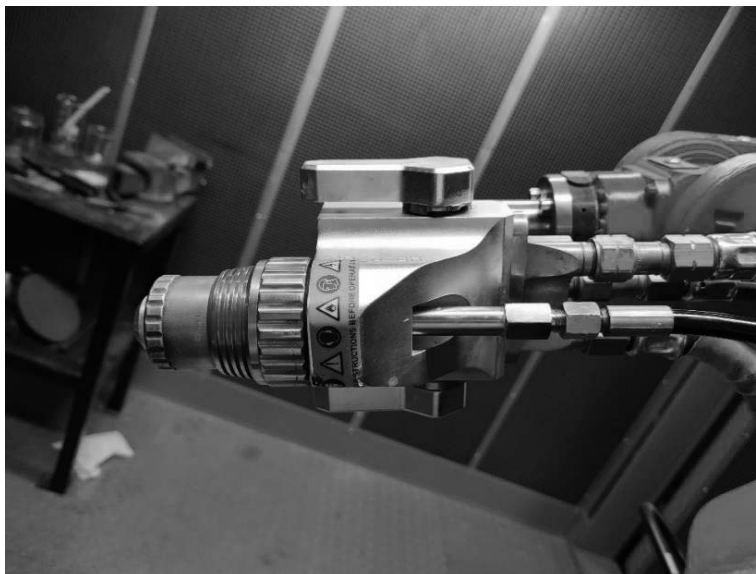


Rysunek 6 Przykładowy podział urządzeń stosowanych w procesie HVOF na kluczowe, obsługujące oraz poboczne komponenty [26]

Figure 6 An example of the division of devices used in the HVOF process into key, operating and secondary components [26]

Głównym komponentem pozwalającym na uzyskiwanie powłoki o zakładanych własnościach jest stosowana dysza (rysunek 7). Dysza używana w procesie musi pozwalać na osiągnięcie bardzo wysokiego ciśnienia spalania, dzięki czemu uzyskiwana jest wysoka prędkość cząstek, a powłoka charakteryzuje się dobrą jakością wykonania. Rodzaj wykorzystywanej w procesie dyszy wpływa także na gęstość oraz twardość powłoki, siłę wiązania cząstek do podłoża oraz grubość powłoki, jaką można osiągnąć. Związane jest to z faktem, iż w to właśnie w dyszy cząsteczkom nadaje się wysoką naddźwiękową prędkość oraz podgrzewa materiał powłokowy [26 – 29].

Dobór odpowiednich urządzeń systemu natryskowego HVOF decyduje o możliwościach wytwarzanych powłok oraz o ich jakości. Koszty operacyjne technologii HVOF mogą być różne w zależności od stosowanych urządzeń, przykładowo dla systemu Praxair JP5000 będą wynosiły one około 400 zł/h. Dotyczy to zużycia sprężonego powietrza oraz ciekłego tlenu używanych w trakcie nakładania powłoki [27 – 29].



Rysunek 7 Dysza pistoletu HipoJet 2700 HVOF Gun

Figure 7 HipoJet 2700 HVOF Gun Nozzle

4. PRZYKŁADOWE POWŁOKI ANTYKOROZYJNE NAKŁADANE METODĄ HFOV

4.1. Powłoki na bazie węgla wolframu

Natryskiwanie naddźwiękowe HVOF powłok cermetalowych na bazie WC jest powszechnie stosowane w przemyśle, dzięki mniejszej porowatości uzyskiwanych powłok w porównaniu do innych metod natryskiwania cieplnego oraz mniejszej ilości szkodliwych produktów reakcji. Niektóre publikacje, takie jak np. artykuł G. C. Saha oraz T. I. Khan „The corrosion and wear performance of microcrystalline WC-10Co-4Cr and near nanocrystalline WC-17Co High Velocity Oxy-Fuel sprayed coating on steel substrate” wskazują, że nanostrukturalne powłoki cermetalowe na bazie WC charakteryzują się wyższą odpornością korozyjną od powłok konwencjonalnych. Często wykorzystywanymi powłokami na bazie WC, których głównym zadaniem jest zwiększenie odporności na korozję elementu są powłoki WC-Co-Cr [30].

Natryskiwane cieplnie powłoki, szczególnie te wykonane w procesie natryskiwania naddźwiękowego HVOF są alternatywą dla elektrolitycznych powłok chromowych (ang. Electrolytic Hard Chromium, EHC). Konwencjonalnie powłoki EHC otrzymywane są w trakcie osadzania z roztworu wodnego kwasu chromowego i kwasu siarkowego w temperaturze ok. 60°C, dzięki czemu struktura materiału podłoża nie ulega zmianie. Dzięki strukturze charakteryzującej się małym rozmiarem ziarn oraz drobnymi cząstkami tlenku chromu uzyskiwana powłoka posiada wysoką twardość (wynosi ona ok. 900HV). Powłoki EHC zmniejszają zużycie elementu, powodują zwiększenie trwałości części dzięki zapobieganiu zacierania się oraz zapobiegają bądź ograniczają zjawisko korozji. Niekorzystny wpływ na środowisko naturalne procesu EHC oraz wprowadzane w związku z tym ograniczenia stosowania procesu prowadzą do wzrostu zainteresowania natryskiwaniem cermetali technologią HVOF, w tym także powłok WC-Co, ze względu na optymalne koszty produkcji oraz zwiększenie odporności na korozję, odporności na ścieranie oraz erozję elementu [30 – 32].

Powłoki WC-Co wytworzone metodą HVOF konkurują z tymi wytworzonymi w wyniku innych metod natryskiwania cieplnego głównie dzięki możliwości przyspieszenia stopionych cząstek materiału powłokowego ze stosunkową dużą prędkością, dzięki czemu powłoka charakteryzuje się dobrą adhezją. Nie jest to jednak idealna technika wytwarzania, o czym świadczy uleganie odwęgleniu w porównaniu do powłok WC-Co nakładanych łukiem plazmowym. Podczas ścierania się powłok w mikroskali zarówno spiekanego oraz osadzanego HVOF WC-Co zaobserwowano przeważające usunięcie fazy spoiwa, a następnie w późniejszym czasie odrywanie się węgla z powierzchni. Proces ten jest przyspieszony w środowisku kwasów ze względu na występującą korozję. Odporność na korozję omawianych powłok została porównana z powłokami EHC w trakcie przeprowadzonych badań, których wyniki opisano w artykułach. Wykazano w nich porównywalne własności korozyjne obu powłok oraz większą odporność na zużycie powłok nakładanych techniką HVOF [32 – 35].

W przypadku, gdy zasadniczym zadaniem powłok WC-Co jest polepszenie odporności korozyjnej podłoża elementu problemem mogą stać się pęknięcia, które mogą wystąpić na powierzchni powłoki. Pęknięcia powłoki mogą pojawiać się już podczas procesu natryskiwania bądź bezpośrednio po nim. Wystąpienie nieciągłości w powłoce WC-Co znacznie obniża odporność na korozję, w związku z czym nie będzie spełniała ona swojej zasadniczej funkcji. Wylimitowanie tej wady można przeprowadzić poprzez zmniejszenie liczby przejść palnika szczególnie, gdy materiał podłoża wykazuje znacznie mniejszą twardość niż WC-Co np. aluminium. W artykule „Influence of HVOF parameters on the corrosion and wear resistance of WC-Co coatings sprayed on AA7050 T7” porównano odporność na korozję powłok WC-Co zmieniając liczbę przejazdów palnika kolejno 10, 15 oraz 20 razy i wykazano, że najlepszą odpornością w omawianym przypadku charakteryzowały się powłoki, które nakładano w trakcie 10-cio krotnego przejazdu palnika. Niezależnie od ilości przejazdów każda próbka wykazała obecność produktów korozji na powierzchni, w związku z czym podłoże nadal ulegało korozji. Rozwiązaniem może być stosowanie ciekłego azotu w trakcie procesu natryskiwania do chłodzenia podłoża [36].

Pomimo występowania problemów optymalizując parametry procesu natryskiwania naddźwiękowego HVOF powłok WC-Co można uzyskać zwarte oraz jednorodne powłoki zapewniając dobrą ochronę antykorozyjną materiału podłoża. Ważnym parametrem jest przepływ tlenu zwiększający temperaturę używanego płomienia w trakcie natryskiwania, którego zwiększenie ma wpływ na polepszenie odporności korozyjnej [36].

4.2. Powłoki na bazie niklu

Nikiel charakteryzuje się bardzo wysokimi własnościami antykorozyjnymi, jest odporny na działanie tak wymagających środowisk jak woda morską, czy kwasy organiczne jednak ekstremalne własności niklu uwidaczniają się poprzez stosowanie go w stopach zawierających takie pierwiastki jak żelazo, molibden, czy chrom. Stopy te charakteryzują się odpornością na działanie między innymi wrzących kwasów siarkowego i solnego, roztworów kwasów azotowego i, czy gorących gazów zawierających siarkę. Ze względu na te własności stopy niklu z powodzeniem są stosowane w elementach aparatury chemicznej, turbinach gazowych, silnikach rakietowych i odrzutowych, czy elementach instalacji przetwarzających paliwo jądrowe. Jednak pomimo doskonałych własności antykorozyjnych stopy niklu ze względu na wysoką cenę są stosowane zdecydowanie rzadziej niż stale nierdzewne, które zazwyczaj są dużo bardziej opłacalnym rozwiązaniem [37].

Kompromisem w takiej sytuacji mogą być powłoki oparte o stopy niklu nakładane na stopy o niższych własnościach antykorozyjnych. W takim przypadku można w sposób znaczący obniżyć wymagania materiału podłoża odnośnie odporności korozyjnej, skupiając się na pozostałych wymaganiach takich, jak własności wytrzymałościowe natomiast odporność korozyjna będzie gwarantowana dzięki powłoce opartej na niklu. Takie podejście może przyczynić się do znacznego obniżenia kosztów materiałowych konstrukcji. Ze względu na szczególne własności powłok nakładanych metodą HVOF tj. bardzo niską porowatość oraz wysoką przyczepność ta technologia będzie rozpatrywana pod kątem nakładania powłok na bazie niklu [6].

Jednym z obszarów mogących wykorzystać potencjał powłok niklowych nakładanych metodą HVOF jest branża kotłów spalających biomasę. Problemem tych urządzeń jest wysoce korozyjne środowisko obejmujące wydzielanie się gorących gazów zawierających takie pierwiastki, jak chlor, potas i metale ciężkie. Aktualnie, aby podołać wymaganiom środowiska korozyjnego występującego w kotłach na biomasę stosowane są stale wysokostopowe. Alternatywą dla tego rozwiązania mogą być elementy wykonane ze stali niskostopowych powlekanych powłoką na bazie niklu. Badania nad możliwością wprowadzenia takiego rozwiązania w życie prowadzone są zarówno w warunkach laboratoryjnych, symulujących warunki panujące w kotłach na biomasę jak i również w warunkach użytkowych w komercyjnych urządzeniach. Badania te potwierdzają przewidywania, zgodnie z którymi stopy niklu nakładane metodą HVOF doskonale sprawdzają się na stosowanie na elementach kotłów na biomasę, znacząco zwiększając ich odporność na korozję, a tym samym wydłużając żywotność tych urządzeń [38 – 39].

Innym obszarem zainteresowania nikłowymi powłokami antykorozyjnymi jest przemysł naftowy, a konkretnie elementy konstrukcji instalacji wydobywających ropę naftową z odwiertów wykonywanych w dnach mórz. Ze względu na wysoce korozyjne środowisko oraz ekstremalnie dużą odpowiedzialność jaka spoczywa na tego typu instalacjach konieczne jest stosowanie materiałów o wysokich własnościach, w tym własnościach antykorozyjnych. Prowadzone są badania nad możliwością zastosowania w tym obszarze powłoki z czystego niklu, nanoszonej metodą HVOF. W warunkach laboratoryjnych powłoka tego typu wykazała zadowalające własności, tym samym można przypuszczać, że rozwiązanie tego typu mogłoby być zastosowane w rzeczywistych warunkach [40].

Wykonane badania potwierdzają, że powłoki oparte o czysty nikiel, jak i również o jego stopy nakładane metodą HVOF wykazują bardzo dobre własności antykorozyjne ze względu na własności samego niklu oraz ze względu na uzyskane dobre parametry nakładanych powłok m.in. niska zawartość defektów, niska porowatość, dobra przyczepność, czy wysoka szczelność. Takie własności pozwalają brać pod uwagę te powłoki jako alternatywę dla stosowania stali wysokostopowych w zastosowaniach wymagających odporności na korozję w warunkach wysoce agresywnych [38 – 40].

4.3. Powłoki na bazie żelaza

Powłoki na bazie żelaza używa się zamiennie z powłokami na bazie chromu. Podczas nanoszenia powłok na bazie chromu stosuje się środki, które uchodzą za toksyczne (rakotwórcze) ze względu na możliwe skutki zdrowotne rezygnuje się z powłok na bazie chromu. Przykładem powłok nakładanych metodą HVOF są powłoki AMC (amorficzne powłoki metalowe) oparte na żelazie. Powłoki te charakteryzują się: niskim kosztem wytworzenia, wysoką twardością, dobrą odpornością na zużycie ścierne, dobrą odpornością na korozję. Wadami tego rodzaju powłok

nakładanych metodą HVOF są licznie występujące pory w powłoce, które pogarszają własności przeciwkorozyjne [41].

Poza występowaniem porów zdarzają się też inne wady powłok na bazie żelaza nakładanych metodą HVOF. Do najczęściej spotykanych należą: cząstki proszku, które nie połączyły się z resztą proszku, cząstki, które w wyniku zbyt dużej mocy płomienia przepaliły się oraz warstwy powłoki, które się nie połączyły. Wady te występujące w powłoce będą wpływały na obniżenie jakości powłok antykorozyjnych. Jednym z rozwiązań tych problemów jest zmiana parametrów procesu, a w szczególności szybkości dostarczania paliwa. W artykułach przytoczono wyniki badań, które pokazały, że odpowiednia szybkość dostarczenia paliwa pozwala na zniwelowanie problemu występowania porów w powłoce. Innym rozwiązaniem problemu ze zbyt wysoką porowatością, a co za tym idzie poprawą własności antykorozyjnych może być zastosowanie obróbki uszczelniającej. Przykładem takiej obróbki może być zastosowanie dodatkowej powłoki, która wypełni pory, poprawi parametry antykorozyjne oraz może ograniczyć ścieralność powłoki. Używa się do tego powłoki na bazie żywic organicznych lub roztworów nieorganicznych. Zastosowanie takich powłok tylko połowicznie rozwiązuje problem, gdyż. nałożenie powłoki pozwoli zamknąć pory, które znajdują się na powierzchni powłoki, natomiast pory powstałe wewnątrz w dalszym ciągu pozostają niezabezpieczone [21, 41 – 42].

Pomimo wymienionych wad powłoki na bazie żelaza znajdują zastosowanie w maszynach pracujących na statkach. Przykładem takiej aplikacji są wirniki pompy morskiej. Wirniki pompy po dwóch latach pracy na skutek działania wody morskiej oraz piasku nie spełniały warunków do dalszej pracy. Naukowcy przeprowadzili badania, w których zastosowali na podłożu (stal nierdzewna 304) wirnika powłokę amorficzną HVOF na bazie żelaza. Na podstawie wykonanych badań korozyjnych oraz wytrzymałościowych wysunięto wnioski, że rozwiązaniem problemów z niszczeniem wywołanym procesami korozji oraz erozji może być zastosowanie powłoki na bazie żelaza nakładanej technologią HVOF. Powłoka taka ma wyższą twardość, co zwiększa odporność na zużycie ściernie całego układu. Badania korozyjne wykazały dobrą odporność powłoki na korozję miejscową w przeciwieństwie do samego podłoża, które jest na nią podatne [42].

5. BADANIA WŁASNE

5.1. Materiał do badań

Badania wykonano na próbkach ze stopu magnezu AZ31, którego skład chemiczny przedstawiono w tablicy 3. Średnica próbki wynosiła 100 mm, a jej grubość 5 mm. Wielkość cząstek proszku materiału powłokowego Cr₃C₂- 25% wt. NiCr (Amperit 588.059) dostarczonego przez firmę Höganäs wynosiła 30 ± 5 μm (tablica 4).

Tablica 3. Skład chemiczny stopu AZ31
Table 3. Chemical composition of AZ31 alloy

Pierwiastek, wt.%	Mn	Zn	Al	Ca	Cu	Mg
AZ31	0,17	1	3	0,04	0,05	reszta

Tablica 4. Skład chemiczny proszku Cr₃C₂-NiCr [43]Table 4. Chemical composition of Cr₃C₂-NiCr powder [43]

ierwiastek	Cr	C	Fe	Ni	O ₂
Zawartość, wt.%	66-72	9-11	<0,5	15-22	<0,6

Powierzchnia podłoża stopu AZ31 została wstępnie obrobiona poprzez piaskowanie naddźwiękowe korundem. Do natryskiwania powłok zastosowano system natryskowy C-CJS Thermico (CERTECH, Wilamowice, Polska). Paliwami użytymi w procesie była nafta oraz tlen, natomiast gazem nośnym był azot. Parametry procesu przedstawiono w tablicy 5.

Tablica 5. Parametry procesu natryskiwania powłoki Cr₃C₂-NiCrTable 5. Parameters of the spraying process of the Cr₃C₂-NiCr coating

Parametr	Wartość
Odległość dyszy od przedmiotu, mm	280
Przepływ paliwa, l/h	40
Przepływ tlenu, m ³ /h	35
Przepływ azotu, l/min	10
Prędkość dostarczania proszku, g/min	25

5.2. Metodologia badań

Próbki do obserwacji metalograficznych przygotowano standardowymi technikami szlifowania oraz polerowania. Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (Supra 35, Zeiss, Oberkochen, Niemcy) przy użyciu detektorów elektronów wtórnych oraz wstecznie rozproszonych. Analizę składu chemicznego wykonano poprzez zastosowanie analizy EDS.

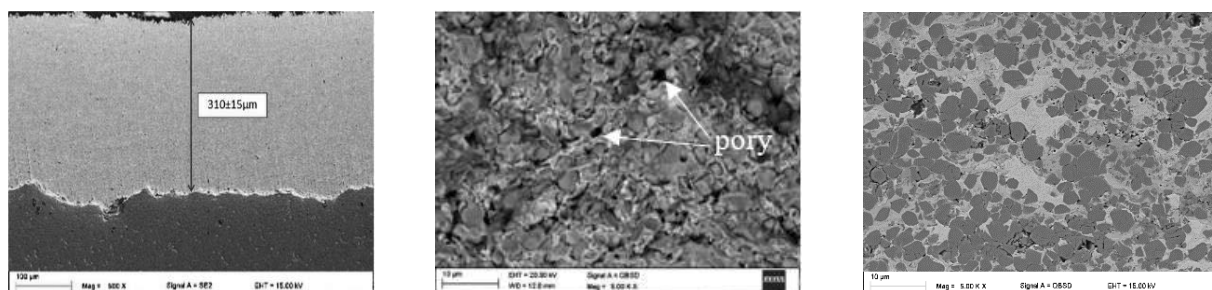
Pomiary topografii powierzchni wykonano w warunkach otoczenia przy użyciu sondy skanującej. Topografię powierzchni AFM wykonano za pomocą dedykowanego programu XEI (wersja programu XEI – 1.08, Park System Corp., Suwon, Korea). Wykorzystując mikroskopię z sondą skanującą AFM (100 Park Systems Corp., Suwon, Korea), wyznaczono parametry chropowatości R_a (średnia arytmetyczna rzędnych profilu chropowatości).

Badania odporności korozyjnej powłoki Cr₃C₂-NiCr wykonano w komorze do cyklicznych testów korozyjnych firmy ASCOTT CCP 450ip Ascott zgodnie z normą PN-EN 9227, w roztworze mgły solnej 5 % NaCl, w temperaturze 35 °C. Do analizy wyników zastosowano metodę grawimetryczną, stosowaną w ilościowej ocenie procesów korozyjnych oraz poprzez obserwację wizualną powierzchni (SEM+EDS po teście korozyjnym), która ma charakter jakościowy i dostarcza danych ogólnych.

5.3. Omówienie wyników badań

Na podstawie analizy mikrostruktury wykonanej przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego mikroskopu (SEM) oraz analizy składu chemicznego EDS stwierdzono, że naniesiona powłoka jest równomiernie rozłożona na podłożu. Na zdjęciach z powierzchni

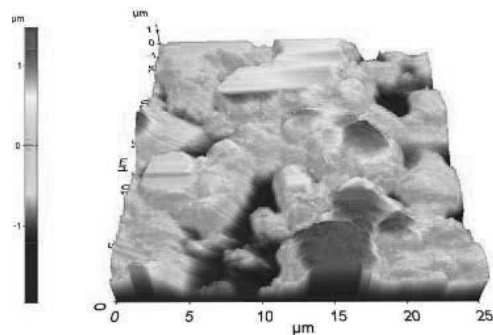
(rysunek 8) widoczna jest faza węglkowa (ciemniejsza faza) otoczona przez fazę jaśniejszą, która charakteryzuje się wyższą masą atomową. Fazą węglkową są węgliki Cr_3C_2 , które są węglkami pierwotnymi, natomiast węgliki fazy jaśniejszej Cr_7C_3 powstają w wyniku odwęglenia węglika Cr_3C_2 na skutek przegrzania cząstek podczas natryskiwania. Najczęściej węgliki Cr_7C_3 są rozmieszczone wokół węglika pierwotnego Cr_3C_2 . Powłoka jest zwarta, widoczne jest jej miejscowe rozwarstwienie od podłoża.



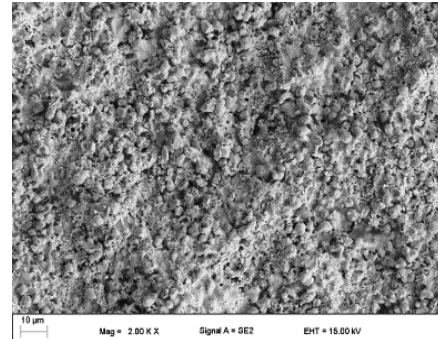
Rysunek 8 Mikrostruktura powłoki Cr_3C_2 -NiCr oraz analiza składu chemicznego EDS
Figure 8 Microstructure of Cr_3C_2 -NiCr coating and analyse EDS

Na podstawie analizy wykonanej przy użyciu mikroskopu AFM zaobserwować można, że powierzchnia powłoki jest zróżnicowana. Większość analizowanego obszaru charakteryzuje się zbliżoną nierównością powierzchni o czym świadczy przewaga koloru zielonego na zdjęciu

topografii powierzchni (rysunek 9). W mniejszym stopniu można zauważyć zagłębienia w powierzchni (kolor niebieski) oraz miejsca o wyższej wysokości (kolor żółto-czerwony). Pomiar chropowatości analizowanej powierzchni wykazał R_a na poziomie $1,368 \pm 0,126 \mu\text{m}$. Wysoka chropowatość powłoki związana jest z obecnością węglików w powłoce.



Rysunek 9 Topografia powierzchni powłoki, AFM
Figure 9 The surface topography of coating, AFM



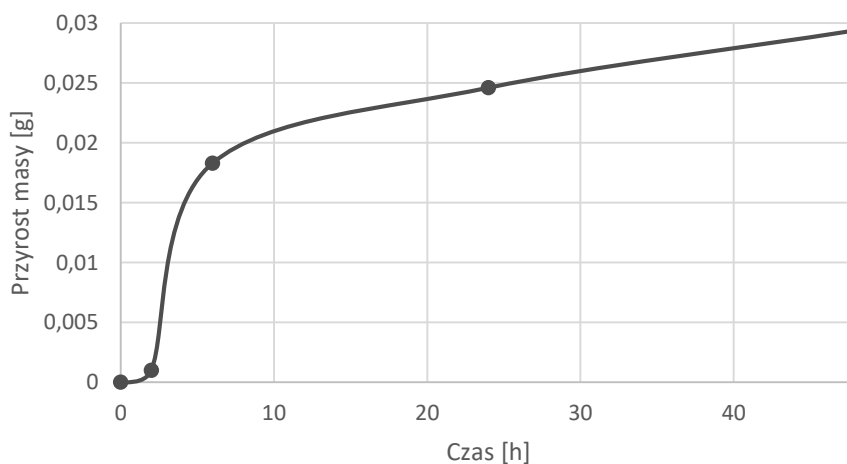
Rysunek 10 Topografia powierzchni powłoki, SEM
Figure 10 The surface topography of coating, SEM

Zdjęcie SEM topografii powłoki (rysunek 10) również przedstawia chropowatość powierzchni, widoczne są na niej miejsca położone niżej od reszty powłoki oraz miejsca o wyższej wysokości. Badana powłoka $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ ma grubość $310 \pm 15 \mu\text{m}$ (rysunek 8) i jest porównywalna z grubością tego typu powłok nakładanych metodą HVOF opisanych w dostępnej literaturze naukowej. Połączenie powłoki z podłożem ma charakter adhezyjny, co jest charakterystyczne dla tej metody natryskiwania, w której w wyniku dużej energii kinetycznej uplastycznione ziarna proszku ulegają mechanicznemu zakleszczeniu z podłożem tworząc falistą linię połączenia. Ponadto na powierzchni powłoki zaobserwowano pory. Na podstawie wyników uzyskanych w badaniach metodą grawimetryczną po próbie korozyjnej w komorze solnej próbek magnezowych z nałożoną powłoką $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ oraz wyników analizy EDS można stwierdzić, że w efekcie działania środowiska korozyjnego doszło do utworzenia warstwy tlenków, czego skutkiem jest hamowanie dalszych procesów korozyjnych. Potwierdzeniem tego jest analiza składu chemicznego EDS, która została wykonana po przeprowadzonym teście korozyjnym, a na której można zaobserwować występowanie tlenu. Powłoka $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ zwiększyła odporność korozyjną podłoża ze stopu magnezu AZ31. W tabelicy 6 przedstawiono zmianę masy próbki podłoża AZ31 oraz z wytworzoną powłoką w trakcie testu korozyjnego w komorze solnej, natomiast rysunki 11 i 12 przedstawiają wykresy zależności przyrostu masy do czasu w trakcie testu korozyjnego dla podłoża ze stopu magnezu AZ31 (rysunek 11) oraz z nałożoną powłoką $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ (rysunek 12).

Tablica 6. Zmiana masy próbki AZ31 bez oraz z nałożoną powłoką $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ podczas testów korozyjnych

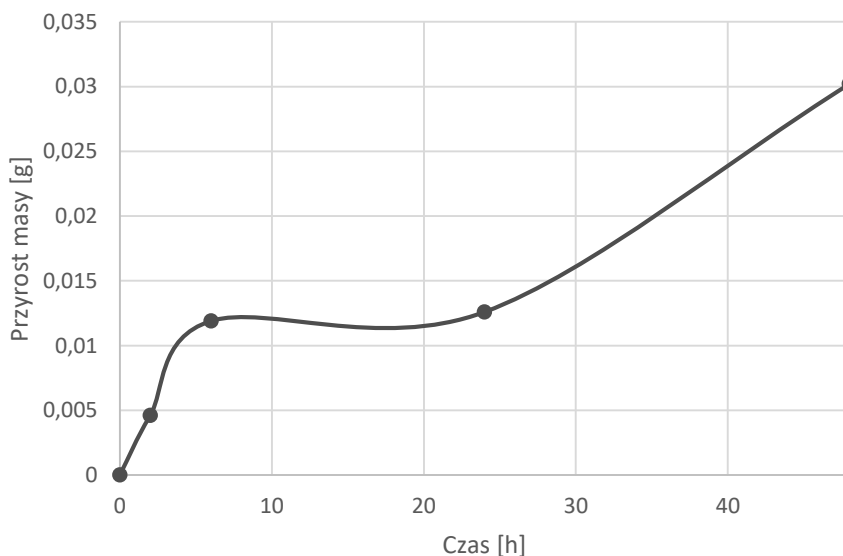
Table 6. Mass change of AZ31 sample without and with the applied $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coating during corrosion tests

Czas, h		0	2	6	24	48
Masa próbki, g	AZ31 (podłoże)	5,9314	5,9324	5,9497	5,9560	5,9608
	AZ31+ $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$	6,9171	6,9217	6,9290	6,9297	6,9473



Rysunek 11 Wykres zależności przyrostu masy do czasu w trakcie testu korozyjnego dla próbki wykonanej ze stopu AZ31

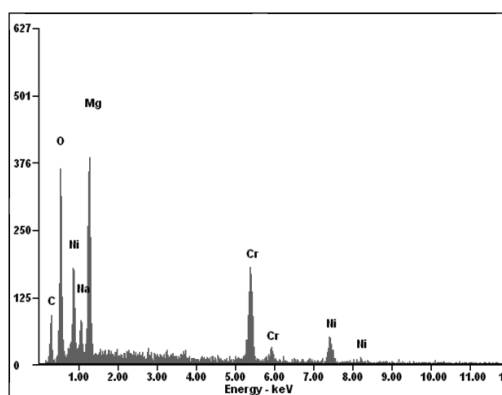
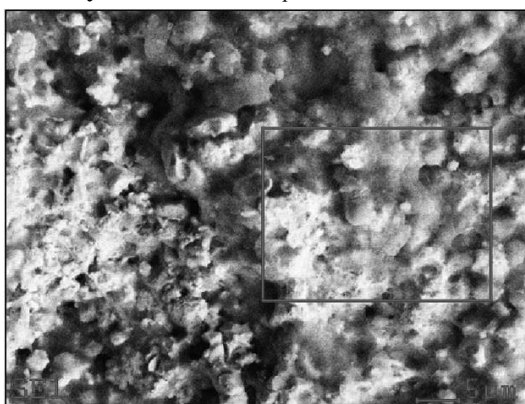
Figure 11 Weight gain during the corrosion test for AZ31 alloy sample without coating



Rysunek 12 Wykres zależności przyrostu masy do czasu w trakcie testu korozyjnego dla próbki wykonanej ze stopu AZ31 z nałożoną powłoką $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$

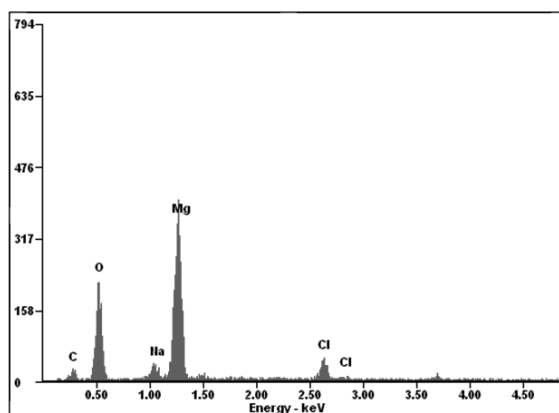
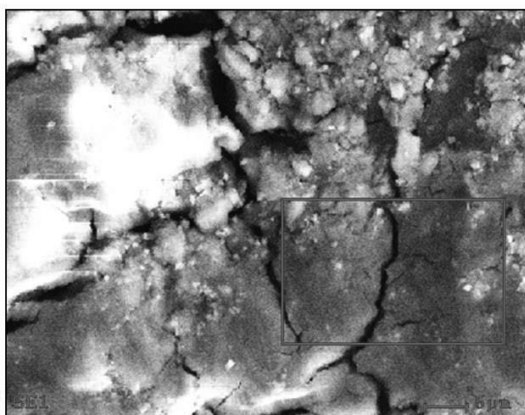
Figure 12 Weight gain during the corrosion test for AZ31 alloy with $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coating

Na podstawie zdjęć topografii powierzchni, wykonanych po teście korozyjnym, podłoża (rysunek 14, rysunek 15) oraz powłoki (rysunek 13, rysunek 16) można zaobserwować, że na powierzchni podłoża znajdują się pęknięcia, nie stwierdzono jednak obecności pęknięć na powłoce. Powłoka $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ zwiększyła odporność korozyjną stopu AZ31, o czym świadczy mniejszy przyrost masy (produktów korozji) próbki, na której nałożono powłokę (rysunek 12) oraz próbki podłoża bez powłoki (rysunek 11). Analiza składu chemicznego EDS próbki AZ31 wykazała obecność przede wszystkim tlenu i magnezu co wskazuje na to, że produkty korozji stanowiły głównie tlenki magnezu (rysunek 14). W wyniku analizy składu chemicznego (EDS) powłoki $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ stwierdzono głównie obecność tlenu, magnezu, niklu i chromu, co również wskazuje na utworzenie warstwy tlenków (rysunek 13). Obliczona liniowa szybkość korozji V_p dla próbki AZ31 wynosi 1,8 mm/rok, natomiast dla próbki z nałożoną powłoką $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ V_p - 1,36mm/rok.



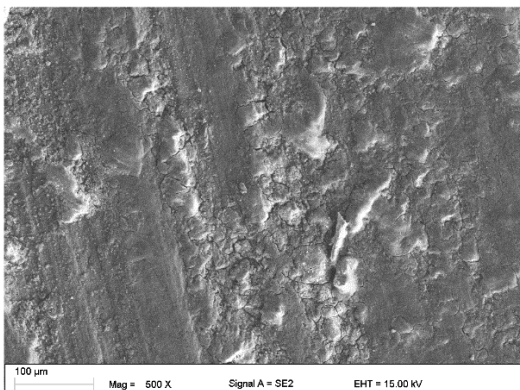
Rysunek 13 Topografia powierzchni powłoki $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ po teście korozyjnym (czas 48h), SEM i analiza składu chemicznego, EDS

Figure 13 Topography of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coating after corrosion test (48h), SEM and chemical composition analyse



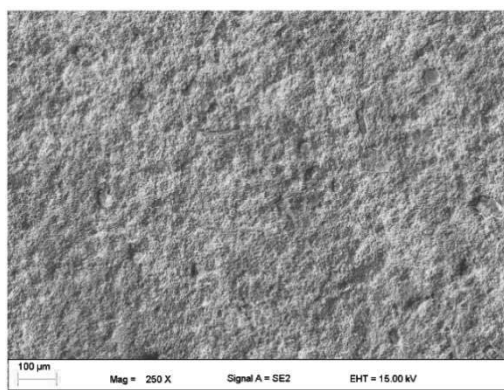
Rysunek 14 Topografia powierzchni stopu magnezu AZ31 po teście korozyjnym (czas 48h), SEM i analiza składu chemicznego, EDS

Figure 14 Topography of AZ31 sample after corrosion test (48h), SEM and chemical composition analyse



Rysunek 15 Topografia powierzchni stopu magnezu AZ31 po teście korozyjnym (czas 48h), SEM

Figure 15 Topography of AZ31 sample after corrosion test (48h), SEM



Rysunek 16 Topografia powierzchni powłoki Cr₃C₂-NiCr po teście korozyjnym (czas 48h), SEM

Figure 16 Topography of Cr₃C₂-NiCr coating after corrosion test (48h), SEM

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Metody natryskiwania cieplnego znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle ze względu na możliwość uzyskania często unikalnych własności dla danego procesu niemożliwych do osiągnięcia konwencjonalnymi metodami, łatwością automatyzacji oraz szerokim zakresem zastosowań.

Powłoki nakładane metodą natryskiwania płomieniowego naddźwiękowego HVOF dzięki bardzo dobrej adhezji, niskiej porowatości oraz możliwości wykorzystywania sporej liczby materiałów powłokowych pozwalają na polepszanie odporności korozyjnej części maszyn stosowanych w różnych gałęziach przemysłu. Omówione w niniejszej publikacji powłoki natryskiwane z proszków na bazie węgla wolframu (WC), żelaza (Fe) oraz niklu (Ni) stanowią alternatywę dla konwencjonalnych metod wytwarzania powłok ochronnych lub regeneracyjnych, pozwalając nie tylko na uzyskanie wymaganej ochrony na działanie środowiska, w jakim pracuje konkretny element maszyny lub urządzenia, lecz także optymalizując takie własności jak, m.in. odporność na zużycie ścierne, korozję oraz erozję tym samym zwiększając czas pracy elementu.

Na podstawie przeanalizowanych danych stwierdzono, że omawiane powłoki wytworzone metodą HVOF charakteryzują się zbliżoną lub lepszą odpornością korozyjną do powłok wytworzonych metodami konwencjonalnymi np. elektrolitycznych powłok chromowych, jednocześnie wykazując mniejsze zanieczyszczenie środowiska wynikające z wykonanego procesu. Wysoka jakość powłok nakładanych tą metodą pozwala również na wykorzystywanie ich w środowiskach silnie korozyjnych, gdzie wymagana jest bardzo dobra szczelność powłok oraz dobra przyczepność do podłoża.

LITERATURA

1. N. D. Tomaszow, „Teoria korozji i ochrony metali” Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1962.
2. G. Wrangler, „Podstawy korozji i ochrony metali” Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa 1975.
3. A. Stawiszyński „Ochrona przed korozją” Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1984.
4. K. Simunovic, “Thermal spraying”, Welding Engineering and Technology, EOLSS, 2010.
5. T. Szulc “Notatki z historii natryskiwania termicznego” Przegląd Spawalnictwa 6/2013 K. Simunovic, “Thermal spraying”, Welding Engineering and Technology, EOLSS, 2010.
6. T. Hejwowski, “Nowoczesne powłoki nakładane cieplnie odporne na zużycie ściernie i erozyjne”, Lublin 2013.
7. Natryskiwanie łukowe AWS - PNC Natryskiwanie Ciepne Powłok 12.05.2021.
8. P. Siwek, T. Chmielewski, M. Chmielewski “Natryskiwanie łukowe powłok Fe-Al.” Przegląd Spawalnictwa vol. 90/3, 2018.
9. http://www.metallisation.sciteex.com/main/device_info/2/2 12.05.2021
10. S. J. Skrzypek, K. Przybyłowicz, „Inżynieria metali i technologie materiałowe”, Wydawnictwo WN PWN, Warszawa, 2019.
11. F. Miranda, F. Caliori, A. Essiptchouk, G. Pertraconi, “Atmospheric Plasma Spray Processes: From micro to nanostructures”, Atmospheric Pressure Plasma - from Diagnostics to Applications, November 5th, 2018.
12. Natryskiwanie płomieniowe - PNC Natryskiwanie Ciepne Powłok 13.05.2021
13. Natryskiwanie gazowe - Spawalnicy.pl 13.05.2021
14. <https://www.plasmasystem.pl/uslugi/usluga-1> 13.05.2021
15. <http://www.towimor.com.pl/pliki/pdf/2/Natryskiwanie%20plomieniowe.pdf> 14.05.2021
16. <https://www.bodycote.com/services/surface-technology/high-velocity-oxygen-fuel-hvof-coating/> 15.04.2021.
17. <https://www.resurs.pl/natryskiwanie/natryskiwanienaddzwiekowehvof.htm> 15.04.2021
18. J. Ren, R. Ahmad, G. Zhang, Y. Rong, Y. Ma, “A parametric simulation model for HVOF coating thickness”, Research Square, 2021.
19. R.Q.Guo, C.Zhang Q. Chen, Y.Yang, N. Li, L. Liu “Study of structure and corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings prepared by HVOF and HVOF” Corrosion Science Volume 53, Issue 7, July 2011, Pages 2351-2356, 2011.
20. G.Y.Koga, W.Wolf, R.Schulz, S.Savoie, C.Bolfarini, C.S.Kiminami, W.J.Botta “Corrosion and wear properties of FeCrMnCoSi HVOF coatings” Surface and Coatings Technology Volume 357, 15 January, Pages 993-1003, 2019.
21. Y. Wang, S.L. Jiang, Y.G. Zheng, W. Ke, W.H. Sun c, J.Q. Wang “Effect of porosity sealing treatments on the corrosion resistance of high-velocity oxy-fuel (HVOF)-sprayed Fe-based amorphous metallic coatings” Surface & Coatings Technology 206 1307–1318, 2011.
22. <https://www.electro-coatings.com/hvof-high-velocity-oxy-fuel.php> 16.05.2021
23. <https://hydroil.com.au/hvof/> 16.05.2021
24. <https://www.thermalspray.com/popular-hvof-coating-applications-in-2020/> 16.05.2021
25. <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/faq-what-are-the-most-common-applications-for-hvof-spraying> 16.05.2021
26. https://www.upc.edu/sct/ca/documents_equipment/d_323_id-804-1.pdf 16.05.2021

27. https://www.astroalloys.com/docs/praxair_tafa/PST-TAFA-HVOF-Brochure-2019.pdf 19.05.2021
28. http://www.tmcpoland.com/dlaczego_hvaf.pdf 19.05.2021
29. Product Data Sheet, WokaJet Series Liquid-Fuel HVOF Spray Guns, Metco.
30. S. Hong, Y. Wu, Y. Zheng, B. Wang, W. Gao, J. Lin, „Microstructure and electrochemical properties of nanostructured WC-10Co-4Cr coating prepared by HVOF spraying”, *Surface & Coatings Technology*, 235 582 – 588, 2013.
31. M. Blicharski, „Inżynieria powierzchni”, Wydawnictwo WNT, Warszawa, 2016.
32. T. Sahraoui, S. Guessasma, M. Ali Jeridane, M. Hadji, “HVOF sprayed WC-Co coatings: Microstructure, mechanical properties and friction moment prediction”, *Materials and Design* 31, 1431-1437, 2010.
33. G. Bolelli, R. Giovanardi, L. Lusvardi, T. Manfredini „Corrosion resistance of HVOF-sprayed coatings for hard chrome replacement”, *Corrosion Science* 48(11), 2006.
34. X. Ding, X.D. Cheng, C. Li et al., „Microstructure and performance of multi-dimensional WC-CoCr coating sprayed by HVOF”, *Int J Adv Manuf Technol* 96, 1625–1633, 2018.
35. S. Hazra, K. Sabiruddin, P. P. Bandyopadhyay, “Plasma and HVOF sprayed WC-Co coatings as hard chrome replacement solution”, *Surface Engineering*, vol. 28, 2012.
36. M. Magnani, P. H. Suegama, N. Espallargas, S. Dosta, C. S. Fugivara, J. M. Guilemany, A. V. Benedetti, “Influence of HVOF parameters on the corrosion and wear resistance of WC-Co coatings sprayed on AA7060 T7”, *Surface & Coatings Technology* 202, 2008.
37. L. A. Dobrzański “Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo” WNT, Warszawa, 2002.
38. M. Oksa, P. Auerkari, J. Salonen, T. Varis, “Nickel-based HVOF coatings promoting high temperature corrosion resistance of biomass-fired power plant boilers”, *Fuel Processing Technology*, 2014.
39. S. Paul, M.D.F. Harvey, “Corrosion Testing of Ni Alloy HVOF Coatings in High Temperature Environments for Biomass Applications” ASM International, 2012.
40. C. S. Brandolt, M. R. Ortega Vega, T. L. Menezes, R.M. Schroeder, C. F. Malfatti, “Corrosion behavior of nickel and cobalt coatings obtained by high-velocity oxy-fuel (HVOF) thermal spraying on API 5CT P110 steel” *Materials and Corrosion*, 2016.
41. J. Zhang, M. Liu, J. Song, C. Deng, C. Deng, Microstructure and corrosion behavior of Fe-based amorphous coating prepared by HVOF, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017.
42. Y. Wang, Y.G. Zheng, W. Kea, W.H. Sun, W.L. Hou, X.C. Chang, J.Q. Wang “Slurry erosion–corrosion behaviour of high-velocity oxy-fuel (HVOF) sprayed Fe-based amorphous metallic coatings for marine pump in sand-containing NaCl solutions” *Corrosion Science* 53 (2011) 3177–3185.
43. www.hoganas.com
44. E. Jonda, L. Łatka, W. Pakieła, „Microstructure and selected properties of Cr₃C₂-NiCr coatings obtained by HVOF on magnesium alloy substrates”, *Materials*, 2020, 13, 2775.



Charakterystyka inteligentnej fabryki oraz wybranych filarów przemysłu 4.0

P. Cisowski ^a, A. Ziemianin ^a, A. Kiljan ^{b,*}, E. Jonda ^b, M. Spilka ^b

^a Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^b Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska, Ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice

*e-mail: anna.kiljan@polsl.pl

Streszczenie

W artykule scharakteryzowano ideę oraz kluczowe technologie związane z ewolucją Przemysłu 4.0. Opisano kluczowe filary czwartej rewolucji przemysłowej, jak również wybrane technologie charakteryzujące ideę Przemysłu 4.0, takie jak systemy cyberfizyczne i koncept inteligentnej fabryki, pozioma i pionowa integracja systemów, Big Data oraz przemysłowy Internet rzeczy.

Abstract

This article describes the idea of the key technologies connected with the emergence and evolution of the concept of Industry 4.0. Apart from the brief historical overview and breakdown of the key technologies involved in the emergence of the fourth industrial revolution, a few chosen cornerstone developments in the industrial field were analysed, such as the development of cyber-physical systems and the idea of the smart factory, vertical and horizontal integration, as well as the concepts of Big Data and the industrial Internet of Things.

Słowa kluczowe

Przemysł 4.0, Systemy Cyberfizyczne, Inteligentna Fabryka, Big Data, IIOT

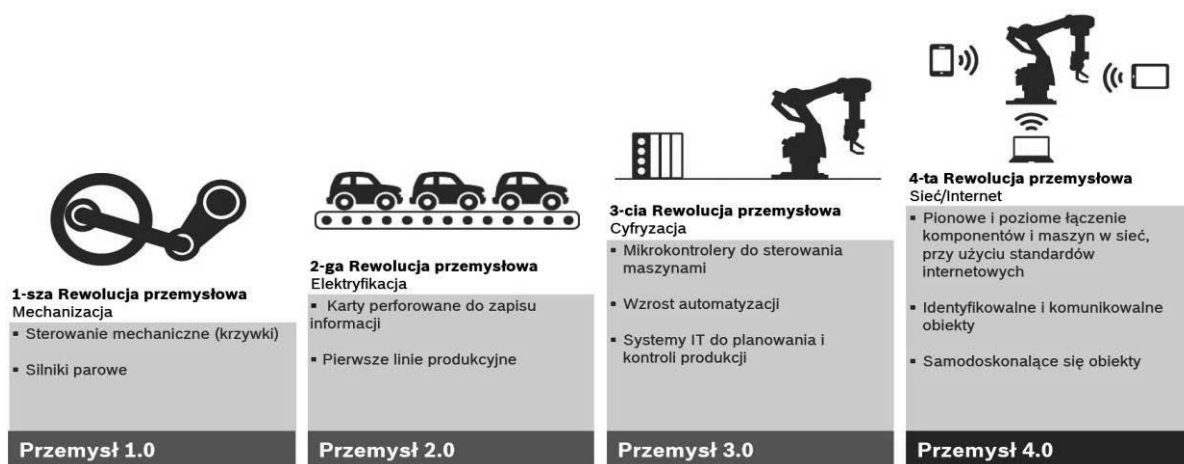
1. WSTĘP

Obecnie Przemysł 4.0 skupia się na automatyzacji i personalizacji produkcji oraz dąży do tworzenia inteligentnych fabryk. Przemysł 4.0 opiera się na wielu filarach, z których każdy skupia się na innym aspekcie funkcjonowania samodzielnych fabryk i spełnieniu postawionych idei. Rewolucje przemysłowe są kluczowymi momentami w historii przemysłu zwiastującymi ogromne zmiany w procesach technologicznych, a także maszynach wykorzystywanych w fabrykach oraz przy produkcji w wielu gałęziach przemysłu. Każda z rewolucji bazowała na wprowadzeniu do przemysłu nowych technologii ułatwiających pracę pracownikom lub zwiększających efektywność procesów wykorzystywanych w pracy [1-2].

Pierwszą rewolucję przemysłową (przypadającą na koniec XVIII w. oraz pierwszą połowę XIX w.) charakteryzuje wynalezienie i wprowadzenie do wykorzystania w przemyśle maszyny parowej. Znalazła ona zastosowanie nie tylko w fabrykach, ale także

w transporcie, górnictwie oraz wielu innych gałęziach przemysłu. Dzięki szerokiemu wykorzystaniu maszyny parowej, pracownicy byli w stanie wykonać swoje zadania szybciej oraz z mniejszym nakładem pracy niż wcześniej, co spowodowało wzrost zysku dla przedsiębiorców. Wykorzystanie maszyny parowej w miejscu pracy skutkowało wprowadzeniem nowych, bardziej wytrzymałych materiałów konstrukcyjnych oraz wielu powiązanych odkryć w innych rejonach przemysłu. Jednym z przełomowych odkryć związanych z wprowadzeniem maszyn parowych było wykorzystanie koksu jako paliwa. Druga rewolucja przemysłowa, zaczynająca się w latach 70. XIX wieku, wiąże się z wykorzystaniem nowych źródeł energii w formie elektryczności oraz silnika spalinowego, pozwalających na rozpoczęcie ery masowej produkcji w przemyśle. W ten sposób przemysł ponownie został zmieniony w zasadniczy sposób, a wraz z jego dalszym rozwojem dokonano kolejnych odkryć i doprowadzono do stworzenia nowych wynalazków, tym razem napędzając rozwój robotyki i automatyki. Rozpoczęcie trzeciej rewolucji przemysłowej datowane jest na lata 70. XX wieku, kiedy to wprowadzono częściową automatyzację łańcucha produkcji. Istotnymi wynalazkami funkcjonującymi w tej erze są programowalne sterowniki logiczne i wykorzystanie komputerów w produkcji masowej [3-4].

Każdą z rewolucji charakteryzowało odkrycie innych wynalazków, co pozwoliło na rozwój kolejnej, ulepszonej wersji koncepcji przemysłu. Obecnie przedsiębiorstwa w zależności od stopnia zaawansowania automatyzacji oraz podejścia do produkcji i klienta można przydzielić do trzeciej lub czwartej ery przemysłu [1-4]. Rysunek 1 przedstawia schemat obrazujący poszczególne ery przemysłu [5].



Rysunek 1. Schemat historyczny rewolucji przemysłowych [5]

Figure 1. Historical diagram of the industrial revolution

2. IDEE PRZEMYSŁU 4.0

Czwarta rewolucja przemysłowa jest opisem technologii oraz zasad funkcjonowania organizacji gospodarczych, które stosują w różnym zakresie systemy i modelowanie cyberfizyczne, korzystają z możliwości przetwarzania poprzez chmurę oraz bazują na koncepcie Internetu wszechrzeczy. Przemysł 4.0 jest nowym etapem w przemyśle, gdzie świat fizyczny i systemy informatyczne współpracują ze sobą, aby stworzyć nowy koncept zarządzania przemysłem - jako w pełni zautomatyzowana, inteligentna fabryka zdolna do podejmowania samodzielnych decyzji bez niepotrzebnej ingerencji człowieka. Jest to idea splatająca wiele nowoczesnych technologii w jeden spójny system, zachowując możliwość adaptacji i ewolucji swoich elementów [6].

2.1 Kluczowe innowacje techniczne

Nowa jakość komunikacji pozwala na integrację świata cyfrowego i rzeczywistego poprzez połączenie urządzeń i maszyn siecią komunikacji bezprzewodowej w celu wymiany informacji korzystając z protokołów internetowych i polegając na fundacji założonej przez protokoły internetowe oraz przemysłowe systemy ethernetowe. W połączeniu z wprowadzeniem inteligentnych sensorów zdolnych do monitorowania procesów produkcyjnych, dzięki wbudowanym systemom identyfikacji pozwala na zwiększenie automatyzacji w miejscu pracy, eliminując konieczność fizycznej kontroli procesu przez pracownika. Są to jedne z kluczowych elementów umożliwiających czwartą rewolucję przemysłową [6-7].

Następnym kluczowym czynnikiem jest możliwość przetwarzania danych w chmurze. Przeniesienie koniecznych obliczeń z fizycznych systemów obliczeniowych na pracę w chmurze pozwala nie tylko na zwiększenie niezawodności wykorzystywanych procesów, ale także ogranicza niezbędne wydatki na sprzęt i konieczną konserwację urządzeń. Poprzez wykorzystanie chmury oraz bezprzewodowej transmisji danych możliwe jest zdecentralizowanie procesów używanych w przedsiębiorstwie, pozwalając na korzystanie z informacji niezależnie od lokalacji pracownika. Przetwarzanie w chmurze łączy się także z analityką dużych zbiorów danych, które są niezbędne do funkcjonowania nowoczesnego przedsiębiorstwa. Analityka dużych zbiorów danych, zwanych Big Data, jest jednym z ważniejszych procesów wykorzystywanych w miejscu pracy stosującym ideę Przemysłu 4.0. Komunikacja między czujnikami i sensorami prowadzi do gromadzenia dużych ilości informacji, których analiza jest procesem trudnym i czasochłonnym. Niezbędnym krokiem w procesie automatyzacji przedsiębiorstwa jest wprowadzenie odpowiednio elastycznej i wytrzymałej architektury zdolnej do analizy dużych ilości informacji przekazywanych przez zintegrowane systemy w czasie rzeczywistym [6-8].

Możliwość symulacji funkcjonowania obiektów rzeczywistych w wirtualnej rzeczywistości jest kolejnym z kluczowych elementów czwartej rewolucji przemysłowej. Poprzez wykorzystanie specjalistycznych urządzeń pozwalających na korzystanie z wirtualnej rzeczywistości, pracownik jest w stanie pracować bez ograniczeń obecnych w świecie fizycznym. Jednym z procesów, który odniósł największe korzyści wynikające z wprowadzenia wirtualności jest projektowanie i testowanie projektów oraz prototypów. Przy korzystaniu z rzeczywistości w wirtualnej nie jest już potrzebne wykonanie kolejnych iteracji prototypów i testowanie ich manualnie na placu testowym, można zamiast tego wykorzystać świat wirtualny, gdzie testy, modyfikacje i zmiany przeprowadzane są w bezpieczniejszy i wygodniejszy dla użytkownika sposób [6, 8].

2.2 Systemy cyberfizyczne

Określenie systemów cyberfizycznych (Cyber-Physical Systems - CPS) jest stosowane w odniesieniu do systemów, które poprzez sensory i czujniki łączą świat fizyczny z wirtualnym przetwarzając informacje przekazywane do globalnej sieci, gdzie następnie wyspecjalizowane procesory dokonują ich analizy i przekazują do bazy danych. Jest to koncept bazujący nie tylko na nieustannym postępie w rejonach technologii komunikacji, ale także na usprawnieniach w cyfryzacji, transmisji danych, mocy obliczeniowej oraz w formie dostępnej pojemności pamięci masowej. Systemy CPS (systemy cyberfizyczne) są jednym z najważniejszych filarów nowoczesnego przedsiębiorstwa, a wiele firm skupionych na adaptacji nowych technologii aktywnie inwestują w ich rozwój. W 2006 roku rząd USA wyznaczył CPS jako jedną z najważniejszych technologii do rozwoju wydając American Competitiveness Initiative (Amerykańska Inicjatywa Konkurencyjności), a w następnym roku uznali CPS jako pierwszy wśród ośmiu kluczowych technologii rozwojowych 2007 roku. Analogicznie, rząd Niemiec

zainwestował ponad 200 milionów Euro w rozwój technologii systemów cyberfizycznych ze względu na ich ogromne znaczenie w poprawnej implementacji Przemysłu 4.0 [9].

Sama idea przekazywania danych za pośrednictwem procesorów i fizycznych modułów zbierających dane nie jest nowa i była stosowana już w latach 70 XX wieku, innowacja w wykorzystaniu CPS polega na użyciu technologii bezprzewodowego przekazu danych poprzez Internet. Dotychczasowe użycie urządzeń CPS polegało na wykorzystaniu dużych ilości połączonych sensorów, procesorów oraz urządzeń komunikacji człowiek - maszyna. Ze względu na ograniczenia technologiczne wszystkie komponenty używane przy planowaniu systemów CPS musiały być połączone w jeden zamknięty system, który pozyskuje, analizuje i przekazuje informacje poprzez terminal do niego podłączony. Powodowało to, że informacje zbierane i analizowane przy danym urządzeniu były dostępne jedynie w jednym miejscu i musiały być manualnie przekazane poprzez nośnik danych do głównej bazy danych, aby móc je porównać z informacjami pozyskanymi z innych terminali [7].

Dostęp do technologii bezprzewodowego przekazywania informacji zmienił sposób w jakim są planowane i wdrażane systemy CPS. Poprzez wyeliminowanie konieczności fizycznego połączenia urządzeń zbierających, analizujących i przekazujących dane, możliwa jest miniaturyzacja używanych systemów CPS poprzez korzystanie z mocy obliczeniowej dostępnej w chmurze. Urządzenia, które poprzednio musiały składać się z czujników, sensorów, procesorów oraz terminali pozwalających na komunikację z człowiekiem wymagają teraz jedynie czujnika oraz możliwości podłączenia do sieci bezprzewodowej, aby przekazać dane. Dzięki wykorzystaniu technologii bezprzewodowej, dostęp do informacji pozyskiwanych lokalnie jest możliwy w dowolnym miejscu. Dzięki wyeliminowaniu fizycznych komponentów niezbędnych do obliczania i analizy danych pozyskiwanych poprzez czujniki i sensory i zastąpienie ich wirtualnymi odpowiednikami możliwe jest stworzenie bardziej niezawodnego i elastycznego systemu CPS [8, 10].

2.3 Inteligentna fabryka

Koncept inteligentnej fabryki jest jednym z centralnych filarów idei czwartej rewolucji przemysłowej, łączącym wszystkie składowe elementy w celu wprowadzenia autonomicznego, zdecentralizowanego systemu komunikacji między urządzeniami i procesami używanymi w przedsiębiorstwie. W idei Przemysłu 4.0 wszystkie urządzenia, maszyny, linie produkcyjne oraz zaplecze informatyczne przedsiębiorstwa są połączone w jedną, autonomiczną sieć. Urządzenia zintegrowane w tej sieci są w stanie monitorować stan procesu produkcyjnego, ilość dostępnych materiałów, czy też nawet sprawdzić jakość produktu wyjściowego poprzez sieć czytników i skanerów zainstalowanych w kluczowych miejscach [7, 10].

W idei inteligentnej fabryki cały proces tworzenia produktu od początku do końca jest monitorowany i sterowany automatycznie przez urządzenia cyberfizyczne, status produktu, czas potrzebny do zakończenia produkcji oraz status samych maszyn wykonujących pracę jest automatycznie monitorowany i każde potencjalne problemy lub potencjalne awarie są eliminowane dzięki mocy obliczeniowej pozyskanej z chmury. Koncept inteligentnej fabryki jest możliwy do zrealizowania dzięki kluczowym innowacjom technicznym, na których bazuje idea Przemysłu 4.0. W celu stworzenia inteligentnej fabryki, wszystkie kluczowe elementy muszą ściśle ze sobą współpracować. Możliwe jest to dzięki wykorzystaniu inteligentnych sensorów do monitorowania toku pracy, poprzez transmisję zebranych informacji do chmury oraz przeanalizowanie tych informacji dzięki odpowiedniej architekturze i przedstawienie wyników w wirtualnej rzeczywistości [8, 10].

3. INTEGRACJA SYSTEMÓW

Jednym z filarów Przemysłu 4.0 jest integracja systemów. Określenie to może odnosić się zarówno do systemów informatycznych, jak i systemów zarządzania funkcjonujących w danym przedsiębiorstwie. Integracja jest działaniem polegającym na utworzeniu bądź uproszeniu istniejących już połączeń systemów wykorzystywanych w różnych częściach procesu produkcyjnego. Firmy dążące do spełnienia standardów najnowszej ery przemysłu wykorzystują integrację systemów w celu lepszego dopasowania się do potrzeb i wymagań klienta. Zintegrowane systemy ułatwiają dostęp do różnego rodzaju danych i pozwalają na ich analizę, dzięki czemu zwiększa się szansa wystąpienia oddolnej inicjatywy poprawy efektywności. Optymalizacja nadal jest jednym z głównych celów stawianych przedsiębiorstwom, ale według najnowszych standardów to właśnie oddolna inicjatywa jest najistotniejszą częścią tego procesu [11-12].

Integracja systemów informatycznych przynosi wiele korzyści, pomijając zalety, które zostały wymienione wcześniej, należą do nich również poprawa jakości i efektywności oraz eliminacja zakłóceń produkcji. Z racji różnorodności występującej w systemach stosowanych w odmiennych częściach przedsiębiorstwa, powstałej na skutek ewolucji informatyki i automatyki, częstym rozwiązaniem jest stosowanie programu integracyjnego pozwalającego na ujednoczenie danych oraz ich bardziej płynny przepływ [13].

Proces integracji systemowej można podzielić na dwa ogólne rodzaje: pionowy - pozwalający na podejmowanie przemyślanych decyzji biznesowych i poziomy - upłynniający procesy wewnątrz firmy. Integracja pionowa dotyczy relacji między różnymi poziomami w strukturze przedsiębiorstwa, od klienta, przez proces i osprzętowanie, aż do produktu. Z kolei pozioma integracja skupia się na jednym poziomie w określonej strukturze, jak na przykład: przygotowanie, planowanie i zarządzanie oraz obsługa klienta [14].

Praktycznym zastosowaniem integracji systemów informatycznych jest wykorzystanie oprogramowań ERP (Enterprise Resource Planning), MES (Manufacturing Execution Systems), czy SCADA (Supervisory Control and Data Acquisition) lub innych podobnych systemów integrujących do wymiany danych na różnych poziomach strategii zarządzania przedsiębiorstwem. Tego typu programy umożliwiają i ułatwiają łączność między maszynami, wymianę danych pomiędzy odmiennymi systemami obsługującymi różne części łańcucha produkcji oraz pozwalają na zarządzanie zasobami oraz dostawami. Każdy z wymienionych systemów obejmuje nieco inny zakres działań i procesów, część z tych zakresów pokrywa się w ramach oprogramowań obsługujących różne części łańcucha produkcji, co pozwala na wymianę informacji między programami i przepływ danych w odmiennych działach firmy [13, 15].

Integracja systemów w przedsiębiorstwie działającym w obszarze Przemysłu 4.0 jest wykorzystywana w celu upłynnienia przepływu różnego rodzaju danych między wszystkimi działami firmy, ułatwienia łączności pomiędzy wybranymi jednostkami oraz uproszczenia odczytu i analizy danych. Wprowadzenie jakiegokolwiek rodzaju integracji wymaga opracowania planu oraz komunikacji wewnątrz organizacji, a także opracowania sposobu zmiany i ciągłego ulepszania. Prawidłowo przeprowadzona integracja przynosi wiele zalet i pozwala na sukcesywny rozwój przedsiębiorstwa [11-15].

4. DUŻE ZBIORY DANYCH

Duże zbiory danych nazywane również Big Data to zbiory informacji o rozmiarach na tyle dużych, że tradycyjne relacyjne bazy danych nie są w stanie ich przetworzyć bez znacznych opóźnień. Określane w ten sposób informacje mogą być dużymi objętościowo

zbiorami danych lub danymi, samymi w sobie, będącymi dużymi obiektami. Początek rozwoju dużych zbiorów danych datuje się jeszcze na lata 90. XX wieku, a ich definicja i podziały wciąż ulegają zmianom [16].

Dane zawarte w Big Data pochodzą z różnych źródeł i występują w różnych formach, zarówno typowych modelach generowanych przez maszyny robocze, jak i nieustrukturyzowanych grupach rosnących w szybkim tempie, takich jak dane pochodzące z social media. Według najbardziej popularnej definicji Big Data opracowano model 3V, zgodnie z którym duże zbiory danych powinny charakteryzować się znaczną objętością danych (Volume), dużą szybkością ich generowania i przetwarzania (Velocity) lub różnorodnością charakteru informacji (Variety). Z biegiem lat model 3V został poszerzony do modelu 4V, 10V, czy nawet 100V [16-17].

Analiza informacji zawartych w Big Data pozwala na pozyskiwanie wiadomości wcześniej niedostępnych, wpływając w ten sposób na aspekty zarówno technologiczne, ekonomiczne, jak i społeczne. Obecnie przedsiębiorstwa nastawione na rozwój zatrudniają pracowników specjalizujących się w analizie dużych zbiorów danych, którzy z wykorzystaniem odpowiedniego oprogramowania i metod pozyskują poszukiwane informacje i przedstawiają je w sposób ułatwiający ich wykorzystanie w zarządzaniu firmą. Poszerzanie wiedzy o różnych aspektach produktów i procesów w przedsiębiorstwie pozwala na lepsze dopasowanie się do potrzeb klienta, na co nastawiony jest koncept Przemysłu 4.0 [17-18].

Zrozumienie relacji pomiędzy różnymi rodzajami danych może ułatwić zarządzanie firmą w wielu aspektach. Aby analiza przebiegła poprawnie, należy wybrać odpowiednie informacje i odrzucić pozostałe. Osobom zajmującym się tym zadaniem mogą w tym pomóc pewne ustalone modele postępowania oraz programy nastawione na analizę zróżnicowanych baz danych. Organizacje decydujące się na analizę dużych zbiorów danych mogą ją wykorzystać do predykcji przyszłych zachowań klientów w pewnych określonych warunkach lub ustalenia przyszłych trendów sprzedaży. Innym przykładem zastosowania Big Data może być analiza danych pochodzących z konkretnych maszyn będących częścią łańcucha produkcyjnego. Dzięki przetworzeniu tych informacji można zoptymalizować dany proces, tym samym zwiększając efektywność przedsiębiorstwa [18-20].

Big Data mogą być wykorzystywane we wszystkich dziedzinach przemysłu i pozwalać na optymalizację oraz ewolucję nastawioną na przyszłościowe kierunki rozwoju, a także ułatwiać funkcjonowanie w czasach napływu masowych informacji. Przedsiębiorstwa, które przeprowadzają poprawną analizę dużych zbiorów danych, a uzyskane z nich wnioski implementują do swoich systemów zarządzania, mogą liczyć na utrzymanie wysokiej pozycji na rynku. Według prognoz możliwa będzie w przyszłości analiza dużych zbiorów danych przez sztuczną inteligencję, co pozwoli na utworzenie w pełni samodzielnych fabryk zdolnych do podejmowania decyzji bez ingerencji człowieka [16-20].

5. PRZEMYSŁOWY INTERNET RZECZY

Przemysłowy Internet Rzeczy (Industrial Internet of Things - IIOT) jest ogólnym terminem, w którym zawierają się środowiska korzystające z chmury lub mgły internetowej, systemów urządzeń połączonych bezprzewodowo oraz procesy, które samodzielnie zbierają, udostępniają i przetwarzają dane. IIOT jako koncept połączył swoje istnienie wraz z powstaniem pierwszych sterowników logicznych PLC używanych przez firmę General Motors w 1968 roku. Wraz z powstaniem pierwszych sieci ethernetowych, Internet Rzeczy zaczął się rozwijać, łącząc urządzenia i systemy protokołami internetowymi. Idea IIOT zyskała popularność dzięki wynalezieniu identyfikatorów RFID (Systemy zdalnej identyfikacji radiowej), które zostały uznane za kluczowy krok technologiczny, umożliwiający powstanie Internetu Rzeczy. Do spopularyzowania konceptu Internetu rzeczy w przemyśle przyczynił

się Kevin Ashton, założyciel Auto-ID Labs. Aktualnie, idea IIOT jest koncepcją wywodzącą się z Internetu rzeczy i obejmuje przemysłowe zastosowanie urządzeń połączonych w sieć w miejscu pracy, polegając w dużym stopniu na mocy obliczeniowej chmury [21-22].

Każde urządzenie wyposażone w możliwość połączenia bezprzewodowego ze zdecentralizowanym systemem firmy podlega koncepcji IIOT. Informacje i dane zebrane przez fizyczne urządzenia zbierające informacje oraz zautomatyzowane maszyny przerabiające materiały lub tworzące z nich gotowe produkty, które komunikują się z resztą urządzeń są częścią przemysłowej sieci urządzeń. Pozwala to na zdalne sterowanie i monitorowanie większości procesów używanych w miejscu pracy, czy to poprzez wyspecjalizowane programy, czy też osoby obsługujące sieć. IIOT łączy w ten sposób technologię informacyjną z operacyjną, pozwalając na ewolucję automatyzacji w miejscu pracy [23].

W połączeniu technologii informacyjnej z operacyjną nieodzowne są interfejsy człowiek - maszyna, programowalne sterowniki logiczne oraz różnego rodzaju sensory i czujniki. Niezbędne jest wdrożenie w przedsiębiorstwie odpowiedniej architektury informatycznej przystosowanej do monitorowania i operacji na zintegrowanych maszynach oraz oprogramowanie lub pracownicy zarządzający bezpieczeństwem pracy. Współpraca między działami informatycznymi oraz operacyjnymi jest kluczowa w poprawnej implementacji IIOT w nowoczesnej automatyzacji, szczególnie w początkowej implementacji systemów połączonych urządzeń. Dzięki ilości informacji udostępnianej przez systemy IIOT możliwa jest dokładniejsza implementacja automatyzacji procesów produkcyjnych, możliwość monitorowania i przewidywania potencjalnych opóźnień oraz usprawnienie lub nawet potencjalne wyeliminowanie konieczności implementacji systemów kontroli jakości [24].

6. PODSUMOWANIE

Przemysł 4.0, jako najnowsza forma industrializacji ma na celu skoncentrowanie się zarówno na rozwoju i automatyzacji, oraz, jak poprzednie wersje na kliencie i personalizacji całego procesu wytwarzania. Powstawanie inteligentnych fabryk to kolejny krok w rozwoju przemysłu i dążeniu do pełnej automatyzacji, jest to też przykład udoskonalonej komunikacji wewnętrznej i płynnego przekazu informacji. Aby koncepcja inteligentnej fabryki rozwijała się szybko i w dobrym kierunku warto skupiać się na filarach definiowanych przez ideę 4.0. Każdy z filarów opiera się na innym aspekcie automatyzacji, łączenia różnych działów firmy i personalizacji produktu. Integracja systemów pozwala na bezproblemowy przepływ informacji między różnymi systemami, duże zbiory danych umożliwiają podejmowanie decyzji optymalizujących produkcję oraz lepsze dopasowanie do potrzeb klienta, a Internet Rzeczy ułatwia komunikację wewnątrz przedsiębiorstwa i zapewnia jednostajną produkcję. Rozwój przemysłu obecnie dąży do stworzenia modeli płynnych i spersonalizowanych linii produkcyjnych.

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu w ramach kształcenia zorientowanego projektowo - PBL, w konkursie IV w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, Politechnika Śląska.

LITERATURA

1. M. Michalski, Od I do IV Rewolucji Przemysłowej, Człowiek w Cyberprzestrzeni 1/2017 s. 4-10 (2017).
2. K. Schwab, The Fourth Industrial Revolution, New York (2017).
3. E. Popkova, Y. Ragulina, A. Bogoviz, ed. Industry 4.0: Industrial Revolution of the 21st Century, Springer International Publishing, s. 85-101 (2019).
4. S. Kasa, Industrial Revolutions and Environmental Problems, Confluence Interdisciplinary Communications, 2007/2008, s. 70-74 (2008).
5. Rysunek 1 - Schemat historyczny rewolucji przemysłowych, <http://www.kierunekfarmacja.pl/Resources/AGRO/02.jpg>
6. Furmanek, Najważniejsze idee czwartek rewolucji przemysłowej, Uniwersytet Rzeszowski (2017) 56-59
7. Christoph, J. Bartodziej, The Concept Industry 4.0 An Empirical Analysis of Technologies and Applications in Production Logistics, Springer International Publishing s. 33-51,
8. Thames, D.Schaefer, Cybersecurity for Industry 4.0 Analysis for Design and Manufacturing, Springer International Publishing
9. Bildstein, A.; Seidelmann, J., Industry 4.0-Readiness: Migration zur Industry 4.0- Fertigung, Springer Vieweg, 581–596
10. K. Kumar, D. Zindani, J. Davim, Industry 4.0 Developments towards the Fourth Industrial Revolution, 2019.
11. L. Kiełtyka, K. Charciarek, Model Zarządzania Procesowego z Wykorzystaniem Nowoczesnych Narzędzi Przemysłu 4.0, Przegląd Organizacji, Nr 8 (955), ss.5-12 (2019).
12. B. Bembenek, Klastry przemysłu 4.0 w zrównoważonej gospodarce opartej na wiedzy, Prace Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu, Nr 491, s. 31–44 (2017).
13. K. Skura, Z. Smalec, Integracja systemów informatycznych w automatyzacji procesów produkcyjnych, Pomiar Automatyka Robotyka, 7-8/2005 (2005).
14. M. Perez-Lara, J.A. Saucedo-Martinez, J.A. Marmolejo-Saucedo, T.E. Salais-Fierro, P. Vasant, Vertical and horizontal integration systems in Industry 4.0, Springer Science+Business Media, LLC, Springer Nature (2018).
15. E. Milewska, Integration of IT Systems Supporting Production Management, Zeszyty Naukowe Organizacja i Zarządzanie, Politechnika Śląska, Nr 148, s. 497-509 (2020).
16. K. Racka, Big Data – Znaczenie, Zastosowania i Rozwiązania Technologiczne, Zeszyty Naukowe PWSZ w Płocku Nauki Ekonomiczne, t. XXIII, s. 311-323 (2016).
17. J. Zakir, T. Seymour, K. Berg, Big Data Analytics, Issues in Information Systems Volume 16, Issue II, pp. 81-90, (2015).
18. E. Kaczmar, D. Kolny, Istota, Potencjał i Ograniczenia Wdrażania Rozwiązań Big Data w Przemysle, Technologie, procesy i systemy produkcyjne. Tom 3, s. 139-148 (2018).
19. M. Jurczyk-Bunkowska, I. Pawełoszek, J. Wieczorkowski, Big Data w Zarządzaniu Działalnością Operacyjną Przedsiębiorstw Produkcyjnych, Zeszyty Naukowe Politechniki Częstochowskiej, Nr 26, s. 91–106 (2017).
20. P. Dembowski, Big Data w Procesie Zarządzania Firmą, Studia Informatica Pomerania, Nr 4/2017 (46), s. 5-17 (2017).
21. S. Jeschke, C. Brecher, H. Song, D. Rawat, (ed.) Industrial Internet of Things: Cybermanufacturing Systems, Springer International Publishing, s. 4-7, (2017)
22. Gilchrist, Industry 4.0: The Industrial Internet of Things, Apress Media, LLC, s.1-33 (2016)
23. L. Camarinha-Matos, S. Tomic, P. Graça, (ed.) Technological Innovation for the Internet of Things, Springer International Publishing, s.71-88, (2013)
24. J. Bruner, Industrial Internet: The Machines Are Talking, O'Reilly Media, s. 40-43 (2013)

Odporność korozyjna stali narzędziowej 60CrMoV18-5

P. Czapła, M. Kciuk^a

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: monika.kciuk@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczących odporności korozyjnej stali narzędziowej 60CrMoV18-5 w stanie wyjściowym oraz po przeprowadzonej obróbce cieplnej. Odporność korozyjną badano w 3,5% roztworze NaCl, 5% roztworze NaOH oraz w 0,1M roztworze HCl z wykorzystaniem metody grawimetrycznej. Po badaniach korozyjnych dokonano oceny stanu powierzchni próbek z wykorzystaniem mikroskopu stereoskopowego. Analizowany materiał został przebadany pod kątem zmian strukturalnych po przeprowadzonej obróbce cieplnej, co pozwoliło na ocenę wpływu mikrostruktury na rozwój korozji.

Abstract: The article presents the results of tests on the corrosion resistance of 60CrMoV18-5 tool steel in the initial state and after the heat treatment. The corrosion resistance was tested in 3.5% NaCl solution, 5% NaOH solution and 0.1M HCl solution using the gravimetric method. After the corrosion tests, the surface condition of the samples was assessed using a stereoscopic microscope. Additionally analyzed material was tested for structural changes after heat treatment, which allowed for the assessment of the microstructure impact on the corrosion development.

Słowa kluczowe: korozja, stal narzędziowa, metoda grawimetryczna

1. WSTĘP

Korozja metali i stopów jest niezamierzonym niszczeniem materiałów na skutek ich chemicznej lub elektrochemicznej reakcji ze środowiskiem. Olbrzymie straty materiałowe, awarie urządzeń i sprzętu, straty produkcyjne, zagrożenie życia ludzkiego oraz skażenie środowiska naturalnego powstające wskutek korozji tworzyw konstrukcyjnych stwarzają konieczność ciągłego poszukiwania bardziej odpornych korozyjnie stopów metali oraz opracowania skutecznych metod przeciwdziałania szkodliwemu procesowi korozji [1].

Stale narzędziowe stanowią ogromną grupę materiałów od których wymaga się zapewnienia stałości kształtu wykonanych z nich narzędzi. Stąd materiały te cechują się dużą odpornością na przenoszenie obciążeń bez odkształceń plastycznych, dobrą twardością i odpornością na zużycie ściernie [2-7].

Istotne jest również zapewnienie odpowiedniej odporności korozyjnej stali narzędziowych ze względu na fakt, iż w kontakcie ze środowiskiem emulsji olejowo-wodnych mogą ulegać

intensywnym procesom korozyjnym. Dodatkowo kontakt stali narzędziowych z atmosferą o różnym stopniu wilgotności z domieszką gazów przemysłowych np. SO₂, H₂S, CO₂ itp. stwarza duże zagrożenie korozyjne [8].

2. MATERIAŁ BADAWCZY I METODYKA BADAŃ

Do przeprowadzenia badań wykorzystano chromowo-molibdenowo-wanadową stal narzędziową o oznaczeniu 60CrMoV18-5 (1.2358) oraz składzie chemicznym przedstawionym w Tablicy 1.

Tablica 1. Skład chemiczny stali 60CrMoV18-5

Table 1. Chemical composition of 60CrMoV18-5 steel

Stal	Stężenie pierwiastków stopowych [% wag]					
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
60CrMoV18-5	0,6	0,35	0,80	4,50	0,50	0,20

Stal narzędziową o poddano obróbce cieplnej zwykłej polegającej na hartowaniu oraz odpuszczaniu. Hartowanie zostało przeprowadzone z wykorzystaniem pieca P330 firmy Nabetherm, natomiast proces odpuszczania wykonano za pomocą pieca do wygrzewania Miditherm 100 MP firmy Bego. Parametry procesu obróbki cieplnej zostały podane w Tablicy 2.

Tablica 2. Parametry obróbki cieplnej

Table 2. Parameters of the heat treatment

Proces obróbki cieplnej	Temperatura [°C]	Czas [min]	Ośrodek chłodzący
Hartowanie	960	5	Olej hartowniczy w temp. pokojowej
Odpuszczanie	200	90	Powietrze

Badania metalograficzne zostały przeprowadzone na zglądach próbek stali w stanie dostarczenia oraz po przeprowadzonej obróbce cieplnej. Próbki zostały zainkludowane na zimno za pomocą akrylowej żywicy samoutwardzalnej „Duracryl Plus”.

Zgłady trawiono za pomocą nitalu (4%) w czasie 3÷8 sekund. Obserwacje metalograficzne struktury zostały przeprowadzone za pomocą mikroskopu świetlnego Axio Observer.Z1m firmy ZEISS wraz z oprogramowaniem Axio Vision służącym do analizy obrazu przy powiększeniach 500x oraz 1000x.

Badania korozyjne zostały przeprowadzone z wykorzystaniem metody grawimetrycznej dla materiału w stanie dostarczenia oraz po przeprowadzonej obróbce cieplnej w wybranych środowiskach korozyjnych (3,5% roztwór NaCl, 5% roztwór NaOH oraz 0,1M roztwór HCl).

Na podstawie normy PN-78/H-04608 wyznaczono V_c [g/m² doba] (1), czyli ubytek masy próbek oraz liniową szybkość korozji V_p [mm/rok] (2) (3).

$$V_c = \frac{\Delta g}{A \cdot t} \quad (1)$$

gdzie: V_c – ubytek masy [g/m² doba], Δg – zmiana masy próbki [g], A – czynna powierzchnia próbki przed korozją [m²], t – czas trwania korozji [doba]

$$V_p = V_c \cdot \alpha \quad (2)$$

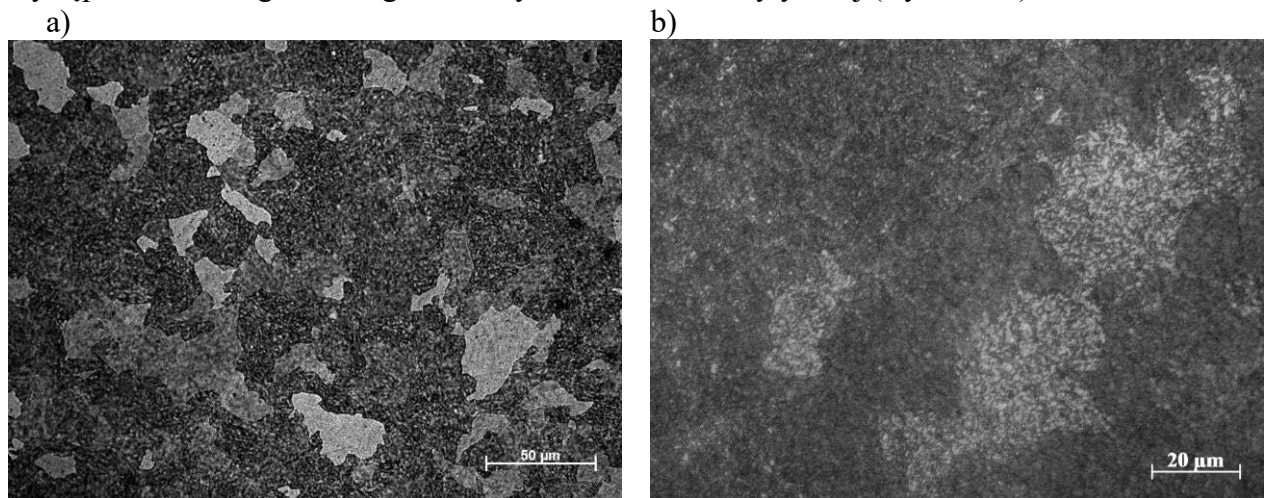
$$\alpha = \frac{365}{1000 \cdot d} \quad (3)$$

gdzie: V_p – liniowa szybkość korozji [mm/rok], α – współczynnik wiążący ubytek masy próbki z liniową szybkością korozji, d – gęstość materiału [g/cm³]

Obserwacje powierzchni próbek po przeprowadzonej próbie korozyjnej wykonano za pomocą mikroskopu stereoskopowego SteREO Discovery.v12 firmy ZEISS przy zastosowaniu powiększenia 100x.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Badania metalograficzne pozwoliły na określenie wpływu warunków obróbki cieplnej na strukturę stali 60CrMoV18-5. Wyniki obserwacji struktury badanej stali w stanie dostarczenia oraz po przeprowadzonym hartowaniu i odpuszczaniu przedstawiono na Rysunkach 1-3. Na podstawie wyników obserwacji metalograficznych w stanie wyjściowym stwierdzono występowanie struktury ferrytyczno-perlitycznej z przewagą perlitu. Stwierdzono również występowanie skoagulowanego cementytu w osnowie ferrytycznej (Rysunek 1).

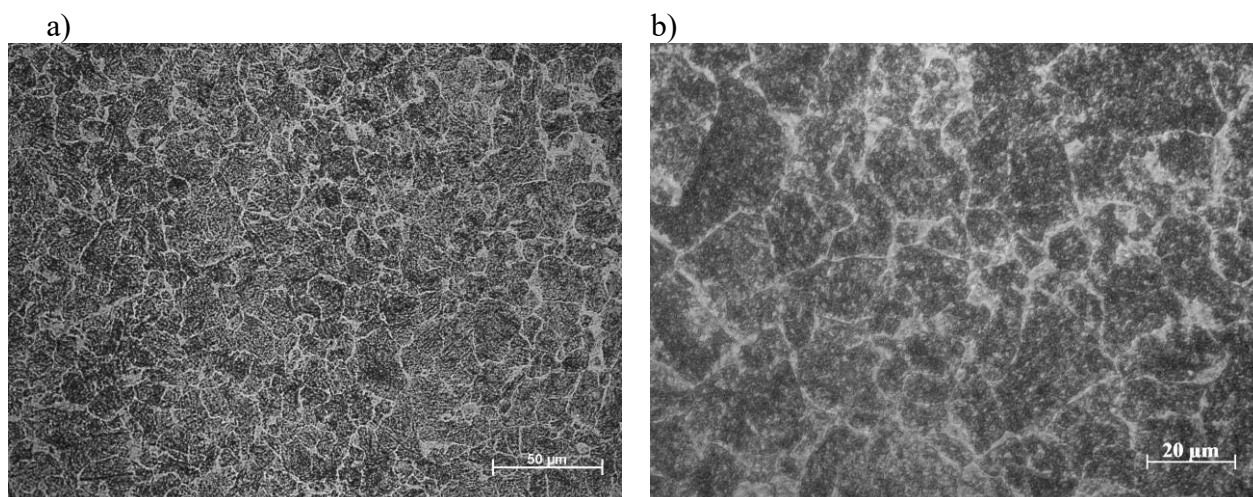


Rysunek 1. Struktura próbki w stanie wyjściowym, a) 500x, b) 1000x

Figure 1. Structure of the sample in initial state, a) 500x, b) 1000x

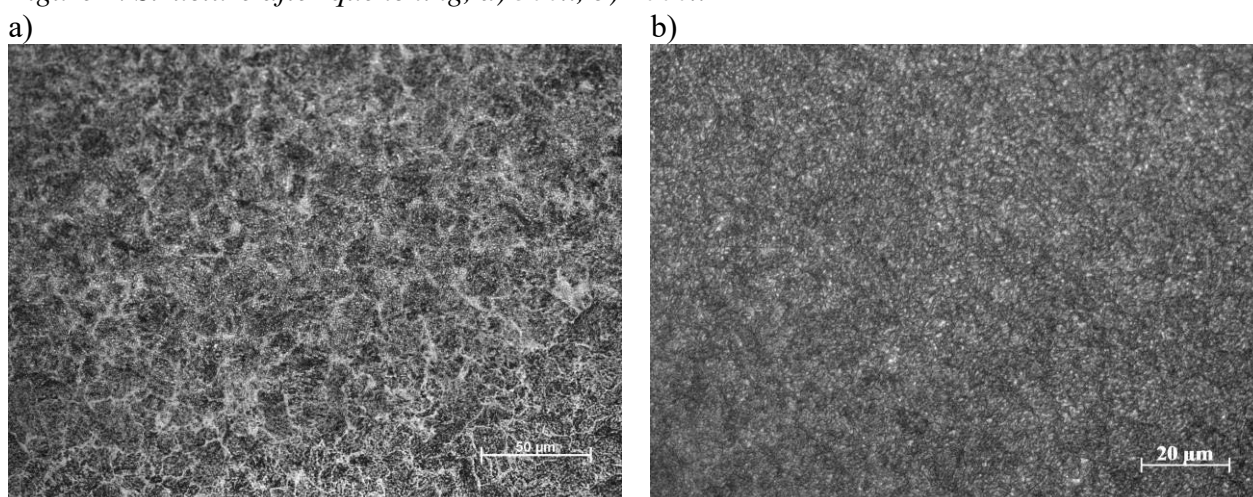
W strukturze po hartowaniu w temperaturze 960°C stwierdzono występowanie martenzytu listwowego z wydzieleniami węglików nierozpuszczonych w trakcie austenitizowania. Widoczne są również granice austenitu pierwotnego (Rysunek 2).

Na Rysunku 3 widoczna jest struktura badanej stali po przeprowadzonym odpuszczaniu w temperaturze 200°C. Na podstawie obserwacji mikroskopowych stwierdzono strukturę martenzytu niskoodpuszczonego z węglikami równomiernie rozłożonymi w osnowie.



Rysunek 2. Struktura próbki po hartowaniu, a) 500x, b) 1000x

Figure 2. Structure after quenching, a) 500x, b) 1000x



Rysunek 3. Struktura próbki po odpuszczaniu, a) 500x, b) 1000x

Figure 3. Structure after tempering, a) 500x, b) 1000x

Głównym celem badawczym pracy było określenie odporności korozyjnej badanego materiału w wybranych środowiskach korozyjnych (Tablica 3). Stwierdzono, iż badana stal wykazuje najlepszą odporność korozyjną w środowisku zasadowym w każdym stanie materiału. W środowisku alkalicznym na powierzchni próbki w wyniku zachodzących procesów korozyjnych dochodzi do powstawania stałych produktów korozyjnych, które mogą w znaczący sposób spowolnić procesy korozyjne, a tym samym zahamować procesy anodowe.

W środowisku NaCl może dochodzić do pogorszenia odporności korozyjnej co jest spowodowane obecnością w roztworze agresywnych anionów chlorkowych, uniemożliwiających wytworzenie się szczelnych warstewek ochronnych. Jony chlorkowe mogą wnikać przez mikropory lub defekty sieciowe i niszczyć warstewkę tlenku znacznie łatwiej niż na przykład jony SO_4^{2-} . W środowisku obojętnym badany materiał został zaklasyfikowany do grupy materiałów odpornych (IV stopień odporności korozyjnej).

Obniżenie pH roztworu (środowisko HCl) spowodowało nieznaczną zmianę odporności korozyjnej badanego materiału. Wysokie stężenie jonów wodorowych powodować może przejście stali w stan aktywny i zwiększenie szybkości korozji. Warstewka tlenków żelaza

uwodnionych zostaje po części rozpuszczona co powoduje bezpośredni kontakt ze środowiskiem.

Szybkość procesu katodowego jest zależna w znacznym stopniu od występowania na powierzchni stali miejsc o niskim nad napięciu reakcji redukcji wodoru. Cementyt charakteryzuje się niskim nad napięciem wydzielania wodoru dlatego stal 60CrMoV18-5 o wyższej zawartości węgla może wykazywać większą szybkość korozji w środowisku kwaśnym. W roztworze HCl stal 60CrMoV18-5 należy do grupy materiałów o mniejszej odporności korozyjnej (VI stopień odporności korozyjnej).

Przeprowadzona obróbka cieplna nie wpłynęła w znaczący sposób na poprawę odporności korozyjnej analizowanego materiału.

Tablica 3. Wyniki badań korozyjnych

Table 3. Results of the corrosion investigations

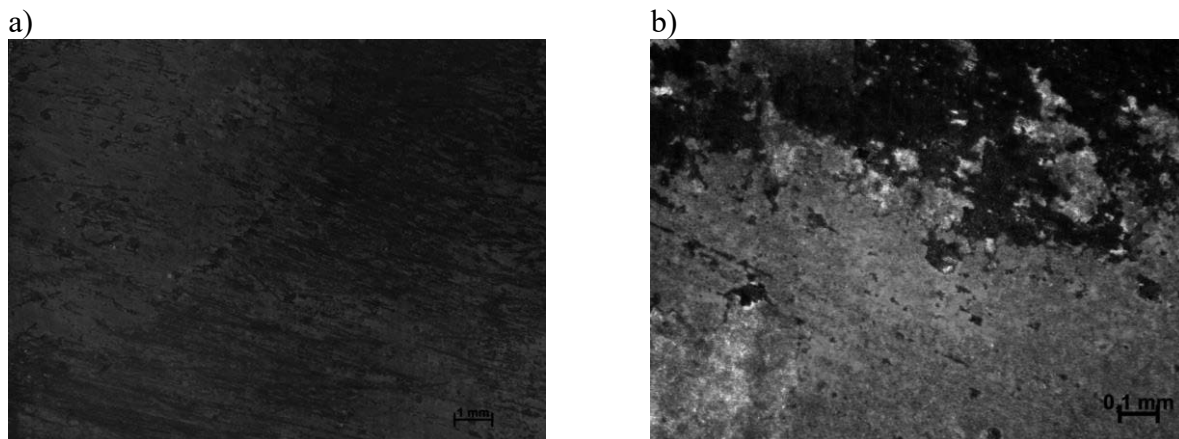
Stan materiału	Środowisko korozyjne	Średnia wartość V_p [mm/rok]
Wyjściowy	NaCl	0,0313
	NaOH	0,0043
	HCl	0,2072
Hartowanie	NaCl	0,0414
	NaOH	0,0058
	HCl	0,1884
Odpuszczanie	NaCl	0,0337
	NaOH	0,0024
	HCl	0,1730

Przeprowadzona ocena stanu powierzchni próbek po próbach korozyjnych pozwoliła na określenie charakteru oraz stopnia zniszczenia analizowanej stali w środowisku obojętnym, kwaśnym i zasadowym.

W środowisku obojętnym w stanie wyjściowym materiał ulega korozji równomiernej co jest spowodowane występowaniem ogniw o małych rozmiarach na całej powierzchni. Nie można określić jednoznacznie miejsc anodowych i katodowych, zmieniających swoje położenie w czasie (Rysunek 4). Na powierzchni próbki w stanie wyjściowym zanurzonej w roztworze NaOH widoczne są nieliczne, pojedyncze wżery o niewielkich rozmiarach (Rysunek 5).

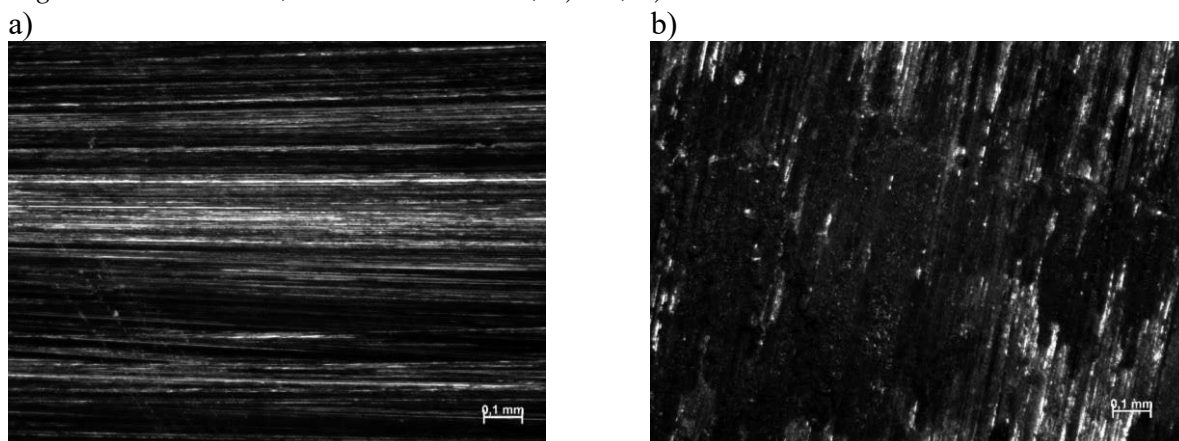
Najintensywniejszy atak korozyjny stwierdzono w próbce wyjściowej poddanej działaniu kwasu solnego. Na powierzchni materiału widoczne są liczne spęczenia powierzchni, wżery, których głębokość prawdopodobnie jest znacznie większa od średnicy. Wnętrze wżerów ulega zakwaszeniu co powoduje przyspieszenie procesu korozyjnego (Rysunek 6).

W wyniku przeprowadzonego hartowania i odpuszczania zniszczenia korozyjne wykazują zróżnicowany charakter, od licznych drobnych wżerów w próbce poddanej ekspozycji w roztworze NaCl po duże uszkodzenia korozyjne na całej powierzchni w próbce w środowisku zasadowym i spękania powierzchni wraz z pojedynczymi wżerami w próbce w roztworze kwasu solnego (Rysunek 7 i 8).



Rysunek 4. Stan wyjściowy, środowisko NaCl, a) 10x, b) 100x

Figure 4. Initial state, NaCl environment, a) 10x, b) 100x

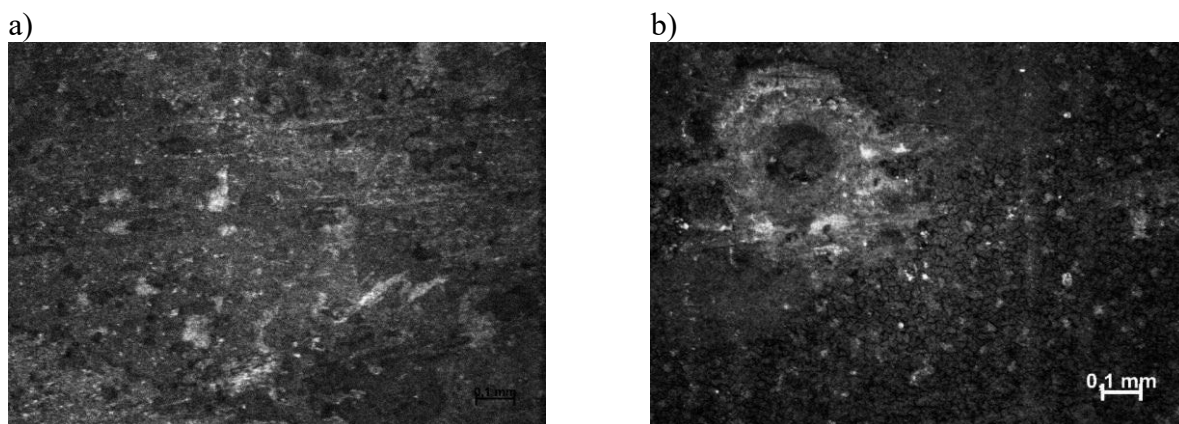


Rysunek 5. Stan wyjściowy, środowisko NaOH, 100x

Figure 5. Initial state, NaOH environment, 100x

Rysunek 6. Stan wyjściowy, środowisko NaOH, 100x

Figure 6. Initial state, HCl environment, 100x



Rysunek 7. Próbką po odpuszczaniu, środowisko NaCl, 100x

Figure 7. Sample after tempering, NaCl environment, 100x

Rysunek 8. Próbką po hartowaniu, środowisko HCl, 100x

Figure 8. Sample after quenching, HCl environment, 100x

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

- Badana stal w stanie dostarczenia charakteryzuje się strukturą ferrytyczno-perlityczną wraz z skoagulowanym cementytem w osnowie ferrytycznej. W wyniku hartowania stwierdzono strukturę martenzytu z widocznymi wydzieleniami węglików i granicami austenitu pierwotnego. Strukturę martenzytu niskoodpuszczonego i węglików równomiernie rozłożonych w osnowie zidentyfikowano w strukturze po odpuszczeniu.
- Przeprowadzona obróbka cieplna nie wpłynęła w znaczący sposób na poprawę odporności korozyjnej badanej stali.
- Przeprowadzone badania po próbach korozyjnych wykazały zróżnicowany charakter zniszczeń korozyjnych w zależności od środowiska i stanu materiału.

LITERATURA

1. M. Blicharski, Wstęp do inżynierii materiałowej, WNT, Warszawa 2003.
2. M. Lachowicz, Corrosive wear of the selected tool steels, *Tribologia* 4 (2019) 23-31.
3. R. Schneider, J. Perko, G. Reithofer, Heat Treatment of Corrosion Resistant Tool Steels for Plastic Moulding, *Materials and Manufacturing Processes*, 24 (2009) 903–908.
4. I.G. Dyakov, S.V. Burov, P.N. Belkin, E.V. Rozanov, S.A. Zhukov, Increasing wear and corrosion resistance of tool steel by anodic plasma electrolytic nitriding, *Surface and Coatings Technology* Vol. 362 (2019) 124-131.
5. <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1301179/FULLTEXT02.pdf>
6. O. Hentschel, C. Scheitler, A. Fedorov, D. Junker, A. Gorunov, A. Haimerl, M. Merklein, M. Schmidt, Experimental investigations of processing the high carbon cold-work tool steel 1.2358 by laser metal deposition for the additive manufacturing of cold forging tools. *Journal of Laser Applications*. 29(2): p. 022307.
7. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs00501-011-0635-6.pdf>
8. L.A. Dobrzański, E. Hajduczek, J. Marciniak, R. Nowosielski, *Metaloznawstwo i obróbka cieplna materiałów narzędziowych*, WNT, Warszawa 1990.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Powłoki stosowane na powierzchni metalowych implantów kostnych w celu modyfikacji ich własności - przegląd

P. Drynda^a, K. Koryciak^a, J. Mandziej^a, T. Tański^b

^a Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: tomasz.tanski@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono podstawowe informacje dotyczące najczęściej stosowanych grup metali na implanty kostne, a także ich krótki rys historyczny. Zilustrowano także mechanizm reakcji organizmu na implant metalowy oraz opisano kluczowe cechy powierzchni implantu wpływające na przebieg tej reakcji. Dokonano także przeglądu najczęściej stosowanych i obecnie badanych powłok na metalowe implanty kostne.

Abstract: The article presents basic information on the most commonly used metal groups for bone implants, as well as a brief historical overview. The mechanism of the body's reaction to the metal implant is also illustrated and the key features of the implant surface influencing the course of this reaction are described. The most commonly used and tested coatings for metal bone implants are also reviewed.

Słowa kluczowe: biomateriały metalowe, implanty kostne, osteointegracja, modyfikacja powierzchni implantów, biokompatybilne powłoki

1. WSTĘP

Zapotrzebowanie na bezpieczne i skuteczne materiały w inżynierii biomedycznej stale wzrasta ze względu na dynamiczny rozwój medycyny, szczególnie z zakresu implantologii. Podstawowym wymogiem biomateriału jest to, aby on i otaczające go środowisko fizjologiczne organizmu współistniały bez żadnego niepożądanego wpływu na siebie nawzajem. Pomimo faktu, że wymagane własności mechaniczne biomateriałów podyktowane są cechami objętościowymi, interakcje tkanek i biomateriałów zależą od własności ich powierzchni. W takich przypadkach biokompatybilna warstwa modyfikująca o odpowiedniej odporności na zużycie i korozję umożliwi osiągnięcie pożądanego zestawu cech wytrzymałościowych oraz własności powierzchniowych biomateriału [1].

Modyfikacja powierzchni biomateriałów daje możliwość poprawy biologicznej odpowiedzi organizmu poprzez zmiany struktury chemicznej powierzchni materiału, topografii, energii i ładunku, przy jednoczesnym zachowaniu ogólnych właściwości implantu. Modyfikacja powierzchni biomateriałów może przynieść lepsze rezultaty w znacznie krótszym czasie w porównaniu z procesem kształtowania własności całego biomateriału. Z ekonomicznego punktu widzenia jest też w większości przypadków procesem bardziej opłacalnym. Głównym celem modyfikacji jest nadanie powierzchni bioimplantu cech takich, jak [1, 2]:

- biokompatybilność (brak znaczącej odpowiedzi immunologicznej organizmu),
- osteokondukcyjność (umożliwianie adhezji i wzrostu osteoblastów),
- osteoindukcyjność (pobudzenie niezróżnicowanych komórek tkanki łącznej do różnicowania się w osteoblasty),
- antybakteryjność minimalizująca ryzyko infekcji.

Powłoka powinna charakteryzować się także wystarczającą odpornością korozyjną oraz stabilnością mechaniczną pod wpływem fizjologicznych naprężeń związanych z ruchem [1, 2].

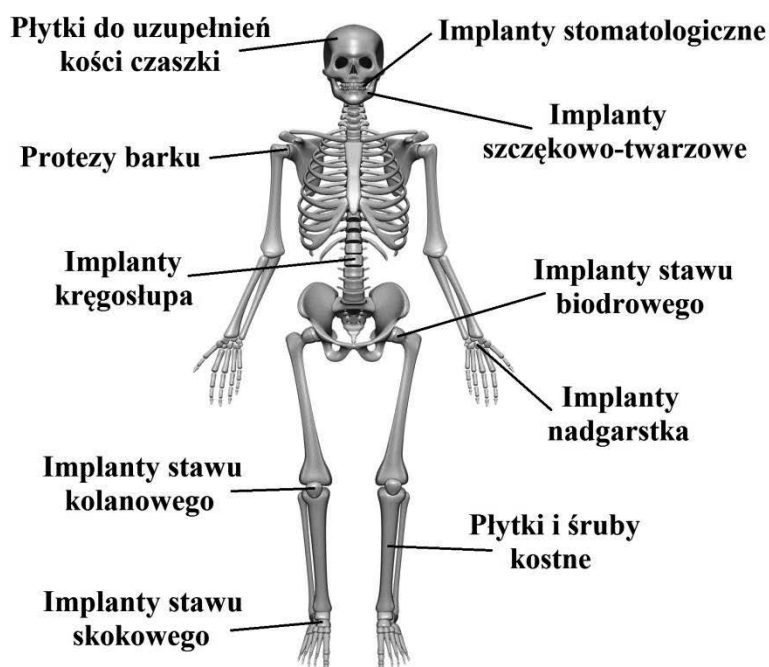
2. RYS HISTORYCZNY BIOMATERIAŁÓW METALOWYCH

Podczas rewolucji przemysłowej w XIX wieku rozwój przemysłu metalowego doprowadził do wzrostu zainteresowania implantami medycznymi wykorzystującymi biokompatybilne metale. Był on spowodowany zapotrzebowaniem na próby naprawy kości, najczęściej przez wewnętrzną stabilizację złamań kości długich. Znaczący rozwój związany ze wszczepianiem metalowych implantów, takich jak szpilki kostne i druty kręgosłupa wykonane ze złota, srebra lub żelaza, był związany z zastosowaniem w chirurgii technik antyseptycznych przez Listera w latach 60. XIX wieku. Biomateriały metalowe obecnie są stosowane powszechnie w ortopedii na elementy takie jak szpilki i śruby, płytki kostne, oraz implanty stałe pełniące rolę całkowitego zastąpienia stawu. W międzyczasie metale biokompatybilne można było również znaleźć w zastosowaniach ortodontycznych i dentystrycznych, w tym jako implanty oraz wypełnienia ubytków. Następnie zaawansowane badania nad biomateriałami metalowymi zostały rozwinięte do niekonwencjonalnej chirurgii rekonstrukcyjnej narządów oraz tkanek twardych. Można zaliczyć do nich stopy z pamięcią kształtu stosowane jako stenty naczyniowe oraz oparte na magnezie stopy ulegające roztwarzaniu w organizmie ludzkim, które wykorzystuje się w inżynierii tkankowej i regeneracji kości. Pomimo szerokiej gamy dostępnych metali i stopów, niewiele z nich spełnia kryteria pozwalające na wykorzystanie ich jako trwałych materiałów na implanty. Obecnie najczęściej stosowanymi na implanty biokompatybilnymi metalami są stale nierdzewne, tytan i jego stopy, stopy z pamięcią kształtu Ni-Ti oraz stopy chromowo-kobaltowe [3].

Opracowanie nowych biomateriałów jest przedsięwzięciem interdyscyplinarnym często wymagającym wspólnego wysiłku inżynierów materiałowych, naukowców, patologów, inżynierów biomedycznych i klinicystów. Metalowy implant musi posiadać pewne istotne cechy, aby bezpiecznie i prawidłowo służyć przez długi czas bez negatywnej odpowiedzi. Ważnymi kwestiami są biokompatybilność, wysoka odporność na korozję i zużycie oraz osteointegracja [3].

3. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA BIOMATERIAŁÓW METALOWYCH

Biomateriały stosowane w inżynierii tkankowej można klasyfikować według klasycznego podziału materiałów inżynierskich. Wyróżnia się zatem metale, ceramikę, polimery i biomateriały kompozytowe. Spośród wszystkich wymienionych materiałów stosowanych na implanty biomedyczne metale wykazują najkorzystniejsze właściwości mechaniczne i wytrzymałościowe. Dzięki temu można je zastosować w ortopedii i protetyce jako elementy narażone na działanie dużych sił ściskających. Przykłady implantów metalowych stosowanych w ludzkim ciele przedstawiono na rysunku 1. Do najważniejszych wymagań stawianych biomateriałom metalowym należą własności, takie jak bardzo wysoka biokompatybilność, wysoka wytrzymałość mechaniczna, odporność na zmęczenie, niski moduł sprężystości i dobra odporność na zużycie oraz niska gęstość odpowiadająca gęstości kości. Niestety połączenie wszystkich tych własności w jednym materiale jest bardzo trudne do uzyskania. Główną wadą metali jest ich skłonność do korozji w środowisku *in vivo*. Większość metali może być tolerowana przez organizm ludzki tylko w niewielkich ilościach, nawet w postaci jonów metali. Konsekwencją korozji jest rozpad materiału implantu, który powoduje osłabienie implantu i szkodliwe działanie produktów korozji na otaczające tkanki i narządy [1, 4, 5].



Rysunek 1. Implanty metalowe w ludzkim ciele [3]

Figure 1. Metal implants in the human body [3]

W zastosowaniach biomedycznych obecnie stosowane są materiały metalowe takie jak [1, 5]:

- stale nierdzewne typu 316L,
- tytan i jego stopy, głównie Ti-6Al-4V i Ti-Al-Nb,
- stopy na bazie kobaltu, głównie odlewany Co-Cr-Mo, kute Co-Ni-Cr-Mo i Co-Cr-W-Ni,
- stopy Ni-Ti.

Stale nierdzewne były pierwszymi metalami stosowanymi w ortopedii. Wprowadzenie stali nierdzewnej 18-8 SMO, która zawierała niewielki procent molibdenu, przyczyniło się do poprawy odporności na korozję w roztworze chlorkowym. Stop ten stał się znany jako stal nierdzewna typu 316. W latach pięćdziesiątych XX wieku lepszą odporność na korozję uzyskano poprzez zmniejszenie zawartości węgla w stali nierdzewnej 316 z 0,08 do maksymalnie 0,03% wag., tym samym stop ten stał się znany jako stal nierdzewna typu 316L. Stal ta odznacza się korzystnym połączeniem własności mechanicznych, odporności na korozję oraz niską ceną w porównaniu z innymi materiałami metalowymi stosowanymi na implanty [1, 6].

Tytan i jego stopy należą do najbardziej biokompatybilnych materiałów metalicznych, ponieważ posiadają bardzo dobre właściwości mechaniczne, doskonałą odporność na korozję i niską gęstość ($4,5 \text{ g/cm}^3$), co zapewnia im bardzo wysoki stosunek wytrzymałości do masy. Do produkcji implantów kostnych zastosowanie znajdują stopy tytanu takie jak: Ti6Al7Nb, Ti13Nb13Zr i Ti12Mo6Zr. Kolejną grupę stanowią stopy o obniżonej sztywności i module sprężystości oraz o dobrej odporności korozyjnej w środowisku płynów ustrojowych, służące do wytwarzania implantów kostnych. Najczęściej stosowanym w ortopedii, chirurgii szczękowo-twarzowej i chirurgii kręgosłupa stopem tytanu jest Ti6Al4V. Istnieją jednak pewne obawy związane z toksycznością pierwiastków stopowych wyżej wymienionego stopu tytanu. W ostatnich latach przeprowadzone testy *in vitro* i *in vivo* wykonane na stopie Ti6Al4V wykazały, że stop ten ma działanie toksyczne wynikające z uwolnionego V i Al, co ogranicza jego zastosowanie jako biomateriał. W związku z tym konieczne staje się zastosowanie metod inżynierii powierzchni w celu poprawy jego własności i wyeliminowania problemu toksyczności [7, 8].

Stopy kobaltu i chromu (Co-Cr) charakteryzują się doskonałą odpornością na zużycie w porównaniu ze stalą nierdzewną i tytanem. Ta klasa stopów była szeroko stosowana w stomatologii i chirurgii szczękowo-twarzowej jako protezy częściowe, implanty dentystryczne oraz implanty szczękowo-twarzowe. Stopy te znalazły również zastosowanie w chirurgii ortopedycznej, np. płytki i śruby mocujące złamania oraz protezy biodrowe i kolanowe. Pomimo niższej biokompatybilności niż Ti, stopy na bazie Co-Cr posiadają wiele zalet w endoprotezoplastyce stawów. Istnieją cztery typy stopów Co-Cr, które są zalecane do zastosowań w implantach chirurgicznych jak: stop odlewany Co-Cr-Mo (F75), oraz stopy Co-Cr-W-Ni (F90), Co-Ni-Cr-Mo (F562) i Co-Ni-Cr-Mo-W-Fe (F563) do przeróbki plastycznej. Obecnie tylko stopy F75 i F562 są szeroko stosowane w produkcji implantów [1].

Stopy Ni-Ti (stopy z pamięcią kształtu) znalazły zastosowanie między innymi do wyrobu implantów medycznych i narzędzi chirurgicznych, jak np. kłamry chirurgiczne, implanty długo- i krótkookresowe, kłamry i płytki do osteosyntezy, gwoździe kostne, tulejki dystansowe do leczenia schorzeń kręgosłupa, zaciski, narzędzia chirurgiczne o kształcie dostosowanym do pacjenta w czasie operacji, aktywne endoskopy oraz urządzenia ortopedyczne, ze względu na bardzo dobre własności wytrzymałościowe i plastyczne, wysoką odporność korozyjną, biotolerancję oraz wysoką oporność elektryczną. Pomimo wielu korzystnych własności stopów Ni-Ti pojawiają się pewne wątpliwości związane z ich zastosowaniem na długoterminowe implanty ze względu na odporność korozyjną i obecność niklu w ich składzie. Z tego powodu stopy te wymagają zastosowania odpowiednich powłok ochronnych [1, 9].

4. BIOLOGICZNA REAKCJA NA IMPLANT METALOWY

W początkowym etapie implantacji kluczowym czynnikiem wpływającym na reakcję organizmu jest reaktywność fizykochemiczna powierzchni implantu. Po wszczępieniu biomateriału do organizmu wchodzi on w bezpośredni kontakt z płynem ustrojowym. Płyn ustrojowy to korozyjne środowisko wodne zawierające różne typy jonów i cząsteczek, takich jak białka, polisacharydy i enzymy, a także różne typy komórek. Podczas implantacji początkowe zdarzenia, które mają miejsce na powierzchni biomateriału, silnie wpływają na jego żywotność. Interakcję pomiędzy tkanką a biomateriałem przedstawiono schematycznie na rysunku 2. Kiedy biomateriał jest wszczępiany do organizmu, pierwszymi cząsteczkami, które docierają do jego powierzchni, są cząsteczki wody. Na interakcje wody z powierzchnią implantu mają wpływ jej właściwości, głównie zwilżalność. Tworzenie się warstwy wody na powierzchni materiału następuje w ciągu nanosekund [1, 10].

Rysunek 2. Schemat zdarzeń zachodzących na granicy faz między systemami biologicznymi a powierzchnią biomateriału w skali czasu [1]

Figure 2. Illustration of events occurring at the interface between biological systems and biomaterial surface at varying time [1]

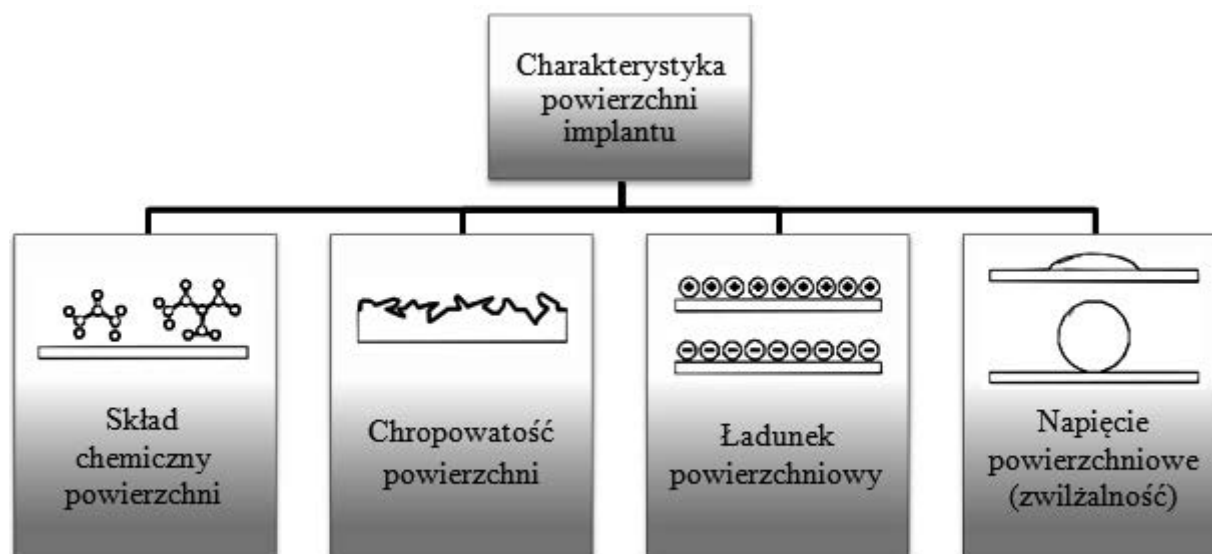
Interakcja powierzchni biomateriału z makrocząsteczkami znajdującymi się w środowisku fizjologicznym, takimi jak białka, jest drugim etapem reakcji organizmu na implant. Zwykle trwa to od kilku sekund do kilku godzin po implantacji. Białka te pochodzą najpierw z krwi i płynów tkankowych w miejscu rany, a później z aktywności komórkowej w okolicy okołowszczepowej. Z upływem czasu do powierzchni implantu przybywają cząsteczki o większym powinowactwie do powierzchni. Jeżeli powierzchnia jest już pokryta monowarstwą białka, dochodzi do odłączania się wcześniej zaadsorbowanych cząsteczek. Wymiana zachodzi do momentu wypełnienia powierzchni białkami silnie oddziałującymi z substratem. Zaadsorbowane białka pełnią rolę translatora między właściwościami powierzchni materiału a receptorami komórkowymi, decydując o losach implantu w środowisku biologicznym, wpływają na krzepnięcie krwi oraz adhezję bakterii i komórek [1, 10].

Trzeci etap reakcji organizmu to kontakt komórkowy, który zwykle trwa od kilku godzin do wielu dni. Polega na interakcji komórek z zaadsorbowanymi białkami na powierzchni implantu. Zaadsorbowane białka działają jak interfejs między powierzchnią implantu a komórkami. W rezultacie komórki nie oddziałują bezpośrednio z powierzchnią biomateriału, lecz pośrednio poprzez zaadsorbowaną warstwę białek. Etap kontaktu komórkowego obejmuje również migrację komórek na całej powierzchni implantu, a następnie ich różnicowanie i wzrost. Rodzaj komórek znajdujących się najbliżej powierzchni implantu i ich aktywność będą się zmieniać z upływem czasu. W zależności od rodzaju interakcji początkowej, ostatecznym rezultatem implantacji może być utworzenie torebki włóknistej lub osteointegracja z tkankami twardymi organizmu [1, 10].

5. POWODY MODYFIKACJI POWIERZCHNI BIOMATERIAŁÓW METALOWYCH

Środowisko wewnątrz ciała jest aktywne mechanicznie, chemicznie i elektrycznie, a powierzchnia między wszczepionym biomateriałem a środowiskiem biologicznym (takim jak tkanki twarde i miękkie, krew, płyny ustrojowe lub ślina) jest miejscem różnych dynamicznych procesów biochemicznych. Biologiczna reakcja żywych tkanek na biomateriały zależy od własności powierzchni, takich jak skład chemiczny, czystość, topografia, energia powierzchniowa, odporność na korozję i tendencja do naturalizacji sąsiednich białek [1].

W inżynierii tkankowej uważa się, że chemia oraz topografia powierzchni biomateriałów mają wpływ na promowanie adhezji komórek, podczas gdy ich makrostruktura jest zaangażowana w proces unaczynienia rusztowania i wzrost kości. Wpływ na odpowiedź komórkową i osteointegrację ma szereg własności powierzchni implantu, które przedstawiono na rysunku 3 [1].



Rysunek 3. Cechy wpływające na charakterystykę powierzchni implantu [1]

Figure 3. Features influencing the surface characteristics of the implant [1]

Skład chemiczny powierzchni jest ważną cechą biomateriału, ponieważ określa, które grupy funkcyjne reagują z biomolekułami. Dzięki modyfikacji grup funkcyjnych występujących na powierzchni implantu, zwilżalność powierzchni, ładunek elektryczny i energia swobodna

powierzchni również mogą ulec zmianie. Modyfikacja chemii powierzchni jest najbardziej bezpośrednim sposobem wpływania na adsorpcję białek i zachowanie komórek. Skład chemiczny powierzchni biomateriału może stymulować np. stan zapalny, wydzielanie cytokin, fibrynogenu czy powstawanie włóknistej torebki [1].

Topografia powierzchni implantu jest kluczowym czynnikiem wpływającym na proliferację i różnicowanie komórek. Modyfikacja powierzchni biomateriałów ma na celu stworzenie mikroporów i nanoporów, siatek, kolumn, wgłębień i przypadkowej chropowatości powierzchni. Wszystkie materiały na implanty przeznaczone do zastosowań osteointegracyjnych muszą posiadać złożoną charakterystykę topograficzną. Ten aspekt jest inspirowany procesami biologicznymi, które występują naturalnie w przebudowie kości. Podłoża o większej chropowatości będą eksponować większą powierzchnię dla możliwej interakcji z białkami. Obecność chropowatości powierzchni zapewnia początkową stabilizację, a także wzrost przyczepności powstającej kości do powierzchni biomateriału, co zapewnia dalszą poprawę wiązania implantu [1].

Biorąc pod uwagę rolę oddziaływań elektrostatycznych w wielu zdarzeniach biologicznych, obecność ładunku powierzchniowego na granicy faz ciała stałego jest jedną z głównych właściwości, które warunkują zarówno adsorpcję białek, jak i adhezję komórek. Dodatkowo naładowane powierzchnie sprzyjają adhezji komórek, podczas gdy ujemnie naładowane powierzchnie ją zmniejszają [1].

Zwilżalność powierzchni materiału jest niezwykle ważna dla adsorpcji białek i adhezji komórkowej. Kiedy materiał implantu jest umieszczany w ludzkim ciele, zwilżanie powierzchni implantu jest jednym z pierwszych i najważniejszych zdarzeń powodowanych przez płyny fizjologiczne. Dlatego zwilżalność powierzchni jest uważana za ważne kryterium, które może warunkować biokompatybilność materiału implantu. Trzy najważniejsze czynniki wpływające na zwilżalność powierzchni to jej skład chemiczny, topografia powierzchni i ładunek powierzchniowy. Adsorpcja białek może mieć wpływ na różne zachowania komórek, związane z różną zwilżalnością powierzchni. Powierzchnie hydrofobowe mają tendencję do adsorpcji większej ilości białek, podczas gdy powierzchnie hydrofilowe ograniczają ich adsorpcję. W ten sposób zwilżalność powierzchni indukuje rodzaj i ilość zaadsorbowanych komórek [1].

Obróbka powierzchni biomateriałów daje możliwość poprawy odpowiedzi materiałowej i biologicznej poprzez zmiany składu chemicznego powierzchni materiału, topografii, napięcia powierzchniowego i ładunku, przy jednoczesnym zachowaniu ogólnych właściwości implantu. Modyfikacja powierzchni biomateriałów może przynieść większy zysk w znacznie krótszym czasie w porównaniu z procesem opracowywania nowych biomateriałów. Z ekonomicznego punktu widzenia modyfikacja powierzchni może okazać się tańszym procesem, ponieważ modyfikacji poddaje się jedynie powierzchnię implantu. Innymi słowy, dzięki modyfikacji powierzchni można zachować kluczowe właściwości biomateriału, podczas gdy tylko najbardziej zewnętrzna powierzchnia jest modyfikowana w celu dostosowania do interakcji z organizmem. Głównym celem modyfikacji powierzchni jest polepszenie odporności na korozję, odporności na zużycie, nadanie właściwości przeciwbakteryjnych, zwiększenie bioadhezji i biokompatybilności, podczas gdy inne ważne wymagania, takie jak odpowiednia wytrzymałość mechaniczna i przetwarzalność, zależą od własności materiału rdzenia. Nie istnieje jednak uniwersalna technika modyfikacji powierzchni, którą można by zastosować do wszystkich biomateriałów. Wybór odpowiedniej metody zależy od wielu czynników, w tym od materiału podłoża, konstrukcji i geometrii elementu, kosztu oraz zastosowań końcowych [1].

6. POWŁOKI HYDROKSYAPATYTOWE

Hydroksyapatyt (HA) to inaczej hydrofosforan wapnia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, należący do grupy minerałów apatytowych. Współcześnie znajduje on powszechne zastosowanie w wielu dziedzinach medycyny, w tym implantologii. Do jego najistotniejszych zalet należą: biokompatybilność, bioaktywność, nietoksyczność, odporność na korozję oraz własności immunogenne. Ludzkie kości składają się w około 30% z materiału organicznego oraz w 70% z surowca nieorganicznego, którymi są apatyty odpowiadające za ich twardość i sztywność, a także stosowną wytrzymałość mechaniczną. HA jest chemicznie podobny do apatytów występujących w tkankach kostnych, dodatkowo pełniąc rolę źródła wapnia i fosforanów ułatwiających połączenie kości z HA oraz inicjuje tworzenie się siarczanu wapnia w tkance kostnej. Wpływa to na powolną stabilizację implantu i prowadzi do postępującego wzrostu kości. Wady, które uniemożliwiają zastosowanie HA jako głównego materiału na implanty, to jego słaba odporność na pękanie oraz zmęczenie. Ograniczenia te nie są jednak problemem w przypadku stosowania powłok z HA nanoszonych na podłoża metalowe. Takie połączenie materiałów pozwala uzyskać implant charakteryzujący się wysoką biogodnością oraz dobrymi własnościami mechanicznymi [11, 12].

Powłoki z hydroksyapatytu nanosi się na metalowe podłoża, głównie tytanowe, za pomocą różnych metod, do których zaliczamy między innymi: metodę zol-żel, natryskiwanie plazmowe, osadzanie elektrochemiczne, osadzanie elektroforetyczne, naporowywanie, osadzanie wspomagane wiązką jonów, rozpylanie magnetronowe RF, powlekanie zanurzeniowe, powlekanie biomimetyczne. Najpopularniejszym z wymienionych sposobów otrzymywania powłok HA jest metoda zol-żel. Wynika to głównie z prostoty przeprowadzenia procesu oraz braku konieczności wykorzystania zaawansowanych technologicznie urządzeń. Najnowsze badania skupiają się jednak na natryskiwaniu plazmowym. Metoda ta umożliwia wytwarzanie powłok o porowatej strukturze, która sprzyja efektywnemu wrastaniu tkanki kostnej w pory implantu. Jest to istotny proces przyczyniający się do niezawodnego mocowania implantu w kości. Najlepsze własności biokompatybilne wykazują powłoki, w których makropory są nie mniejsze niż 100 μm , mikropory są nie większe niż 20 μm , a ogólny zakres porowatości jest poniżej 25% obj [13].

Obiecującym sposobem modyfikowania odpowiedzi osteoblastycznej powłok hydroksyapatytu, zarówno *in vitro*, jak i *in vivo*, jest wprowadzenie jonów pierwiastków, takich jak magnez, cynk, srebro, stront, krzem oraz cer do struktury HA. Domieszkowane powłoki HA są nakładane na podłoże z chirurgicznej klasy stopu tytanu (Ti6Al4V). Może się to odbywać za pomocą kilku technik, którymi są: plazmowe lub płomieniowe napyłanie, metoda zol-żel, mokre metody chemiczne, wytrącanie lub osadzanie elektrochemiczne. Wszechstronną metodą osadzania różnych bioaktywnych powłok jest pulsacyjne osadzanie elektrochemiczne (PED), na podstawie którego opracowano nową technikę osadzania przy użyciu ablacji laserowej (MAPLE). Pozwala ona na wydajne nanoszenie cienkich powłok o różnym składzie – może być stosowana do powłok nieorganicznych (pierwiastki metaliczne) oraz organicznych (białka, leki) [14, 15].

Największym problemem stosowania protez są pooperacyjne infekcje bakteryjne, a także problemy z tworzeniem się nowej kości oraz ryzyko wystąpienia złamań spowodowanych osteoporozą. W celu zminimalizowania tych zjawisk stosuje się jony pierwiastków, które wykazują między innymi własności przeciwbakteryjne oraz poprawiają biokompatybilność oraz bioaktywność powierzchni implantu. Włączenie do struktury HA składników takich jak magnez, cynk i stront pozwala uzyskać poprawę bioaktywności komórek osteoblastów *in vitro*.

Dodatkowo domieszkowanie jonami magnezu zwiększa siłę adhezji osteoblastów w porównaniu z warstwą czystego HA. Główną rolą cynku jest wspomaganie procesu gojenia się ran. Udowodniono również, że niedobór Zn może powodować opóźnienie wzrostu szkieletu oraz przedłużoną regenerację kości. Stront wykazuje podwójną korzyść – promuje tworzenie kości oraz zmniejsza jej resorpcję. Srebro, a w szczególności wolne jony srebra, wykazują trwałą aktywność przeciwdrobnoustrojową w połączeniu z niską toksycznością w stosunku do komórek ludzkich. Domieszkowanie jonami Ag^+ nie wpływa na możliwość podawania terapeutycznych antybiotyków, co oznacza, że mogą być one stosowane niezależnie. Domieszkowanie jonami krzemu oraz ceru pozwala osiągnąć działanie przeciwbakteryjne i antykorozyjne, a także poprawia siłę adhezji ludzkich komórek osteoblastów poprzez zwiększenie ich aktywności metabolicznej [14-17].

7. POWŁOKI TLENKOWE

Powłoki tlenkowe, nanoszone na podłoża metalowe, głównie z tytanu, niklu i ich stopów, mają na celu poprawę odporności na korozję, podwyższenia trwałości oraz innych walorów użytkowych. Do najczęściej stosowanych na powłoki tlenków należą: TiO_2 , SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, ZnO [18-22].

Powłoki z tlenku tytanu (TiO_2) tworzą się samoistnie na powierzchni implantów tytanowych. Powszechnie uważa się, że takie powłoki chronią materiał wystawiony na działanie środowiska fizjologicznego przed korozją. Badania jednak wykazały, że ochrona ta nie jest wystarczająco skuteczna w przypadku długoterminowej ochrony przed korozją oraz zapobiegania przedostawaniu się szkodliwych jonów metali do organizmu. W celu osiągnięcia najlepszych rezultatów, powłoki nanoszone na podłoże powinny wykazywać się możliwie najwyższą aktywnością biologiczną. Taki warunek spełnia anataz, jedna z odmian polimorficznych dwutlenku tytanu, znany ze swojej aktywności fotokatalitycznej. Jest on potencjalnie atrakcyjnym materiałem powłokowym na implanty, ponieważ może zapewnić wysoce skuteczny, samosterylizujący efekt pod wpływem promieniowania UV [18].

Jednym z pierwiastków dobrze tolerowanych przez organizm jest krzem, który charakteryzuje się również stosunkowo wysoką odpornością na korozję. Warstwy tlenku krzemu nanosi się na podłoża metalowe, między innymi stop Ni-Ti, w celu poprawy ich biokompatybilności poprzez zmianę własności fizykochemicznych warstwy powierzchniowej wyrobu z zachowaniem niezmiennych własności mechanicznych materiału bazowego. Warstwy SiO_2 można nanosić różnymi metodami m.in. metodą zol-żel umożliwiającą nakładanie jednorodnych i czystych struktur na powierzchnię materiału. Istotnymi elementami związanymi z warstwami powierzchniowymi są jej szczelność oraz adhezja do podłoża. Metoda zol-żel nanoszenia warstwy SiO_2 pozwala otrzymać warstwę bardzo dobrze przylegającą do powierzchni stopu, która wykazuje wysokie własności ochronne przed oddziaływaniem środowiska korozyjnego [19].

Wśród powłok tlenkowych stosowanych na implanty znajdują się również powłoki kompozytowe. Warstwy $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ nakładane są na elementy wykonane z tytanu oraz jego stopów. Struktura powłok $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ jest zwarta i jednorodna chemicznie bez widocznych nieciągłości strukturalnych. Wykazuje dobre własności barierowe, chroniące podłoże metaliczne w środowiskach kwaśnych i obojętnych oraz suchych i gorących gazów utleniających, powoduje wzrost odporności korozyjnej metalowych implantów, a także nadaje ich powierzchni właściwości bioaktywne. Mikrostruktura składa się z wyraźnych cząsteczek

fazy szklistej SiO_2 w osnowie TiO_2 . Warstwa ta wykazuje się wysokim parametrem chropowatości, co ułatwia korzystne wiązanie struktur kostnych z tytanowymi implantami [20].

Kolejne, powszechnie stosowane warstwy, to warstwy tlenku cynku. Warstwy ZnO oferują szereg korzyści, takich jak niska toksyczność, wysoka odporność na korozję, biokompatybilność, piezoelektryczność oraz hamowanie uwalniania szkodliwych jonów z materiału podłoża. Udowodniono również, że warstwy ZnO wpływają na poprawę aktywności przeciwdrobnoustrojowej – ograniczają kolonizację i tworzenie się biofilmu. Warstwy te wykonywane są najczęściej z wykorzystaniem metody zol-żel, ponieważ pozwala ona na produkcję warstw tlenkowych na dużą skalę przy niskim koszcie i dobrej przyczepności do podłoża [21, 22].

8. POWŁOKI DIAMENTOPODOBNE

Warstwy węglowe należą do materiałów powłokowych cenionych w zastosowaniach medycznych od wielu lat ze względu na dobre własności wytrzymałościowe na zużycie oraz biogodność. Tego typu materiały są jednym ze sposobów wytworzenia bariery ochronnej, a co za tym idzie ograniczenia problemu odrzucenia implantu na skutek występowania reakcji alergicznej. Powłoki nakładane na implanty, oprócz bariery ochronnej i poprawy własności mechanicznych, czy odporności korozyjnej, posiadają także dodatkowe funkcje w kontekście docelowo wywoływanych reakcji biologicznych, takich jak przyspieszone procesy osteosyntezy, proliferacji, czy podwyższone działanie antybakteryjne, antytrombogenne i inne. Taki efekt może zostać osiągnięty przez zastosowanie dodatku odpowiedniego pierwiastka i wprowadzenia go do matrycy warstwy węglowej. Pierwiastki, wykorzystywane do tego celu można podzielić na [23]:

- umożliwiające uzyskanie własności antybakteryjnych jak: Ag, Cu, Si,
- obniżające trombogenność: Si, Ca, P,
- stymulujące proliferację komórek: Si, Ti, Ca,
- przyspieszające proces osteointegracji: Ti, Si.

Powłoki diamentopodobne DLC stanowią skuteczną barierę dla uczulających jonów metali typu Ni, Cr, Mo i z powodzeniem znajdują zastosowanie na biomateriały metaliczne, takie jak stopy z pamięcią kształtu Ni-Ti, stal austenityczna 316L, stop tytanu z dodatkiem wanadu (Ti6Al4V) oraz niobu (Ti6Al7Nb) [23].

Zastosowanie powłok diamentopodobnych na stopy z pamięcią kształtu Ni-Ti jako długoterminowe implanty pozwala na ograniczenie korozji i jednocześnie zwiększenie biokompatybilności powierzchni stopów, ponadto tego typu powłoki skutecznie chronią ludzki organizm przed przenikaniem jonów niklu z podłoża Ni-Ti. Najpopularniejszą metodą otrzymywania diamentopodobnych warstw węglowych na powierzchni stopów Ni-Ti jest implantacja jonów z fazy gazowej wspomaganą wyładowaniami plazmowymi. Otrzymane tą metodą warstwy DLC są bardzo cienkie, a koncentracja węgla zmniejsza się wraz z głębokością, co pozwala zapobiegać wydostawaniu się jonów niklu do środowiska nawet po okresie 20 dni inkubacji w roztworze symulującym warunki ludzkiego organizmu. Warstwy DLC charakteryzują się dobrą adhezją do podłoża, a także nie mają wpływu na obniżenie nadsprężystości stopu Ni-Ti, ponadto przyczyniają się do poprawy hemokompatybilności [9].

Możliwość modyfikacji powłok DLC jonami srebra znajduje zastosowanie w przypadku stali austenitycznej AISI 316LVM. Materiał ten, pomimo faktu istnienia innych materiałów o lepszych własnościach mechanicznych i biokompatybilności, jest wykorzystywany ze względu na przystępną cenę, jednak jego własności w dalszym ciągu wymagają poprawy.

Dlatego wymaga zastosowania odpowiednich powłok, które umożliwią poprawę własności mechanicznych, przeciwkorozyjnych, fizykochemicznych i biologicznych. Jednym ze sposobów dającym możliwość poprawy tych własności jest zastosowanie powłok DLC (diamond-like carbon) oraz NCD (nanocrystalline diamond). Własności antibakteryjne powłok węglowych są możliwe do uzyskania na drodze ich domieszkowania jonami srebra. Istnieje wiele dowodów na bardzo dobre własności biologiczne i antibakteryjne tego typu pokryć. Metoda hybrydowa RF PACVD/MS (Radio Frequency Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition/Magnetron Sputtering) obecnie jest jedną z najlepszych do uzyskania diamentopodobnych węglowych powłok. A zastosowanie gradientu składu chemicznego wraz z poprawiającą adhezję międzywarstwą Ti pozwala na syntezę grubej oraz dobrze przylegającej powłoki węglowej [6].

Jednym z najlepiej zbadanych materiałów stosowanych w celu domieszkowania powłok DLC jest krzem. Zastosowanie tego pierwiastka w powłokach diamentopodobnych typu (Si-DLC) wpływa na zmniejszenie naprężeń wewnętrznych, podwyższenie stabilności termicznej, własności mechanicznych, trybologicznych i korozyjnych, dodatek krzemu przyczynia się również do poprawy własności biologicznych ponieważ odgrywa ważną rolę w proliferacji osteoblastów i procesie odbudowy kości. Najczęściej stosowaną metodą do uzyskania powłok DLC domieszkowanych Si jest technika RF PACVD – osadzania z fazy gazowej wspomaganą plazmą generowaną polem elektromagnetycznym wysokiej częstotliwości (z ang. Radio Frequency Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition) Obiecującym materiałem do zastosowań medycznych jest także naniesienie powłoki DLC (DLC-Si/Ag) z dodatkiem krzemu i srebra. Połączenie własności srebra i krzemu w powłoce diamentopodobnej może przyczynić się do uzyskania biomateriału spełniającego wszystkie wymagania mechaniczne i biologiczne. Tego typu powłoka może znajdować zastosowanie na stopie Ti6Al7Nb. Jedną z możliwości wytworzenia tego typu powłoki jest modyfikacja metody RF PACVD chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganą plazmą o częstotliwości radiowej w celu umożliwienia jednoczesnego domieszkowania Si i Ag w jednym procesie [22, 24].

9. POWŁOKI POLIMEROWE

Biodegradowalne polimery są niezastąpione w wielu kluczowych zastosowaniach biomedycznych, w tym w powłokach antibakteryjnych, szwach chirurgicznych, systemach dostarczania leków i elementach zastępujących tkanki. Powłoki polimerowe poprawiają ochronę antykorozyjną, cytokompatybilność i właściwości antibakteryjne biomateriałów. Ponadto zostały powszechnie uznane jako zdolne do kontrolowania i kierowania odpowiedziami komórek, takimi jak adhezja, proliferacja i różnicowanie. Z tego powodu są one stosowane na metalowe implanty biomedyczne, w tym na obecnie intensywnie badane stopy magnezu. W medycynie znajdują zastosowanie takie polimery, jak polilaktyd (PLA), ko-polimer polilaktyd-glikolid (PLGA), polikaprolakton (PCL), chitozan (CTS) lub kolagen (COL). Powłoki polimerowe na metalowych implantach medycznych można wytwarzać m.in. przez powlekanie zanurzeniowe, powlekanie rotacyjne, natrysk oraz osadzanie elektroforetyczne [25, 26].

Polilaktyd (PLA) to hydrofobowy, biokompatybilny alifatyczny poliester o zdolności do biodegradacji, także w organizmach żywych. Jest stosowany w medycynie jako szwy chirurgiczne, igły do iniekcji, systemy kontrolowanego uwalniania leków i rusztowania dla tkanek, w tym wytwarzane przez druk 3D. Kwas mlekowy, jednostka składowa PLA, jest

prostą chiralną cząsteczką z dwoma enancjomerami, L-laktydem i D-laktydem. Fizycznymi właściwościami i biodegradowalnością PLA można manipulować przez zawartość poszczególnych enancjomerów. PLGA jest kopolimerem kwasu mlekowego (LA) i kwasu glikolowego (GA). Wykazuje on wysoką biokompatybilność oraz umożliwia zastosowanie jako systemy uwalniania leków. Fizyczne, mechaniczne i chemiczne właściwości PLGA można modyfikować zmieniając stosunek dwóch ko-monomerów [25].

Polikaprolakton (PCL) to biodegradowalny poliester, wykazujący wysoką biokompatybilność, stabilność strukturalną, niską temperaturę topnienia i wysoką elastyczność mechaniczną. Można wyróżnić dwa typy degradacji PCL: hydrolityczny i enzymatyczny, z których oba dają oligomery zawierające grupy karboksylowe. Degradacja hydrolityczna zachodzi równomiernie w objętości materiału, podczas gdy degradacja enzymatyczna sprzyja erozji. PCL jest bardziej odporny na rozpuszczanie w płynach ustrojowych w porównaniu z PLA, a także jest stosunkowo tani. Dodatkową zaletą PCL jest to, że może hamować wydzielanie gazu z metalu rdzenia implantu. Łatwość przetwarzania PCL i możliwość dostosowania właściwości sprawiają, że jest on chętnie stosowany w inżynierii tkankowej [25].

Chitozan (CTS) to naturalny polimer złożony z jednostek glukozaminy i N-acetyloglukozaminy połączonych jednym do czterech wiązań glikozydowych. Do szeregu zalet chitozanu można zaliczyć: biodegradowalność, biokompatybilność, biofunkcjonalność, zdolność do immobilizacji białek, kwasów nukleinowych, wzmocnione przyleganie komórek, wrodzoną aktywność przeciwbakteryjną, przyspieszenie gojenia ran, odporność chemiczną, odpowiednią zdolność ochrony przed korozją (przy zastosowaniu jako powłoka), zdolność łatwego tworzenia powłoki oraz niskie koszty, co czyni go atrakcyjnym do stosowania w inżynierii tkankowej oraz systemach uwalniania leków. Stwierdzono, że w porównaniu z polimerami syntetycznymi (np. PLA, PLGA, PCL) chitozan jest bardziej biokompatybilny, głównie ze względu na brak silnie kwasowych produktów biodegradacji [25, 27, 28].

Kolagen (COL) to najbardziej rozpowszechniony polimer w organizmie człowieka. Stanowi on organiczną macierz zębiny i kości oraz większość ścięgien i więzadeł. Jest również ważnym składnikiem skóry, rogówki, naczyń krwionośnych i chrząstki oraz większości innych tkanek. Obecnie zidentyfikowano około 28 typów kolagenu. Najbardziej fascynującą cechą kolagenu jest zdolność do samoorganizacji we włókna, co prowadzi do hierarchicznej struktury tkanki. Hierarchia strukturalna generowana przez zespół kolagenu zapewnia mechaniczną sprężystość i wytrzymałość potrzebną tkankom do efektywnego funkcjonowania. Funkcjonalność ta zapoczątkowała badania naukowe nad jego wykorzystaniem jako surowca do wytwarzania rusztowań inżynierii tkankowej [25, 29].

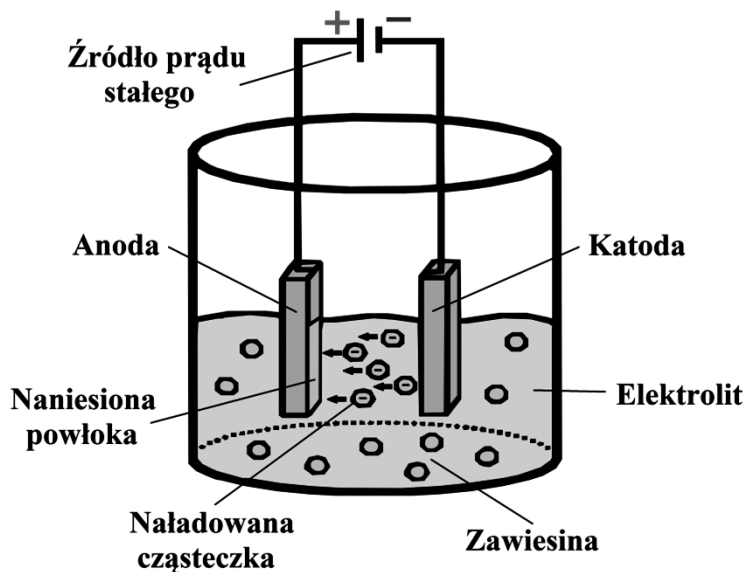
10. POWŁOKI KOMPOZYTOWE O OSNOWIE POLIMEROWEJ

Własności powłok polimerowych na implantach metalowych mogą okazywać się niewystarczające dla niektórych zastosowań funkcjonalnych. Z tego powodu łączy się je z innymi materiałami konstruując powłoki kompozytowe. Jako osnowę stosuje się polimery takie jak chitozan, polieteroketon (PEEK), polidopamina (PDA), polilaktyd, a także pozostałe wcześniej wymienione biozgodne polimery. Jako fazę wzmacniającą lub nadającą nowe własności wykorzystuje się [27, 30]:

- hydroksyapatyt, krzemionkę, bioaktywne szkło,
- tlenek tytanu, tlenek cyrkonu, tlenek cynku, tlenki grafitu, haloizyt, hematyt,
- kolagen.

Najpopularniejszą metodą umożliwiającą łatwe konstruowanie powłok kompozytowych o osnowie polimerowej na podłożu metalowym jest osadzanie elektroforetyczne. Powłoki osadza się m.in. na stali 316L, tytanie i jego stopach oraz stopach magnezu. Do głównych zalet tej metody można zaliczyć niskie wymagania sprzętowe, regulowane właściwości powłoki poprzez zmianę parametrów procesu, możliwość osadzania wrażliwych biomateriałów w temperaturze pokojowej, możliwość wytwarzania jednorodnych powłok o wysokiej czystości, osadzanie powłok porowatych, co stymuluje wrastanie tkanki do struktury porowatej, zdolność do tworzenia cienkich warstw, możliwość zastosowań przemysłowych oraz wysoką wydajność produkcji [27, 30].

Proces osadzania elektroforetycznego (Rys. 4) polega na nanoszeniu na powierzchnię przedmiotu cząstek tworzywa z wodnego układu dyspersyjnego (hydrozolu), organicznego układu dyspersyjnego (organodispersji) lub z roztworu koloidalnego pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. W polu elektrycznym zachodzi ruch cząstek, czyli elektroforeza, w kierunku anody, co nosi nazwę anaforezy, lub w kierunku katody, co nazywa się kataforezą, w zależności od polarności elektrody – materiału rdzenia. Na powierzchni elektrody cząstki ulegają koagulacji wskutek kompensacji ładunku elektrycznego jonami pochodzącymi głównie z elektrolizy wody (w przypadku wodnego układu dyspersyjnego). Osadzona powłoka ma strukturę porowatą i zawiera znaczną ilość fazy ciekłej o ładunku przeciwnym. Pod wpływem prądu faza ciekła zawierająca kationy wędruje w kierunku katody (elektroosmoza), co powoduje, że powłoka ulega osuszeniu (zawiera 5-10% fazy ciekłej) i łączy się adhezyjnie z powierzchnią przedmiotu. Po wyjęciu przedmiotu z fazy ciekłej powłokę suszy się i zostala w temperaturze zazwyczaj nieco wyższej od temperatury topnienia tworzywa i następnie ochłodzeniu przedmiotu z naniesioną ostatecznie powłoką, co powoduje jej uformowanie ostateczne [27, 30].



Rysunek 4. Schemat procesu osadzania elektroforetycznego [30]

Figure 4. Diagram of the electrophoretic deposition process [30]

Konstruowanie wieloskładnikowych powłok kompozytowych umożliwia szerokie kształtowanie ich własności użytkowych. Przykład może stanowić osadzona elektroforetycznie powłoka kompozytowa hydroksyapatyt/chitozan wzmocniona kolagenem (COL) i heksagonalnym azotkiem boru (h-BN) na podłożu ze stopu Ti-6Al-4V. Kolagen jest

stosowany jako organiczny materiał wzmacniający ze względu na doskonałą biokompatybilność, dopuszczalną biodegradowalność i odpowiednie podobieństwo komórkowe. Natomiast h-BN używany jest jako nieorganiczny materiał wzmacniający ze względu na właściwości antykorozyjne, mechaniczne i trybologiczne. Zarówno pojedyncze wzmocnienie kolagenem, jak i h-BN pozytywnie wpływa na ochronę antykorozyjną oraz właściwości mechaniczne i trybologiczne powłok kompozytowych HA/CTS. Jednak połączenie tych dwóch materiałów wzmacniających miało znacznie bardziej pozytywny wpływ na właściwości powłoki dzięki efektowi synergii. Osadzone elektroforetycznie powłoki HA/CTS/COL/h-BN mogą potencjalnie znaleźć zastosowanie w odbudowie kości i naprawach uszkodzeń kości w strefach obciążonych [31].

11. WIELOSŁADNIKOWE POWŁOKI NANOSTRUKTURALNE NA BAZIE TiO_2

Głównym czynnikiem wymuszającym zastosowanie modyfikacji powierzchni implantów z tytanu oraz jego stopów są pojawiające się stany zapalne zarówno bezpośrednio po wprowadzeniu wszczepu do organizmu jak i po dłuższym okresie jego użytkowania. Jako przykład można podać niepowodzenia wynikające z zastosowania implantów tytanowych w stomatologii wymuszających ich usunięcie, z powodu pojawienia się stanu zapalnego tkanek wokół implantu. Taka reakcja zapalna wokół wszczepu jest spowodowana występowaniem patogennej mikroflory, jak również reakcji systemu immunologicznego organizmu na czynniki chorobotwórcze. W celu zapewnienia wszczepom zdolności do aktywnego zwalczania stanów zapalnych należy zmodyfikować ich powierzchnię tak, aby adhezja bakterii była zminimalizowana lub wzbogacić ją składnikami o działaniu przeciwdrobnoustrojowym. Nadanie odpowiedniej architektury, struktury i składu chemicznego powłocy na tytanowym podłożu, jest sposobem umożliwiającym poprawę przebiegu procesów łączenia powierzchni z kością, co zapewniającym rozwijającym się komórkom osteoblastów jak najlepsze zakotwiczenie na ich powierzchni i warunki do ich rozwoju. Projektowanie i wytwarzanie zintegrowanych z powierzchnią podłoża nanopowłok bazujących na TiO_2 , zapewniających jej wysoką biointegrację, jak i przeciwwzapalność przyczynia się do poprawy własności stopów tytanu. Ważnym zagadnieniem jest opracowanie metod wytwarzania powłok nanokompozytowych, w których warstwa TiO_2 jest wzbogacona w składniki, nadające jej właściwości przeciwwzapalne, takie jak nanocząstki srebra oraz nanokryształy hydroksyapatytu. Metody chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) oraz metody osadzania warstw atomowych (ALD) są szeroko stosowane w wytwarzaniu biomateriałów, a w tym przypadku dają możliwość wzbogacania powłok TiO_2 nanocząstkami srebra i nanokryształami hydroksyapatytu. Udoskonalenie warunków prowadzenia tych procesów i ocena bioaktywności otrzymywanych powłok jest bardzo istotną kwestią. Rozwiązanie tego zagadnienia może mieć bardzo ważne znaczenie przy wdrażaniu opracowanych powłok do konstrukcji implantów nowej generacji przeznaczonych dla ortopedii, chirurgii szczękowo-twarzowej, stomatologii, a także chirurgii kręgosłupa [8].

Wytwarzanie powłok bazujących na TiO_2 o kontrolowanej nanoarchitekturze, np. nanorurek, nanosłupków, nanokropek, nanoporów, nanokoronek jest możliwe dzięki zastosowaniu metody elektrochemicznego utleniania powierzchni podłoża z tytanu i jego stopów jako procesu anodowania. Anodowanie odbywa się w roztworach elektrolitów przy oddziaływaniu pola elektrycznego, gdzie anodą jest tytanowe podłoże, a katodą płytka platynowa. Tworzenie się powłoki ditlenku tytanu o określonej architekturze jest wynikiem procesów samoorganizacji. Podczas procesów anodyzacji następuje wytrawianie tworzącej się warstwy

tlenku metalu przy jednoczesnym tworzeniu nanowarstwy o uporządkowanej architekturze. Do procesu anodowania tytanu wykorzystuje się najczęściej elektrolit, którego głównym składnikiem jest kwas chromowy z dodatkiem lub bez kwasu fluorowodorowego. Dobierając odpowiednie warunki procesu anodowania można otrzymać cztery podstawowe typy warstw tlenkowych, o różnej morfologii powierzchni. To, jaki rodzaj powłoki zostanie uzyskany, jest uzależnione od składu zastosowanego w procesie elektrolitu oraz przyłożonego napięcia prądu elektrycznego. Własności biointegracyjne jednolitej warstwy TiO_2 oraz warstwy zawierającej nieuporządkowane pory są wyraźnie słabsze od powłok złożonych z nanorurek TiO_2 [8, 32].

Zastosowanie metody elektrochemicznego utleniania pozwala na otrzymanie powłok o wysokiej biogodności i doskonałych właściwościach mechanicznych. Kolejnym etapem wytwarzania powłoki jest zastosowanie metod chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) oraz osadzania warstw atomowych (ALD) w celu wytwarzania nanocząstek. Odpowiedni dobór prekursorów, a także warunki prowadzenia procesu osadzania z fazy gazowej, umożliwiają wytwarzanie nanopowłok złożonych ze zdyspergowanych nanocząstek o kontrolowanej wielkości, kształcie i strukturze oraz pozwalają na wzbogacenie wytworzonych nanoporowatych i nanorurkowych powłok ditlenku tytanu nanocząstkami o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych. Srebro i jego nanocząstki należą do najstarszych i najlepiej sprawdzonych w praktyce środków mikrobiobójczych. Od wielu lat prowadzone są prace nad użyciem nanocząstek srebra (AgNPs) w implantologii. Efekt ich wielokierunkowego działania na drobnoustroje polega na [8]:

- niszczeniu błony komórkowej bakterii w wyniku bezpośredniego kontaktu z powierzchnią (oddziaływania z grupami tiolowymi),
- bakteriobójczym działaniu jonów srebra uwalnianych w wyniku utleniania AgNPs w środowisku płynów ustrojowych (jony te przenikając przez błonę komórkową bakterii zaburzają produkcję ATP i replikację DNA),
- generowaniu przez AgNPs wolnych rodników tlenkowych o niekorzystnym działaniu na DNA i błonę komórkową bakterii.

Nanocząstki srebra są bardzo skuteczne w zwalczaniu bakterii, grzybów oraz wirusów, dlatego wzbogacając powierzchnię implantu w AgNPs możliwe staje się ograniczenie tworzenia się biofilmu bakteryjnego. Zastosowanie związku srebra(I) jako prekursora jest najlepszym rozwiązaniem, ze względu na termiczny rozkład w trakcie procesów CVD prowadzący do osadzania rozproszonych nanocząstek srebra, bez zanieczyszczenia powłoki produktami jego termicznego rozkładu. Kolejnym ważnym problemem jest dobór odpowiedniej temperatury osadzania i wzrostu AgNPs, w której nie następowaloby zniszczenie nanoporowatej i nanorurkowej architektury powierzchni powłoki, ponieważ do temperatury 300°C wytwarzane powłoki zachowują swoją amorficzność, a morfologia ich powierzchni nie ulega zmianie. Powyżej tej temperatury następuje przemiana fazowa amorficznego TiO_2 do anatazu, która jest powodem zniszczenia architektury rurkowej i tworzeniem nanokrystalitów anatazu. Zastosowanie metody CVD do wzbogacania nanocząstkami srebra nanoporowatych powłok ditlenku tytanu jest najbardziej odpowiednią metodą wytwarzania długoterminowo działającej powierzchni przeciwdrobnoustrojowej. Otrzymywane w ten sposób biomateriały mogą z powodzeniem rozwiązać problemy związane z tworzeniem się infekcji okołowszczepowej stosowanych obecnie implantów kostnych [8].

Alternatywą do opisanego wcześniej procesu chemicznego osadzania z fazy gazowej jest zastosowanie techniki osadzania warstw atomowych (ALD). Zastosowanie metody ALD umożliwia wzbogacenie warstw TiO_2 złożonych z uporządkowanych nanoporów lub nanorurek nanokrystalami hydroksyapatytu. Zmieniając średnicę nanoporów/nanorurek przy

wykorzystaniu metody ALD możliwe jest utworzenie powłoki nanokompozytowej typu TNT/HA o odpowiednich właściwościach mechanicznych, trwale połączonej z podłożem i wykazującej odpowiednią bioaktywność. W powłokach tego typu nanoporowata lub nanorurkowa warstwa TNT stanowi łącznik pomiędzy podłożem metalowym, a warstwą hydroksyapatytową. Modyfikacja warstw TiO_2 złożonych z uporządkowanych nanoporów lub nanorurek nanokryształami HA przyczynia się do zahamowania kolonizacji gronkowca złocistego i ograniczenia tworzenia się biofilmu bakteryjnego [8].

12. PODSUMOWANIE

Metale stanowią ważną grupę wśród materiałów biomedycznych dzięki połączeniu zadawalającej biokompatybilności i doskonałych właściwości mechanicznych. Te właściwości sprawiają, że metale wykorzystywane są do zastosowań nośnych, tj. implanty ortopedyczne. Ważną kwestią w poprawie funkcji i żywotności implantów jest odpowiednie przygotowanie powierzchni przed implantacją, ponieważ to ona jest medium, na którym biomateriały spotykają się i wchodzi w interakcję ze środowiskiem biologicznym (tj. kośćmi, tkankami miękkimi i krwią). Modyfikacje powierzchni biomateriałów stanowią obiecującą drogę do zaprojektowania biofunkcjonalności na styku implantu z organizmem, aby wpływać na odpowiedzi biologiczne bez zmiany właściwości objętościowych materiału. Najważniejszymi aspektami powierzchniowymi w projektowaniu implantów medycznych są chemia powierzchni biomateriału, topografia, ładunek powierzchniowy i zwilżalność.

Nie istnieje uniwersalna technika modyfikacji powierzchni dla wszystkich biomateriałów i zastosowań. Na przykład dla implantów kostnych wymagana jest skłonność powierzchni materiału do osteointegracji, dla wszczepów sercowo-naczyniowych wymagana jest kompatybilność z krwią oraz zmniejszenie trombogenności, natomiast w przypadku implantów dentystycznych wymagana jest kompatybilność z tkankami miękkimi, aby zapobiec inwazji bakterii w szczelinach, która znajduje się między implantem zębowym a nabłonkiem dziąseł.

Zrozumienie mechanizmów adsorpcji białek i adhezji komórek na styku materiału z tkanką zapewnia solidne podstawy do doboru odpowiednich biomateriałów i technik modyfikacji powierzchni. Specyficzne sposoby obróbki powierzchni muszą być dostosowane do materiału podłoża, specyficznego środowiska biologicznego składającego się z rodzaju przylegającej tkanki i danego zastosowania, tak aby zwiększyć wydajność biomateriału *in vivo*. Większość modyfikacji może zmienić chemię i topografię powierzchni biomateriałów metalowych, w szczególności dla lepszej osteointegracji. Brak osteointegracji pomiędzy kością a implantem prowadzi do wytworzenia włóknistej torebki wokół implantu. Jest ona podatna na mikroruchy, co skutkuje jej przedwczesnym poluzowaniem. Wczesna integracja implantu z kością umożliwia szybsze obciążenie fizjologiczne, a tym samym zapobiega zanikowi kości. Zmniejsza to również czas i koszty hospitalizacji oraz poprawia jakość życia pacjentów.

LITERATURA

1. A. Nouri, C. Wen, Introduction to surface coating and modification for metallic biomaterials, *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*, 2015, pp. 3-60
2. B. G. X. Zhang, D. E. Myers, G. G. Wallace, M. Brandt, P. F. M. Choong, Bioactive Coatings for Orthopaedic Implants - Recent Trends in Development of Implant Coatings, *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 15(7), 2014, pp. 11878-11921

3. N. S. Manam, W. S. W. Harun, D. N. A. Shri, S. A. C. Ghani, T. Kurniawan, M. H. Ismail, M. H. I. Ibrahim, Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 701, 2017, pp. 698-715
4. C. Oldani A. Dominguez, Titanium as a Biomaterial for Implants, *Recent Advances in Arthroplasty*, 2012
5. A. Laska, Biomateriały stosowane w inżynierii tkankowej do regeneracji tkanek, *Zeszyty Naukowe Towarzystwa Doktorantów UJ Nauki Ścisłe*, nr 14(1), 2017
6. D. Batory, J. Gorzędowski, Ł. Kołodziejczyk, W. Szymański, Modyfikacja powłok DLC metodą implantacji jonów srebra, *Politechnika Łódzka, Inżynieria Biomateriałów*, 105, 2011, pp. 5-12
7. V. Secchi, S. Franchi, M. Santi, A. Vladescu, M. Braic, T. Skála, C. Battocchio, Biocompatible Materials Based on Self-Assembling Peptides on Ti25Nb10Zr Alloy: Molecular Structure and Organization Investigated by Synchrotron Radiation Induced Techniques. *Nanomaterials*, vol. 8(3), 2018, pp.148-166
8. A. Radtke, Nanowarstwy ditlenku tytanu o zróżnicowanej strukturze i morfologii, jako biozgodne oraz aktywne biologicznie i fotokatalitycznie powłoki na podłożach tytanowych i ze stopu Ti6Al4V, Autoreferat, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii Nieorganicznej i Koordynacyjnej, Toruń 2019
9. M. Freitag, Struktura i właściwości modyfikowanych powierzchni stopów NiTi, Praca doktorska, Uniwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materiałach, Katowice, 2012
10. A. W. Bridges, A. J. García, Anti-Inflammatory Polymeric Coatings for Implantable Biomaterials and Devices, *Journal of Diabetes Science and Technology*, vol. 2(6), 2008, pp. 984-994
11. M. Makrenek, R. Belka, W. Żórawski, S. Kowalski, M. Sztorc, A. Góral, Fizykomechaniczne właściwości materiałów hydroksyapatytowych natryskiwanych plazmowo stosowanych w implantologii, *Medycyna Pracy*, nr 69(6), 2018, str. 651-661
12. A. I. Bucur, E. Linul, B. O. Taranu, Hydroxyapatite coatings on Ti substrates by simultaneous precipitation and electrodeposition, *Applied Surface Science*, vol. 527, 2020
13. D. L. Alontseva, M. B. Aibilev, A. M. Zhilkashinova, S. G. Voinarovych, O. N. Kyslytsia, E. Ghassemieh, A. Russakova, L. Łatka, Optimization of hydroxyapatite synthesis and microplasma spraying of porous coatings onto titanium implants, *Advances in Materials Science*, vol. 18(3), 2018, pp. 79-94
14. M. Furko, V. Havasi, Z. Kónya, A. Grünewald, R. Detsch, A. R. Boccaccini, C. Balázs, Development and characterization of multi-element doped hydroxyapatite bioceramic coatings on metallic implants for orthopedic applications, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 57(2), 2018, pp. 55-65
15. M. Furko, E. Della Bella, M. Fini, C. Balázs, Corrosion and biocompatibility examination of multi-element modified calcium phosphate bioceramic layers, *Materials Science and Engineering: C*, vol. 95, 2019, pp. 381-388
16. S. Ziani, S. Meski, H. Khireddine, Characterization of Magnesium-Doped Hydroxyapatite Prepared by Sol-Gel Process, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 11(1), 2014, pp. 83-91
17. B. Priyadarshini, U. Vijayalakshmi, In Vitro bioactivity, biocompatibility and corrosion resistance of multi-ionic (Ce/Si) co-doped hydroxyapatite porous coating on Ti-6Al-4V for bone regeneration applications, *Materials Science and Engineering: C*, vol. 119, 2021

18. N. Drnovšek, K. Rade, R. Milačič, J. Štrancar, S. Novak, The properties of bioactive TiO₂ coatings on Ti-based implants, *Surface and Coatings Technology*, vol. 209, 2012, pp. 177-183
19. A. Król, W. Walke, M. Basiaga, Ocena wybranych własności użytkowych warstwy SiO₂ naniesionej na powierzchnię stopu Ni-Ti, *Aktualne Problemy Biomechaniki*, nr 9, 2015
20. M. Walczak, Charakterystyka powłok ceramicznych SiO₂ i SiO₂-TiO₂ otrzymanych metodą zol-żel, *Postępy Nauki i Techniki*, nr 9, 2011, str. 80-90
21. L. D. Trino, L. F. Dias, L. G. Albano, E. S. Bronze-Uhle, E. C. Rangel, C. F. Graeff, P. N. Lisboa-Filho, Zinc oxide surface functionalization and related effects on corrosion resistance of titanium implants, *Ceramics International*, vol. 44(4), 2018, pp. 4000-4008
22. G. Voicu, D. Miu, C. D. Ghitulica, S. I. Jinga, A. I. Nicoara, C. Busuioc, A. M. Holban, Co doped ZnO thin films deposited by spin coating as antibacterial coating for metallic implants, *Ceramics International*, vol. 46(3), 2020, pp. 3904-3911
23. D. Bociąga, Streszczenie najważniejszych osiągnięć naukowych, *Politechnika Łódzka*, 2019
24. L. Swiatek, A. Olejnik, J. Grabarczyk, A. Jedrzejczak, A. Sobczyk-Guzenda, M. Kaminska, W. Jakubowski, W. Szymanski, D. Bociąga, Multi-doped diamond like-carbon coatings (DLC-Si/Ag) for biomedical applications fabricated using the modified chemical vapour deposition method, *Diamond & Related Materials*, vol. 67, 2016, pp. 54-62
25. L.-Y. Li, L.-Y. Cui, R.-C. Zeng, S.-Q. Li, X.-B. Chen, Y. Zheng, M. B. Kannan, Advances in functionalized polymer coatings on biodegradable magnesium alloys – A review, *Acta Biomaterialia*, vol. 79, 2018, pp. 23-36
26. J. Sun, Y. Zhu, L. Meng, P. Chen, T. Shi, X. Liu, Y. Zheng, Electrophoretic deposition of colloidal particles on Mg with cytocompatibility, antibacterial performance, and corrosion resistance, *Acta Biomaterialia*, vol. 45, 2016, pp. 387-398
27. E. Avcu, F. E. Baştan, H. Z. Abdullah, M. A. Ur Rehman, Y. Yıldıran Avcu, A. R. Boccaccini, Electrophoretic Deposition of Chitosan-based Composite Coatings for Biomedical Applications: A Review, *Progress in Materials Science*, vol. 103, 2019, pp. 69-108
28. U. Adhikari, N. P. Rijal, S. Khanal, D. Pai, J. Sankar, N. Bhattarai, Magnesium incorporated chitosan based scaffolds for tissue engineering applications, *Bioactive Materials*, vol. 1(2), 2016, pp. 132-139
29. Z. Xu, J. Chang, P. Zhang, X. Guan, Y. Chen, H. Fan, Collagen modified with epoxidized safrole for improving antibacterial activity, *RSC Advances*, vol. 7(79), 2017, pp. 50300-50306
30. M. A. Ur Rehman, F. E. Bastan, B. Haider, A. R. Boccaccini, Electrophoretic deposition of PEEK/bioactive glass composite coatings for orthopedic implants: A design of experiments (DoE) study, *Materials & Design*, vol. 130, 2017, pp. 223-230
31. A. Tozar, I. H. Karahan, A comparative study on the effect of collagen and h-BN reinforcement of hydroxyapatite/chitosan biocomposite coatings electrophoretically deposited on Ti-6Al-4V biomedical implants, *Surface and Coatings Technology*, vol. 340, 2018, pp. 167-176
32. P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50(13), 2011, pp. 2904–2939



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Analiza numeryczna własności mechanicznych trawersy suwnicowej przy zadanych obciążeniach

A. Dziwis^a, A. Śliwa^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: amaddzi601@student.polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych,
email: agata.sliwa@polsl.pl

Streszczenie: W poniższej pracy przedstawiono analizę naprężeń, rozkładu przemieszczenia oraz odkształcenia równoważnego podczas pracy trawersy typu H. Analizę przeprowadzono dla dwóch typów trawers, standardowej oraz z zastosowaniem otworów zmniejszających ciężar właściwy konstrukcji. Badania wykonano za pomocą metody MES, przy użyciu programu SOLIDWORKS z zastosowaniem dwóch rodzajów materiału: stopu aluminium oraz stali stopowej.

Abstract: The paper presents analysis of tensions, displacements distribution and equivalent deformations, which appear during the work of H type traverse. The analysis was carried out for two types of traverses, standard and with holes which decrease the weight of the construction. The measurements were made with MES method in SOLIDWORKS program for two types of construction materials: Aluminum alloy and alloy steel.

Słowa kluczowe: trawersa, Solidworks, rozkład naprężeń, MES, aluminium, stal stopowa

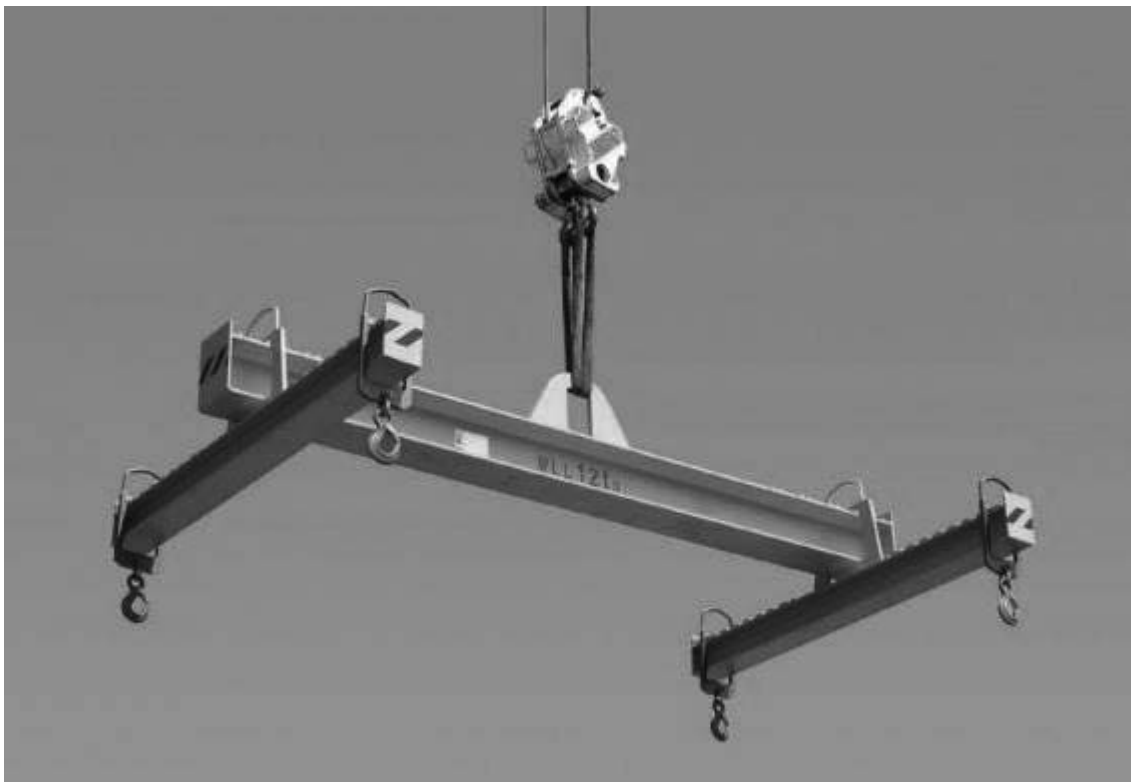
1. WPROWADZENIE

Trawersa jest elementem urządzeń podnoszących, który służy do sprawnego i szybkiego transportowania ładunków o różnorodnych gabarytach z jednoczesnym zachowaniem wysokiego bezpieczeństwa pracy. Dzięki dużej trwałości oraz wytrzymałości, konstrukcje te umożliwiają przenoszenie ładunków o dużej masie. Stanowią one element pośredni między dźwignicą, a ładunkiem. Na rynku dostępnych jest kilka rodzajów trawers. Część z nich ma możliwość regulowania rozstawu, inne są dostosowane do wózków widłowych lub do specjalistycznych wersji. Trawersy znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, dzięki temu, że znacznie zwiększają możliwości transportowe. Wykorzystuje się je w magazynach, zakładach przemysłu ciężkiego oraz różnego rodzaju fabrykach, gdzie

usprawniają pracę oraz czynią ją bardziej efektywną. Zastosowanie trawers pozwala również na wyeliminowanie uszkodzeń ładunków o niekonwencjonalnych kształtach oraz wymiarach [1]. Trawersy w zależności od rodzaju ładunków do których są przeznaczone możemy podzielić na [1]:

- trawers o stałych punktach podwieszenia,
- trawers przeznaczona do kontenerów,
- trawers do wózków widłowych,
- trawers do tzw. BIG BAG'ów,
- trawers z przestawnymi punktami podwieszenia,
- trawers samopoziomujący,
- trawers do pojemników GITTERBOX,
- trawers belkowy,
- trawersy w wersjach specjalistycznych.

Trawersy belkowe o budowie typu H (rys. 1) są to przestawne belki stosowane do podnoszenia i transportu elementów długich o dużym ciężarze. Szczególnie przydatne do transportu symetrycznych elementów, które podczas transportu wymagają paru punktów zawieszenia [2].



Rys. 1. Trawersa belkowa typu H [2]

Fig. 1. Beam traverse type H

Użycie belki trawersowej wiąże się z szeregiem korzyści, gdyż pozwalają one m.in. na rozłożenie masy ładunku a co za tym idzie podniesienie przedmiotu cięższego niż maksymalny udźwig jednej wciągarki, podniesienie kilku ładunków i zabezpieczenie ich przed deformacją oraz na przenoszenie elementów o nieregularnym kształcie. Ponadto zastosowanie trawersy eliminuje siły poziome [1].

Używanie trawers zwiększa bezpieczeństwo środowiska pracy, jednak kupując trawersę należy zwrócić uwagę na rodzaj, kształt i ciężar najczęściej przemieszczanego ładunku a także ilość oraz układ punktów zaczepienia [1].

Program SOLIDWORKS należy do rodziny programów inżynierskich, zaprojektowany do parametrycznego modelowania trójwymiarowego (CAD 3D). Program umożliwia zaprojektowanie brył 3D, konstrukcji białych, spawanych, wszelkiego rodzaju form do odlewania i wtryskowych oraz modelowania powierzchniowego. Dzięki wizualizacji projektu możliwe jest łatwiejsze zobrazowanie efektów pracy oraz poprawia komunikację i daje bardzo dobry obraz gotowego elementu, konstrukcji. Narzędzia programu SOLIDWORKS są bardzo rozbudowane, w celu ułatwienia pracy konstruktorom oraz projektantom koncepcyjnym. Jedną z najważniejszych funkcji programu jest możliwość złożenia wszystkich elementów projektu w całość i powiązanie ich ze sobą odpowiednimi rodzajami połączeń, a następnym zasymulowaniu ich pracy oraz wizualizacji ewentualnych kolizji i błędów projektowych. W obecnych czasach oprogramowanie tego typu jest dostępne w formie czasowych licencji dostępnych przez określony czas [3,4, 7-9].

3. DOBÓR MATERIAŁÓW

3.1 Stopy aluminium

Aluminium cechuje się wysoką plastycznością, dzięki temu, że krystalizuje w sieci A1. Pierwiastek ten należy do grupy metali lekkich, ponieważ charakteryzuje się stosunkowo niską gęstością - $2,7 \text{ g/cm}^3$, która jest 3 razy mniejsza od gęstości żelaza. Ze względu na wysoką przewodność cieplną i elektryczną znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle elektrycznym. Na powietrzu ulega pasywacji, czyli pokrywa się cienką warstwą Al_2O_3 . Aluminium nie jest odporne na działanie wodorotlenków, kwasów beztlenowych, wody morskiej oraz jonów rtęci [6].

Czyste aluminium posiada bardzo niskie własności wytrzymałościowe, dlatego też w przemyśle stosuje się jego stopy. Stopy aluminium mogą wykazywać różne własności w zależności od zawartości dodatków stopowych i obróbki cieplnej. Wybór odpowiedniego gatunku aluminium ostatecznie zależy w głównej mierze od warunków pracy oraz od potrzebnej aplikacji. Stopy aluminium charakteryzują się dobrym stosunkiem wytrzymałości do ciężaru właściwego, a dodatkowo ich udarność nie maleje w miarę obniżania temperatury [6].

Stop aluminium gatunek 1060

Ten gatunek aluminium charakteryzuje się zwiększoną odpornością na korozję atmosferyczną oraz wysoką przewodnością cieplną i elektryczną. Doskonale nadaje się do obróbki, jest plastyczny oraz podatny na gięcie. Dobrze się spawa, ale nie nadaje się do obróbki skrawaniem. Jest powszechnie stosowany w przemyśle elektrycznym i chemicznym, ze względu na wysoką przewodność elektryczną, odporność na korozję i urabialność. Znajduje również zastosowanie w budownictwie. Ma niską wytrzymałość mechaniczną, lecz można go wzmocnić przez obróbkę plastyczną na zimno. Wybrane własności stopu aluminium 1060 przedstawiono w tablicy 1, natomiast jego skład chemiczny przedstawiono w tablicy 2 [5].

Tab. 1. Wybrane własności stopu aluminium 1060[5]

Tab. 1. Properties of 1060 aluminium alloy [5]

Właściwość	Wartość	Jednostka
Współczynnik sprężystości	69000	N/mm ²
Współczynnik Poissona	0.33	-
Współczynnik naprężenia ścinającego	27000	N/mm ²
Masa właściwa	2700	kg/m ³
Wytrzymałość na rozciąganie	68.9356	N/mm ²
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	2.4e-005	/K
Granica plastyczności	27.5742	N/mm ²
Współczynnik przewodzenia ciepła	200	W/(m·K)
Ciepło właściwe	900	J/(kg·K)

Tab. 2 Skład chemiczny stopu aluminium 1060 [5]

Tab. 2 The alloy composition of 1060 aluminium [5]

Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Wa	Zn
99,6% min.	0,05% maks.	0,35% maks.	0,03% maks.	0,03% maks.	0,25% maks.	0,03% maks.	0,05% maks.	0,05% maks.

3.2 Stal stopowa

Stal stopowa jest stopem żelaza z węglem wraz ze specjalnie wprowadzonymi pierwiastkami stopowymi (dodatki stopowymi). Zawartość procentowa pierwiastka w stali może wahać się od 0,01 do kilku dziesięciu procent. Dodatki te wprowadza się w celu nadania odpowiednich własności chemicznych, fizycznych, wytrzymałościowych lub technologicznych. W głównej mierze pierwiastki stopowe wprowadza się, aby zwiększyć hartowność stali, otrzymać wyższą twardość i odporność na ścieranie oraz w celu podwyższenia własności antykorozyjnych. Wybrane własności stali stopowej zostały przedstawione w tabelicy 3. Stale stopowe można podzielić ze względu na udział dodatków stopowych na [10]:

- stale stopowe niskostopowe
- stale stopowe średniostopowe
- stale stopowe wysokostopowe.

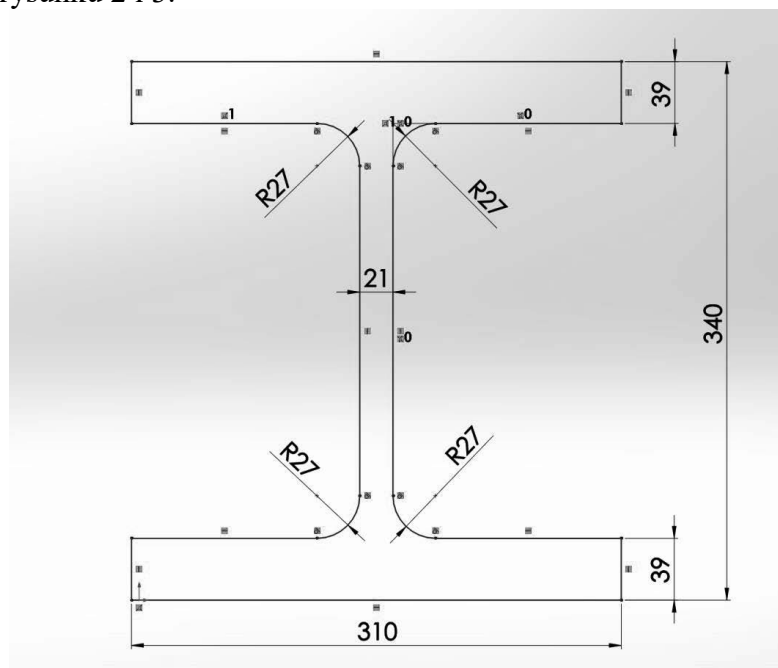
Tab. 3. Wybrane własności stali stopowej [11]

Tab. 3. Properties of alloyed steel [11]

Właściwość	Wartość	Jednostka
Współczynnik sprężystości	210000	N/mm ²
Współczynnik Poissona	0.28	-
Współczynnik naprężenia ścinającego	79000	N/mm ²
Masa właściwa	7700	kg/m ³
Wytrzymałość na rozciąganie	723.8256	N/mm ²
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	1.3e-005	/K
Granica plastyczności	620.422	N/mm ²
Współczynnik przewodzenia ciepła	50	W/(m·K)
Ciepło właściwe	460	J/(kg·K)

2. ZAŁOŻENIA MODELOWE ORAZ MODEL GEOMETRYCZNY CAD

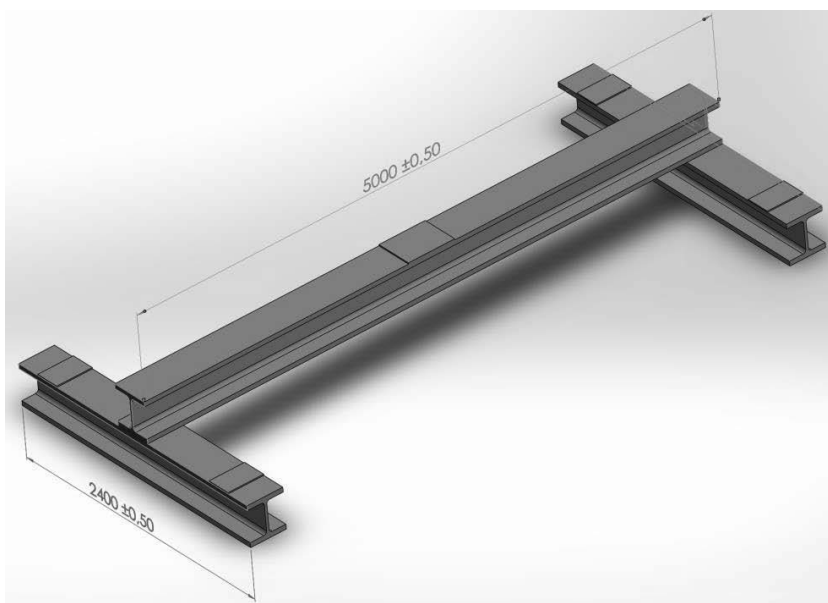
W niniejszej pracy wykonano analizy wytrzymałościowe trawers z wykorzystaniem programu Solidworks. W badaniach uwzględniono dwa rodzaje trawers belkowych typu H, które różniły się między sobą kształtem, ale również rodzajem zastosowanego materiału – stali stopowej oraz stopu aluminium 1060, których własności zostały przedstawione w tablicach 1 oraz 2. Obie trawersy zostały wykonane z dwuteownika, którego wymiary (w mm) zostały przedstawione na rysunku 3. Geometrię oraz wymiary główne poszczególnych modeli przedstawiono na rysunku 2 i 3.



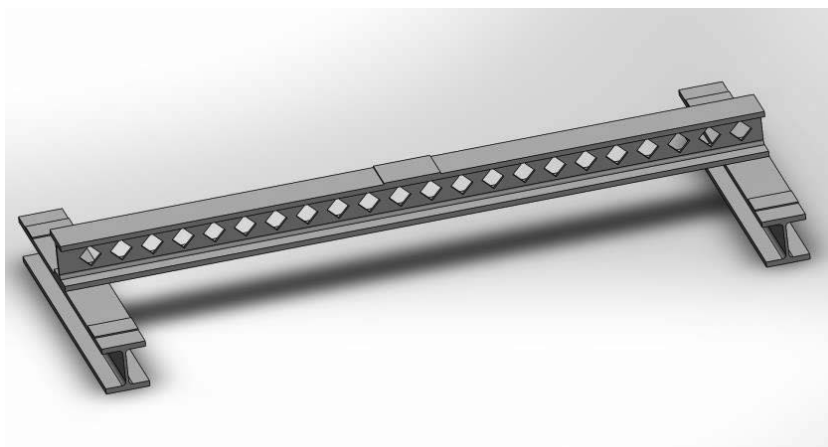
Rys. 2. Wymiary dwuteownika, z których zostały wykonane trawersy

Fig. 2. Dimensions of the double-T bar

Analizowana trawersa belkowa została zaprojektowana wg wymiarów podanych na stronie producenta tak, by mogła być wykorzystywana do przenoszenia ładunku o maksymalnej masie równej 16ton. W celu przeprowadzenia analizy wytrzymałościowej wykonano model geometryczny (rys. 3 i 4) przy użyciu oprogramowania SOLIDWORKS 2016. W modelu zostały zastosowane uproszczenia, mające na celu zasymulowanie miejsca zaczepienia trawersy oraz umocowania haków transportowych.



Rys. 3. Geometria pierwszej trawersy
Fig. 3. Geometry of the first traverse

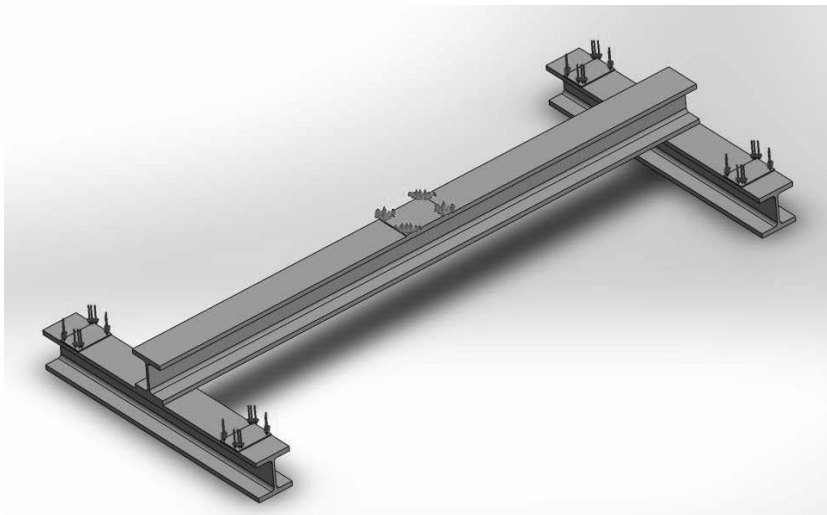


Rys. 4. Geometria drugiej trawersy
Fig. 4. Geometry of the second traverse

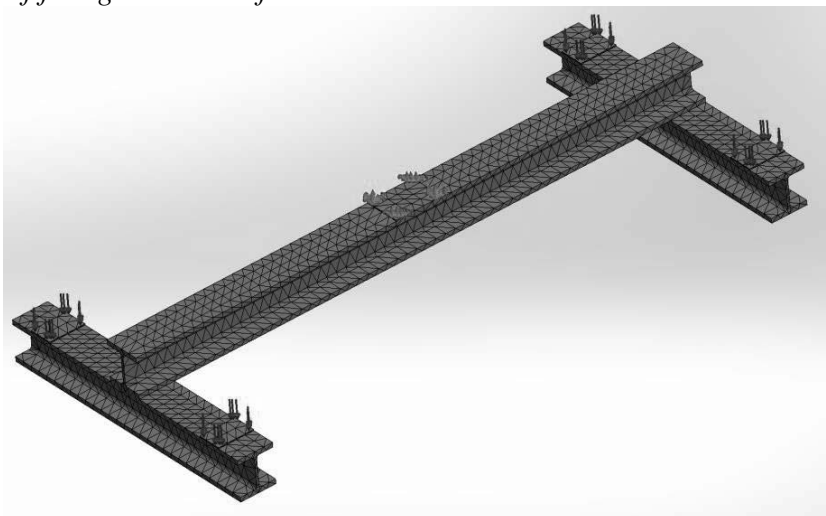
4. WARUNKI BRZEGOWE

Symulacja komputerowa dla wybranych rozwiązań została wykonana również w programie SOLIDWORKS przy użyciu dodatku Simulation. Dla wszystkich symulacji przyjęto następujące warunki brzegowe:

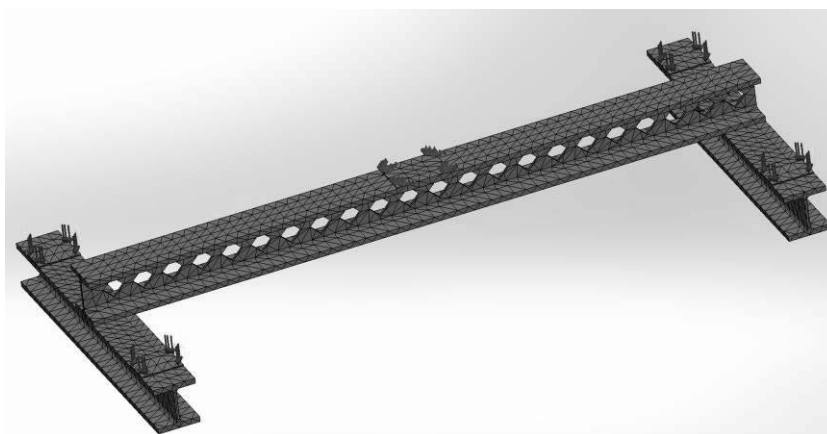
- na każde miejsce imitujące zaczepienie haków transportowych przyłożono siłę równą 40kN działającą pionowo w dół, które sumarycznie dały obciążenie 16t (rys. 5);
- dla powierzchni symulującej umocowanie trawersy do suwnicy zostały odebrane wszystkie stopnie swobody (rys. 5);
- na badane elementy została nałożona siatka bryłowa składająca się z:
 - ✓ 17 059 węzłów oraz 8 166 elementów skończonych w przypadku pierwszej trawersy (rys. 6);
 - ✓ 18 507 węzłów oraz 8 738 elementów skończonych w przypadku drugiej trawersy (rys. 7).



Rys. 5. Sposób umocowania oraz obciążenia trawersy
Fig. 5. The way of fixing and load of the traverse



Rys. 6. Widok siatki geometrycznej modelu pierwszej trawersy
Fig. 6. Mesh created for the first traverse

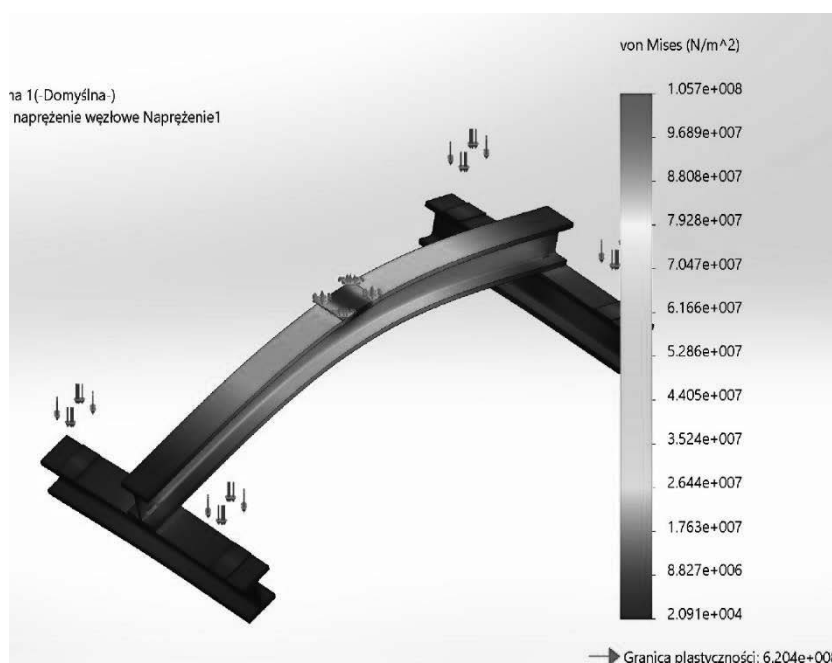


Rys. 7. Widok siatki geometrycznej modelu drugiej trawersy
Fig. 7. Mesh created for the second traverse

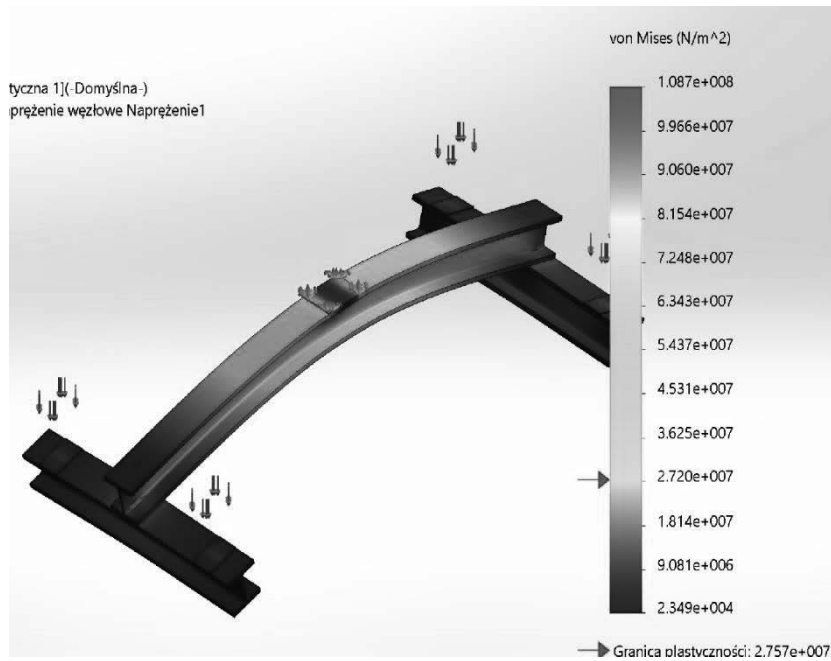
5. ANALIZA WYNIKÓW

5.1 Wyniki analizy naprężeń

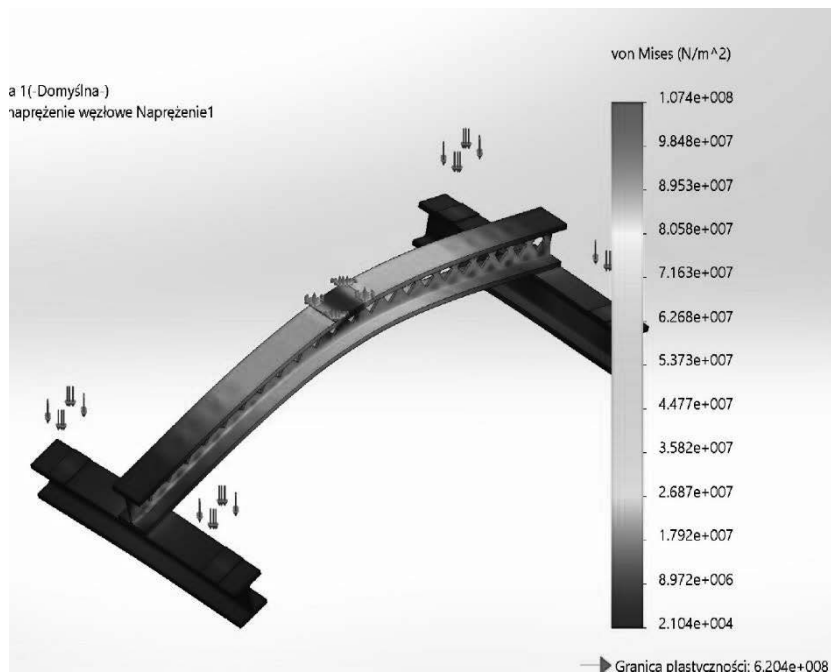
Analizę wykonano w oparciu o hipotezę Hubera-Misesa. Po obciążeniu elementu otrzymano wykresy naprężeń, których wartości wyrażono w MPa. Na rysunkach 8-11 przedstawiono rozkład naprężeń powstających podczas zadanego obciążenia. Na podstawie wyniku analizy stwierdzono, że największe naprężenia dla wszystkich przypadków występują w miejscu umocowania z suwnicą. W przypadku obciążania pierwszej trawersy wykonanej ze stali stopowej maksymalne naprężenia wyniosły 105,7MPa, natomiast dla stopu aluminium 108,7MPa. Dla drugiej trawersy ze stali stopowej wartość maksymalna naprężeń wyniosła 107,5MPa a dla stopu aluminium 110,5MPa.



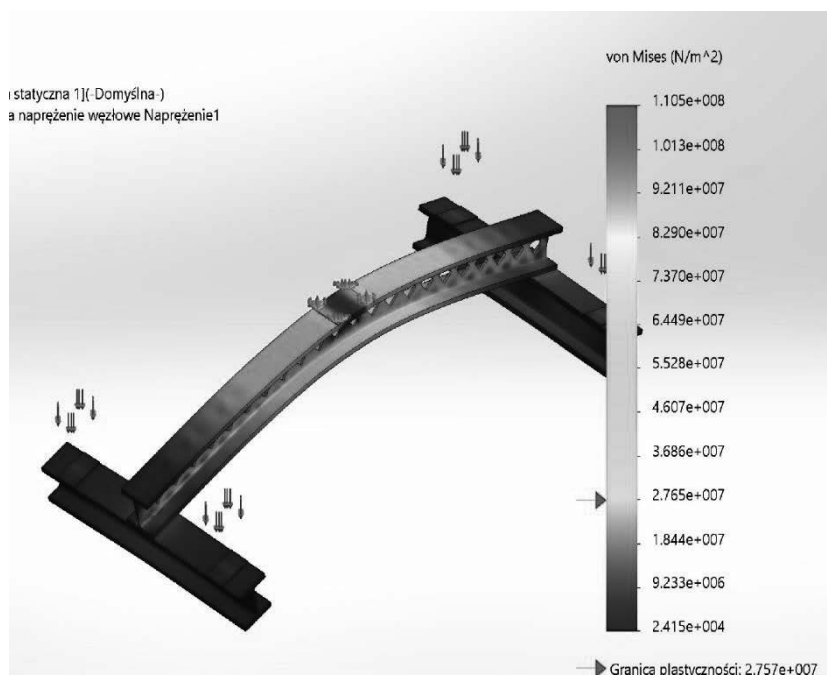
Rys. 8. Rozkład naprężeń zredukowanych dla pierwszej trawersy ze stali stopowej
Fig. 8. Distribution of Huber-Mises stress for first traverse made of alloyed steel



Rys. 9. Rozkład naprężeń zredukowanych dla pierwszej trawersy ze stopu aluminium
 Fig. 9. Distribution of Huber-Mises stresses for first traverse made of aluminium alloy



Rys. 10. Rozkład naprężeń zredukowanych dla drugiej trawersy ze stali stopowej
 Fig. 10. Distribution of Huber-Mises stresses for second traverse made of alloyed steel



Rys. 11. Rozkład naprężeń zredukowanych dla drugiej trawersy ze stopu aluminium

Fig. 11. Distribution of Huber-Mises stresses for second traverse made of aluminium alloy

5.2 Wyniki analizy przemieszczeń

Kolejną przeprowadzoną analizą było zbadanie wielkości przemieszczenia pod zadanym obciążeniem i wygenerowanie wykresów przemieszczeń konstrukcji, które przedstawiono na rysunkach 12-15. W wyniku zadanego obciążenia doszłoby do niewielkiej zmiany geometrii modelu. Największe przemieszczenie w każdym przypadku wystąpiło na ramieniu trawersy. W pierwszym przypadku dla stali stopowej wyniosło 3,3mm a dla stopu aluminium 10,1mm. Z kolei w przypadku drugiej trawersy dla stali stopowej największe przemieszczenie wyniosło 3,6mm a dla stopu aluminium 11mm.



Rys. 12. Rozkład przemieszczeń dla pierwszej trawersy ze stali stopowej

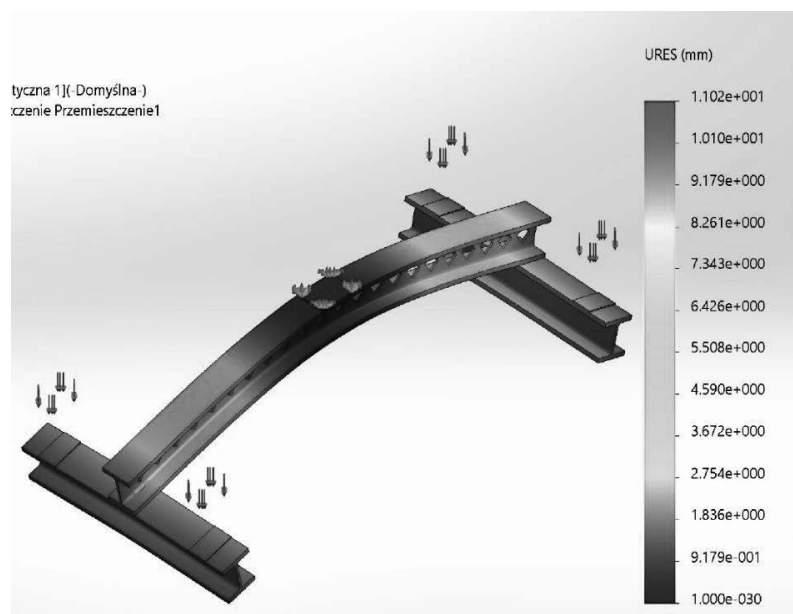
Fig. 12. Displacement distribution for first traverse made of alloyed steel



Rys. 13. Rozkład przemieszczeń dla pierwszej trawersy ze stopu aluminium
 Fig. 13. Displacement distribution for first traverse made of aluminium alloy



Rys. 14. Rozkład przemieszczeń dla drugiej trawersy ze stali stopowej
 Fig. 14. Displacement distribution for second traverse made of alloyed steel



Rys. 15. Rozkład przemieszczeń dla drugiej trawersy ze stopu aluminium

Fig. 15. Displacement distribution for second traverse made of aluminium alloy

5.3 Wyniki odkształcenia równoważnego

W celu zbadania odkształcenia została przeprowadzona kolejna analiza. Na rysunkach 16-19 przedstawiono wyniki odkształcenia równoważnego, które są reprezentowane przez największą siłę potrzebną do odkształcenia. Dzięki przeprowadzonej analizie określono wartości odkształceń dla pierwszej trawersy wykonanej ze stali stopowej, które wyniosły 0,000236627 a dla stopu aluminium 0,000749122. Z kolei dla drugiej trawersy ze stali stopowej wyniosło 0,000274916 a dla stopu aluminium 0,000867091. We wszystkich modelach największe odkształcenie zaobserwowano w miejscu umocowania z suwnicą.

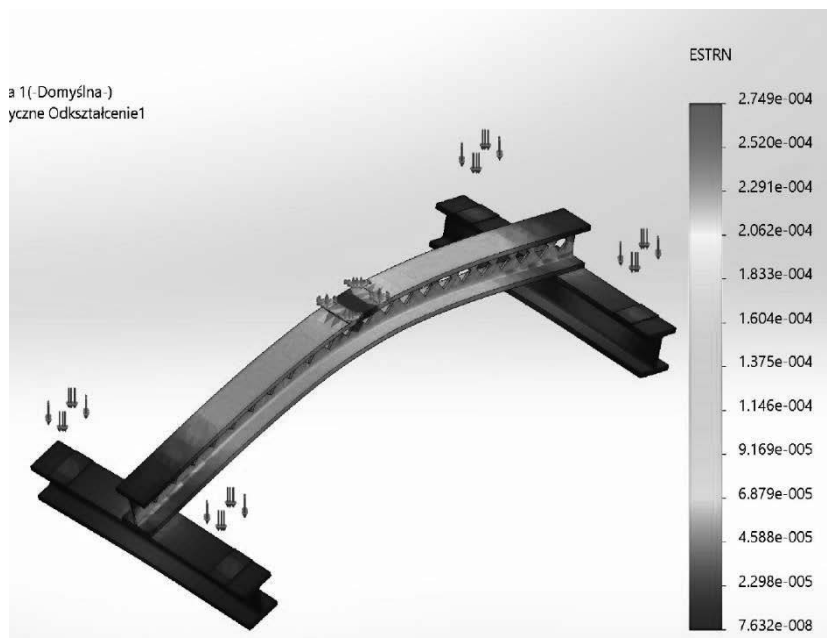


Rys. 16. Odkształcenie równoważne dla pierwszej trawersy ze stali stopowej

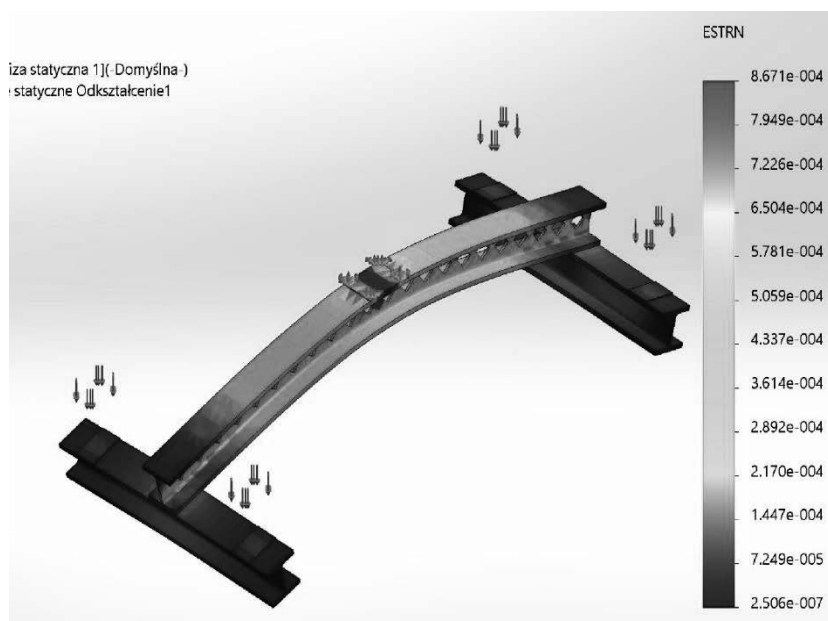
Fig. 16. Buckling deformation for first traverse made of alloyed steel



Rys. 17. Odkształcenie równoważne dla pierwszej trawersy ze stopu aluminium
 Fig. 17. Buckling deformation for first traverse made of aluminium alloy



Rys. 18. Odkształcenie równoważne dla drugiej trawersy ze stali stopowej
 Fig. 18. Buckling deformation for second traverse made of alloyed steel



Rys. 19. Odształcenie równoważne dla drugiej trawersy ze stopu aluminium
 Fig. 19. Buckling deformation for second traverse made of aluminium alloy

5.4 Zestawienie wyników badań

Wyniki wykonanych badań rozkładu naprężeń, przemieszczeń oraz odkształcenia równoważnego przedstawiono w tabeli 4.

Tab. 4. Zestawienie otrzymanych wyników w przeprowadzonych badaniach
 Tab. 4. Results obtained in the conducted researches

	Pierwsza trawersa		Druga trawersa	
	Stal stopowa	Stop aluminium	Stal stopowa	Stop aluminium
Maksymalne naprężenia [MPa]	105,7	108,7	107,5	110,5
Maksymalne przemieszczenia [mm]	3,3	10,1	3,6	11
Odształcenie	0,000236627	0,000749122	0,000274916	0,000867091
Masa [t]	2,36	0,81	2,27	0,79

Największe naprężenia uzyskano dla modelu drugiej trawersy wykonanej ze stopu aluminium a najmniejsze dla modelu pierwszej trawersy ze stali stopowej. Należy jednak zauważyć że wartości naprężeń dla obydwu modeli ze stopu aluminium znacznie przekraczają wartości jego granicy plastyczności, co dyskwalifikuje go jako materiał na trawersy belkowe typu H. Obydwa modele wykonane ze stali stopowej mieszczą się w zadanych wymogach, dlatego też najkorzystniejszym rozwiązaniem będzie model drugiej trawersy. Oprócz spełnienia

żądanych wymogów (nieprzekroczenie granicy plastyczności) ma on znacznie mniejszą masę od modelu pierwszego, co korzystnie wpływa na warunki eksploatacyjne.

6. PODSUMOWANIE

Wyniki analizy trawers typu H wskazują że obie analizowane rozwiązania konstrukcyjne spełniają warunki pracy, jednakże zastosowanie trawersy z otworami zmniejszającymi ciężar właściwy konstrukcji jest bardziej korzystny. Takie rozwiązanie powoduje nieznaczne, mieszczące się w wymaganiach, zmniejszenie wytrzymałości konstrukcji jednakże znacząco zmniejsza jej ciężar o około 4% w porównaniu do standardowej konstrukcji. Wpływa to korzystnie na pracę suwnic, lub innych wyciągarek, które często pracują na granicy nośności, zmniejszenie masy może wpłynąć na wydłużenie ich pracy lub możliwość podnoszenia cięższych ładunków. Wyniki analizy, porównującej trawersy wykonane ze stopu aluminium oraz stali stopowej, wykazały że jedynym możliwym materiałem do zastosowania na trawersy okazała się stal stopowa. Największe różnice w porównaniu do stopu aluminium są widoczne w wielkościach odkształcenia oraz maksymalnego przemieszczenia. W przypadku maksymalnego naprężenia wartości są podobne, jednakże wartość naprężeń przekraczają granice plastyczności stopu aluminium, co uniemożliwia jego zastosowanie na obliczane konstrukcje.

LITERATURA

1. <https://podniesto.pl/artykuly/co-to-sa-trawersy-i-jakie-sa-ich-typy.html>
2. <https://podniesto.pl/produkty/trawersy/krzyzowe-i-typu-h/yale-tigrip-tts-he.html>
3. <https://solidexpert.com/programy/solidworks/>
4. <http://imik.wip.pw.edu.pl/kmib/docs/pnowy/PNW-MES09.pdf>
5. <https://www.makeitfrom.com/material-properties/1060-A199.6-A91060-Aluminum/>
6. Dobrzański L.A.: Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego, WNT, Warszawa, 2002.
7. M. Miecielica, W. Wiśniewski, Komputerowe wspomaganie projektowania procesów technologicznych, Wydawnictwo PWN, Warszawa 2005.
8. W. Tarnowski, Wspomaganie Komputerowe CAD CAM: Podstawy projektowania technicznego, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1997.
9. A. Korcz, Komputerowe wspomaganie wytwarzania CAM, Scientific Bulletin of Chełm Section of Mathematics and Computer Science No. 1/2009.
10. http://www.zod.tu.koszalin.pl/dokumenty_pdf/materialy_uzupelniajace/materialoznawstwo/5_Stale_staliwa_zeliwa.pdf
11. Zasoby programu SolidWorks



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Analiza numeryczna rozkładu naprężeń i przemieszczenia sprężyny samochodowej wykonana w programie SolidWorks

A. Dziwis^a, M. Kaptur^a, M. Marcinkowski^a, W. Mikołajko^a, A. Śliwa^b, M. Sroka^b

^a Studenci Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny
email: amaddzi601@student.polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych.
email: agata.sliwa@polsl.pl, marek.sroka@polsl.pl

Streszczenie: W pracy dokonano analizy rozkładu naprężeń, odkształcania i przemieszczeń sprężyny amortyzatora samochodowego SACHS 996 762. Symulacje wykonano w programie Solid Works przy odpowiednich obciążeniach odzwierciedlających rzeczywiste środowisko pracy amortyzatora.

Abstract: The paper presents an analysis of the stress distribution and spring displacement of the SACHS 996 762 automotive shock absorber. The simulations were made in the Solid Works program with appropriate loads reflecting the actual work environment of shock absorber.

Słowa kluczowe: amortyzator, sprężyna, rozkład naprężeń, przemieszczenie.

1. WPROWADZENIE

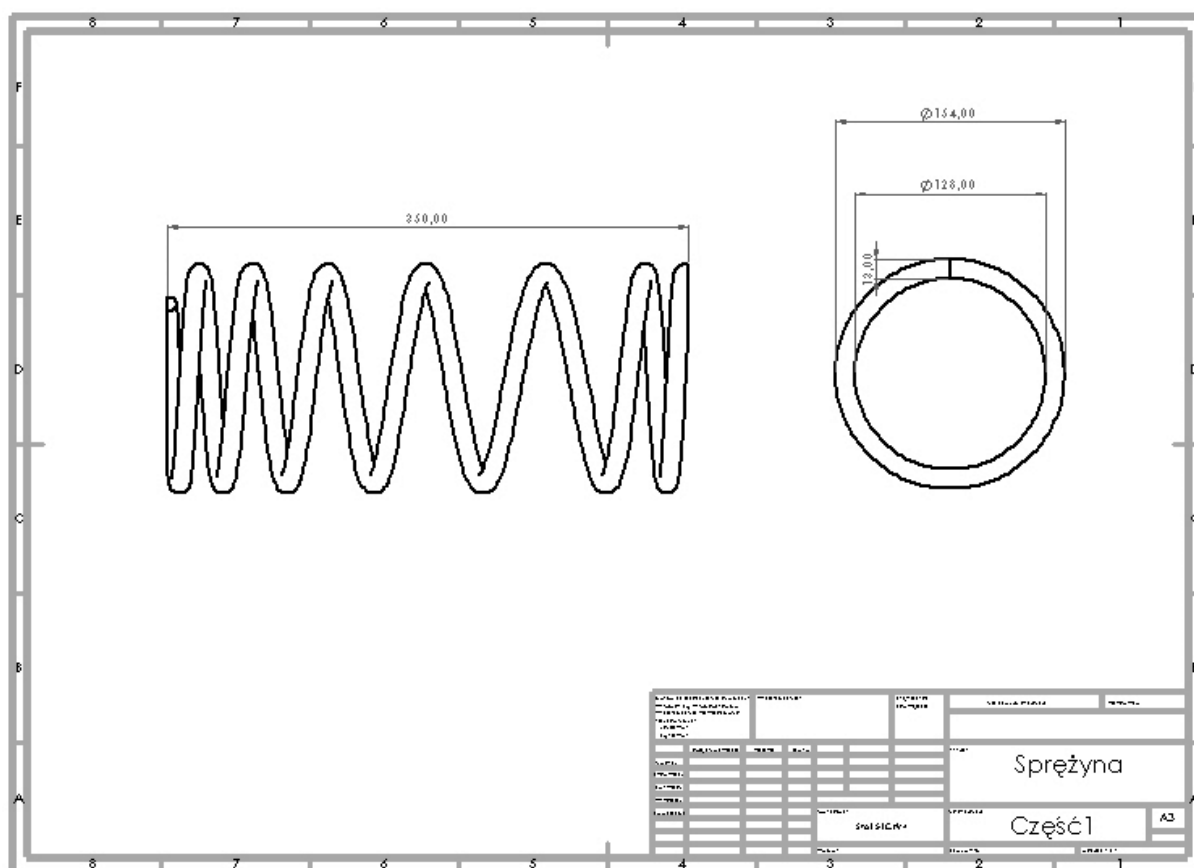
Współczesne technologie dają możliwość rozwoju szeroko pojętego przemysłu motoryzacyjnego, który determinowany jest wzrostem zapotrzebowania na materiały charakteryzujące się dużą odpornością na oddziałujące środowisko pracy. Sprzyja temu znaczny wzrost liczby produkowanych samochodów na przełomie XX i XXI wieku.

Podstawowym elementem zawieszenia, którego zadaniem jest zapewnienie bezpieczeństwa i komfortu jazdy jest amortyzator, który współpracuje z sprężyną dlatego też istotne jest dobranie odpowiedniego gatunku stali dla sprężyny. Sprężyna działająca w układzie zawieszenia samochodów osobowych musi spełniać konkretne wymagania dlatego też nieodzownym elementem projektowania tego elementu jest symulacja naprężeń i przemieszczenia wywołanych siłą docisku. Aby opracować tego typu wyniki z pomocą przychodzi analiza MES[1,2].

2. PODSTAWOWE WŁASNOŚCI I INFORMACJE DOTYCZĄCE SPRĘŻYNY SAMOCODOWEJ SACHS 996 762 HT ORAZ ANALIZA WARUNKÓW PRACY

Do przeprowadzenia symulacji komputerowej rozkładu naprężeni i odkształcenia została wybrana sprężyna samochodowa o wymiarach widocznych na Rys. 1. Skład chemiczny stali konstrukcyjnej stopowej sprężynowej chromowo-wanadowej 51CrV4 przedstawiono w Tabelai 1. Własności mechaniczne tego stopu i jego obróbkę cieplną przedstawiono w Tabelach 2-3[3,4].

Stop wykorzystany do wytworzenia sprężyny samochodowej to 51CrV4. Skład chemiczny podano w Tabeli 1 i pochodzi z normy PN-74/H-84032 [4].



Rys. 1. Sprężyna samochodowa na podstawie sprężyny SACHS 996 762.

Figure 1. Spring car based on SACHS 996 762 spring.

Tabela 1. Skład chemiczny stali 51CrV4 [4].

Table 1. The chemical composition of the steel 51CrV4[4].

Gatunek stali	Skład chemiczny (%)									
	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Inne
51CrV4	0,47 0,55	0,70 1,10	Max 0,40	Max 0,035	Max 0,035	-	0,90 1,20	-	-	V 0,10 0,25

Tabela 2. Własności mechaniczne stali 51CrV4 [4].

Table 2. Mechanical properties of the steel 51CrV [4].

R _m _{min} , MPa	Re _{0,2} , MPa	A _{min} , %	Z _{min} , %	Twardość w stanie surowym, HB _{max}	Twardość w stanie zmięczonym, HB _{max}	Granica plastyczności [700 MPa]
1280	1080	8	35	302	269	700

Tabela 3. Obróbka cieplna stali 51CrV4 [4].

Table 3. Heat treatment of steel 51CrV4 [4].

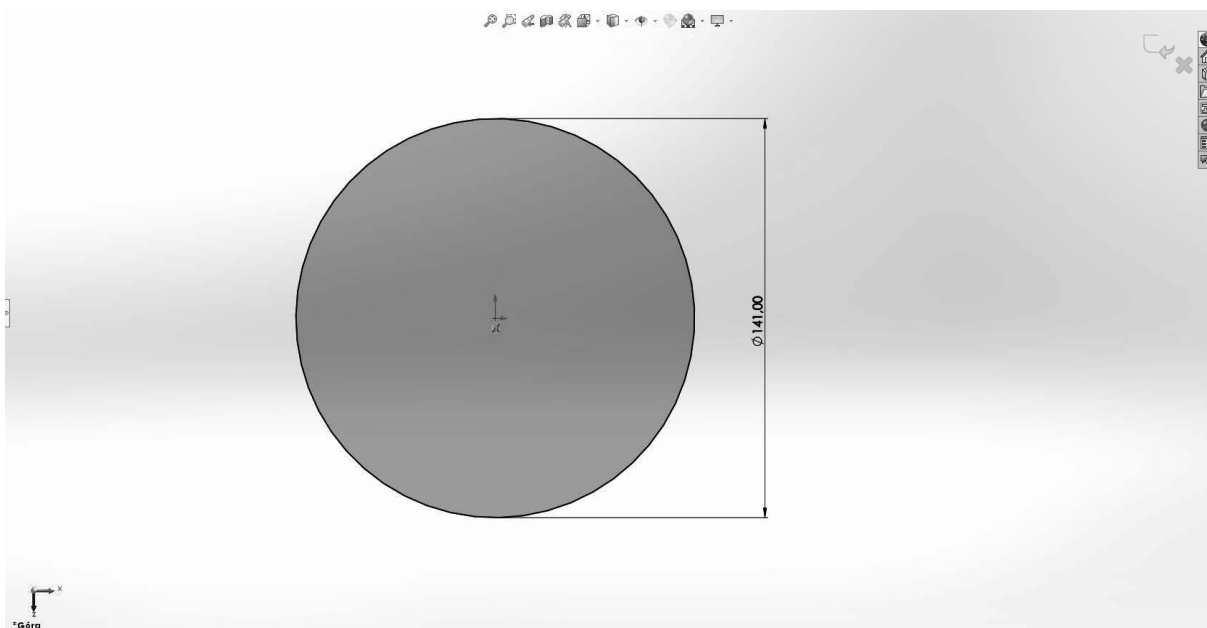
Obróbka cieplna	Wyżarzanie zmiękczające, °C	Wyżarzanie normalizujące, °C	Hartownie w oleju, °C	Wysokie odpuszczanie
	640-680	850-880	840-860	480-520

3. PRZYGOTOWANIE MODELU GRAFICZNEGO I WYKONANIE SYMULACJI KOMPUTEROWEJ

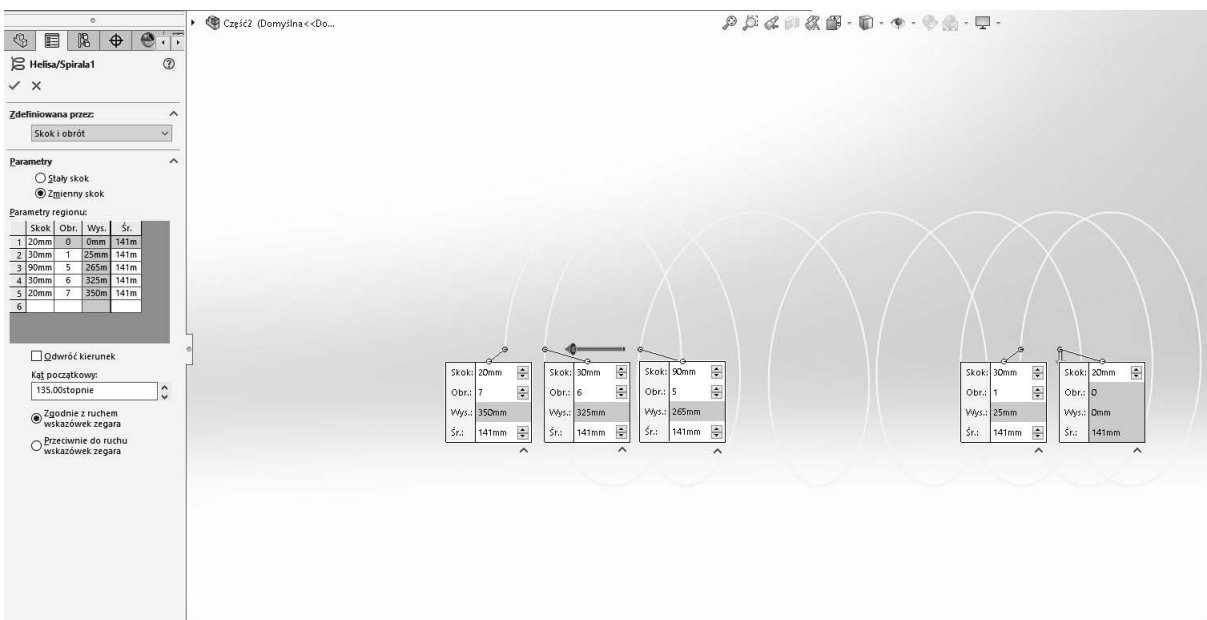
W niniejszej pracy analizie z zastosowaniem modelowania metodą elementów skończonych (MES) poddano sprężynę samochodową firmy SA CHS (oznaczenie 996 762) przy użyciu programu SolidWorks. Celem analizy było otrzymanie symulacji naprężeń, odkształceń oraz przemieszczeń występujących w elemencie podczas jego pracy [5].

Głównym założeniem MES jest podział modelu geometrycznego ciągłego na elementy skończone, łączące się w tzw. węzłach, czego efektem jest utworzenie modelu geometrycznego dyskretnego. W czasie obliczeń dyskretyzacji ulegają również wszystkie inne wielkości fizyczne, przedstawione w układzie za pomocą funkcji ciągłych (np. obciążenia, utwierdzenia, przemieszczenia, naprężenia). Podczas dyskretyzacji określonej wielkości fizycznej dąży się do maksymalnego zbliżenia jej postaci dyskretnej i ciągłej z zastosowaniem metod aproksymujących [6-7]. Przed dyskretyzacją modelu CAD dokonano odpowiedniego uproszczenia, usuwając elementy nieistotne z punktu widzenia analizowanego zjawiska np. powłoka ochronna, osadzenia amortyzatora. Następnie na powstałym modelu 3D przeprowadzono analizę naprężeń i przemieszczenia. Pierwsza analiza została przeprowadzona dla 3000 N (co odpowiada naciskowi na z czterech sprężyn zawieszenia samochodu bez obciążenia), druga dla 3500 N i trzecia dla 4000 N. Geometryczny model został przedstawiony na Rys. 6.

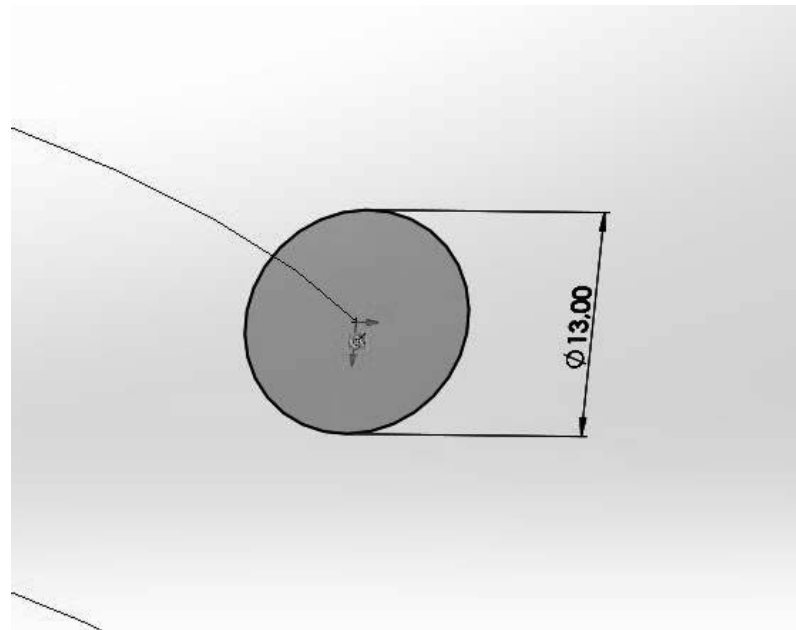
Tworzenie modelu geometrycznego rozpoczęto od wykonania szkicu koła (Rys. 2.) o promieniu równym promieniowi amortyzatora (141 mm). Następnie operacją helisy wyciągnięto szkielec na odpowiednią wysokość, gęstość pierścieni i odległością pomiędzy nimi (Rys. 3.) – dla przeprowadzanej analizy wykonano 7 obrotów. Kolejnym krokiem było dodanie płaszczyzny prostopadłej i stworzenie koła o średnicy równej przekrojowi pręta amortyzatora (Rys. 4.). Korzystając z operacji „Dodanie przez wyciąganie po ścieżce” stworzono bryłę zamkniętego profilu wzdłuż wcześniej narysowanej helisy. Na koniec wycięto odpowiednio równoległe płaszczyzny na których oparty jest amortyzator w siodle amortyzatora (Rys. 5.).



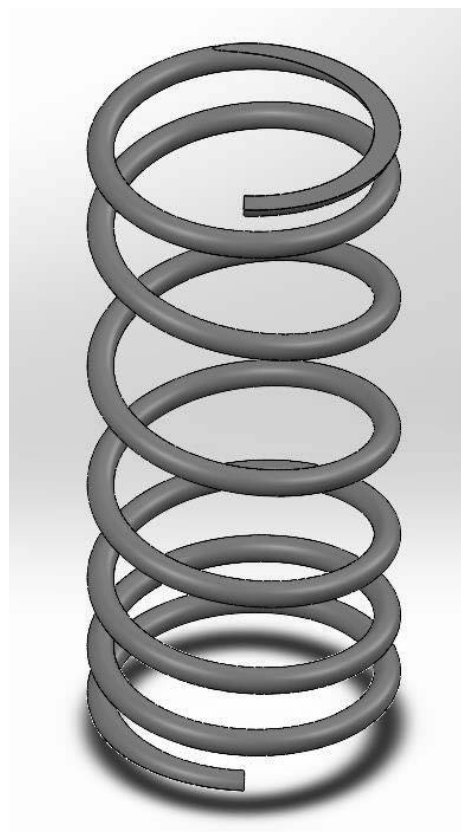
Rys. 2. Wykonanie szkicu koła o średnicy 141mm.
 Figure 2. Making a sketch with a circle, diameter 141 mm.



Rys. 3. Tworzenie helisy.
 Figure 3. Making a helix.

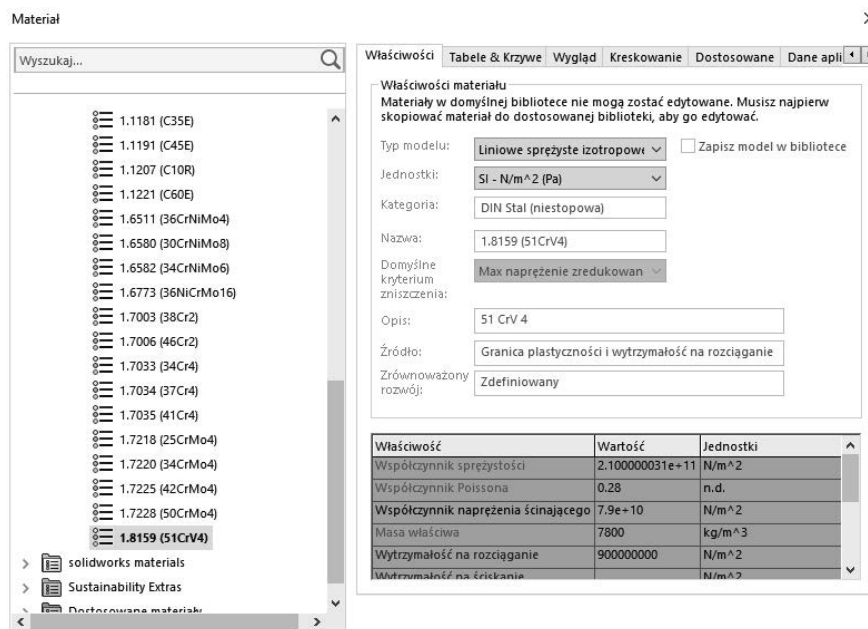


Rys. 4. Dodanie płaszczyzny prostopadłej i koła o średnicy 13 mm .
Figure 4. Adding a perpendicular plane and making a circle, diameter 13 mm.



Rys. 5. Wyciągnięcie elementu po ścieżce i wycięcie płaszczyzn.
Figure 5. Making a closed profile along a path and cutting plane.

Ostatnim etapem było nadanie elementowi własności materiałowych oraz stworzenie siatki elementów skończonych w celu przeprowadzenia analizy naprężeń i przemieszczeń występujących w analizowanym elemencie (Rys. 6–7.).



Rys. 6. Wybór materiału - 51CrV4, (index 1.8159).

Figure 6. Material properties - 51CrV4, (index 1.8159).



Rys. 7. Tworzenie siatki.

Figure 7. Creating mesh.

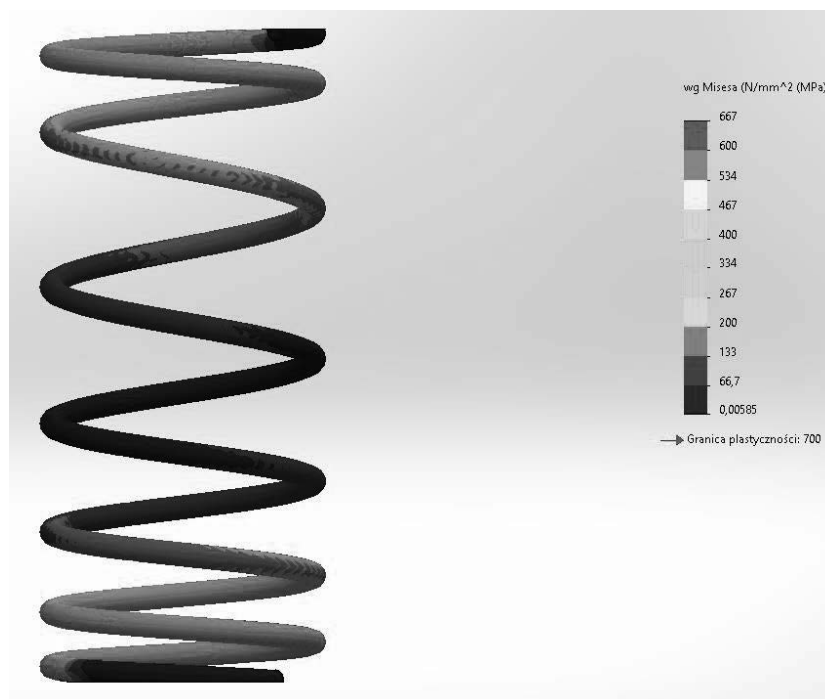
4. ANALIZA WYNIKÓW

Punkty umocowania i przyłożenia siły przedstawiono na Rys. 8. Wyniki analizy naprężeń i przemieszczeń dla 3000 N, 3500 N i 4000 N przedstawiono na Rys. 9– 14.



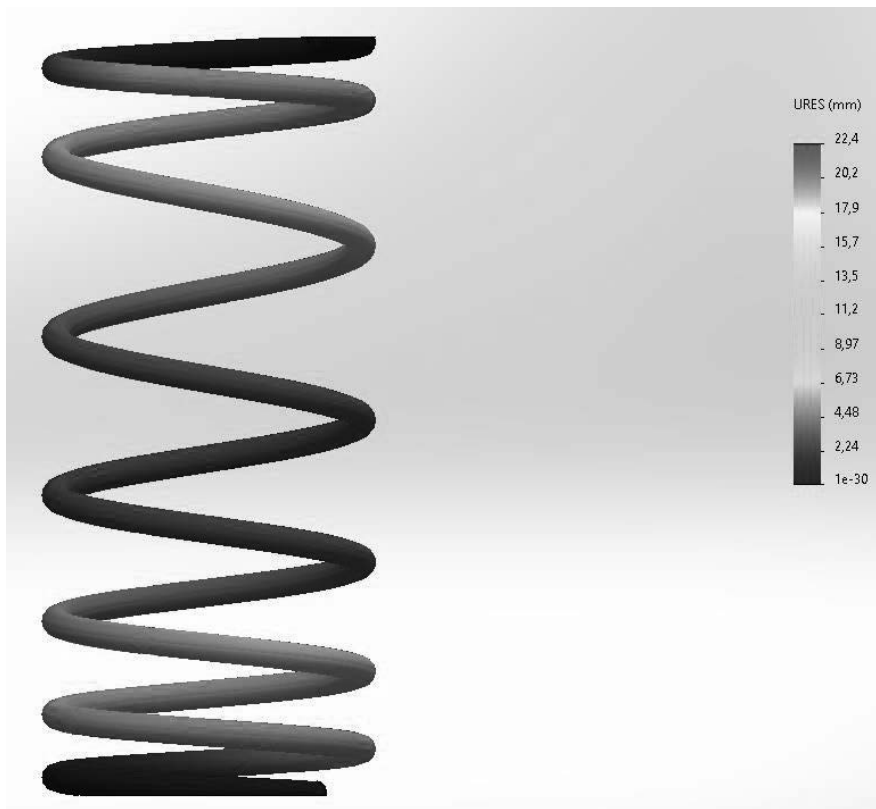
Rys. 8. Punkty umocowania i przyłożenia siły.

Figure 8. Fixed geometry and points of application force.

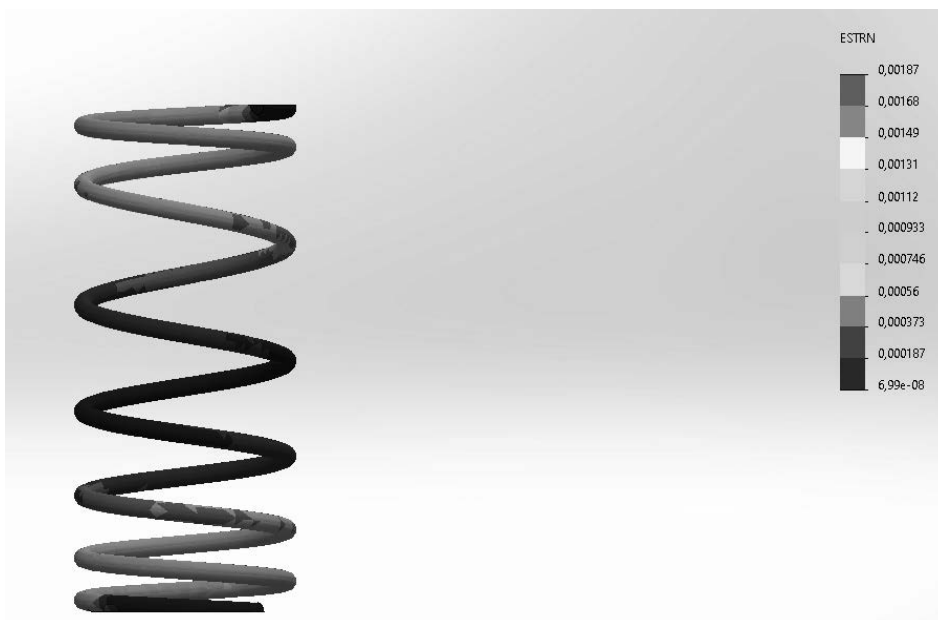


Rys. 9. Rozkład naprężeń dla siły o wartości 3000 N.

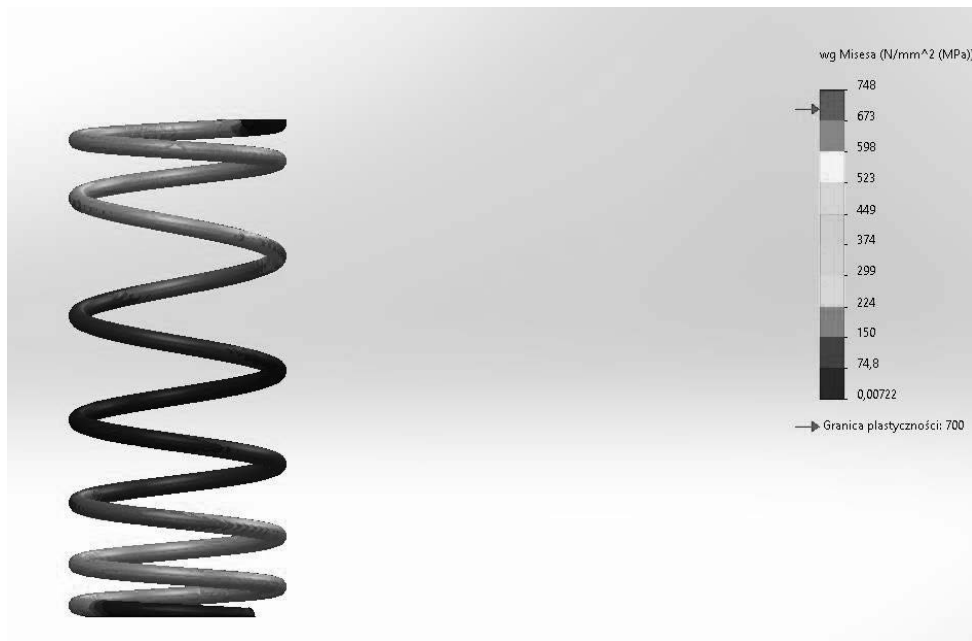
Figure 9. Stress distribution for 3000 N load.



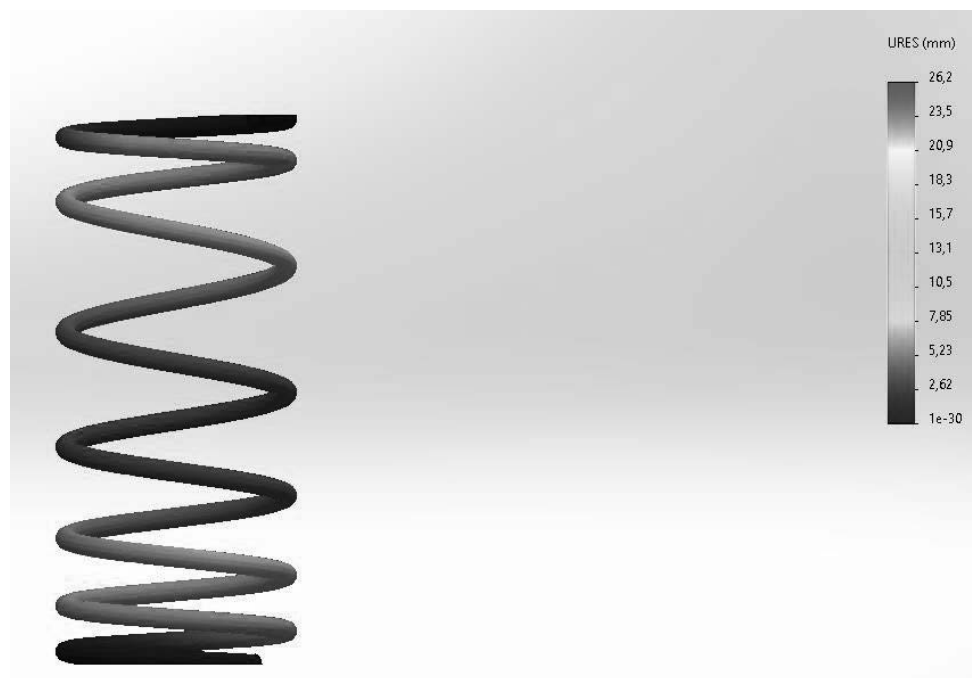
Rys. 10. Rozkład przemieszczenia dla siły o wartości 3000 N.
Figure 10. Displacement distribution for 3000 N load.



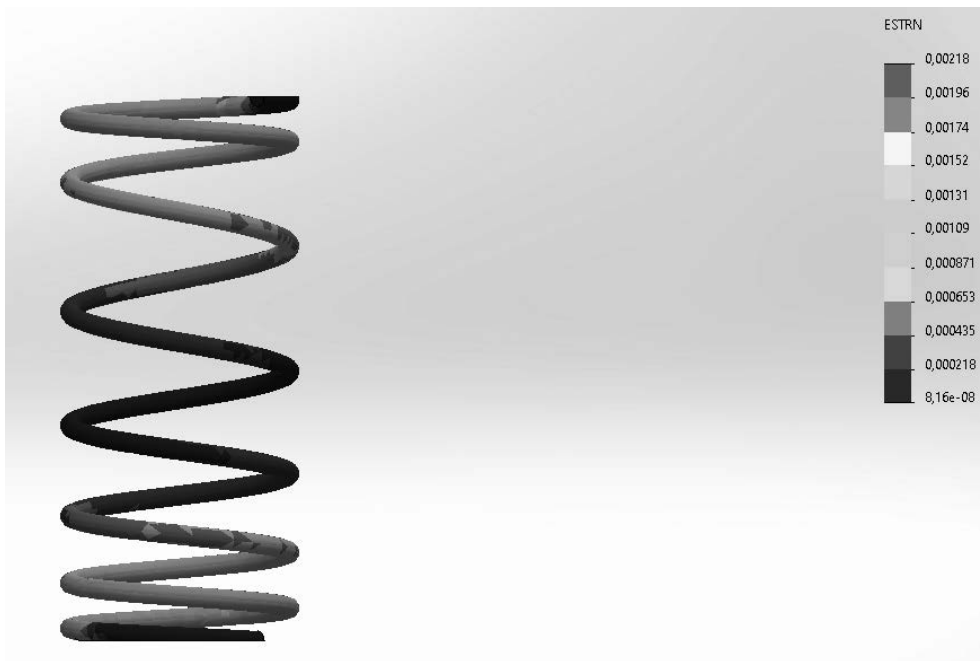
Rys. 11. Rozkład odkształceń dla siły o wartości 3000 N.
Figure 11. Deformation distribution for 3000 N load.



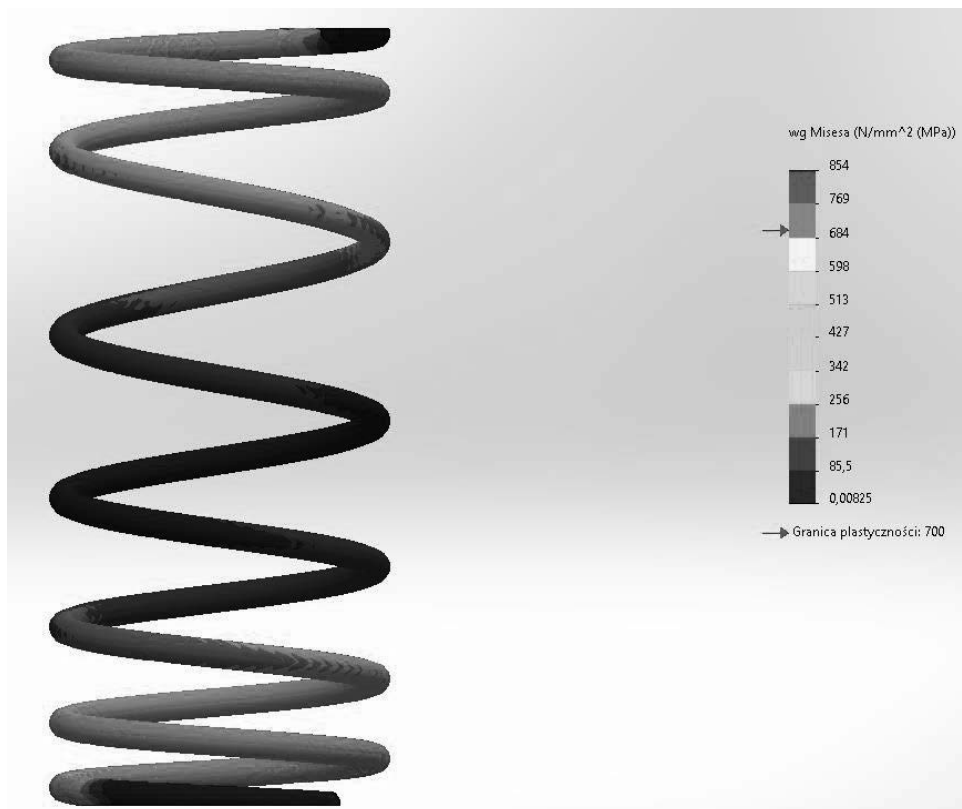
Rys. 12. Rozkład naprężeń dla siły o wartości 3500 N.
 Figure 12. Stress distribution for 3500 N load.



Rys. 13. Rozkład przemieszczenia dla siły o wartości 3500 N.
 Figure 13. Displacement distribution for 3500 N load.



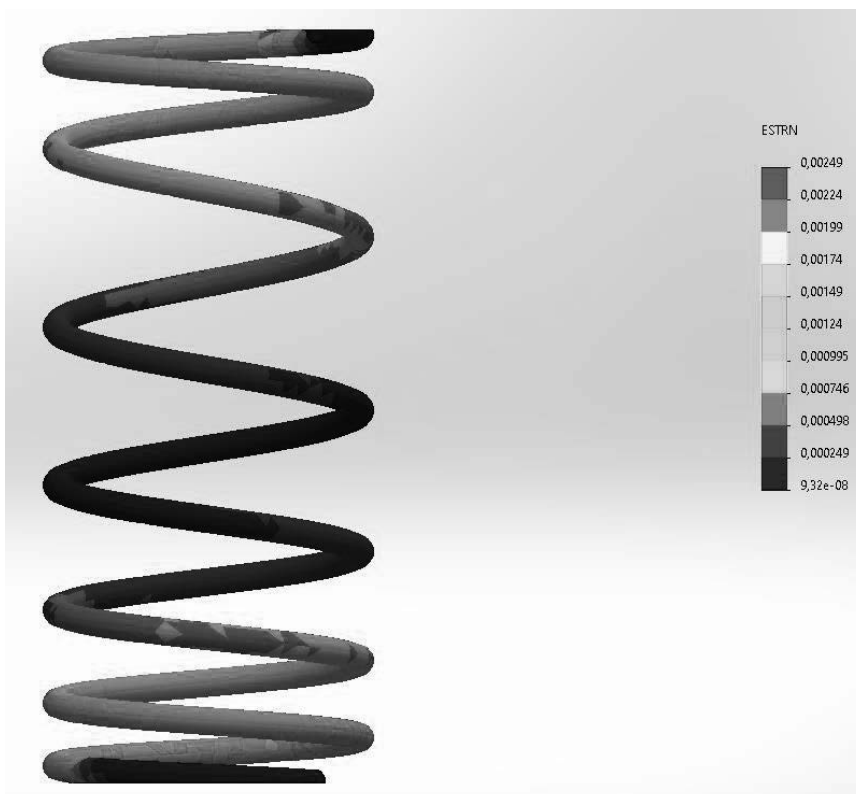
Rys. 14. Rozkład odkształceń dla siły o wartości 3500 N.
Figure 14. Deformation distribution for 3500 N load.



Rys. 15. Rozkład naprężeń dla siły o wartości 4000 N.
Figure 15. Stress distribution for 4000 N load.



Rys. 16. Wyniki analizy przemieszczenia dla siły o wartości 4000 N.
 Figure 16. Displacement distribution for 4000 N load.



Rys. 17. Rozkład odkształceń dla siły o wartości 3500 N.
 Figure 17. Deformation distribution for 3500 N load.

Tabela 4. Maksymalne wartości uzyskanych w symulacji.

Table 4. Maximum values obtained in the simulation.

Wartość przyłożonej siły [N]	Naprężenia [MPa]	Przemieszczenia [mm]	Odształcenia
3000	667	22,4	0,00197
3500	748	26,2	0,00218
4500	854	29	0,00249

5. PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonej analizy MES dla sprężyny samochodowej przy różnych obciążeniach: 3000 N, 3500 N i 4000 N dla samochodu o masie własnej, średniej i maksymalnej ładowności otrzymano wartości naprężenia, przemieszczenia i odkształcenia. Uzyskane dane pozwoliły wykazać, że w dwóch z trzech przypadków granica plastyczności została przekroczona a w przypadku najmniejszej wartości siły była ona niebezpiecznie blisko jej przekroczenia. Analiza wartości przemieszczenia i naprężeń dla trzech zadanych obciążeń wykazują, że koncentracja naprężeń skupia się na krańcach sprężyny – w miejscach ich mocowania z zawieszeniem i ramą samochodową. Natomiast największe przemieszczenia wykazano w miejscu gdzie gęstość zwojów jest mniejsza tj. w jej środkowym odcinku. W przypadku odkształceń sytuacja jest podobna jak w przypadku naprężeń ponieważ największe odkształcenia mają miejsce na krawędzi miejsca mocowania sprężyny a jej ruchomą częścią.

Wyniki analizy symulacji w programie SolidWorks potwierdzają, że model sprężyny stworzony w oparciu o sprężynę samochodową SACHS (996 762) nie spełnia wymagań przy założonych obciążeniach.

LITERATURA

1. J. Sikorski, Amortyzatory pojazdów samochodowych, budowa, badania, naprawa. Wydawnictwo komunikacji i Łączności, Warszawa 1984
2. M. Gabrylewicz, Podwozia i nadwozia pojazdów samochodowych 2, Układy hamulcowy i kierowniczy, zawieszenie oraz nadwozie, Wydawnictwo komunikacji i Łączności Warszawa sp. Z o.o., Warszawa 2012
3. <https://www.motointegrator.pl/produkty/962749-sprezyna-zawieszenia-sachs-996-762>
4. Norma PN-74/H-84032 - Stal sprężynowa (resorowa) – Gatunki
5. M. Miecielica, W. Wiśniewski, Komputerowe wspomaganie projektowania procesów technologicznych, Wydawnictwo PWN, Warszawa 2005.
6. W. Tarnowski, Wspomaganie Komputerowe CAD CAM: Podstawy projektowania technicznego, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1997.
7. A. Korcz, Komputerowe wspomaganie wytwarzania CAM, Scientific Bulletin of Chełm Section of Mathematics and Computer Science No. 1/2009.

Wpływ warunków obróbki cieplnej na strukturę i własności mechaniczne stali wysokomanganowej

G. Fojt-Dymara¹, B. Grzegorzczak², M. Opiela²

¹Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Automatykacji Procesów Technologicznych i Zintegrowanych Procesów Wytwarzania, gabriela.fojt-dymara@polsl.pl

²Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, barbara.grzegorzczak@polsl.pl, marek.opiela@polsl.pl

Streszczenie: Badania wykonano na wysokomanganowej stali austenitycznej, zawierającej 0,054% C, 24,4% Mn, 3,5% Si, 1,6% Al, 0,0039% N, 0,029% Nb i 0,075% Ti. Stal została przesycona z temperatury w zakresie od 900°C do 1200°C. W celu zbadania wpływu temperatury przesycań na własności mechaniczne badanej stali przeprowadzono statyczną próbę rozciągania. Obserwacje mikrostruktury wykonano przy pomocy mikroskopii świetlnej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej. Wykazano, że temperatura przesycań wpływa w istotny sposób na wielkość ziarn austenitu oraz na własności mechaniczne badanej stali.

Abstract: The high-Mn austenitic steel containing 0.054% C, 24.4% Mn, 3.5% Si, 1.6% Al, 0.0039% N, 0.029% Nb and 0.075% Ti was investigated in the work. The steel was solution heat-treated at different temperatures in a range from 900°C to 1200°C. The microstructure was characterized by light microscopy and scanning electron microscope. The average diameter of austenite grains increased from approx. 14 μm at the solution annealing temperature of 900°C to about 230 μm – for the solution annealing temperature equal 1200°C. The mechanical properties are a compromise between an intensity of mechanical twinning and the grain size. It was shown that the solution annealing temperature affects significantly a grain size and strain hardening behavior of the investigated high-Mn steel with Nb and Ti microadditions.

Słowa kluczowe: stal wysokomanganowa, struktura, przesycań, własności mechaniczne

1. WSTĘP

Od początku XXI wieku następuje szybki rozwój nowych grup stali stosowanych w przemyśle motoryzacyjnym. Coraz ostrzejsze wymagania związane ze zmniejszeniem masy pojazdu, zwiększeniem bezpieczeństwa pasażerów, zmniejszeniem zużycia paliwa oraz ograniczeniem ilości spalin emitowanych do środowiska, spowodował wzrost zainteresowania stalami austenitycznymi o wysokiej zawartości manganu. Stale te cechują się doskonałym połączeniem wysokiej wytrzymałości oraz plastyczności. Wysokomanganowe stale austenityczne Fe-Mn-Al-Si zawierają najczęściej od 15% do 30% Mn, od 0,02% do 0,65% C oraz zróżnicowane stężenie Al i Si. Niektóre stale mogą zawierać także Cr lub mikrododatki Nb, Ti i V, które wpływają na wartość energii błędu ułożenia (EBU) [1-2].

Umocnienie odkształceniowe, a stąd własności mechaniczne stali wysokomanganowych zależą głównie od procesów strukturalnych zachodzących w trakcie odkształcenia plastycznego na zimno, które są zależne od EBU austenitu. W przypadku gdy EBU austenitu ma wartość mniejszą niż 20 mJ/m^2 , wówczas zachodzi częściowa przemiana austenitu w martenzyt – efekt TRIP (TRansformation Induced Plasticity) [3]. W przypadku gdy wartość EBU austenitu mieści się w przedziale $20\div 60 \text{ mJ/m}^2$, wówczas zachodzi intensywne bliźniakowanie mechaniczne – efekt TWIP (Twinning Induced Plasticity) [4,5]. Oprócz EBU istotny wpływ na przebieg głównego mechanizmu umocnienia ma temperatura, szybkość odkształcenia oraz wielkość ziarn [6].

Wielkość ziarn istotnie wpływa na umocnienie stali. Chen, Yuan i inni [7] badali wysokomanganową stal austenityczną typu Fe-25Mn-30Cr-3Al-0,3C-0,01N, wytworzoną w procesie walcowania na zimno, następnie poddaną wyżarzaniu w zakresie temperatury od 700°C do 1000°C . Wykazali oni, że wraz ze wzrostem wielkości ziarn z 2 mm do 30 mm, granica plastyczności (R_e) zmniejszyła się z ok. 400 MPa do ok. 230 MPa, wytrzymałość na rozciąganie (R_m) zmniejszyła się z ok. 720 MPa do ok. 510 MPa, podczas gdy wydłużenie (A) wzrosło ponad trzykrotnie, tj. z ok. 15% do ok. 55%. Zwiększenie wydłużenia w stalach gruboziarnistych należy tłumaczyć zarodkowaniem bliźniaków mechanicznych na granicach ziarn i łatwym zwiększeniem ich ilości wewnątrz ziarn. Natomiast stosunkowo niewielka liczba granic ziarn w stalach gruboziarnistych jest przyczyną zmniejszonej granicy plastyczności [5].

W pracy [8] wykazano, że zmniejszenie wielkości ziarn w wysokomanganowej stali austenitycznej zawierającej 31% Mn, 3% Al oraz 3% Si, spowodowało wyraźne obniżenie liczby bliźniaków i zmniejszenie plastyczności. Natomiast w pracy [9] wykazano, że umocnienie stali o wysokiej zawartości manganu wzrasta ze wzrostem ilości granic bliźniaków mechanicznych. Utworzone bliźniaki mechaniczne dzielą ziarna austenitu, stanowiąc silne bariery dla przemieszczających się dyslokacji, co decyduje o dużym umocnieniu stali.

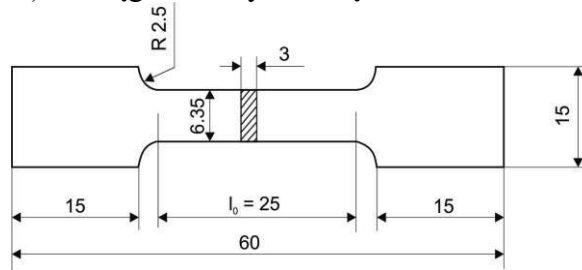
Celem pracy jest zbadanie wpływu temperatury przesycań na wielkość ziarn i własności mechaniczne wysokomanganowej stali austenitycznej Fe-24Mn-3,5Si-1,6Al-0,05C z Nb i Ti.

2. MATERIAŁ DO BADAŃ

Badania przeprowadzono na stali zawierającej 0,054% C, 24,4% Mn, 3,5% Si, 1,6% Al oraz mikrododatki Nb i Ti w stężeniu 0,029% i 0,075% odpowiednio. Stale charakteryzują się wysoką czystością metalurgiczną (0,004% P, 0,016% S, 0,0039% N and 0,0006% O). Wytopy stali wykonano w laboratoryjnym próżniowym piecu indukcyjnym typu VSG-100 firmy TEPLA. Wstępną przeróbkę plastyczną wlewków na płaskowniki o wymiarach 30 mm x 150 mm przeprowadzono metodą kucia swobodnego. Próbkę do badań pobrano z blachy o grubości 6 mm wytworzonej w procesie walcowania na gorąco. Próbkę o wymiarach 15 mm x 20 mm x 6 mm poddano przesycań z zakresu temperatury $900\div 1200^\circ\text{C}$, ze stopniowaniem co 100°C . Przed chłodzeniem w wodzie próbkę wygrzewano w zadanej temperaturze przez 60 minut. W celu ujawnienia struktury przygotowano zglądy metalograficzne trawiono w 4%-wym nitalu. Obserwacje struktury prowadzono przy użyciu mikroskopu świetlnego Axio Observer firmy ZEISS. Pomiar średniej średnicy ziarn austenitu wykonano za pomocą oprogramowania Axio Vision zgodnie z normą ASTM E112-10 [10].

Statyczną próbę rozciągania przeprowadzono w celu zbadania wpływu temperatury przesycań na własności mechaniczne badanej stali. Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej zgodnie z normą ASTM E8/E8M-15 [11], z wykorzystaniem uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej ZWICK Z100. Próbkę płaską o przekroju 6,35 mm x 3 mm i długości

pomiarowej 25 mm (Rys.1) rozciągano z szybkością $0,25 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.



Rys. 1. Kształt i wymiary próbki zastosowanej w próbie rozciągania
Figure 1. Shape and dimensions of the specimen used for testing

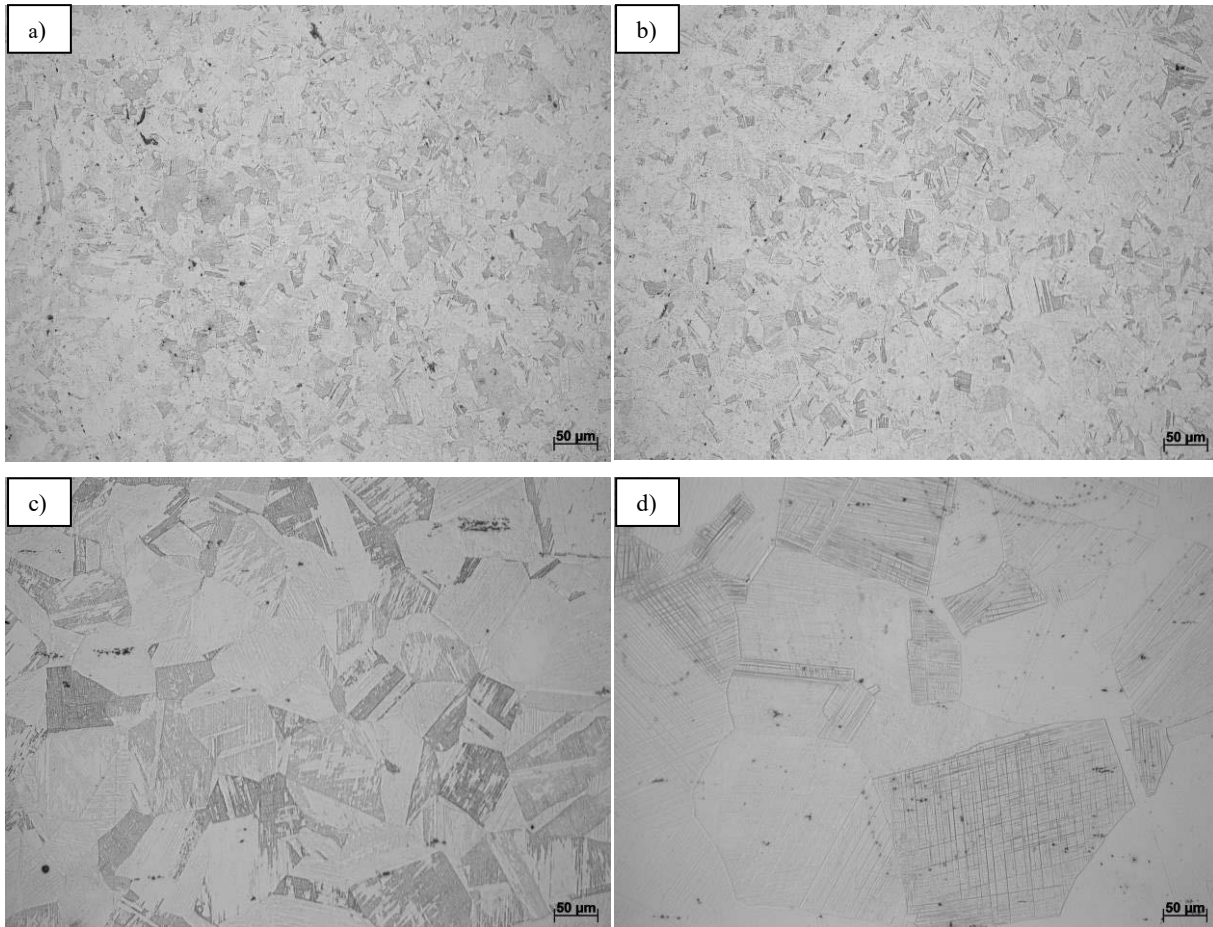
Przeprowadzona próba pozwoliła na wyznaczenie umownej granicy plastyczności $R_{p0.2}$, wytrzymałości na rozciąganie R_m , wydłużenia równomiernego A_r oraz przewężenia Z . Uzyskane wyniki stanowią średnią z trzech prób przeprowadzonych dla każdej temperatury przesycania.

Badania powierzchni przelomów próbek po rozciąganiu przeprowadzono w wysokorozdzielczym skaningowym mikroskopie elektronowym SUPRA 35 firmy ZIESS, stosując napięcie przyspieszające 15 kV. Obserwacje realizowano w zakresie powiększeń $100 \div 20000x$. Identyfikację składu chemicznego ujawnionych na przelomach próbek wtrąceń niemetalicznych przeprowadzono przy użyciu spektrometru energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS firmy EDAX TRIDENT XM4.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

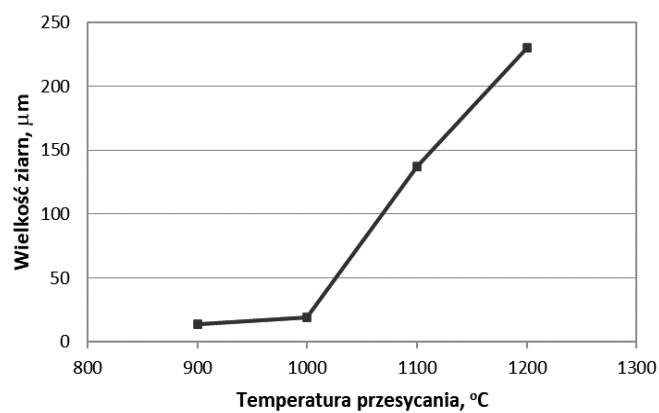
Zastosowanie przesycania próbek w wodzie z zakresu temperatury $900 \div 1200^\circ\text{C}$ pozwoliło na uzyskanie zróżnicowanej wielkości ziarn austenitu badanej stali. Austenityczną mikrostrukturę uzyskaną po przesycaniu przedstawiono na rys. 2. Jak wynika z tego rysunku drobnoziarnistą mikrostrukturę austenitu wykazują próbki przesycane w wodzie z temperatury 900°C i 1000°C (Rys.2a,b). Podwyższenie temperatury przesycania do 1100°C i 1200°C skutkuje istotnym rozrostem ziarn austenitu wewnątrz których lokują się bliźniaki wyżarzania (Rys.2c,d). Zależność wielkości ziarn austenitu w funkcji temperatury przesycania przedstawiono na rys.3. Próbki przesycane w wodzie z temperatury 900°C i 1000°C wykazują drobnoziarnistą mikrostrukturę o średniej wielkości ziarn austenitu ok. $14 \mu\text{m}$ i $19 \mu\text{m}$ odpowiednio. Jak wynika z rys.3 gwałtowny rozrost ziarn austenitu zaobserwowano po przekroczeniu temperatury 1000°C . Przesycanie próbek badanej stali w wodzie z temperatury 1100°C skutkuje utworzeniem gruboziarnistej struktury z bliźniakami wyżarzania o średniej średnicy ziarn austenitu ok. $137 \mu\text{m}$. Największą średnią średnicę ziarn austenitu – ok. $230 \mu\text{m}$ – zaobserwowano dla próbek przesycanych z temperatury 1200°C . Gwałtowny rozrost ziarn austenitu badanej stali po przekroczeniu temperatury przesycania 1000°C jest wynikiem dążenia układu do minimum energii, która zmagazynowana jest we wszystkich graniach ziarn. Efekt ten należy także tłumaczyć stopniowym rozpuszczaniem się powyżej tej temperatury węglikoazotków zawierających mikrodotądki Ti i Nb.

Zróżnicowana wielkość ziarn austenitu wywiera istotny wpływ na własności mechaniczne badanej stali (Rys.4). Na rysunku tym przedstawiono krzywe zarejestrowane podczas próby rozciągania dla różnych temperatur przesycania.



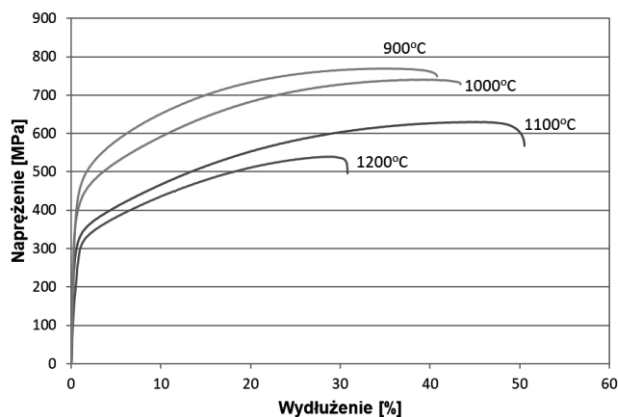
Rys. 2. Mikrostruktura austenitu uzyskana w wyniku przesycania w wodzie z temperatury 900°C (a), 1000°C (b), 1100°C (c) i 1200°C (d)

Figure 2. Austenitic microstructure after solution heat-treated at the temperature of 900°C (a), 1000°C (b), 1100°C (c) and 1200°C (d)



Rys. 3. Wpływ temperatury przesycania na wielkość ziarn

Figure 3. Influence of solution annealing temperature on the austenite grain size



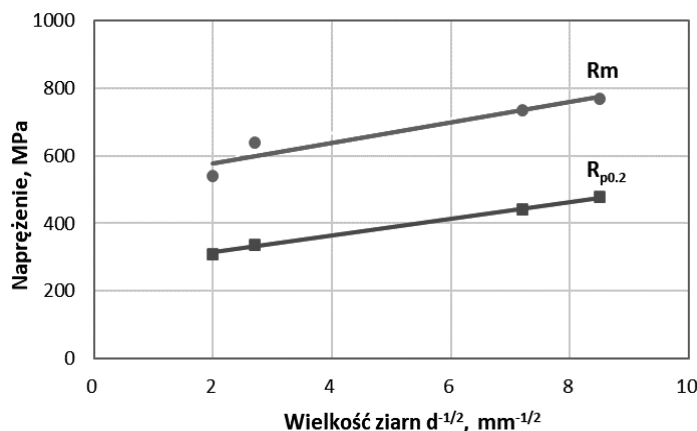
Rys. 4. Wpływ temperatury przesycania na przebieg krzywych σ - ϵ
 Figure 4. Influence of solution annealing temperature on the stress-strain curves

Szczegółowe wyniki badań wpływu temperatury przesycania i wielkości ziarn na własności mechaniczne zestawiono w tabelicy 1. Z danych zawartych w tej tabelicy wynika, że wielkość ziarn wyraźnie wpływa zarówno na wytrzymałość jak i na plastyczność badanej wysokomanganowej stali austenitycznej. Najwyższą wytrzymałość ($R_{p0.2} \sim 478$ MPa; $R_m \sim 770$ MPa) wykazuje próbka poddana przesycaniu w wodzie z temperatury 900°C , charakteryzująca się najmniejszym ziarnem. Wzrost wielkości ziarn spowodowany podwyższeniem temperatury przesycania z 900°C do 1200°C , spowodował obniżenie granicy plastyczności z 478 MPa do 310 MPa oraz wytrzymałości na rozciąganie z 770 MPa do 540 MPa. Obniżeniu wytrzymałości towarzyszy wyraźny wzrost wydłużenia, ale tylko w zakresie temperatury przesycania $900 \div 1100^\circ\text{C}$.

Tabela 1. Wpływ wielkości ziarn austenitu na własności mechaniczne badanej stali
 Table 1. Effect of the austenite grain size on mechanical properties of investigated steel

Temperatura przesycania, $^\circ\text{C}$	Średnia średnica ziarn, μm	Umowna granica plastyczności ($R_{p0.2}$), MPa	Wytrzymałość na rozciąganie (R_m), MPa	Wydłużenie równomierne (A_r), %	Przewężenie, (Z), %
900	13.8	478	770	38	43
1000	19.0	440	735	42	45
1100	137.1	336	640	48	51
1200	229.6	310	540	30	39

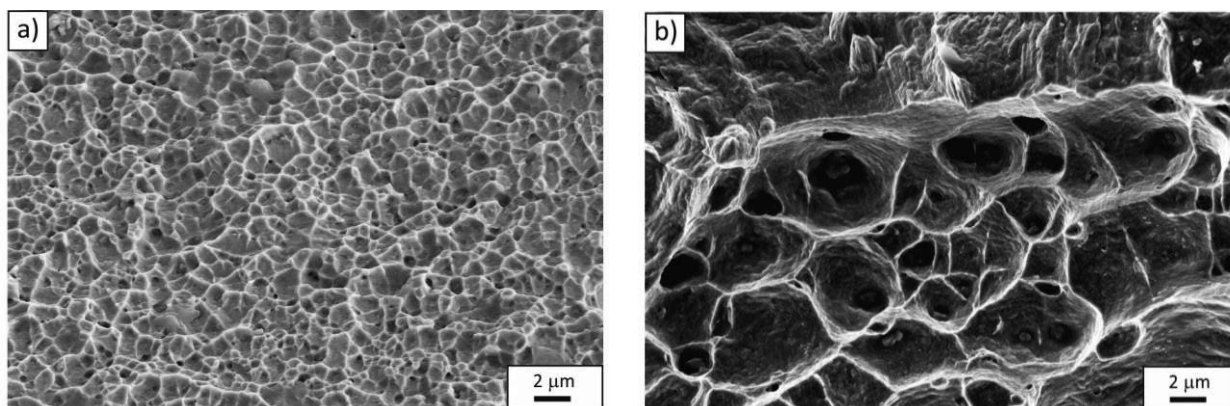
Podwyższenie temperatury przesycania do 1200°C powoduje zmniejszenie wydłużenia do ok. 30%. Podobne wyniki dotyczące wpływu wielkości ziarn na własności mechaniczne wysokomanganowych stali austenitycznych uzyskano w pracach [7,8]. Powszechnie wiadomo – zgodnie z zależnością Halla-Petcha, że wytrzymałość materiałów polikrystalicznych można zwiększyć przez rozdrobnienie ziarn. Zależność naprężenia w funkcji wielkości ziarn można wyznaczyć obliczając wartość odwrotności pierwiastka kwadratowego z wielkości ziarn [12]. Liniową zależność Halla-Petcha dla badanej stali przedstawiono na rys.5.



Rys. 5. Wpływ wielkości ziarn na umowną granicę plastyczności i wytrzymałość na rozciąganie

Figure 5. Influence of grain size on yield strength and tensile strength

Przeprowadzone badania wykazały, że przelomy próbek – niezależnie od temperatury przesycań – wykazują charakter ciągliwy z licznymi kraterami i pustkami o różnej wielkości. Rozmiar kraterów znacznie się zwiększa po przekroczeniu temperatury 1000°C . Obniżone wydłużenie próbki przesyconej w temperaturze 1200°C należy tłumaczyć dużym różnicom wielkości kraterów, które determinują różne warunki płynięcia plastycznego w mikroobszarach (Rys. 6).



Rys. 6. Przełom ciągliwy próbek; temperatura przesycań: a) 900°C , b) 1200°C

Figure 6. Ductile fracture samples; solution annealing temperature: a) 900°C , b) 1200°C

Przeprowadzone obserwacje w skaningowym mikroskopie elektronowym pozwoliły ujawnić drobne wtrącenia niemetaliczne (o średniej średnicy około $1\ \mu\text{m}$) o postaci globularnej lub zbliżonej do globularnej, lokujące się przede wszystkim w utworzonych kraterach, przy czym wyraźnie większą ich ilość zaobserwowano na przełomach próbek po przesycańiu w wyższych temperaturach. Przeprowadzona analiza składu chemicznego ujawnionych wtrąceń niemetalicznych wskazuje, że są to w przeważającej liczbie przypadków wtrącenia typu MnS (Rys.7).

a)

b)

<i>ELEMENT</i>	<i>WT%</i>	<i>AT%</i>
<i>SK</i>	36.91	50.06
<i>MnK</i>	63.09	49.94
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Rys. 7. Wtrącenia typu MnS: a – widok wtrąceń, b – widmo spektrometryczne wtrącenia; temperatura przesycania of 1100 °C

Figure 7. MnS-type inclusions: a – view of the inclusions, b – the EDS spectrum of the inclusion; solution annealing temperature of 1100 °C

4. WNIOSKI

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu warunków przesycania na strukturę i własności mechaniczne austenitycznej stali wysokomanganowej Fe-24Mn-3,5Si-1,6Al-0,05C z mikrodotatkami Ti i Nb. Przesycanie w wodzie z zakresu temperatury od 900°C do 1200°C pozwoliło na wytworzenie zróżnicowanej wielkości ziarn, decydującej o własnościach mechanicznych badanej stali. Wraz ze zmniejszeniem wielkości ziarn austenitu rosła własności wytrzymałościowe, a maleją własności plastyczne. Taki oczywisty związek wykazano w zakresie temperatury przesycania od 1100°C do 900°C. W tym zakresie temperatury przesycania $R_{p0.2}$ wzrosła z 337 MPa do 478 MPa, R_m wzrosła z 640 MPa do 770 MPa, podczas gdy A_r zmalało z 48% do 38%. Odchylenie od tej tendencji dotyczy próbki przesycanej w wodzie z temperatury 1200°C, wykazującej także nieco inny przebieg krzywej rozciągania. Należy to tłumaczyć ogromną wielkością ziarn austenitu (około 230 μm), oraz zaobserwowanymi na powierzchni przełomu próbki niejednorodnymi pustkami (Rys.6b). Podwyższenie temperatury przesycania od 900°C do 1200°C spowodowało rozrost ziarn austenitu, przy czym gwałtowny ich wzrost zaobserwowano po przekroczeniu temperatury

1000°C. Ten fakt jest związany z rozpuszczaniem się w roztworze węglikoazotków Ti i Nb, co zresztą jest zgodne z wynikami badań przedstawionymi w pracy [2].

Badania powierzchni przełomów w skaningowym mikroskopie elektronowym wykazały, że niezależnie od zastosowanej temperatury przesycania, próbki mają typowy przełom ciągliwy, a wielkość zagłębień odpowiada wielkości ziarn. Na powierzchni przełomów zidentyfikowano, w przeważającej liczbie przypadków, globularne wtrącenia niemetaliczne typu MnS, których obecność wynika z dużego stężenia Mn w stali. Ich globularna postać lub zbliżona do niej powoduje, że wtrącenia tego typu będą trudno odkształcalne w procesie obróbki plastycznej, a stąd nie będą wpływały na niekorzystny wzrost anizotropii własności plastycznych gotowych wyrobów hutniczych z tej stali.

Jak wykazano w pracy [12] obszary leżące w najbliższym sąsiedztwie wtrąceń niemetalicznych stanowią uprzywilejowane miejsca do tworzenia się pustek. Pustki te o niewielkich rozmiarach utworzone wokół wtrąceń niemetalicznych ulegają koalescencji w wyniku rosnącego odkształcenia i koncentracji naprężenia. Tak więc przedwczesne pęknięcie i zaniżoną plastyczność próbki przesycanej z temperatury 1200°C należy tłumaczyć złożoną zależnością pomiędzy wtrąceniami niemetalicznymi, nienormalnemu rozrostowi ziarn oraz koalescencją i wzrostem pustek.

LITERATURA

1. Cabañas, N., Akdut, N., Penning, J., Cooman, B.C. (2006). *High-temperature deformation properties of austenitic Fe-Mn alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A, **37**(11), 3305-3315.
2. Dobrzański, L.A., Grajcar, A. Borek, W., (2008). *Microstructure evolution and phase composition of high-manganese austenitic steels*, Journals of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, **31**(2), 218-224.
3. Shen, Y.S., Qiu, C.H., Wang, L., Sun, X., Zhao, X.M., Zuo, L., (2013). *Effects of cold rolling on microstructure and mechanical properties of Fe-30Mn-3Si-4Al-0.093C TWIP steel*, Materials Science and Engineering A, **561**, 329-337.
4. Peng, X., Zhu, D., Hu, Z., Yi, W., Liu, H., Wang, M., (2013). *Stacking fault energy and tensile deformation behavior of high-carbon twinning-induced plasticity steels: Effect of Cu addition*, Materials & Design, **45**, 518-523.
5. De Cooman, B.C., Estrin, Y.; Kim, S.K., (2018). *Twinning-induced plasticity (TWIP) steels*. Acta Materialia, **142**, 283-362.
6. Opiela, M., Fojt-Dymara, G., Grajcar A., Borek, W., (2020). *Effect of grain size on the microstructure and strain hardening behavior of solution heat-treated low-C high-Mn steel*, Materials, **13**, 1-13.
7. Yuan, X., Chen, L., Zhao, Y., Di, H., Zhu, F., (2014). *Dependence of grain size on mechanical properties and microstructures of high manganese austenitic steel*, Procedia Engineering, **81**, 143-148.
8. Ueji, R., Tsuchida, N., Terada, D., Tsuji, N., Tanaka, Y., Takemura, A. et al., (2008). *Tensile properties and twinning behavior of high manganese austenitic steel with fine-grained structure*, Scripta Materialia, **59**(9), 963-966.
9. G. Dini, A. Najafizadeh, R. Ueji, S.M. Monir-Vaghefi, (2010). *Tensile deformation behavior of high manganese austenitic steel: The role of grain size*, Materials and Design, **31**(7), 3395-3402.
10. ASTM E112-10. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.
11. ASTM E8/E8-M-15a Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials.
12. Yang, C., Zhang, Z., Zhang, P., Zhang, Z., (2017). *The premature necking of twinning-induced plasticity steels*, Acta Materialia, **136**, 1-10.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Badanie własności optycznych nanowłókien In_2O_3 oraz In_2O_3 domieszkowanych nanocząstkami SnO_2 wytworzonych w procesie elektroprzędzenia

S. Gancarz, M. Ziółkowska, W. Smok ^a, M. Zaborowska ^a, W. Matysiak ^a

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych,
email: wiktormatysiak@polsl.pl

Streszczenie: Niniejsza praca poświęcona została badaniom nad In_2O_3 oraz wpływowi domieszkowania materiału cząstkami SnO_2 . Nanowłókna wytworzono poprzez elektroprzędzenie, a następnie poddane zostały procesowi kalcynacji. Zrealizowano badania mikroskopowe SEM oraz TEM, wykorzystano spektroskopię UV-Vis oraz FTIR.

Abstract: This work is devoted to research on In_2O_3 and the effect of doping the material with SnO_2 particles. The nanofibers were produced by electrospinning and then calcinated. SEM and TEM microscopic tests were carried out, and UV-Vis and FTIR spectroscopy were used.

Słowa kluczowe: nanowłókna, elektroprzędzenie, SEM, TEM, FTIR, UV-Vis

1. WSTĘP

Najnowsze badania naukowe skupiają się wokół jednowymiarowych ceramicznych nanostruktur oraz ich niespotykanych dotąd własnościach elektronicznych i optycznych [1]. Wśród nich wyróżnia się In_2O_3 o szerokości przerwy energetycznej rzędu 3,55 - 3,76 eV oraz niskiej rezystancji [2]. Jako że materiał ten odznacza się niekatalitycznym wzrostem oraz większość nanodrutów nie emituje światła w temperaturze pokojowej, badaniom najczęściej podlega ich fotoluminescencja w identycznych warunkach temperaturowych [1,3,4]. Tlenek indu jest materiałem półprzewodnikowym stosowanym do budowy czujników gazów. Obecnie sensory gazów można z grubsza podzielić na czujniki półprzewodnikowe, czujniki elektrochemiczne, czujniki katalityczne, czujniki optyczne, czujniki przewodnictwa cieplnego itd. Wśród tych klasyfikacji czujniki półprzewodnikowe przyciągają szerokie zainteresowanie ze względu na ich prostą konstrukcję, niski koszt, mały rozmiar i są szeroko stosowane w dziedzinie wykrywania gazu. Z tego powodu w ostatnich latach badano wiele półprzewodników z tlenków metali jako wysokowydajnych materiałów wykrywających gaz, na przykład Fe_2O_3 , SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , NiO i WO_3 . Udowodniono, że dodanie niewielkiej ilości zanieczyszczeń tlenkowych półprzewodników do czystych półprzewodników tlenkowych w

celu utworzenia materiałów kompozytowych może znacznie poprawić wykrywalność gazu w materiałach półprzewodnikowych [5].

Liczne prace badawcze poświęcone są badaniom nad własnościami nanowłókien In_2O_3 domieszkowanych cyną, która wpływa na wysoką przewodność elektryczną, wysoką stabilność elektrochemiczną oraz przezroczystość w świetle widzialnym materiału [6,7]. Nanowłókna wytwarzane są metodą elektroprzędzenia, osadzania elektrochemicznego, ciągnięcia włókien czy też poprzez wzrost w fazie gazowej lub ciekłej, co pozwala na uzyskanie wysokiego stosunku jakości powierzchni do objętości nanomateriałów. Tym sposobem zastępują one konwencjonalnie wytwarzane materiały i proszki tlenków metali [8]. Wykorzystana w badaniach metoda elektroprzędzenia jest jedną z najefektywniejszych metod produkcji jednowymiarowych nanostruktur składających się z nanowłókien polimerowych, nieorganicznych oraz kompozytowych. Elektroprzędzenie nanowłókien wiąże się ze zjawiskiem oddziaływania strugi cieczy z polem elektrycznym, obserwowanym już w XVII wieku [9], w początkach badań nad elektrycznością. Sam proces został opisany na początku XX wieku przez Formhalsa [10,11]. Elektroprzędzenie składa się ze zbiornika na rozpuszczony lub stopiony polimer zakończony dyszą dwóch elektrod, stałoprądowego źródła wysokiego napięcia i kolektora w formie między innymi uziemionej płyty, na której osadzone jest przedzone włókno. Stopiony lub rozpuszczony polimer wychodzący przez dyszę poddawany jest działaniu sił pola elektrostatycznego, które nadają mu kształt włókna. Kształtowane włókno przesuwane w kierunku kolektora ruchem spiralnym, wzdłuż linii sił pola elektrostatycznego, zmniejszając jednocześnie swoją średnicę [12,13,14]. Jednym z poważniejszych problemów związanych z elektroprzędzeniem nanowłókien jest często spotykany w przypadku nanomateriałów brak wydajności procesu [15]. Jednak w przypadku produkcji nanowłókien In_2O_3 metodą elektroprzędzenia oraz poddaniu ich następnie procesowi kalcynacji, uzyskuje się materiał wysokiej jakości [16].

Niniejsza praca poświęcona została badaniom nad In_2O_3 oraz wpływowi domieszkowania materiału nanocząstkami SnO_2 . Nanowłókna wytworzono poprzez elektroprzędzenie, a następnie poddane zostały procesowi kalcynacji, celem zwiększenia porowatości struktury, wskutek usunięcia organicznego składnika włókien. Obecna w strukturze materiału porowatość przyczynia się do zwiększonej dyfuzji gazów [16,17,18]. Zrealizowano badania mikroskopowe SEM oraz TEM, wykorzystano spektroskopię UV-Vis oraz FTIR.

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

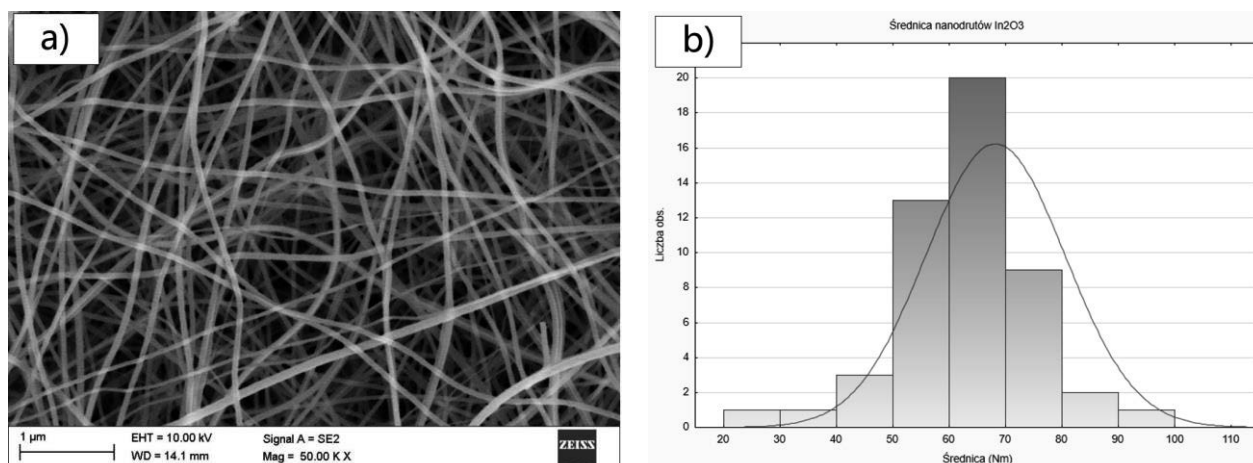
W celu przeprowadzenia badań przygotowano dwa roztwory. Do wytworzenia pierwszego z nich wykorzystano 10 ml etanolu o czystości 99.8%, 10 ml N,N - dimetyloformamidu (DMF) oraz 1.5 g $\text{In}(\text{NO}_3)_3$. Następnie poddano je mieszanii przy pomocy mieszadeł magnetycznych aż do uzyskania jednorodnej substancji. Proces ten trwał 2 godziny. W przygotowanym roztworze rozpuszczono 2 g poliwinylpirolidonu (PVP). Drugi roztwór otrzymano poprzez połączenie ze sobą 10 ml etanolu o czystości 99.8%, 10 ml N,N - dimetyloformamidu (DMF) oraz 0.2 g nanocząstek tlenku cyny (SnO_2 -NPs). W kolejnym kroku nastąpiła sonikacja trwająca 10 minut dla równomiernego rozproszenia i rozbicia powstałych aglomeratów nanocząstek. Następnie dodano 1.5 g $\text{In}(\text{NO}_3)_3$. Roztwór poddano mieszanii przy pomocy mieszadła magnetycznego na czas 2 godzin w celu ujednorodnienia roztworu. Do wymieszanego roztworu dodano 2 g poliwinylpirolidonu (PVP).

Przygotowane roztwory posłużyły do produkcji jednowymiarowych nanowłókien metodą elektroprzędzenia. Proces odbywał się przy odległości między dyszą i kolektorem wynoszącej 15 cm. Prędkość przepływu roztworu wynosiła 0.25 ml/h, a napięcie zastosowane między dyszą i kolektorem wynosiło 26 kV, przy czym dla dyszy wartość ta była równa 23 kV, a dla kolektora -3 kV. Otrzymane nanowłókna suszono w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, a następnie w celu degradacji osnowy polimerowej przeprowadzono proces kalcynacji w 600°C.

Aby zbadać morfologię wyprodukowanych włókien, dokonano obserwacji pod skaningowym mikroskopem elektronowym Zeiss Supra 35. Badanie SEM odbyło się przy powiększeniu 50000x, w odległości od analizowanego włókna wynoszącej około 14 mm oraz napięciu przyspieszającym równym 10 kV. Wybrano kilkanaście nanowłókien poddanych obserwacji, których średnice następnie poddano analizie. Do analizy struktury otrzymanych włóknistych mat i nanocząstek przeprowadzono spektroskopię FTIR. Tym sposobem nanowłókna prześwietlone zostały promieniowaniem podczerwonym. Ich optyczne własności, takie jak absorbancja, reflektancja lub transmitancja zbadane zostały poprzez UV-Vis wykorzystujący do badań promieniowanie ultrafioletowe.

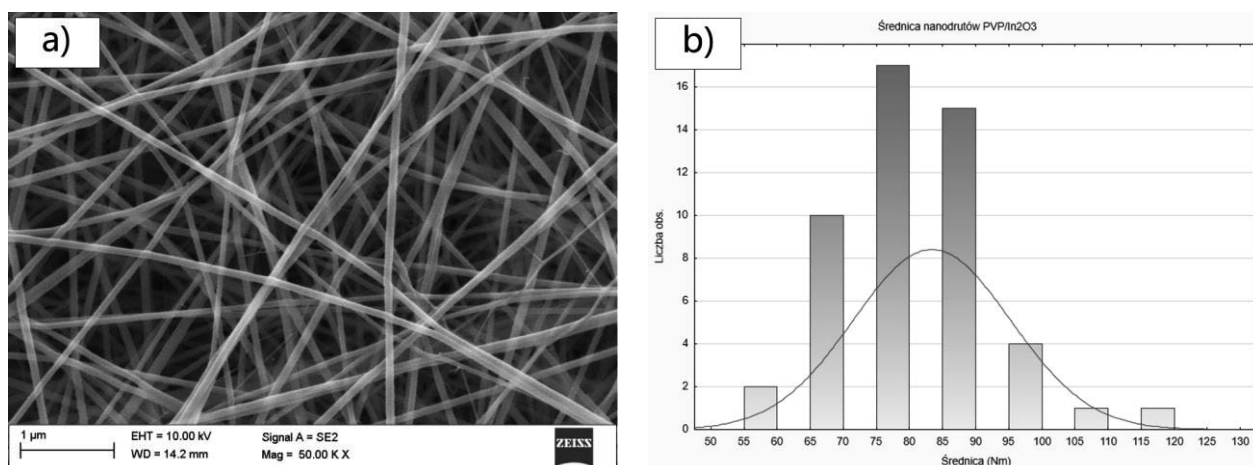
3. SEM

Na podstawie zdjęć SEM (Rys. 1.1 , Rys. 1.2 , Rys. 1.3 , Rys. 1.4) zauważyć można, że jednowymiarowe nanowłókna In_2O_3 , zarówno te poddane procesowi kalcynacji (Rys. 1.1), jak i te niepoddane grzaniu (Rys. 1.2), są długie, ciągłe, gładkie oraz wykazują jednorodność w całej swojej objętości. W przypadku nanowłókien domieszkowanych SnO_2 , przedstawionych na Rys. 1.3 i Rys. 1.4 , dostrzeżono, że włókna nie są gładkie, ich postrzępione krawędzie wskazują na obecność struktury polikrystalicznej. Zauważa się także wady budowy włókien w postaci wstążek oraz występujące cząstki SnO_2 na ich obrzeżach, co wskazuje na tworzenie się aglomeratów SnO_2 wokół włókien. Korzystając z programu do obróbki obrazów mikroskopowych zmierzono średnice włókien w 50 losowo wybranych miejscach. Z otrzymanych wyników dla każdego rodzaju nanowłókien obliczono średnią. Zauważa się, że w przypadku nanowłókien In_2O_3 proces kalcynacji znacznie wpłynął na zmniejszenie średniej wartości średnic włókien. Materiał kompozytowy składający się z polimeru PVP osiąga średnią wartość na poziomie 146 nm, natomiast średnica tego samego materiału po zdegradowaniu polimeru wynosi 68 nm. W przypadku kompozytowych nanowłókien różnice między średnimi materiału przed i po degradacji polimeru są niemal identyczne. Przed kalcynacją średnia wynosi 83.2 nm, a po 85 nm.



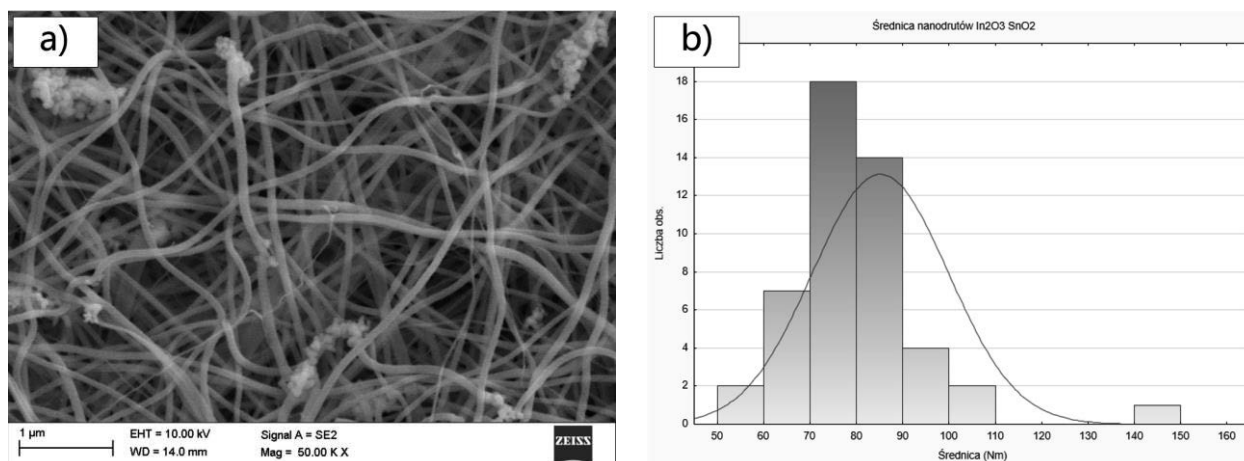
Rysunek 1.1. a) Obraz SEM jednowymiarowych nanowłókien In_2O_3 ; b) histogram rozkładu uzyskanych wartości średnic nanowłókien In_2O_3

Figure 1.1. a) SEM image of one-dimensional In_2O_3 nanofibers; b) a histogram of the distribution of the obtained values of In_2O_3 nanofibers diameters

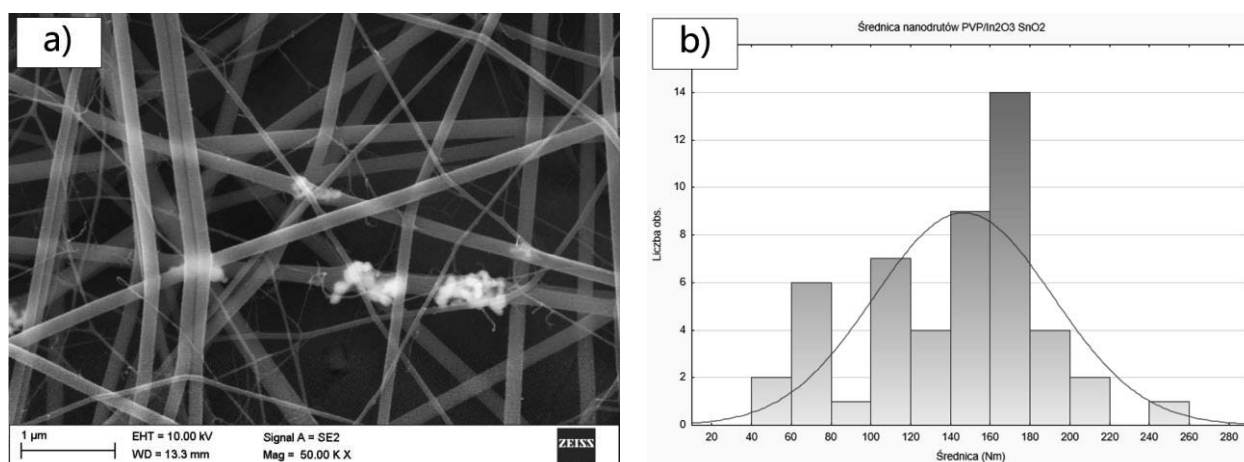


Rysunek 1.2. a) Obraz SEM jednowymiarowych nanowłókien PVP/ In_2O_3 ; b) histogram rozkładu uzyskanych wartości średnic nanowłókien PVP/ In_2O_3

Figure 1.2. a) SEM image of one-dimensional PVP / In_2O_3 nanofibers; b) a histogram of the distribution of the obtained PVP / In_2O_3 nanofibers diameters values



Rysunek 1.3. a) Obraz SEM jednowymiarowych nanowłókien In_2O_3 domieszkowanych SnO_2 ; b) histogram rozkładu uzyskanych wartości średnic nanowłókien In_2O_3 domieszkowanych SnO_2
Figure 1.3. a) SEM image of SnO_2 -doped unidimensional In_2O_3 nanofibers; b) a histogram of the distribution of the obtained SnO_2 -doped In_2O_3 nanofibers diameters

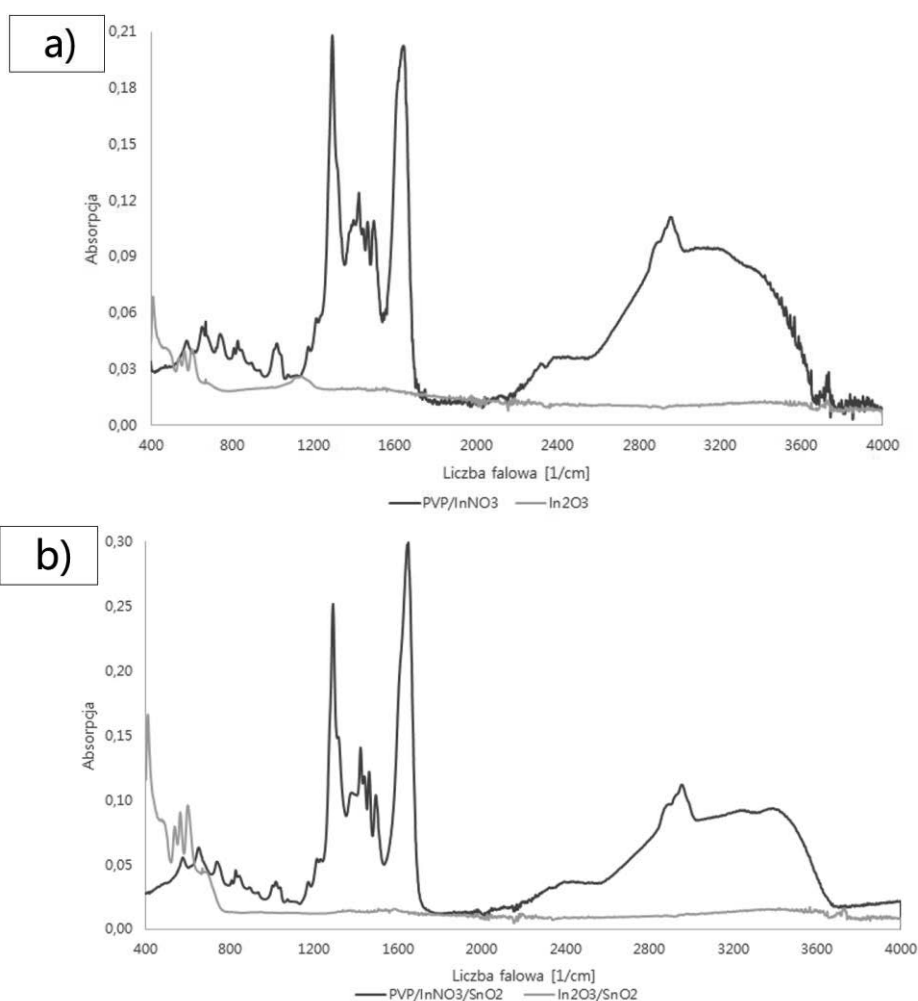


Rysunek 1.4. a) Obraz SEM jednowymiarowych nanowłókien PVP/ In_2O_3 domieszkowanych SnO_2 ; b) histogram rozkładu uzyskanych wartości średnic nanowłókien PVP/ In_2O_3 domieszkowanych SnO_2
Figure 1.4. a) SEM image of one-dimensional SnO_2 -doped PVP / In_2O_3 nanofibers; b) a histogram of the distribution of the obtained diameters of PVP / In_2O_3 nanofibers doped with SnO_2

Wyższa wartość uzyskanych średnic świadczy o większych średnicach nanowłókien w całej objętości poddanych badaniom próbek. Obserwuje się zdecydowany spadek wartości średnic dla włókien In_2O_3 poddanych procesowi kalcynacji. W wyniku grzania zmniejszają się objętości nanowłókien oraz dochodzi do zwiększenia powierzchni właściwej wytworzonego materiału, co może wpłynąć na jego odmienne zastosowanie niż to, które pełnił przed przeprowadzeniem procesu kalcynacji.

3. FTIR

Wyznaczone widma przy zastosowaniu spektrometrii FTIR potwierdziły degradację polimeru PVP w wyniku przeprowadzonej kalcynacji. W odniesieniu do włókien In_2O_3 oraz $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ nie zauważa się pików charakterystycznych, które zarejestrowane zostały dla włókien PVP/ In_2O_3 oraz PVP/ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$. Oznacza to, że proces kalcynacji umożliwił pozyskanie czystych nanowłókien ceramicznych. W pracy badawczej zespołu Bryaskova R. i in. [21] wyznaczono wartości charakterystycznych pików dla czystego polimeru PVP. Uzyskano wartości równe 1650 $1/\text{cm}$, 1295 $1/\text{cm}$ oraz 2931 $1/\text{cm}$, co jest zgodne z wynikami zarejestrowanymi na wykresach na Rys. 2. Z kolei charakterystyczne piki dla In_2O_3 są zgodne z wartościami przedstawionymi w pracy zespołu Ayeshamariam A. i in. [22]. Na widmie FTIR zaobserwowano piki 440 $1/\text{cm}$, 557 $1/\text{cm}$ oraz 602 $1/\text{cm}$. Pik charakterystyczny dla wiązania Sn-O o wartości 612 $1/\text{cm}$ zgodny jest z informacjami zawartymi w pracy badawczej Van Tran T. i in. [23]. Powyższe wyniki dowodzą poprawności przeprowadzonego badania.

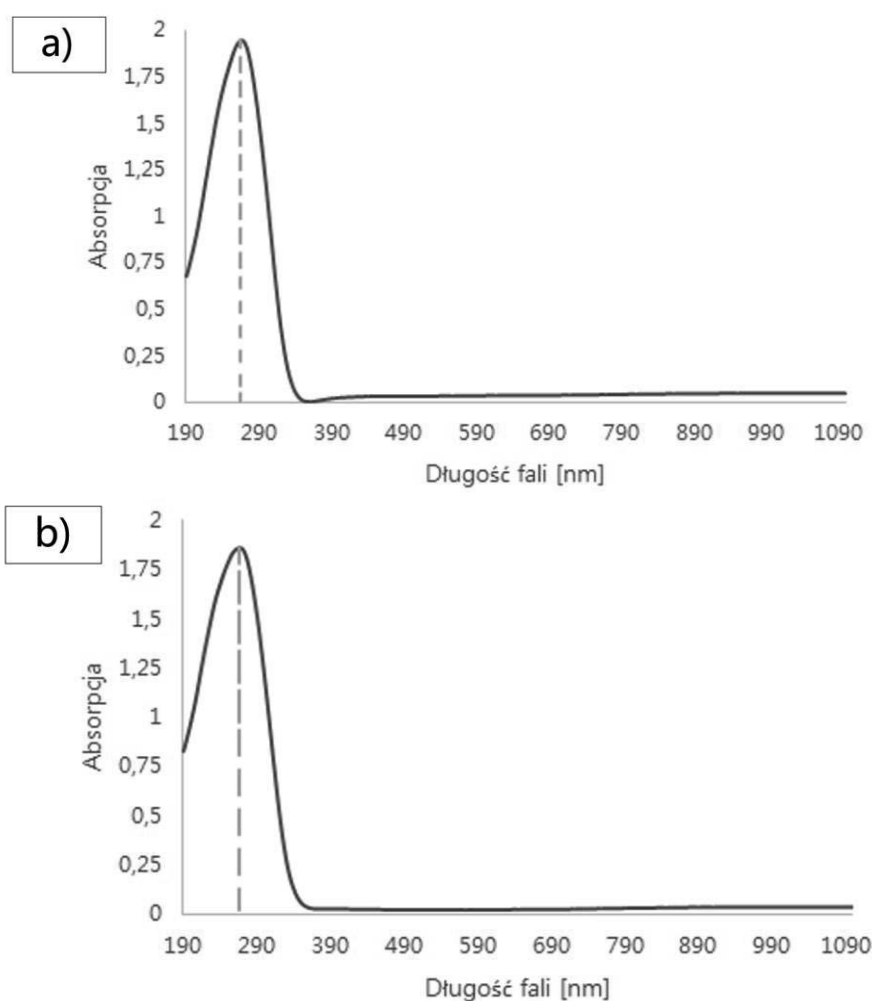


Rysunek 2. Widma FTIR zarejestrowane dla a) jednowymiarowych nanowłókien In_2O_3 oraz PVP/ In_2O_3 ; b) jednowymiarowych nanowłókien $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ oraz PVP/ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$

Figure 2. FTIR spectra recorded for a) one-dimensional In_2O_3 and PVP / In_2O_3 nanofibers; b) one-dimensional $\text{In}_2\text{O}_3 / \text{SnO}_2$ and PVP / $\text{In}_2\text{O}_3 / \text{SnO}_2$ nanofibers

4. UV-VIS

Przeprowadzenie badania na spektrometrze UV-Vis umożliwiło pozyskanie informacji o absorpcji światła widzialnego przez analizowane włókna. Na Rys. 3 zarejestrowano widma promieniowania, na podstawie których oceniono szerokość absorpcji włókien przy pomocy wyznaczonej krawędzi absorpcji oraz punktu określającego maksimum absorpcji. W przypadku nanowłókien In_2O_3 (Rys. 3a) obserwuje się wyższą wartość absorpcji, wynoszącą 1.94. Dla nanowłókien domieszkowanych cząstkami SnO_2 (Rys. 3b) wartość absorpcji uległa przesunięciu. Wynosi 1.86, a obszar absorpcji zwiększył się znacznie, ze 190÷360 nm do 190÷554 nm odpowiednio dla nanowłókien In_2O_3 oraz nanowłókien In_2O_3 domieszkowanych SnO_2 . Maksimum absorpcji dla obu rodzajów włókien jest identyczne i osiąga wartość 266 nm.



Rysunek 3. Zarejestrowana absorpcja dla jednowymiarowych włókien: a) In_2O_3 ; b) In_2O_3 domieszkowanych cząstkami SnO_2

Figure 3. Registered absorption for one-dimensional fibers: a) In_2O_3 ; b) In_2O_3 doped with SnO_2 particles

Zwiększenie obszaru absorpcji po dodaniu cząstek SnO_2 związane jest z charakterem cząstek. SnO_2 cechuje się szerszym zakresem absorpcji widma promieniowania

elektromagnetycznego niż zostało to zarejestrowane w przypadku włókien In_2O_3 . Oznacza to, że domieszkowanie włókien cząstkami SnO_2 przyczynia się do poszerzenia zakresu absorpcji światła widzialnego przez materiał badany.

5. PODSUMOWANIE

Elektroprzędzenie jest możliwością na wytworzenie kompozytowych, jednowymiarowych nanowłókien. Wymaga odpowiedniego przygotowania roztworów, a dokładnie ich ujednorodnienia, co przyczynia się do ciągłości, gładkości oraz długości nanodrutów. Dodatkowo zastosowany proces kalcynacji nanowłókien umożliwił degradację polimeru PVP tworzącego roztwór. Skutkiem degradacji są ceramiczne włókna, w których nie zauważa się jego szczątkowych ilości. Dowodem tego są otrzymane widma FTIR, na których zarejestrowano piki pochodzące od konkretnych substancji. Piki włókien przed poddaniem ich procesowi kalcynacji, pochodzące od polimeru PVP, nie występują w widmach włókien ze zdegradowanym polimerem. Zrealizowane badania SEM wykazały, że etap produkcji nanowłókien przyczynił się do tworzenia się aglomeratów cząstek SnO_2 . Wskazuje to na błędnie zoptymalizowany proces sonikacji. Mimo to dodatek SnO_2 wpłynął na zwiększenie absorpcji światła widzialnego przez włókna, co wynika z badań UV-Vis. Pomiar średnic nanowłókien dowodzi, że wysokotemperaturowe grzanie skutkuje ich zwężeniem, a więc zwiększeniem powierzchni aktywnej. Wpływa to na możliwości materiału, w tym jego szersze, sfunkcjonalizowane zastosowanie na przykład samooczyszczanie lub wydajniejsze procesy adsorpcji gazów wykorzystywane w sensoryce. Materiały fotokatalityczne znajdują swoje zastosowanie w różnego rodzaju oczyszczaniu: wody, powietrza, różnych powierzchni itp. Obecnie funkcjonujące materiały fotokatalityczne to farby z dodatkiem TiO_2 , który pod wpływem światła, w obecności tlenu lub wody, neutralizuje toksyny i zanieczyszczenia.

LITERATURA

1. Domaradzki J., Kaczmarek D., Wojcieszak D., Mazur M., Poniedziałek A., Głodek S.: Analiza właściwości wybranych warstw typu TCO jako optycznych lusterek podczerwieni. "Przegląd Elektrotechniczny", nr 9, 2015
2. Zhang B., Bao N., Wang T., Xu Y., Dong Y., Ni Y., Yu P., Wei Q., Wang J., Guo L., Xia Y.: High-performance room temperature NO_2 gas sensor based on visible light irradiated In_2O_3 nanowires. "Journal of Alloys and Compounds", Volume 867, 2021
3. Wu P., Li Q., Zhao C.X., Zhang D.L., Chi L.X., Xiao T.: Synthesis and photoluminescence property of indium oxide nanowires. "Applied Surface Science", Volume 255, Issue 5, 2008
4. Yi S., Chia L., Lee Y., Tseng T.Y.: Copper-catalyzed ZnO nanowires on silicon (1 0 0) grown by vapor-liquid-solid process. "Journal of Crystal Growth", Volume 247, Issue 3-4, 2003
5. Zeng X., Liu L., Lv Y., Zhao B., Ju X., Xu X., Zhang J., Tian C., Sun D., Tang X.: Ultra-sensitive and fast response formaldehyde sensor based on La_2O_3 - In_2O_3 beaded nanotubes at low temperature. "Chemical Physics Letters", Volume 746, 2020

6. Jung J., Kim D.H.: Growth evolution of self-catalytic tin-doped indium oxide nanowires. "Journal of Alloys and Compounds", Volume 823, 2020
7. Wang J.X., Liu D.F., Yan X.Q., Yuan H.J., Ci L.J., Zhou Z.P., Gao Y., Song L., Liu L.F., Zhou W.Y., Wang G., Xie S.S.: Growth of SnO_2 nanowires with uniform branched structures. "Solid State Communications", Volume 130, Issues 1–2, 2004
8. Mahmood H., Khan M.A., Mohuddin B., Iqbal T.: Solution-phase growth of tin oxide (SnO_2) nanostructures: Structural, optical and photocatalytic properties. "Materials Science and Engineering: B", Volume 258, 2020
9. Żelechowska K.: Nanotechnologia w chemii i medycynie. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2014
10. Gilbert William of Colchester (Gvilielmi Gilberti), De Magnete, Londini, Anno MDC (1600)
11. Formhals A., Process and apparatus for preparing artificial threads, US Pat. (1934)
12. Formhals A., Method and apparatus for spinning, US Pat. (1944)
13. Zheng W., Lu X., Wang W., Li Z., Zhang H., Wang Yu., Wang Z., Wang Ce.: A highly sensitive and fast-responding sensor based on electrospun In_2O_3 nanofibers. "Sensors and Actuators B: Chemical" Volume 142, Issue 1, 2009
14. Kurzydłowski K., Lewandowska M., "Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne
15. Nanomateriały. Dostęp z dnia 19.05.2021
<http://zasoby.open.agh.edu.pl/~11sashot/stronaf29b.html?t=pm&h=nw&v=>
16. Dosunmu O.O., Chase G.G., Kataphinan W., Reneker D.H., Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface. "Nanotechnology" Volume 17, 2006
17. Xu L., Dong B., Wang Y., Bai X., Liu Q., Song H.: Electrospinning preparation and room temperature gas sensing properties of porous In_2O_3 nanotubes and nanowires. "Sensors and Actuators B: Chemical" Volume 147, Issue 2, 2010
18. Ramaseshan R., Sundarajan S., Jose R.: Nanostructured ceramics by electrospinning. "Journal of Applied Physics", Volume 102, 2007
19. Xu L., Song H., Dong B., Wang Y., Bai X., Wang G., Liu Q.: Electrospinning preparation and photoluminescence properties of lanthanum phosphate nanowires and nanotubes. "Sensors and Actuators B: Chemical", 2009
20. Lim S.K., Hwang S.H., Chang D., Kim S.: Preparation of mesoporous In_2O_3 nanofibers by electrospinning and their application as a CO gas sensor. "Sensors and Actuators B: Chemical", Volume 149, Issue 1, 2010
21. Bryaskova R., Pencheva D., Kantardjiev T.: Synthesis and comparative study on the antimicrobial activity of hybrid materials based on silver nanoparticles (AgNPs) stabilized by polyvinylpyrrolidone (PVP). "Journal of Chemical Biology", Volume 4, Issue 4, 2011
22. Ayeshamariam A., Bououdina M., Sanjeeviraja C.: Optical, electrical and sensing properties of In_2O_3 nanoparticles. "Materials Science in Semiconductor Processing", Volume 16, Issue 3, 2013
23. Van Tran T., Turrell S., Eddafi M., Capoen B., Bouazaoui M., Roussel P., Berneschi S., Righini G., Ferrari M., Bhaktha S.N.B., Cristini O., Kinowski C.: Investigations of the effects of the growth of SnO_2 nanoparticles on the structural properties of glass–ceramic planar waveguides using Raman and FTIR spectroscopies. "Journal of Molecular Structure", Volume 976, Issues 1-3, 2010

24. Zhang Y., Li J., Li Q., Zhu L., Liu X., Zhong X., Meng J., Cao X.: Preparation of In₂O₃ ceramic nanofibers by electrospinning and their optical properties. "Scripta Materialia", Volume 56, Issue 5, 2007
25. Matysiak W., Tański T., Smok W.: Study of optical and dielectric constants of hybrid SnO₂ electrospun nanostructures. "Applied Physics", Volume 126, Issue 115, 2020
26. Matysiak W., Tański T., Smok W., Polishchuk O.: Synthesis of hybrid amorphous/crystalline SnO₂ 1D nanostructures: investigation of morphology, structure and optical properties. "Scientific Reports", Volume 10, Issue 14802, 2020



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Symulacja laboratorium preparatyki do celów mikroskopii świetlnej w formie trójwymiarowej gry edukacyjnej

M. Gładki^a, R. Honysz^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: michal.gladki@gmail.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: rafal.honysz@polsl.pl

Streszczenie: Opracowano wirtualny model laboratorium wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej, wraz z osprzętem potrzebnym do wstępnego przygotowania próbek do dalszych badań. Autorska aplikacja pozwala na przybliżenie użytkownikowi podstaw obsługi urządzeń preparatyki do celów mikroskopii świetlnej, takich jak przecinarka, prasa do inkludowania na gorąco, szlifierka do próbek i mikroskop świetlny.

Abstract: A virtual model of the laboratory of the Faculty of Mechanical Engineering of the Silesian University of Technology was developed, along with the equipment needed for the initial preparation of samples for further research. The proprietary application allows the user to familiarize himself with the basics of using preparation devices for light microscopy, such as a cutter, hot mounting press, sample grinder and light microscope.

Słowa kluczowe: wirtualna rzeczywistość, symulacja sprzętu badawczego, interaktywna gra, urządzenia preparatyki do celów mikroskopii świetlnej

1. WSTĘP

Proces tworzenia symulatorów nie różni się od tworzenia innego oprogramowania. Tak jak wszystkie programy pisze się je niemalże od podstaw używając jednego z języków programowania i stworzonych już do niego odpowiednich bibliotek. Język dobierany jest w zależności od stawianych symulatorowi wymagań. C# jest jednym z najpopularniejszych języków programowania. Zawdzięcza to swojej prostocie, wydajności oraz kompatybilności z systemami operacyjnymi marki Windows, które są najczęściej stosowane w przedsiębiorstwach. Jest to język wysokiego poziomu rozwijany głównie dzięki wsparciu firmy Microsoft. Język wysokiego poziomu oznacza język, którego składnia ma w jak największym stopniu ułatwić rozumienie kodu programu dla człowieka, dzięki czemu

dystansuje się od obecnych w językach niskiego poziomu niuansów związanych ze sprzętem, na którym jest programy uruchamiany.

Podczas tworzenia symulatora maszyny, zadaniem programisty jest możliwie najdokładniejsze odwzorowanie działania maszyny bądź zjawisk symulowanych. W tym celu zazwyczaj wykorzystywane są silniki graficzne, dzięki którym przy użyciu specjalnie stworzonych i zaanimowanych modeli użytkownik będzie mógł nawiązać interakcje z wirtualną maszyną, wprowadzać do niej dane, obserwować przebieg symulowanego procesu i otrzymać jego wynik. Modele utworzone mogą być w dowolnym programie pozwalającym na modelowanie, animacje i renderowanie 3D. Może to być zarówno oprogramowanie wykorzystywane przez profesjonalnych grafików takie jak 3DS Max czy Blender, jak i oprogramowanie typu CAD, wykorzystywane głównie do projektowania.

W przypadku tworzenia symulatorów wykorzystywane są często gotowe silniki gier wraz ze środowiskami programistycznymi przygotowanymi specjalnie do pracy z nimi. Jednym z silników zdobywających coraz większą sławę ostatnimi czasy jest silnik Unity. Wraz z silnikiem Unity użytkownik otrzymuje także dostęp do edytora skryptów Monodevelop. Jest to edytor pozwalający na tworzenie skryptów w językach JavaScript, Boo, a także C#, który cieszy się największą popularnością w środowisku programistów zajmujących się grami opartymi na tym silniku. Podczas tworzenia gier przy pomocy tego środowiska wykorzystywany jest silnik graficzny Unity, opracowany na potrzeby silnika o tej samej nazwie, wspomagany dodatkowo przez biblioteki OpenGL i DirectX. Największą zaletą Unity jest niewątpliwie wieloplatformowość. Gry stworzone przy użyciu tego silnika działają na takich platformach jak Windows, Linux, Mac OS, Xbox 360, Playstation 3, Wii, Android i Wii. Kolejną zaletą pracy z silnikiem Unity jest jego cena. Unity jest oprogramowaniem darmowym, pozwalającym na zastosowanie komercyjne na platformach takich jak Windows, MacOS, Linux, a także na platformach mobilnych [1-10].

2. CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy było stworzenie laboratorium do preparatyki próbek do celów mikroskopii świetlnej, wyposażonego w urządzenia, którymi dysponuje Katedra Materiałów inżynierskich i Biomedycznych wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej. Zakres prac stanowiło stworzenie modeli trójwymiarowych maszyn do preparatyki dla celów mikroskopii świetlnej, stworzenie tak zwanej sceny, czyli otoczenia, w którym te modele miały być umiejscowione i w nim pracować. Kolejnym było zaanimowanie ruchów tych maszyn, aby możliwie jak najbardziej odwzorowywały one rzeczywiste działanie przedstawionych urządzeń. Ostatnim krokiem było zaprogramowanie rozgrywki i uruchamiania się animacji w odpowiednim momencie.

Przed przystąpieniem do badania próbek materiałów pod mikroskopem świetlnym należy wykonać szereg działań umożliwiających i ułatwiających obserwację. Te działania są to:

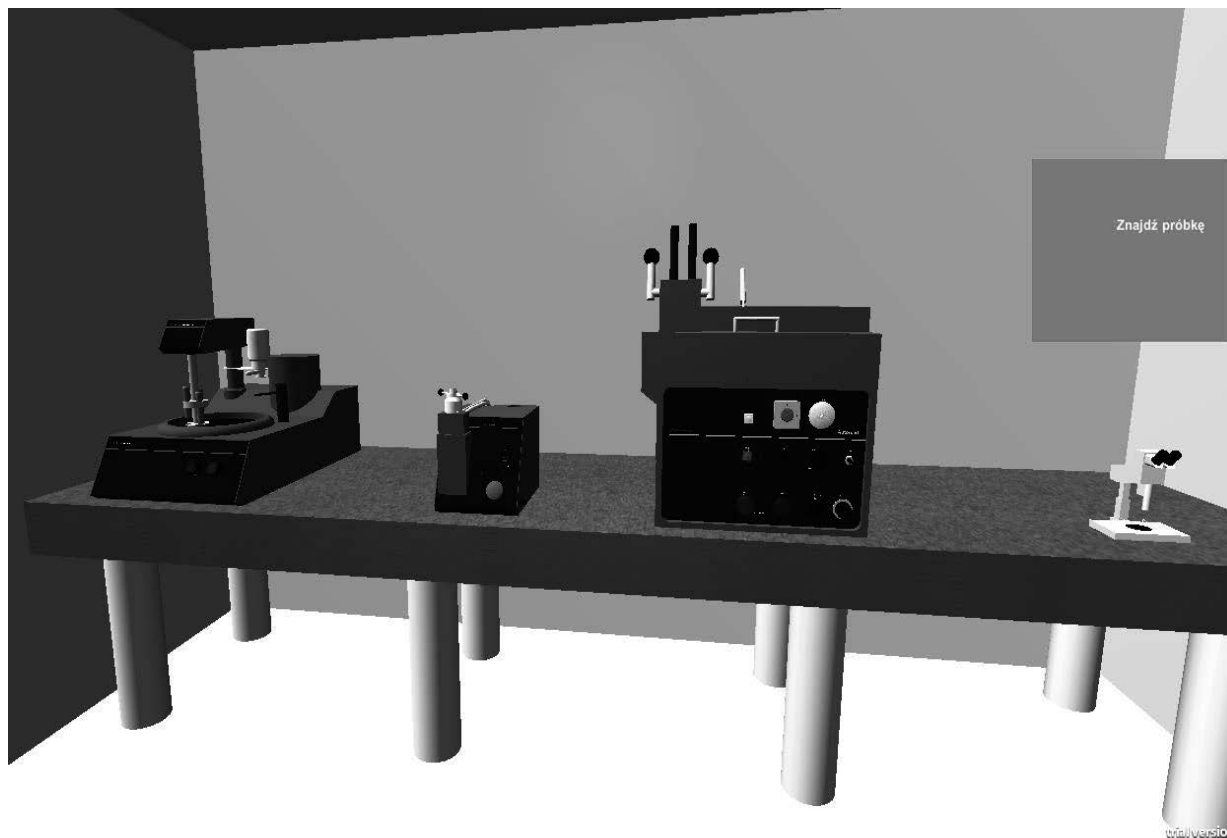
- Pobranie próbki,
- Zainkludowanie próbki,
- Wyszlifowanie próbki,
- Wytrawienie próbki.

Pobranie próbki zazwyczaj polega na wycięciu jej, za pomocą piły lub palnika, z elementu który został poddany obróbce termicznej, chemicznej czy innej. Zainkludowanie polega na

zatopieniu próbki w tworzywie polimerowym celem ułatwienia przechowywania i dalszej obróbki tych próbek. Wyszlifowanie próbki ma na celu wygładzenie powierzchni, która będzie obserwowana i poprawienie tym samym odbijania światła przez tą próbkę. Wytrawianie próbek ma na celu ostateczne wygładzenie obserwowanej powierzchni, niemożliwe do wykonania mechanicznymi metodami [11-15].

3. PROCES TWORZENIA SYMULATORÓW PREPARATYKI DO CELÓW MIKROSKOPII ŚWIETLNEJ

Modele maszyn zostały stworzone za pomocą programu Autodesk Inventor z zachowaniem możliwie najbliższych realizmowi wymiarami i kolorystyką. Animowanie modeli było możliwe dzięki wykorzystaniu wbudowanego silnikowi gier Unity3d i jednego z jego narzędzi o nazwie Mechanism. Za jego pomocą tworzy się animacje dla poszczególnych elementów modeli, np. poprzez wyznaczenie pozycji, obrotu czy jego skali w danym czasie od rozpoczęcia sekwencji w przestrzeni trójwymiarowej.



Rysunek 1. Symulowane wirtualne laboratorium, a) maszyna do szlifowania i polerowania LaboPol-1, b) prasa hydropneumatyczna do inkludowania na gorąco Predopress, c) przecinarka Discotom-2, d) mikroskop Olympus SZX9.

Figure 1. Simulated virtual laboratory, a) machine for grinding and polishing LaboPol-1, b) hydro-pneumatic press for hot mounting Predopress, c) cut-off device Discotom-2, d) Olympus SZX9 microscope.

Opracowany model wirtualnego laboratorium obejmowało przygotowanie (rys. 1) :

- przecinarki Discotom-2
- prasy hydropneumatycznej do inkludowania na gorąco Predopress firmy Struers
- maszyny do szlifowania i polerowania LaboPol-1 z głowicą Laboforce-1 firmy Struers
- mikroskopu optycznego Olympus SZX9.

Symulatory są w stanie odtworzyć jedynie ograniczoną ilość procesów, które przewidzi programista. Dlatego podczas tworzenia takiego oprogramowania warto zaznaczyć ich warunki pracy i procesy, których dokładne odwzorowanie jest szczególnie ważne dla całego projektu, by uniemożliwić przeoczenie ich podczas procesu tworzenia oprogramowania. Warto skupić się na pojedynczej funkcji, który wykorzystywany jest danym urządzeniu. Większość maszyn pozwala na przeprowadzenie procesu na kilka sposobów, jednakże rzadko kiedy wykorzystywane są wszystkie. W takim wypadku dobrym pomysłem może okazać się zasymulowanie jedynie jednej metody wykorzystywanej w danym urządzeniu. Wprawdzie ograniczy to funkcjonalność programu, ale jednocześnie pozwoli na ograniczenie kosztów, czasu, w którym powstaje oprogramowanie i dokładniejsze zasymulowanie kluczowej dla danego urządzenia funkcji. W razie potrzeby funkcjonalność symulatora może zostać w każdym momencie rozszerzona.

3.1. Symulacja przecinarki laboratoryjnej Discotom-2

Firma Struers jest światowym liderem w produkcji urządzeń i materiałów eksploatacyjnych do przygotowywania zglądów metalowych. Została założona w 1875 roku jako firma dostarczająca urządzenia laboratoryjne. Przecinarka Discotom-2 (rys. 2) należy już do dość leciwej serii przecinarek, jednakże wciąż jest w stanie sprostać większości zadań stawianych przed nią. Maszyna obsługiwana jest za pomocą panelu sterującego. Aby możliwe było uruchomienie maszyny musi być zamknięta zarówno osłona tarczy do cięcia, jak i specjalnego stoliczka, na którym zamocowana jest próbka. Proces cięcia może odbywać się w dwóch trybach:

- Automatycznym, w którym maszyna sama dobiera parametry cięcia,
- Manualnym, w którym użytkownik może ustawić takie parametry jak ciśnienie i prędkość obrotu tarczy.

Próbka mocowana jest na specjalnym stoliczku za pomocą dwóch dźwigni. Wymiary próbki powinny pozwolić na jej umieszczenie w maszynie, nie blokując osłony stoliczka do cięcia. Podczas procesu cięcia tarcza obcinaka jest chłodzona wodą, doprowadzaną do komory tarczy specjalną rurą. Rodzaj tarczy użytej w przecinaku jest zależny od materiału z jakiego zrobiona jest próbka. Materiały twarde powinny się ciąć tarczą miękką i na odwrót. Symulowany proces zakłada użycie trybu automatycznego. Przed jego przystąpieniem do cięcia użytkownik powinien zamocować próbkę i zamknąć obie osłony. Następnym krokiem jest ustawienie ciśnienia pomiędzy wartościami 4 a 6, przestawienie przełącznika Feed/Retract na opcję Feed i włączenie głównego włącznika. Po włączeniu zasilania należy powoli obracać przełącznik Feed. Prędkość obracania przełącznika powinna odpowiadać prędkości standardowego cięcia. Gdy cięcie zostanie zakończone tarcza powinna zostać przywrócona z powrotem na jej pierwotne miejsce używając przełącznika Feed/Retract.

3.2. Symulacja praski do inkludowania na gorąco Predopress

Celem inkludowania próbek laboratoryjnych jest zapewnienie łatwego i wygodnego jej chwycenia podczas szlifowania, oraz w celu uniknięcia zaokrąglania krawędzi próbek. Wyróżniamy metody inkludowania:

- Na gorąco
- Na zimno

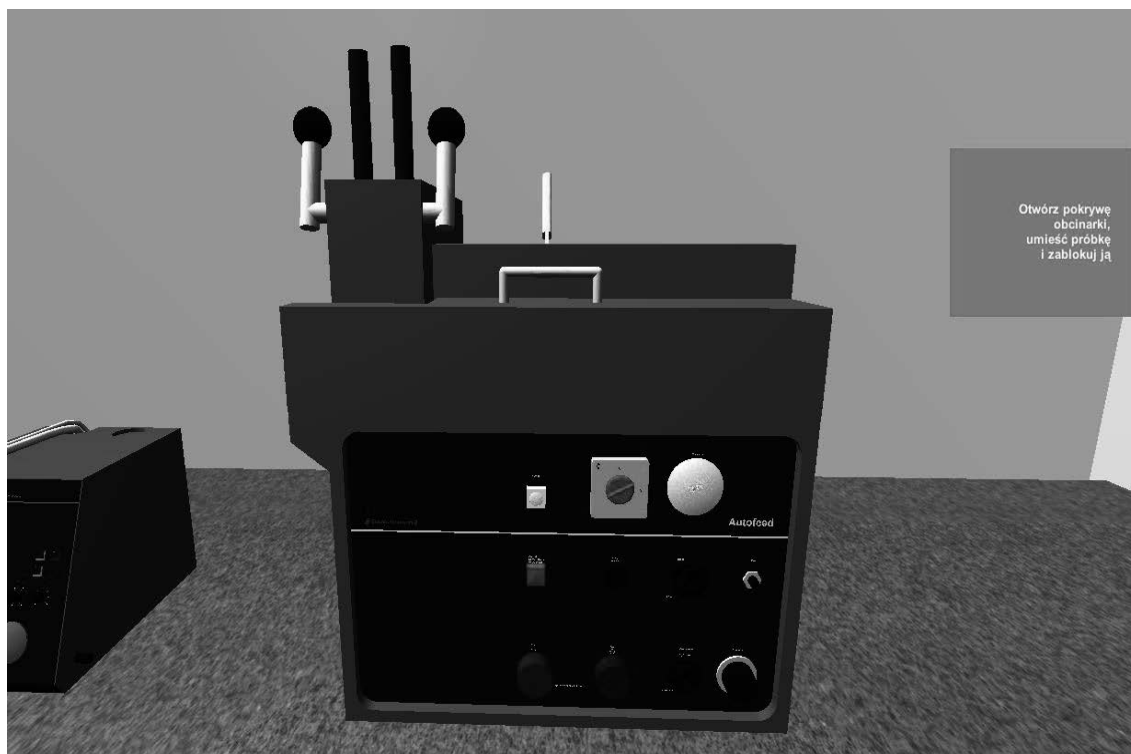
Inkludowanie na gorąco charakteryzuje się wysoką jakością wyrobów i krótkim czasem wykonania, jest stosowane w przypadku częstej konieczności preparowania niewielkich ilości próbek. Do wykonywania konieczne jest użycie praski do inkludowania, ale żywice są tańsze niż w przypadku metody na zimno. Umieszczoną w prasce próbkę poddaje się działaniu podwyższonej temperatury i wysokiego ciśnienia. Używane żywice dzielą się na termoutwardzalne, twardniejące po podgrzaniu i termoplastyczne mięknięce wraz ze wzrostem temperatury i twardniejące pod wpływem chłodzenia. Inkludowanie na zimno trwa dłużej, bo nawet do kilku godzin, ale nie szkodzi próbkom wrażliwym na wzrost temperatury. Nie wymaga także używania prasek do inkludowania, które stanowią wysoki koszt początkowy. Proces ten polega na umieszczeniu próbki w foremce, precyzyjne odmierzenie proporcji składników żywicy i utwardzacza, dokładnym wymieszaniu, zalaniu próbki w foremce i odczekaniu aż do stwardnienia tworzywa. Stosowane są żywice epoksydowe wykazujące bardzo mały skurcz i pozwalające na bardzo skuteczne lub całkowite ograniczenie występowania zaokrąglenia krawędzi próbki, a także akrylowe, które są łatwe w użyciu. Do inkludowania na gorąco została użyta maszyna Predopress firmy Struers (rys. 3).

3.3. Symulacja szlifierki próbek Labopol-1

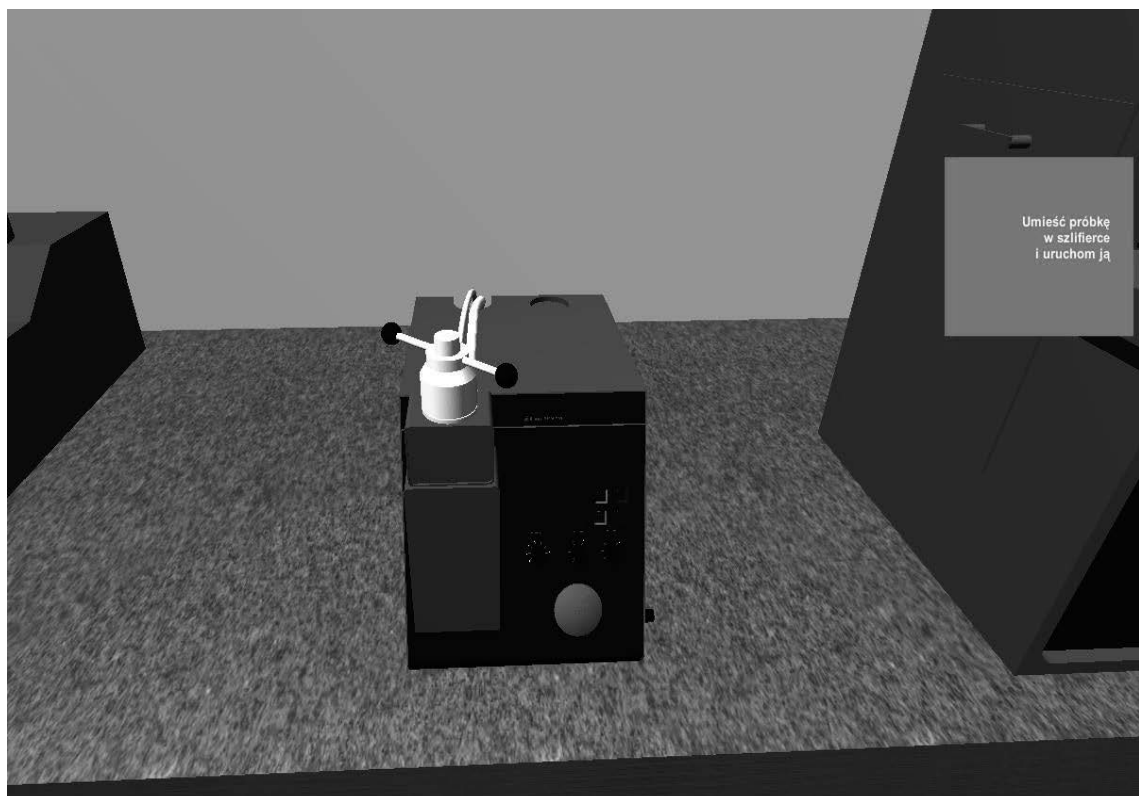
Szlifowanie próbek metalograficznych dzieli się na zgrubne i dokładne, które mają za zadanie usunięcie uszkodzonego materiału, poddanego tarciu, zgniotowi i wysokiej temperaturze podczas wcześniejszej obróbki i pobierania próbki. Pierwsze wykonuje się za pomocą tarcz szlifierskich, do drugiego stosuje się papiery ściernie o coraz mniejszym rozmiarze ziaren ścierniwa. Zmienia się go, kiedy z powierzchni szlifowanej znikną ślady poprzedniej obróbki, a próbkę obraca o 90 stopni. Trzeba w dalszym ciągu uważać, aby nie spowodować kolejnego zgniotu próbki, a także unika się przegrzania poprzez stosowanie papieru do użytku na mokro w maszynach zapewniających stałe nawilżenie powierzchni szlifowanej. Do projektu wykorzystaliśmy model urządzenia do szlifowania i polerowania Struers Labopol – 1 wraz z głowicą Laboforce – 1 (rys. 4). Pierwsza z nich charakteryzuje się stałą prędkością obrotową tarczy 250 obrotów na minutę, druga obraca kolumną z prędkością 8 obrotów na minutę i umożliwia zamontowanie do 3 próbek. Są one dociskane do tarczy szlifierki z siłą od 2 do 20 niutonów.

3.4. Symulacja mikroskopu Olympus SZX9

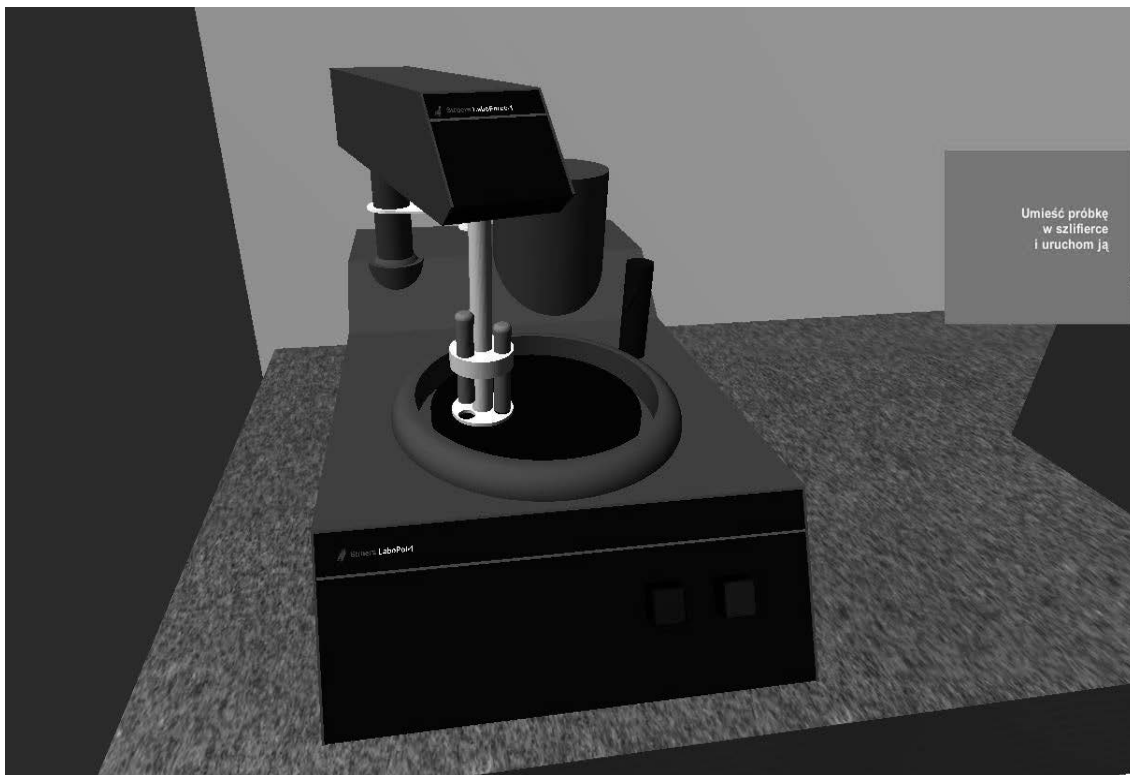
Obserwację pod mikroskopem przeprowadza się ustawiając próbkę pod wybranym obiektywem (o ile mikroskop posiada rewolwer umożliwiający szybką zmianę obiektywu), patrzy w okular i ustawia ostrość za pomocą śrub makrometrycznej i mikrometrycznej. Do symulacji użyty został model mikroskopu Olympus SZX9 wyposażony w pojedynczy obiektyw o możliwości powiększenia do 9 razy (rys. 5).



Rysunek 2. Rzeczywista i zasymulowana Przecinarka Discotom-2 marki Struers
Figure 2. Real and simulated cut-off device Discotom-2 manufactured by Struers

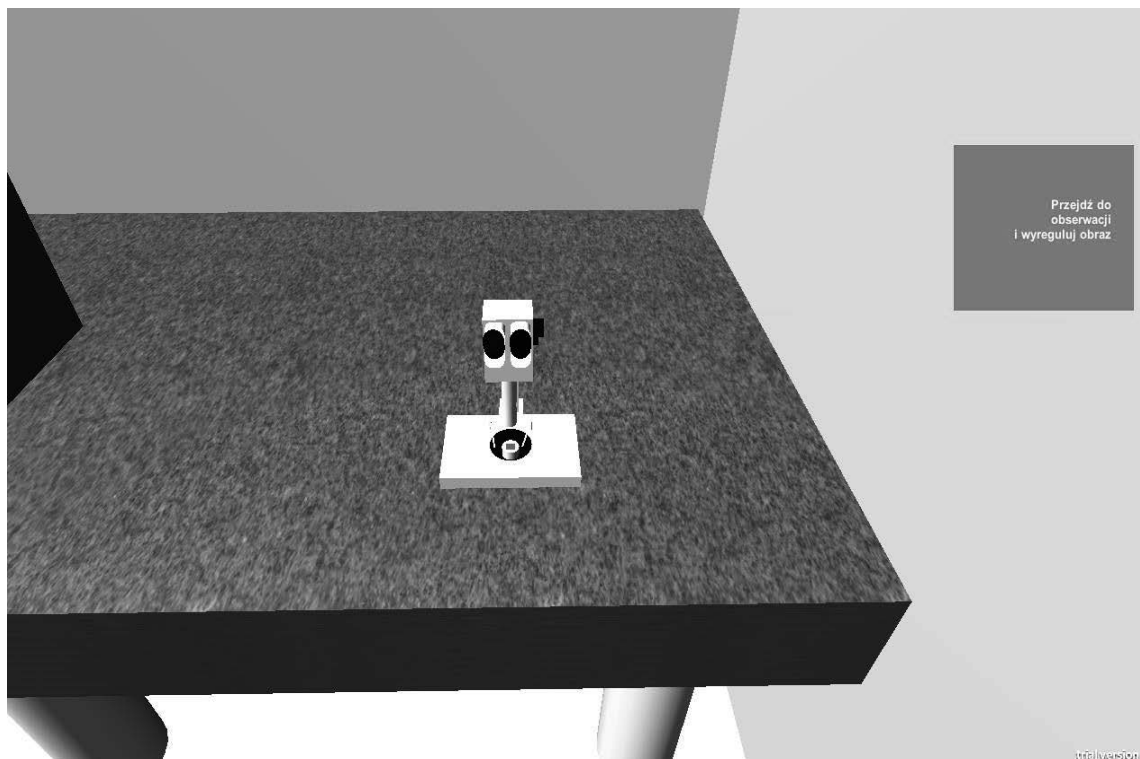
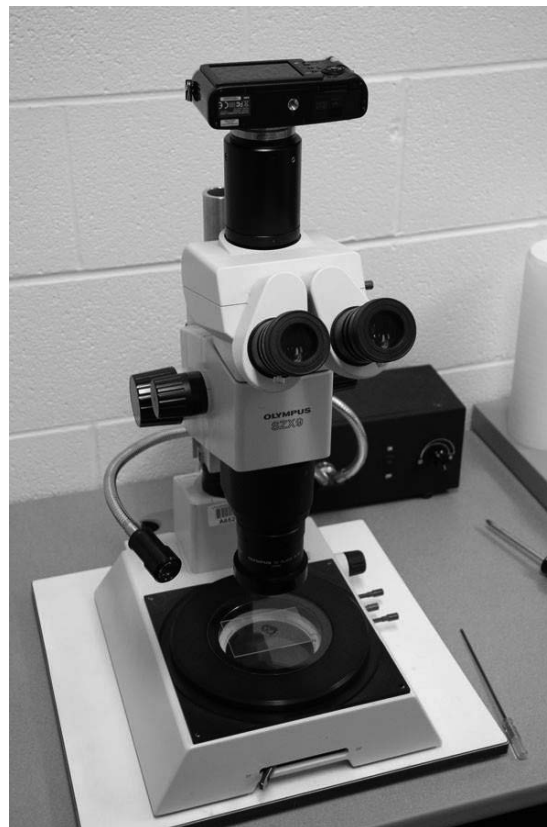


Rysunek 3. Rzeczywista i symulowana prasa do inkludowania na gorąco Predopress firmy Struers.
Figure 3. Real and simulated press for hot mounting Predopress manufactured manufactured by Struers.



Rysunek 4. Rzeczywista i symulowana maszyna do szlifowania i polerowania LaboPol-1 z głowicą LaboForce-1 produkcji Struers.

Figure 4. Real and simulated machine for grinding and polishing LaboPol-1 with LaboForce-1 head manufactured by Struers.



Rysunek 5. Rzeczywisty i symulowany mikroskop Olympus SZX9
Figure 5. Real and simulated Olympus SZX9 microscope

4. PRZEBIEG ROZGRYWKI

Zasobnik z próbkami jest umieszczony po lewej stronie użytkownika, gdy pojawia się on w grze. Użytkownik musi do niego podejść i pobrać odpowiednią próbkę. Postać jest poruszana za pomocą klawiszy W (ruch do przodu), A (ruch w lewo), S (ruch do tyłu), D (ruch w prawo), a obracana za pomocą gestów myszy. Menu manipulacji obiektami wywołujemy przyciskiem E.

Zgodnie ze wskazówkami, które pojawiają się w niebieskim polu podpowiedzi na ekranie, w kolejnym kroku należy podejść do przecinarki, która znajduje się na stole po przeciwnej stronie pomieszczenia i przeciąć próbkę. Gdy użytkownik jest na miejscu, musi otworzyć pokrywę maszyny, włożyć próbkę do maszyny, zablokować ją i zamknąć pokrywę. Następnie użytkownik musi uruchomić ostrze i pociągnąć w dół dźwignię, aby umieścić obracające się ostrze na próbce. Po odcięciu próbki użytkownik powinien pchnąć dźwignię z powrotem do góry, zatrzymać pilę i wyjąć próbkę z przecinarki.

Z przeciętą próbką użytkownik powinien podejść do prasy hydropneumatycznej do inkludowania na gorąco. Aby obsłużyć maszynę należy odkręcić pokrywę tłoka, wyciągnąć stolik, położyć na nim próbkę, wsunąć stół do maszyny, dodać żywicę i przykręcić pokrywę. Teraz proces można rozpocząć, klikając przycisk „Start”. Gdy próbka jest gotowa, trzeba wyjąć ją z maszyny, wykonując powyższe kroki w odwrotnej kolejności i przenieść ją na następne stanowisko.

Kolejnym krokiem użytkownika jest szlifowanie próbki. Konieczne jest umieszczenie próbki w głowicy szlifierskiej. Użytkownik musi przymocować próbkę do głowicy maszyny i otworzyć panel sterowania. Aby włączyć szlifierkę należy nacisnąć zielony przycisk. Po szlifowaniu i polerowaniu próbki maszynę należy wyłączyć za pomocą czerwonego przycisku na panelu sterowania. Następnie użytkownik musi zabrać próbkę z tacki.

Teraz użytkownik może podejść do mikroskopu i obserwować wypolerowaną próbkę. Gdy użytkownik umieści próbkę pod obiektywem, powinien wyostrzyć obraz, aby uzyskać zadowalające rezultaty, klikając przyciski „plus” i „minus” odpowiedzialne za dokręcanie śrub zgrubnych i dokładnych.

Osiągnięcie celu zostanie ogłoszone komentarzem „Misja wykonana”.

4. PODSUMOWANIE

Opisane w niniejszym artykule i wdrożone w Katedrze Materiałów Inżynierskich i Biomateriałów wirtualne laboratorium materiałoznawcze spełniało wszystkie wymagania kształcenia w zakresie materiałoznawstwa wyłącznie w środowisku wirtualnym. Dzięki wysoko rozwiniętym narzędziom komputerowym do modelowania trójwymiarowego możliwe jest dziś odtworzenie wyglądu wszystkich maszyn i urządzeń, w tym urządzeń laboratoryjnych. Pozwala to na prezentację ich pracy z dala od rzeczywistych odpowiedników, umożliwiając prowadzenie szkolenia przy użyciu nawet jednego komputera z projektorem. Komputery, dzięki informatyce uzbrojone w odpowiednie oprogramowanie edukacyjne, to jedna z ciekawszych pomocy dydaktycznych, dająca ogromne możliwości poszerzania wiedzy, umiejętności i zdolności.

LITERATURA

1. L.A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, WNT, Warszawa, 2002
2. S. Prata, Szkoła programowania C++, Helion, Gliwice, 2006
3. W. Goldstone, Unity 3.x Game Development Essentials, Packt Publishing, 2011
4. <https://unity.com/> - Unity Real-Time Development Platform | 3D, 2D, VR, AR Engine
5. M. Beer, C. Brom, F. Dignum, V.W. Soo, Agents for educational games and simulations: International Workshop, AEGS 2011, Taipei, Taiwan, 2012
6. L.A. Dobrzański, R. Honysz, The idea of material science virtual laboratory, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 42/1-2, 2010, pp. 196-203.
7. L.A. Dobrzański, R. Honysz, On the implementation of virtual machines in computer aided education, Journal of materials Education, 31/1-2, 2009, pp. 131-140.
8. L.A. Dobrzański, R. Honysz, Informative technologies in the material products designing, Archives of Materials Science and Engineering 55/1, 2012, pp. 37-44
9. C. Gonzalez, Student Usability in Educational Software and Games: Improving Experiences: Improving Experiences, Hershey, 2012.
10. T.S. Mujber, T. Szecsi, M.S.J. Hashmi, Virtual reality applications in manufacturing process simulation, Journal of Materials Processing Technology, 155–156, 2004, pp. 1834-1838
11. <https://www.struers.com/> - Metallographic products, knowledge and service | Struers.com
12. A. Kloc-Ptaszna, W. Pakieła, P. Snopiński, Preparatyka do celów mikroskopii świetlnej i skaningowej, LAB Laboratoria, Aparatura, Badania, 22/6, 2017, pp. 24-28
13. A. Barbacki (red.), Metody i techniki strukturalnych badań metali, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1994
14. L.A. Dobrzański, E. Hajduczek, Metody badań metali i stopów: mikroskopia świetlna i elektronowa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1987.
15. A.Weroński (red.), Ćwiczenia laboratoryjne z inżynierii materiałowej, Politechnika Lubelska, Lublin, 2002.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Wytwarzanie nanowłókien zawierających BaTiO₃ metodą electrospinningu

K. Grabiński^a, M. Zaborowska^a, W. Smok^a, W. Matysiak^a

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: wiktormatysiak@polsl.pl

Streszczenie: W artykule opisano metodę elektroprzędzenia z roztworów, w celu otrzymania kompozytowych nanowłókien PVP/BaTiO₃, przy zastosowaniu dwóch różnych parametrów prędkości przepływu roztworu przez dyszę urządzenia. Następnie tak otrzymane nanostruktury jednowymiarowe poddano analizie morfologii i składu chemicznego z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego oraz spektroskopu dyspersji promieniowania rentgenowskiego. Ponadto, w celu zbadania własności optycznych otrzymanych włóknistych mat, wykonano badania spektrofotoskopowe UV/Vis i określono wpływ fazy wzmacniającej nanocząstek BaTiO₃ na własności optyczne matrycy polimerowej.

Abstract: The article describes the method of electrospinning from solutions to obtain composite PVP/BaTiO₃ nanofibers, using two different parameters of the solution flow velocity through the nozzle of the device. Then, the obtained one-dimensional nanostructures were subjected to morphology and chemical composition analysis using a scanning electron microscope and X-ray dispersion spectroscopy. Moreover, in order to investigate the optical properties of the obtained fibrous mats, UV/Vis spectrophotoscopic tests were performed and the influence of the reinforcing phase of BaTiO₃ nanoparticles on the optical properties of the polymer matrix was determined.

Słowa kluczowe: elektroprzędzenie, tytanian baru, nanowłókna kompozytowe

WSTĘP

W wyniku nieustannie rozwijającego się i rosnącego przemysłu pojawiają się nowe problemy i wyzwania wymagające odpowiednich rozwiązań. Ogromne straty cieplne i emisja CO₂ skłania do poszukiwania metod lepszego zagospodarowania wykorzystywanej energii, m.in. strat cieplnych, ale także wykorzystania istniejących w przyrodzie źródeł geotermalnych, wulkanicznych oraz energii słonecznej. Istniejące już termoelektryczne generatory do poprawnego działania wymagają jednak stałego przestrzennego gradientu temperaturowego, co jest rzadkością w obecnym środowisku [7]. W celu oszczędzania energii poszukiwania kierują się także w inną stronę, m.in. alternatywnych metod pozyskiwania energii dla urządzeń elektrycznych i czujników, które mogłyby być wbudowane w odzież [8]. Inną problematyką

spotykaną w literaturze jest wytwarzanie inteligentnych materiałów, czyli takich, których własności można regulować zewnętrznymi bodźcami takimi jak: ciśnienie, temperatura, pH, wilgotność, pole elektryczne lub magnetyczne, związki chemiczne czy promieniowanie elektromagnetyczne [2].

Rozwiązaniem na powyższe problemy mogłyby być odpowiednie nanomateriały. Cechują je wyjątkowe własności fizyczne i chemiczne, mniejszy rozmiar i większy stosunek powierzchni do objętości (szczególnie istotny w czujnikach) [1,2]. Dla przetwarzania ciepła można wykorzystać m.in. generatory piroelektryczne, wymagające jedynie oscylacji temperatury do przekształcenia energii cieplnej w elektryczną [7]. Nanogeneratory piezoelektryczne (PENG) oraz nanogeneratory tryboelektryczne (TENG) natomiast stanowią potencjalne źródło zasilania urządzeń elektrycznych [8].

Szczególnym typem nanomateriałów zasługującym na rozpatrzenie są materiały jednowymiarowe, do których należą m.in. nanowłókna, nanopręty, nanorurki oraz nanodrutki [1]. Są to lekkie materiały o ciągłej budowie (co jest istotne dla działania sensorów) i dużej powierzchni właściwej [2]. Mogą także stanowić budulec do wytwarzania skomplikowanych struktur w nanotechnologii [9]. Dodatkową zaletą tych materiałów jest podatność na funkcjonalizację [2]. Jednym z potencjalnych dodatków są tlenki metali o budowie perowskitowej. Są one często używane w elektronice dzięki ich ferroelektryczności, piroelektryczności i piezoelektryczności. Należą do nich m.in. $BaTiO_3$ lub $Pb(Zr,Ti)O_3$. Ferroelektryki to materiały, które wykazują spontaniczną polaryzację bez przyłożonego zewnątrz pola elektrycznego i których polaryzacja może być odwracana i orientowana w kierunku przyłożonego pola. Stabilna polaryzacja ferroelektryków może być wykorzystywana do wytwarzania sygnałów cyfrowych 0-1, będącymi podstawą układów logicznych i pamięci [9].

Tytanian baru ($BaTiO_3$) jest materiałem wykazującym bardzo dobre własności ferroelektryczne, piezoelektryczne oraz piroelektryczne, a do tego cechuje się wysoką przenikalnością elektryczną i niskimi stratami dielektrycznymi. Ze względu na swe własności wykorzystuje się go do produkcji pamięci (np. nieulotne pamięci o dostępie swobodnym), kondensatorów (np. wielowarstwowe ceramiczne kondensatory), termistorów (np. PTCR), czujników, elementów wykonawczych i różnorodnych urządzeń optoelektronicznych. $BaTiO_3$ w postaci sfer lub włókien używa się także jako wypełnienia do kompozytów polimerowych w celu zwiększenia ich własności dielektrycznych [1,7].

Materiały jednowymiarowe można wytwarzać wieloma metodami [2,7]. Należą do nich m.in. metoda szablonowa, metoda samoorganizacji molekularnej, czy trawienie. Metody te wiążą się jednak ze skomplikowanym procesem i wysokimi kosztami [2]. Preferowaną obecnie techniką jest *electrospinning*, charakteryzujący się prostotą, wygodą przeprowadzanego procesu oraz niskimi kosztami [1,2]. Z jego pomocą można wytwarzać włókna o budowie polimerowej, ceramicznej, bądź kompozytowej wykazujące relatywnie jednorodną średnicę [1,2,7].

Elektroprzędzenie wykorzystuje ładunek elektryczny do wyciągania nici z kropeł roztworów polimerowych bądź ich stopów. Materiał podawany jest przez specjalną igłę, będącą częścią dyszy przędzalniczej. Dzięki sile elektrostatycznej kropla ulega zniekształceniu i zmienia się w strugę zawartą w przestrzeni o stożkowej budowie, zwaną stożkiem Taylora. Dzieje się to po przekroczeniu odpowiedniej wartości napięcia. Podczas procesu wyciągania włókna zostają wydłużane i pocieniane, a także rozerwane, a na końcu zbierane na specjalnym kolektorze, najczęściej w postaci nieplecionych mat. Przeciętna średnica włókien wynosi mniej niż 1 μm , jednak poprzez odpowiedni dobór parametrów można uzyskać średnicę włókien rzędu

dziesiątek nanometrów. Do najważniejszych parametrów zalicza się napięcie między dyszą a kolektorem oraz szybkość przepływu. Ważnym czynnikiem jest też lepkość podawanego roztworu i stopień związania zawartego w nim polimeru [1,9].

Wytwarzanie włókien często związane jest z metodą zol-żel [1]. Jest to metoda polegająca na polimeryzacji zmieszanych nieorganicznych prekursorów. Pozwala ona na wytwarzanie wieloskładnikowych materiałów w temperaturach niższych, aniżeli byłoby to możliwe przy użyciu tradycyjnych metod syntezy. Metoda zol-żel pozwala na wytwarzanie szkielek, ceramiki, powłok lub włókien prosto z roztworu bez potrzeby stosowania substratów w postaci proszku [3]. Metodą tą można także wytwarzać związki jak BaTiO₃ [1].

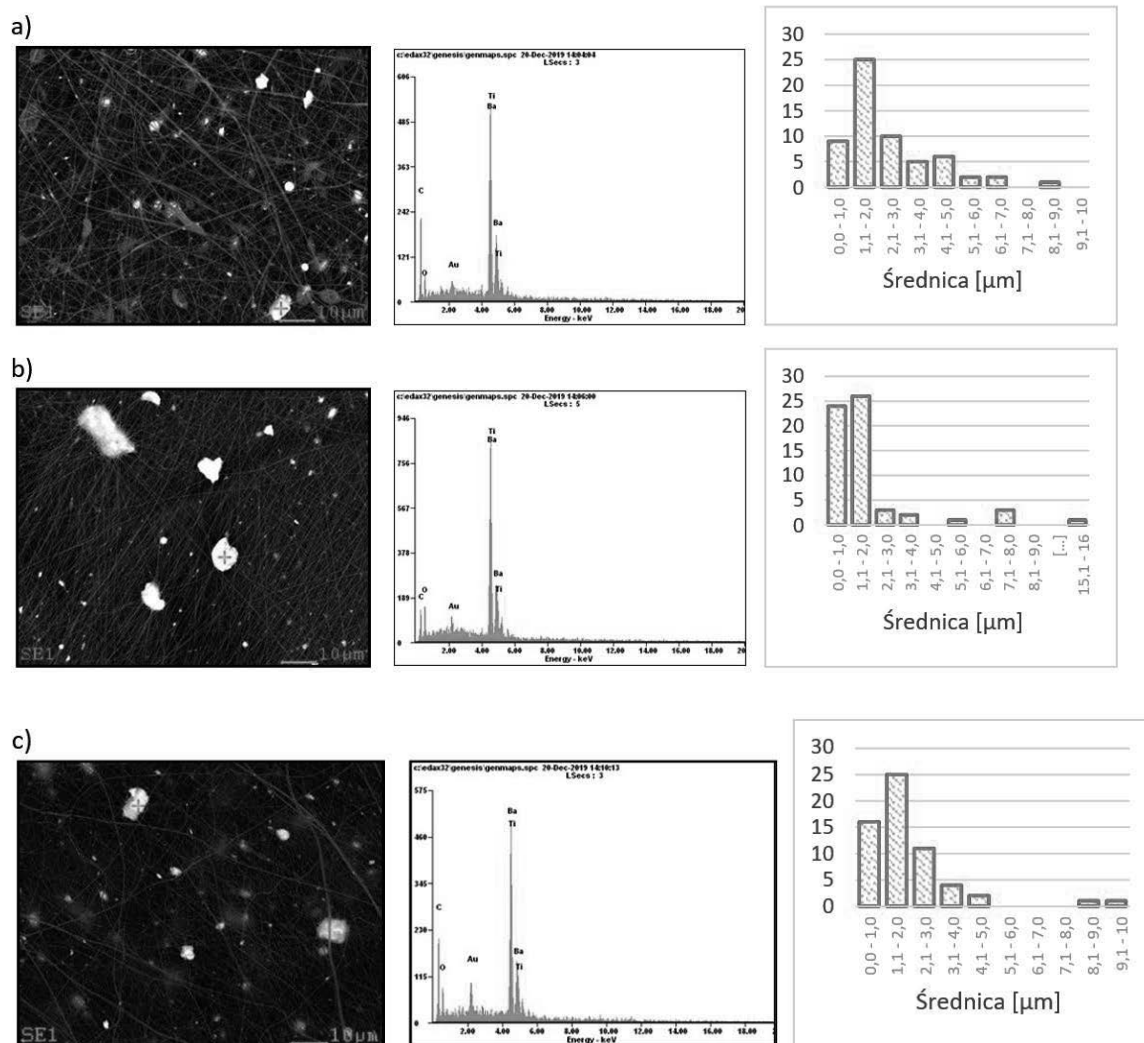
MATERIAŁY I METODOLOGIA

Do produkcji włókien kompozytowych wykorzystano następujące składniki: etanol (C₂H₅OH, 95%), nanocząstki tytanianu baru (BaTiO₃) oraz poliwinylpirolidon (PVP). PVP (1,78 g) został dodany do alkoholu etylowego (25 ml). Składniki mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 h przy użyciu mieszadła magnetycznego. Następnie do roztworu dodano tytanian baru (1,78 g) i całość mieszano przez następną dobę. Otrzymany roztwór wykorzystano do wytworzenia włókien nanokompozytowych przy użyciu urządzenia FLOW – Nanotechnology Solutions Electrospinner 2.2.0-500. Odległość dyszy od podłoża ustalono na 15 cm, a różnicę potencjałów między dyszą a kolektorem na 18kV. Próbkę przyrządzono dla dwóch różnych przepływów roztworu: 1 i 3 ml/h. Po zakończeniu próbki zostały pozostawione na powietrzu w celu odparowania rozpuszczalnika.

W celu zbadania topografii oraz składu chemicznego wytworzonych próbek posłużono się skaningowym mikroskopem elektronowym [Zeiss Supra 35] wraz ze spektrometrem EDX [Trident XM4 Series], natomiast badania spektrofotometryczne przeprowadzono na spektrometrze Thermo-Scientific UV/VIS Evolution 220. Za pomocą SEM zbadano średnicę cząstek BaTiO₃ oraz włókien stosując odpowiednio po 60 i 100 pomiarów na obraz. Na podstawie wyników policzono średnią wartość wymiarów, a za pomocą EDX określono skład chemiczny. Dokonano także analizy UV-Vis badając absorbancję wytworzonych materiałów jako funkcję długości fali. Na podstawie wyników określono krawędź absorpcji.

DYSKUSJA

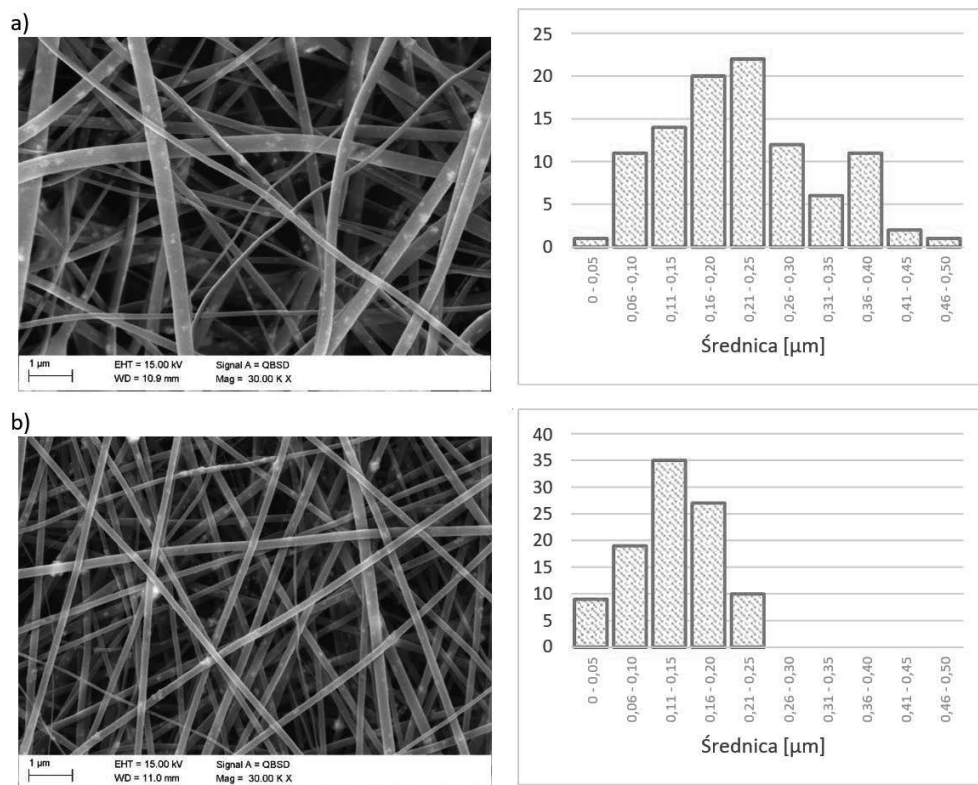
Przeprowadzone badanie SEM wykazało, że wytworzone cząstki BaTiO₃ zostały równomiernie rozproszczone, natomiast miały tendencję do aglomeracji. Cząstki charakteryzowały się sferycznym kształtem, a ich średnica nie przekraczała 16 μm (Rys. 1 a,b,c). Obliczona średnia wartość średnicy cząstek wynosiła 2,034 μm.



Rysunek 1. Obrazy SEM otrzymanych nanowłókien PVP/BaTiO₃ wraz z analizą składu chemicznego EDS oraz histogramami prezentującymi rozkład wartości średnic nanocząstek.

Figure 1. SEM images of the obtained PVP/BaTiO₃ nanofibers, EDS analysis of chemical composition and histograms showing distribution of nanoparticles diameters

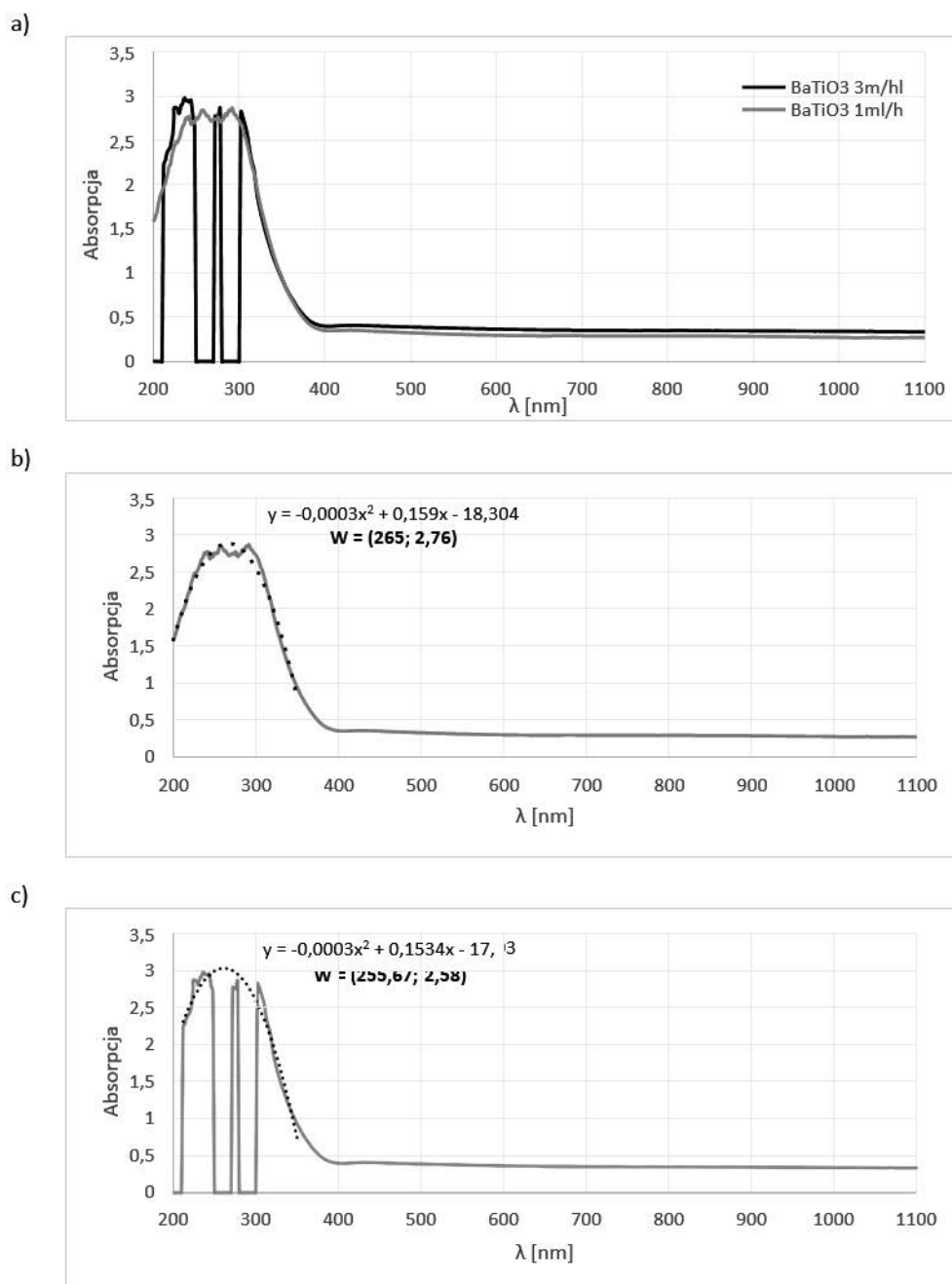
Z wykorzystaniem SEM poddano także włókna wytworzone z prędkością 1 ml/h i 3 ml/h (Rys. 2 a,b). Włókna wzdłuż swej długości zachowywały swój wymiar poprzeczny i wykazywały jednolitą budowę. Ustalono średnią wartość średnicy dla obu prędkości. Wartości te wynosiły kolejno: 222,6 i 135,4 nm.



Rysunek 2. Obrazy SEM otrzymanych nanowłókien kompozytowych wraz z histogramami prezentującymi rozkład wartości średnic otrzymanych jednowymiarowych nanomateriałów: a) przy prędkości przepływu roztworu 1 ml/h oraz b) 3 ml/h

Figure 2. SEM images of the obtained composite nanofibers and histograms showing the distribution of average diameters of one-dimensional nanomaterials: a) with flow rate of 1 ml/h and b) 3 ml/h

Przeprowadzono analizę własności optycznych wytworzonych nanowłókien kompozytowych, której wyniki przedstawiono w formie wykresu absorpcji w funkcji długości fali promieniowania elektromagnetycznego w zakresie 200-1100 nm (Rys. 3 a). Maksima absorpcyjne wyznaczono przy pomocy regresji kwadratowej [Rys. 3 b,c], wyliczając maksimum na 265 i 255 nm dla próbek wytworzonych z przepływem kolejno 1 i 3 ml/h, co jest zbliżone z wynikami w [5,6]. Porównując widma powyższych próbek można stwierdzić, że są do siebie bardzo zbliżone. Odnotowano także większą absorpcję o 0.5 w zakresie promieniowania widzialnego i podczerwieni dla próbki wytworzonej z przepływem 3 ml/h w stosunku do 1 ml/h, co prawdopodobnie wynika z większej grubości tejże próbki.



Rysunek 3. Widma absorpcji wytworzonych nanowłókien PVP/BaTiO₃ przy zastosowaniu dwóch różnych prędkości przepływu: 1 ml/h oraz 3 ml/h.

Figure 3. Absorption spectra of the PVP/BaTiO₃ nanofibers using two different flow rate of 1 ml/h and 3 ml/h.

WNIOSKI I PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy przedstawiono proces wytwarzania nanowłókien kompozytowych o osnowie PVP zawierających cząstki BaTiO₃ przy zastosowaniu metody electrospinningu. Wytworzone tym sposobem włókna zbadano spektrofotometrem UV-Vis oraz skaningowym mikroskopem elektronowym. Badanie własności optycznych zostało przeprowadzone w postaci analizy absorbancji w funkcji długości fali w przedziale 200-1100 nm, wykazując krawędź absorpcji w bliskim nadfiolecie. Badanie składu chemicznego potwierdziło obecność cząstek BaTiO₃ w kompozycie. Analiza morfologii próbek wykazała natomiast jednorodną budowę włókien z równomiernym rozmieszczeniem cząstek, jednakże pokazała także obecność aglomeratów tego dodatku. Aglomeracja wynikała prawdopodobnie z jednoczesnego dodania polimeru i nanocząstek do rozpuszczalnika w procesie wytwarzania mieszaniny. Rozmiar cząstek nie przekraczał 16 μm, a obliczona średnia wartość wymiarów wynosiła 2,034 μm. Średnia wartość średnicy włókien różniła się w zależności od prędkości wytwarzania nanokompozytu i wynosiła 222,6 nm dla prędkości 1 ml/h oraz 135,4 nm dla prędkości 3 ml/h. Podsumowując powyższe własności, wyprodukowane nanowłókna mogłyby mieć zastosowanie m.in. w urządzeniach elektronicznych, kondensatorach, czy czujnikach promieniowania UV.

LITERATURA

1. Ghalambor Dezfuli A.M., Noroozpoor A., Synthesis and characterization of electrospun BaTiO₃ / PVP composite nanofibers, Proceedings of the 14th IEEE, International Conference on Nanotechnology, 2014, 805-809.
2. Han WeiHua, et al., Fabrication of Nanofibrous Sensors by Electrospinning, Science China Technological Sciences, 62, 2019.
3. Livage J., Sol-gel Processes, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2, 2, 1997, 132-138.
4. Mistewicz K., Jesionek M., Nowak M., Kozioł M., SbSI Pyroelectric Nanogenerator for a Low Temperature Waste Heat Recovery, Nano Energy, 64, 2019, 103906.
5. Najafi-Ashtiani H., Low Temperature Processing of BaTiO₃-PMMA-PVP Hybrid Films as Transparent Dielectric Gate, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 30, 6, 2019.
6. Rajamanickam N., Rajashabala S., Ramachandran K, Room Temperature Ferromagnetism and Structural Properties of Nano BaTiO₃, AIP Conference Proceedings, 1665, 2015, 130002.
7. Wei Yan, et al., Dielectric and Ferroelectric Properties of BaTiO₃ Nanofibers Prepared via Electrospinning, Journal of Materials Science & Technology, 30, 8, 2014, 743-747.
8. Xue Hao, et al., A Wearable Pyroelectric Nanogenerator and Self-powered Breathing Sensor, Nano Energy, 38, 2017, 147-154.
9. Yuh Junhan, Nino J.C., Sigmund M., Synthesis of Barium Titanate (BaTiO₃) Nanofibers via Electrospinning, Materials Letters, 59, 2005, 3645-3647.



STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Wpływ powierzchniowej obróbki laserowej na strukturę i własności nowoczesnych stali austenitycznych odpornych na korozję

P. Janiak^a, E. Kocyan^a, A. Wójtowicz^a, J. Popis^a, P. Barski^a, E. Tillova^b, M. Bonek^c

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, SKN Laserowej Obróbki Powierzchniowej
julipop111@student.polsl.pl

^b Uniwersytet w Żylinie, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Materiałowej, Żylna, Słowacja, email: eva.tillova@fstroj.uniza.sk

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
miroslaw.bonek@polsl.pl

Streszczenie: W pracy zostały przedstawione stale nierdzewne o strukturze austenitycznej. Spośród wielu metod wytwarzania tych stali zwrócono uwagę na techniki metalurgii proszków, które umożliwiają uzyskanie najkorzystniejszych parametrów odporności na korozję. Przybliżono wpływ agresywnego środowiska korozyjnego na strukturę i własności stali nierdzewnych. Dzięki zastosowaniu powierzchniowej obróbki laserowej zauważono, że powierzchnia obrabianej stali zyskuje wyższą odporność korozyjną oraz trybologiczną, co stanowi o stale rosnącym obszarze zastosowań stali nierdzewnych o strukturze austenitycznej.

Abstract: In this paper are presented stainless steels with austenitic structure. Among the many methods of producing these steels, attention has been paid to powder metallurgy techniques, which are enable to obtain the most favourable corrosion resistance parameters. The impact of an aggressive corrosive environment on the structure and properties of stainless steels has been observed. Thanks to the use of surface laser treatment, it was noted that the surface of the treated steel gains higher corrosion and tribological resistance which is an ever-growing area of application of austenitic stainless steels.

Słowa kluczowe: obróbka laserowa, stale austenityczne, stale odporne na korozję

1. WSTĘP

Stale nierdzewne odgrywają niezwykle istotną rolę dla współczesnego przemysłu, stanowiąc niejako jego podstawowy surowiec. Na rynku stali odpornych na korozję od lat na pozycji lidera plasują się stale o strukturze austenitycznej. Stanowią one 70% całkowitej produkcji stali nierdzewnych. W 2005 roku globalna produkcja przekroczyła 10^9 tony, przy czym obserwowany jest ekspansywny wzrost, wynikający ze stale rosnącego zapotrzebowania na austenityczne stale nierdzewne [1,2]. Współczesna inżynieria stawia kolejne wymagania materiałom używanym w przemyśle. Kiedyś, sama w sobie, cecha odporności korozyjnej

musiała wystarczyć inżynierom, jednak teraz zaawansowana technika i szereg badań pozwala poszerzać granice możliwości materiałowych.

Znając naturę wszelkiego rodzaju obróbki stali nierdzewnych oczywistym jest ile operacji i procesów technologicznych naraża materiał na niebezpieczeństwo korozyjne. Dlatego obecnie taki nacisk kładzie się na dobór odpowiedniej metody obróbki oraz doboru jej parametrów w celu uzyskania coraz to korzystniejszych własności materiału. Aby proces obróbki był optymalny należy uwzględnić wiele interdyscyplinarny osiągnięć i ogólnie znanych wniosków technologicznych w dziedzinie materiałoznawstwa, metalurgii, obróbki cieplnej i innych równie znaczących.

2. STALE ODPORNE NA KOROZJĘ O STRUKTURZE AUSTENITYCZNEJ

W nawiązaniu do normy PN-EN 10088-1:2014-12 aby stal uzyskała klasyfikację odpornej na korozję musi zawierać w swoim składzie co najmniej 10,5% chromu i maksymalnie 1,2% węgla [3]. Umożliwia to uzyskanie cienkiej warstwy pasywnej, stanowiącej bezpośrednią barierę ochronną dla podłoża. Jej koherencja jest ściśle zależna od zawartości chromu, przy mniejszych jego stężeniach w strukturze warstwy obecne są liczne pory, stanowiące kanały penetracyjne dla korodenta. Stąd stale nierdzewne austenityczne zawierają obligatoryjnie co najmniej 16% chromu, przy jak najmniejszych stężeniach węgla [1].

2.1. Struktura i własności austenitycznych stali odpornych na korozję

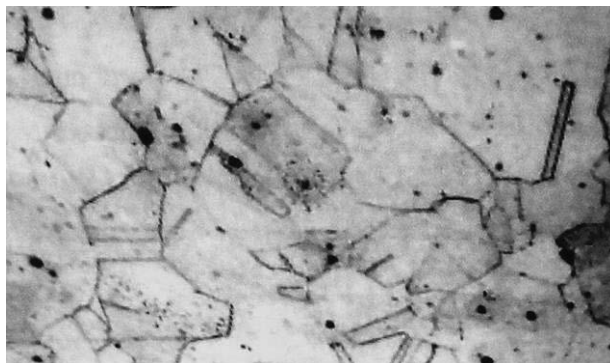
Nierdzewne stale austenityczne cechują się stabilną strukturą austenitu w pełnym zakresie temperatur. Oznacza to, że nie zachodzą w nich przemiany alotropowe. Uzyskanie takiego stanu jest ściśle zależne od zastosowanych proporcji pomiędzy pierwiastkami austenitotwórczymi i ferrytotwórczymi. Wprowadzenie do składu stali minimum 16% chromu i 6% niklu, przy jednoczesnym zmniejszeniu stężenia węgla promuje utrwalenie struktury austenitycznej. W stalach austenitycznych niezbędny jest również równowagowy dodatek pierwiastków ferrytotwórczych. Sztandarowym dodatkiem stopowym jest molibden, który potęguje austenitotwórcze oddziaływanie chromu [4-6]. Przykładowe składy chemiczne stali nierdzewnych o strukturze austenitycznej przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny [%] najpopularniejszych stali austenitycznych odpornych na korozję [1, 3].

Table 1. Chemical composition [%] of the most common corrosion-resistant austenitic steels [1, 3].

Gatunek	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	N
AISI 201	<0.15	5.5-7.5	<1.0	16.0-18.0	3.5-5.5	-	0.25
AISI 301	<0.15	<2.0	<1.0	16.0-18.0	6.0-8.0	-	-
AISI 304	<0.08	<2.0	<1.0	18.0-20.0	8.0-10.5	-	-
AISI 304N	<0.08	<2.0	<1.0	18.0-20.0	8.0-10.5	-	0.1-0.16
AISI 316	<0.08	<2.0	<1.0	16.0-18.0	10.0-14.0	2.0-3.0	-
AISI 316N	<0.08	<2.0	<1.0	16.0-18.0	10.0-14.0	2.0-3.0	0.1-0.16
AISI 321	<0.08	<2.0	<1.0	17.0-19.0	9.0-12.0	-	-

W strukturze stali austenitycznej Cr-Ni-Mo widoczne są poligonalne ziarna austenitu z dobrze wykształconymi bliźniakami. Mogą być obecne minimalne ilości węglików, azotków lub węglikoazotków. Strukturę przesyconej stali AISI 316L przedstawiono na Rysunku 1.



Rysunek 1. Struktura austenityczna przesyconej stali AISI – 316L. Ziarna austenitu z widocznymi bliźniakami wyżarzania [4]

Figure 1. Austenitic structure of saturated steel AISI – 316L. Grains of austenite with visible bonds [4]

Brak przemian alotropowych, związany z trwałą strukturą austenityczną stali odpornych na korozję implementuje znaczne ograniczenie możliwych do zastosowania metod poprawy własności mechanicznych. Z racji faktu, że obróbka cieplna jest niemożliwa do zrealizowania jedyną drogą poprawy własności jest obróbka plastyczna. Odkształcenia generowane w wyniku zgniotu powodują postępujące zdefektowanie struktury i bezpośredni wzrost twardości stali [1-6].

2.2. Obszary zastosowań stali austenitycznych odpornych na korozję

Uniwersalna struktura oraz korzystne własności powodują, że stale austenityczne odporne na korozję znalazły zastosowanie w niemalże każdej gałęzi przemysłu. Poniżej zestawiono najbardziej popularne zastosowania [7]:

- Aparatura przemysłu spożywczego i farmaceutycznego.
- Przedmioty gospodarstwa domowego.
- Instalacje w przemyśle chemicznym, petrochemicznym i rafineryjnym.
- Budownictwo i architektura.
- Motoryzacja.
- Przemysł celulozowy i papierniczy.

3. METODY WYTWARZANIA NIERDZEWNYCH STALI AUSTENITYCZNYCH

Spośród wielu metod wytwarzania stali nierdzewnych o strukturze austenitycznej rosnącą popularnością, zwłaszcza w krajach rozwiniętych przemysłowo, cieszy się technika metalurgii proszków. Prawidłowo przeprowadzony proces spiekania sprawia, że głównym kryterium oceny materiałów spiekanych staje się odporność na agresywne środowisko korozyjne, a własności mechaniczne traktowane są jako drugorzędowe [5,8].

3.1. Charakterystyka procesu spiekania

Spiekanie to wysokotemperaturowa obróbka, polegająca na wygrzewaniu luźnego lub sprasowanego proszku w temperaturze nie przekraczającej temperatury topnienia głównego składnika. Ma ono na celu scalenie proszku w trwały komponent, a także zmianę własności mechanicznych w skutek zachodzących procesów fizykochemicznych [5,7,8].

Realizacja procesu spiekania opiera się o cztery zasadnicze etapy:

- Przygotowanie proszków do prasowania.
- Prasowanie proszków.
- Spiekanie proszków.
- Obróbka wykańczająca spieku.

3.2. Wpływ różnych czynników na własności austenitycznych stali nierdzewnych

3.2.1 Wpływ pierwiastków chemicznych

Skład chemiczny proszku przeznaczonego do spiekania ma decydujący wpływ na własności uzyskanego spieku. Aby utrzymać odporność na korozję spiekanych stali austenitycznych niezbędne jest utrzymanie stężenia węgla na poziomie mniejszym niż 0,03%. Należy również kontrolować, aby nie doszło do wydzielenia chromu w postaci związków, co obniżyłoby jego potencjał ochrony przed korozją [8]

3.2.2. Wpływ parametrów technologicznych

Prawidłowy przebieg procesu spiekania jest uzależniony od podstawowych czynników [8]:

- Czas spiekania – stosowanie stałej temperatury w dłuższym czasie promuje stabilniejszy wzrost gęstości wyprasek, co przekłada się na poprawę własności uzyskanych spieków.
- Temperatura spiekania – stosowanie wyższych temperatur powoduje zwiększenie gęstości spieków.
- Ciśnienie prasowania – wzrost ciśnienia przekłada się na wzrost własności wytrzymałościowych.
- Atmosfera spiekania (opisana w podrozdziale 3.2.3.).

3.2.3. Wpływ stosowanych atmosfer

Podstawowym celem stosowania atmosfer podczas spiekania jest konieczność usunięcia węgla, który występuje zarówno w kształtce jak również jest produktem rozkładu stosowanych środków poślizgowych. Atmosfery mają również na celu kontrolę składu chemicznego spiekane go proszku, aby ograniczyć wydzielenia związków chromu. Ze względu na mechanizm działania atmosfery stosowane w procesie spiekania można podzielić na atmosfery wodorowe i bezwodorowe (próżnię). Ze względów fizyko-chemicznych skuteczniejszą wydaje się być atmosfera wodorowa, ze względu na wysoki potencjał redukcyjny. Stosowanie atmosfer próżniowych generuje koszty, związane z koniecznością całkowitego usunięcia tlenu z obszaru pieca [7].

4. MECHANIZMY KOROZJI STALI AUSTENITYCZNYCH

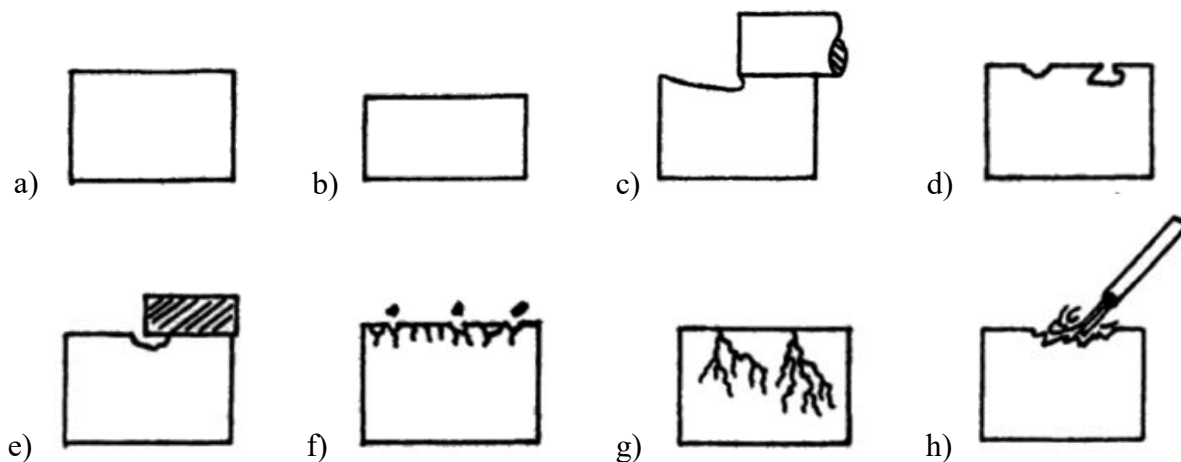
Korozją nazywamy proces stopniowego niszczenia materiałów, zachodzący pomiędzy ich powierzchnią, a otaczającym je środowiskiem, pod wpływem występujących reakcji chemicznych. W przypadku metali wyróżniamy dwa mechanizmy korozji: korozję chemiczną i elektrochemiczną. Korozja chemiczna zachodzi pod wpływem działaniem substancji chemicznych w wilgotnym otoczeniu, z zachowaniem warunku, że w czasie reakcji chemicznej nie może występować przepływ prądu. Poprzez zjawisko dyfuzji czynnik korodujący przenika w głąb metalu. Korozja elektrochemiczna zachodzi na skutek przepływu prądu elektrycznego przez metal znajdujący się w elektrolicie, lub przez powierzchniowo występujące warstewki elektrolitów na jego powierzchni (ziemia, skraplające się gazy) z jednej jego części do drugiej [9, 10].

4.1. Formy korozji

Wpływ korozji na materiały metalowe może przybierać różne formy. Zidentyfikowanie tych form może pomóc w zrozumieniu procesu korozji i dać wgląd w jego kontrolę. W przypadku spiekanych austenitycznych stali nierdzewnych najczęściej mamy do czynienia z korozją międzykrystaliczną lub wżerową [11]. Wyróżniamy następujące rodzaje korozji [9,10,12,13]:

- Korozja równomierna (ogólna) – ma miejsce w bardzo agresywnych środowiskach (kwasowych, zasadowych), powodując równomierne zniszczenie grubości na całej powierzchni metalu.
- Korozja galwaniczna - to proces elektrochemiczny, odmienne metale i stopy mają różne potencjały elektrod, a gdy dwa lub więcej zetkną się ze sobą w elektrolicie, jeden metal (bardziej reaktywny) działa jak anoda, a drugi (mniej reaktywny), jako katoda. Różnica potencjałów elektrycznych między reakcjami na dwóch elektrodach jest siłą napędową przyspieszonego ataku na metal anody, który rozpuszcza się w elektrolicie. Prowadzi to do szybszej korozji metalu na anodzie i zahamowania korozji na katodzie.
- Korozja wżerowa (pitting) jest formą zlokalizowanej korozji, która prowadzi do powstawania małych otworów w metalu. Siłą napędową korozji wżerowej jest depasywacja małego obszaru, który staje się anodowy (reakcja utleniania), podczas gdy nieznany, ale potencjalnie rozległy obszar staje się katodowy (reakcja redukcji), prowadząc do zlokalizowanej korozji galwanicznej. Korozja przenika masę metalu z ograniczoną dyfuzją jonów. Innym spotykanym w literaturze wyjaśnieniem korozji wżerowej jest to, że jest to proces autokatalityczny. Utlenianie metali powoduje miejscową kwasowość, która jest utrzymywana przez przestrzenne oddzielenie katodowej i anodowej reakcji, co powoduje powstanie gradientu potencjału i elektromigrację agresywnych anionów do wgłębienia. Głębokość penetracji i szybkość propagacji w korozji wżerowej są znacznie większe niż w podobnej jej korozji szczelinowej.
- Korozja szczelinowa odnosi się do korozji występującej w przestrzeniach, do których dostęp cieczy roboczej z otoczenia jest ograniczony (szczelinach). Odporność na korozję stali nierdzewnej jest uzależniona od obecności na jej powierzchni bardzo cienkiej, ochronnej warstwy tlenkowej (pasywnej), ale w pewnych warunkach ta warstwa tlenkowa może się rozbić, najczęściej następuje to pod postacią szczeliny np. tworząca się w miejscu styku połączonych części metalowych, pod uszczelką lub osadem, ogranicza dostęp tlenu, co sprzyja atakowi korozyjnemu.

- Korozja międzykrystaliczna w przypadku austenitycznych stali nierdzewnych, do których dodaje się chrom w celu uzyskania odporności na korozję, polega na wytrącaniu się węgla chromu na granicach ziaren, w wyniku, czego powstają strefy zubożone w chrom na ich granicach. Wymagane jest około 12% chromu do zapewnienia pasywacji mechanizmu, dzięki któremu na powierzchni stali nierdzewnej tworzy się bardzo cienka warstwa pasywna. Zmniejszenie koncentracji chromu poniżej 12% spowodować może miejscową zmianę potencjału, a powstałe w ten sposób mikroogniwa sprzyjają wystąpieniu korozji międzykrystalicznej.
- Korozja naprężeniowa polega na nagłym pękaniu i zniszczeniu elementu bez wstępnego odkształcenia. Powstaje, gdy w metalu występują różne rodzaje naprężeń, które posiadają rozmaite ilości energii wewnętrznej, co w obecności czynników korozyjnych prowadzić może do powstania ogniw lokalnych, które zaś mogą być przyczyną korozji. Naprężenia mogą być wynikiem obciążeń szczelinowych spowodowanych koncentracją naprężeń lub rodzajem montażu, czy naprężeniami szczątkowymi powstałymi po produkcji (np. obróbka na zimno). Naprężenia szczątkowe można złagodzić przez wyżarzanie lub inną obróbkę powierzchni. Części metalowe, w których działa korozja naprężeniowa mogą wydawać się jasne i błyszczące, a jednocześnie być wypełnione mikroskopijnymi pęknięciami. Ten czynnik sprawia, że korozja naprężeniowa często pozostaje niewykryta przed awarią.
- Korozja erozyjna - to degradacja powierzchni materiału w wyniku działania mechanicznego, często przez uderzenie cieczy, ścieranie przez cząstki zawieszone w szybko płynącej cieczy, gazie, pęcherzyki, krople lub kawitację. Jako podtyp korozji erozyjnej podaje się korozję cierną, która zachodzi podczas styku stali z innymi metalami i może prowadzić do znacznego ubytku metalu.



Rysunek 2. Formy korozji: a) brak korozji; b) korozja równomierna; c) korozja galwaniczna; d) korozja wżerowa; e) korozja szczelinowa; f) korozja międzykrystaliczna; g) korozja naprężeniowa; h) korozja erozyjna [9].

Figure 2. Forms of corrosion: a) no corrosion; b) general corrosion; c) galvanic corrosion; d) pitting; e) crevice corrosion; f) intergranular corrosion; g) stress cracking; h) erosive corrosion [9].

4.2. Wpływ wybranych pierwiastków stopowych na odporność korozyjną stali

Jedynym pierwiastkiem chemicznym o zdolności do wytworzenia na powierzchni stali warstwy pasywnej jest chrom, którego stężenie 10,5% wystarczy by w środowisku mało agresywnym stal stała się odporna na korozję. Zwiększanie zawartości Cr skutkuje wzrostem odporności korozyjnej warstwy pasywnej, pogarsza jednak spawalność metalu i jego właściwości mechaniczne oraz wytwórcze. Pozostałe pierwiastki nie pozwalają na uzyskanie stali nie utleniającej się, mogą jednak posłużyć w celu zwiększenia skuteczności działania chromu oraz pozwolić na dłuższe utrzymanie warstwy chroniącej [14].

Nanotwardość osnowy austenitycznej zmniejsza się po dodaniu Mo i/lub Cr w porównaniu ze stalą pozbawioną tych dodatków stopowych, pomimo spodziewanego rozpuszczania się cząstek stałych działające wzmacniająco przez dodatek Mo i/lub Cr. Jest to ściśle związane z tłumieniem węgla potasu wytrącającego się po dodaniu Cr i Mo [15,16].

Molibden, szczególnie w połączeniu z chromem wykazuje dużą efektywność w stabilizowaniu warstwy pasywnej w obecności chlorków. Należy szczególnie zwrócić uwagę na zwiększanie przez niego odporności stali na korozję wżerową i szczelinową [14]. Odporność na korozję wżerową można poprawić dzięki zastosowaniu dodatku 3% wag. molibdenu, co powoduje tworzenie się grubszej warstwy pasywnej, z większą ilości molibdenu i mniejszą zawartość manganu. Jednak nadmierne dodanie molibdenu pogorsza odporność na korozję wżerową ze względu na tworzenie uporządkowanych faz $C_{12}H_{10}N_4O_2$, które działają w tym przypadku jako inicjator korozji [17].

Nikiel jest materiałem twardym i ciągliwym, pomimo podatności na utlenianie powoli koroduje. Jego zastosowanie w produkcji stali odpornych na korozję skutkuje powstaniem paramagnetycznej mikrostruktury austenitycznej, która cechuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi i wytwórczymi. Kolejną zaletą wykorzystania niklu jest podwyższenie zdolności stali do odbudowy warstwy pasywnej. Zwiększenie zawartości niklu do ok. 8-10% powoduje zmniejszenie odporności stali na pękanie naprężeniowo-korozyjne. Większe stężenia tego pierwiastka zwiększają odporność na korozję naprężeniową [14].

Azot, jako składnik stali austenitycznej, powoduje jej stabilizację i umocnienie. Wykorzystywany był jako pierwiastek stopowy od dłuższego czasu, ze względu na jego działanie umacniające i niższą cenę niż częściowo przez niego zastępowany nikiel. Rozpuszczalność azotu w stali jest ściśle powiązana z zawartością w niej manganu. Stosowany jako dodatek do stali z molibdenem zwiększa jej odporność na korozję wżerową i szczelinową w chlorkach [14].

5. OBRÓBKA LASEROWA

Laser (ang. *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) jest to urządzenie emitujące promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu światła widzialnego, ultrafioletowego lub podczerwonego, które wykorzystuje zjawisko emisji wymuszonej. Charakterystycznymi cechami lasera, które zdecydowanie wyróżniają go na tle innych źródeł światła jest to, że posiada bardzo wąską linię emisyjną, a co za tym idzie bardzo dużą moc w wybranym obszarze widma. Kolejnymi cechami wiązki jest to, że jest ona spójna oraz w większości przypadków spolaryzowana. Przez wzgląd na swoje unikatowe właściwości laser znalazł w przemyśle szereg zastosowań [18-20].

5.1 Podział laserów ze względu na ośrodek czynny

Ośrodek czynny jest ważnym kryterium podziałowym jeżeli chodzi o lasery, ponieważ ma wpływ na parametry takie jak: długość emitowanej fali oraz jej moc, sposób pompowania. Z kolei te parametry przekładają się na możliwe zastosowania danego lasera [18,20].

Podział laserów ze względu na ośrodek czynny przedstawia się następująco:

- Lasery gazowe

Ośrodkiem biorącym czynny udział w zachodzących reakcjach jest gaz, jego mieszanina albo mieszanina gazów i par metali. Przykładami takich laserów są np. laser helowo-neonowy, laser argonowy, laser na dwutlenku węgla, laser na tlenku węgla itp.

- Lasery na ciele stałym:

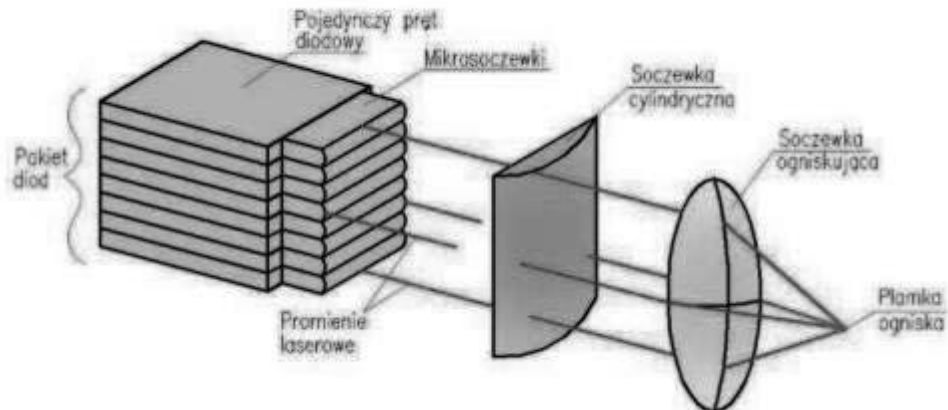
Lasery, których ośrodki czynne mają budowę krystaliczną lub amorficzną, uwzględniając lasery półprzewodnikowe. Przykładami takich laserów są np. laser rubinowy, laser neodymowy, laser półprzewodnikowy (diodowy).

- Lasery na cieczy

Ośrodkiem czynnym są centra aktywne zawieszzone w cieczy. Przykładami takich laserów są np. lasery barwinkowe.

5.2 Laser diodowy HDPL

Laser HDPL jest to laser diodowy dużej mocy. Charakteryzuje się stosunkowo prostym sterowaniem oraz stabilnością. Ośrodkiem czynny dla tego typu urządzenia jest pręt diodowy powstały z półprzewodników typu AlGaInP, InGaAs, GaAlAs i GaAs. Promieniowanie laserowe w tym przypadku możemy zawdzięczać przepływowi prądu stałego za pośrednictwem złącza p-n albo pompowaniu wiązki elektronów. Kształt ogniska wiązki przy laserze HDPL jest z reguły prostokątny lub liniowy. Źródłem promieniowania są diody emitujące, które znajdują się na prętach laserowych. Wspomniana wcześniej prostota tego urządzenia zapewnia małe straty energii, a co za tym idzie wysoka sprawność energetyczna wynosząca do 50%. Równomiernie doprowadzana energia oraz wydajność tego typu urządzenia przemawia za tym, że jest to narzędzie, które idealnie nadaje się do modyfikacji powierzchni. W każdym typie lasera mamy do czynienia z dużą skondensowaną energią, a razem z nią często idzie wysoka temperatura. Problem chłodzenia takiego typu urządzenia został rozwiązany za pomocą kanałów chłodzących, w których w większości przypadków płynie woda [19,20].



Rysunek 3. Sposób ogniskowania promieniowania pakietu diod lasera diodowego dużej mocy [21]

Figure 3. Method of focusing the radiation of a high-power laser diode package [21]

5.3 Zastosowanie lasera w inżynierii powierzchni

Najczęściej obrabianymi typami powierzchni przez laser są długie płaskie powierzchnie, powierzchnie obrotowo symetryczne lub o przekroju pryzmatycznym, specjalne powierzchnie kształtowe oraz tworzące i kształtujące geometrię narzędzia. Obróbka powierzchniowa laserem umożliwia ingerowanie we właściwości wybranych niewielkich obszarów materiału unikając odkształceń mechanicznych poprzez ograniczenia dostarczania dużych ilości ciepła w długim czasie [22-24].

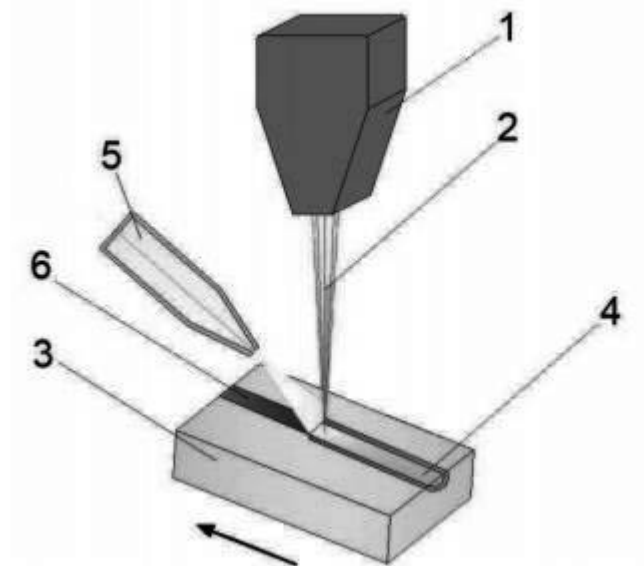
Operacje, które wykonuje się za pomocą lasera to m.in. :

- Hartowanie i wyżarzanie za pośrednictwem warstwy wierzchniej
- Laserowe usuwanie powłok i czyszczenie
- Poprawa odporności korozyjnej i odporności na zużycie dzięki procesom wzbogacania powierzchni
- Znaczenie laserowe
- Utwardzenie z użyciem szoku termicznego
- Zwiększenie chropowatości powierzchni
- Zmiana struktury materiału w warstwie wierzchniej
- Platerowanie np. w celach dekoracyjnych

5.4 Laserowe przetapianie powierzchni

Głównym zadaniem przetapiania warstwy wierzchniej za pomocą lasera jest zmiana struktury, która wynikowo ma doprowadzić do uzyskania dużej odporności na ścieranie, korozję i erozję. Powstała warstwa charakteryzuje się drobnoziarnistością, jednorodnością chemiczną oraz wysoką twardością. Taki sposób obróbki zapewnia minimalną ilość dostarczanego ciepła do materiału. Na taki proces składają się dwa etapy. Pierwszy polega na naniesieniu materiału stopianego na materiał podstawowy, drugi na stopieniu materiału

dotychczasowego wraz z wierzchnią warstwą podłoża. Po procesie zachodzi szybkie krzepnięcie dzięki gradientowi temperaturowemu [23,24].



Rysunek 4. Schemat laserowego przetapiania; 1 – głowica laser, 2 – wiązka laserowa, 3 – próbka, 4 – przetapiany materiał stopujący, 5 – dysza z gazem, 6 - warstwa stopowana [21]

Figure 4. Diagram of laser remelting; 1 - laser head, 2 - laser beam, 3 - sample, 4 - melted stopping material, 5 - gas nozzle, 6 - alloy layer [21]

6. PODSUMOWANIE

Najnowsze doniesienia naukowe dotyczące stali nierdzewnych koncentrują się na rosnącej potrzebie zwiększania ich trwałości w agresywnie działających środowiskach. Nieustannie poszukiwane są nowe, innowacyjne metody ulepszania powierzchni stali. Współcześnie prowadzone badania coraz częściej dotyczą modyfikacji własności powierzchni na drodze obróbki laserowej. Popularność tych metod wynika nie tylko z faktu zwiększania odporności na korozję, bowiem techniki laserowe zapewniają również znaczne podwyższenie własności trybologicznych powierzchni.

Innowacyjność metod laserowej obróbki powierzchni wynika z szerokiej możliwości optymalizacji parametrów procesu, poprzez modyfikowanie składu atmosfer ochronnych, prędkości osadzania warstwy czy mocy lasera. Istotnym jest również fakt, że techniki laserowe umożliwiają obróbkę niewielkich powierzchni, co przekłada się na zmniejszenie kosztów eksploatacji oraz znaczne zwiększenie precyzji obróbki. W połączeniu z szeregiem zastosowań stali nierdzewnych o strukturze austenitycznej, materiały te poddane obróbce laserowej stanowią niezwykle obiecującą alternatywę dla współczesnego przemysłu.

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu w ramach kształcenia zorientowanego projektowo - PBL, w konkursie IV w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, Politechnika Śląska.

LITERATURA

1. R. Lesley, C. Herrera, D. Escriba, P. Rios, A. Padilha, A short review on wrought austenitic stainless steels at high temperatures: Processing, microstructure, properties and performance. *Materials Research* 2007, 10, 4, 453-460.
2. K. Osterman, Stainless steels – cost-efficient materials for the global biofuels. Nickel Institute Technical Series No 10 090
3. PN-EN 10088-1:2014-12 Stale odporne na korozję - Część 1: Wykaz stali odpornych na korozję
4. J. Marciniak, Biomateriały Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002r., wyd.1
5. J. Lis, R. Pampuch, Spiekanie, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2000.
6. W. Walke, W. Przondziona, Physicochemical properties of Cr-Ni-Mo steel and Co-Cr-W-Ni alloy applied in urology, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 2010, 39, 1, 27-34
7. J. Nowacki, Spiekane metale i kompozyty z osnową metaliczną, WNT, Warszawa 2005.
8. D. Biało, T. Kulesza, Z. Ludyński, T. Proć, I. Kulszewicz, Własności i zastosowanie spiekanych stali nierdzewnych, *Mechanik*, ml/1 998, s. 31 - 33.
9. A. Philip, P. E. Schweitzer, *Corrosion Engineering Handbook*, Second Edition - 3 Volume Set, 1st edition, CRC Press, New York, 1996.
10. P. Marcus, *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Third Edition, CRC Press, Boca Raton, 2011.
11. E. Klar, *Metals Handbook Ninth Edition- Corrosion: Ed.*, American Society for Metals, vol. 13, 1984.
12. H.S. Khatak, B. Raj, *Corrosion of austenitic stainless steels: mechanism, mitigation and monitoring*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2002.
13. S.D. Cramer, B.S. Covino Jr., *ASM Handbook, Volume 13 A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, ASM International, 2005.
14. L.A. Dobrzański, *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2003.
15. J. Moon, S. Park, J.H. Jang, T. Lee, C. Lee, H. Hong, D. Suh, S. Kim, H. Han, B. Lee, Atomistic investigations of k-carbide precipitation in austenitic Fe-Mn-Al-C lightweight steels and the effect of Mo addition, *Scripta Materiala*, 127, 97-101, 2016.
16. Y. Sutou, N. Kamiya, R. Umino, I. Ohnuma, K. Ishida, High strength Fe-20Mn-Al-C based alloys with low density, *ISIJ International*, 50(6):893-899, 2010.
17. J. Moon, H.Y. Ha, S.J. Park, T.H. Lee, J. H. Jang, C.H. Lee, H. N. Han, H. U. Hong, Effect of Mo and Cr additions on the microstructure, mechanical properties and pitting corrosion resistance of austenitic Fe-30Mn-10.5Al-1.1C lightweight steels, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 775, 1136-1146, 2019.
18. E. Kannatey-Asibu Jr., *Principles of Laser Materials Processing*, John Wiley, 2009.

19. L. Li, The advances and characteristics of high power diode laser materials processing, *Optics and Lasers in Engineering* 34,231-253,2000.
20. J. Kusiński, Metalurgiczne podstawy kształtowania struktury i własności warstwy wierzchniej materiałów podczas obróbki laserowej, *Materiały konferencji nt. „Obróbka Powierzchniowa III”*, Częstochowa-Kule'96
21. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, *Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich*, Open Access Library, Volume 5, 2011.
22. R. Vilar, Laser Alloying and Laser Cladding, *Materials Science Forum*, Vol. 301, 1999, 229-252.
23. A. Woldan, J. Kusiński, E. Tasak, S. Kąc, Wpływ laserowego stopowania stali węglowej chromem na strukturę i własności warstwy wierzchniej, *Inżynieria Materiałowa*, nr 6, 2000, 478-481.
24. H. Pokhmurska, Z. Mucha, W. Kalita, J. Hoffman, O. Kamiński, Wpływ laserowej obróbki na zmęczenie korozyjne stali węglowych i nierdzewnych, *Inżynieria Materiałowa*, nr 6, 2000, 397-399.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Symulacja lasera do stopowania laserowego w formie trójwymiarowej gry edukacyjnej

D. Janik^a, R. Honysz^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: dominik.janik@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: rafal.honysz@polsl.pl

Streszczenie: Celem niniejszego projektu było opracowanie symulatora lasera do stopowania laserowego w formie trójwymiarowej gry edukacyjnej. Zostały wykorzystane programy Inventor, Blender, Unity i język C#. Artykuł opisuje szczegółowo proces tworzenia samego symulatora, jego działanie i sposób obsługi.

Abstract: The aim of this project was to develop a laser simulator for laser stopping in the form of a three-dimensional educational game. Inventor, Blender, Unity and C # language was used. The article describes in detail the process of creating the simulator itself, its operation and operation.

Słowa kluczowe: wirtualna rzeczywistość, symulacja sprzętu badawczego, interaktywna gra, stopowanie laserowe

1. WSTĘP

Zgodnie z jedną z teorii postępowania technologicznego ludzkości możemy określić na podstawie rozwoju nauk o materiałach. Wraz z kolejnymi epokami ludzkość operowała coraz to nowszymi i bardziej zaawansowanymi tworzywami w trakcie produkcji swoich narzędzi. Pierwotnie narzędzia tworzone z kamieni i drewna, później wraz z postępowaniem technologicznym opanowano technologię pozwalającą na odlewanie narzędzi z brązu, następnie żelaza. Postęp technologiczny jednak można określić nie tylko poprzez wynajdowanie nowych materiałów, ale także poprzez obróbkę już poznanych. Procesy takie jak hartowanie pozwalają nam na znaczne polepszenie własności używanych tworzyw, co skutkuje polepszeniem jakości wytwarzanych przedmiotów, umożliwia szersze ich zastosowanie. Dzięki temu można powiedzieć, iż poznawanie nowych sposobów na obróbkę materiałów jest równie ważne, a może i nawet ważniejsze, co odkrywanie nowych. W ostatnich latach szczególnie dobrze

możemy zaobserwować rozwój technologii do obróbki tworzyw z wykorzystaniem coraz to nowocześniejszych narzędzi. Jednym z narzędzi, które do niedawna widywaliśmy jedynie w filmach i opowieściach science-fiction są lasery. Dzięki rozwojowi technologii laserowych jesteśmy w stanie przeprowadzać precyzyjne cięcia, napawać, przetapiać czy też przeprowadzać proces stopowania, na którym chciałbym się skupić w dalszej części mojej pracy. Stopowanie jest procesem polegającym na równoczesnym przetapianiu i mieszaniu materiału wzbogacanego i wzbogacającego. W wyniku działania wiązki lasera następuje topienie zarówno warstwy wierzchniej obrabianego materiału, jak i materiału wzbogacającego i powstawanie jeziora materiałów przetopionych, w którym następuje wymieszanie się obu składników na skutek ruchów konwekcyjnych, grawitacyjnych oraz poprzez nadmuch gazu osłonowego. Po przejściu lasera następuje gwałtowne krzepnięcie otrzymanego stopu. W wyniku tego procesu otrzymujemy wierzchnią warstwę materiału o zahartowanej i wzbogaconej powierzchni, o drobnoziarnistej strukturze, która może składać się nawet z pierwiastków trudno tworzących stopy, odporność na korozję, wysokie temperatury, oddziaływanie środowisk agresywnych i o dużo wyższych własnościach trybologicznych o grubości od 0,3 do 1,0 mm. Stopowaniu laserowemu poddaje się głównie stale niskowęglowe, niskostopowe, narzędziowe, żeliwa i metale nieżelazne, jak np. tytan, aluminium, miedź. Materiały stopujące mogą być podawane w postaci past, proszków, folii lub też w stanie ciekłym. Powierzchnia materiału stopowanego powinna być specjalnie przygotowana przed nałożeniem materiału stopującego. Powierzchnie taką powinno się odtłuścić i pozbyć się wszelkich zabrudzeń mogących wpłynąć na przebieg bądź wynik procesu. W zależności od konsystencji i postaci, w jakiej podawany jest materiał stopujący może być on: naklejany, natryskiwany cieplnie bądź elektrolitycznie lub też malowany.

Właściwy dobór tych parametrów zapewnia wymagane cechy geometryczne i własności powłoki. Wraz ze wzrostem gęstości mocy lasera bądź ze zmniejszeniem prędkości z jaką się on porusza uzyskujemy grubszą powłokę. Parametry te, jednakże powinno się dobierać bardzo ostrożnie, ponieważ zbyt duża gęstość lasera, bądź zbyt długi czas, w jakim pozwalamy mu działać na materiał mogą powodować wżery na powierzchni, zaś zbyt niska gęstość lub jego prędkość poruszania się mogą doprowadzić do sytuacji, w której otrzymana warstwa materiału nie jest jednorodna [1-5].

2. SYMULACJA STOPOWANIA LASEROWEGO

Proces stopowania laserowego pozwala na polepszenie własności stali i wykorzystania ich w miejscach w których było to do teraz niemożliwe. Jednakże omawiany proces tak jak każda inna wymaga wykwalifikowanego pracownika zaznajomionego ze sprzętem jak i technologią, by móc ją efektywnie wykorzystywać w przemyśle. Wiedzę i doświadczenie pracownicy mogą oczywiście nabywać jedynie poprzez faktyczne obcowanie ze sprzętem i obserwacje skutków swoich działań, jednakże w dzisiejszych czasach taki sposób nabywania doświadczenia może nieść ze sobą duże koszty związane z ciągłym powtarzaniem danego procesu, używanymi materiałami i ewentualnej konserwacji użytkowanych maszyn. W takim wypadku z pomocą może przyjść współczesna technologia, pozwalająca na zasymulowanie niektórych zjawisk i wygenerowanie wyników doświadczeń, pokazując pracownikowi w jaki sposób ustawić maszynę i jak zachowa się zachowa się ona podczas pracy wykorzystując dane parametry. Wykorzystuje się w tym celu różnego rodzaju oprogramowanie edukacyjne [1-5].

Oprogramowanie edukacyjne występuje najczęściej w formie gier, jako że ich lekka, a jednocześnie wymagająca zaangażowania formuła pomaga lepiej zapamiętywać treści. Gry edukacyjne to oprogramowanie, które zostało napisane w taki sposób, aby jej zasady wymagały od użytkownika zarówno wykorzystania jak i poprawy wiedzy oraz umiejętności. Gry edukacyjne są coraz popularniejszym narzędziem dydaktycznym, cenionym za skuteczność. Łączą one rozrywkę z edukacją dzięki czemu nie są, aż tak męczącą formą dydaktyczną jak inne, a dzięki pobudzaniu układu limbicznego związanego między innymi z odczuwaniem pozytywnych emocji pobudzają mózg do efektywniejszej pracy i rozwoju. Używając tej definicji można by stwierdzić, iż niemalże każda gra jest grą edukacyjną. Tym co odróżnia faktyczne oprogramowanie tego typu od innych jest cel, z jakim została stworzona gra i natężenie elementów wymagających od użytkownika coraz to bardziej rozwiniętych umiejętności i bardziej wnikliwej wiedzy na temat zagadnienia którego dotyczy dana gra. Zostały one stworzone głównie w celu nauczania i stymulowania rozwoju, zaś element rozrywki dodany jest jedynie formą przekazu wiedzy, sposobem na sprawienie, aby uprzyjemnić użytkownikowi proces dydaktyczny. Oprogramowanie edukacyjne możemy podzielić na dwa główne rodzaje [6-15]:

- gry informacyjne, wymagające od użytkownika posiadania określonej wiedzy. W przypadku jej braku użytkownik ma zazwyczaj możliwość zdobycia jej w trakcie użytkowania danego oprogramowania.
- gry treningowe, wymagające od użytkownika określonych umiejętności i zastosowania ich w praktyce. Gry takie wymagają od użytkownika wykonywania jakichś czynności, przez co rozwija on umiejętności z nimi związane. Takimi grami mogą być na przykład wszelkiego rodzaju symulatory

3. SYMULOWANE STANOWISKO LASEROWE

Zasymulowana maszyna to laser diodowy marki Rofin-Sinar model DL020. Firma Rofin-Sinar jest dobrze znanym na rynku producentem urządzeń wykorzystujących technologie laserową. Założona została w 1975 roku w Hamburgu, pierwotnie pod nazwą Sinar, zaś firma Rofin powstała w 1980 roku w Japonii. W roku 1987 kompania Siemens wykupiła oraz połączyła obie firmy. Laser DL020 należy do rodziny laserów diodowych o wysokiej mocy. Posiada on głowicę zbudowaną z dwóch pakietów diod zasilanych z oddzielnych źródeł napięcia. Zaletami takich laserów mogą być na pewno:

- dużo większa absorpcja promieniowania, aniżeli zaobserwowana w laserach stosowanych dotychczas, czyli CO2 czy też ND: YAG,
- wysoka sprawność energetyczna,
- niezawodność laserów tego typu.

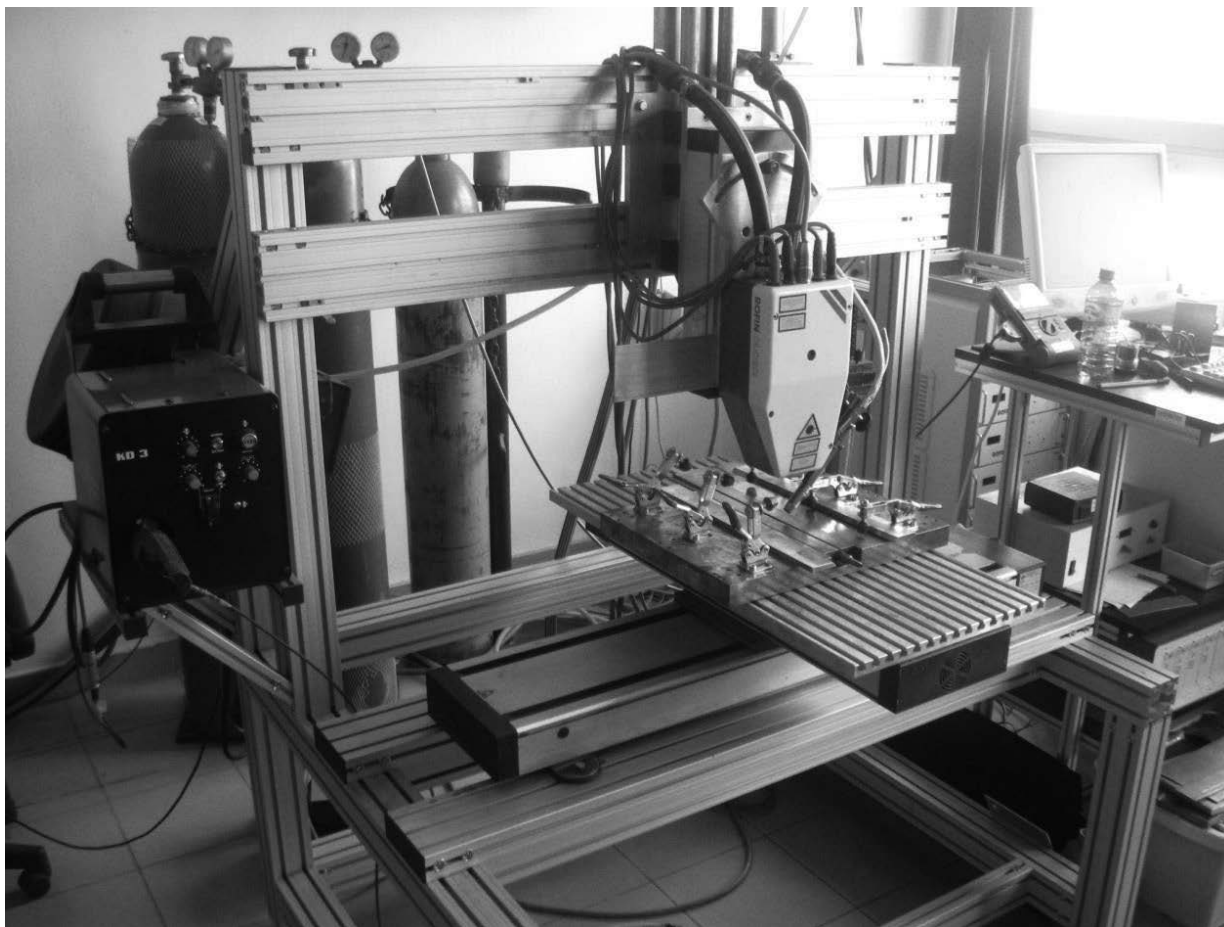
Laser zamontowany jest na prowadnicy liniowej firmy ISEL Automation sterowanym numerycznie. Obsługa zarówno lasera jak i prowadnicy odbywa się za pomocą programu komputerowego Mach3 CNC Controller i znormalizowanego języka zapisu poleceń G-Code służącego do obsługi urządzeń CNC.

Przed rozpoczęciem procesu użytkownik ma przygotowane dwa pliki zawierające ustawienia lasera zapisane za pomocą języka G-Code, przygotowane specjalnie do przeprowadzenia obróbki. Proces rozpoczyna się po naciśnięciu przycisku Cycle Start.

Tablica 1. Dane techniczne lasera diodowego HPDL Rofin DL 020

Table 1. Technical specifications High temperature vacuum furnace HT-2100

Długość fali promieniowania laserowego	808[nm] ± 5[nm]
Moc wyjściowa wiązki lasowej	1700W ÷ 2500W
Zakres mocy	100 ÷ 2500W
Długość ogniskowa wiązki lasowej	82 [nm] / 32 [nm]
Wymiary ogniska wiązki laserowej	1.8 x 6.8 [nm] / 1.8 x 3.8 [nm]
Zakres gęstości mocy wiązki laserowej	0.8 ± 36.5[kW/cm ²]



Rysunek 1. Laser diodowy marki Rofin-Sinar model DL020

Figure 1. Rofin-Sinar diode laser, model DL020

W skład symulowanego stanowiska oprócz stolika i lasera wchodzi także dysza z podajnikiem proszku do wzbogacania lub napawania, dysza gazu ochronnego, układy zasilania i chłodzenia oraz system komputerowy sterujący położeniem stolika roboczego. Stopowanie odbywa się w atmosferze gazu ochronnego, zazwyczaj argonu, w celu ochrony podłoża przed utlenianiem. Symulowany proces odbywa się na próbkach stalowych. Materiał użyty na próbki to stal narzędziowa do pracy na gorąco X40CrMoV 5-1. Jest to stal charakteryzująca się wysoką żaroodpornością, wysoką odpornością na zużycie w podwyższonych temperaturach, wykazująca dobre przewodnictwo elektryczne i ciepłe, a także cechująca się wysoką ciągliwością. Stal ta stosowana jest między innymi na wylączarki

ślimakowe, matryce kuźnicze, narzędzia ciśnieniowe czy też ostrza do nożyc przeznaczonych do cięcia na gorąco.

Próbki przygotowane do stopowania przymocowane zostały do ruchomego stoliczka obsługiwanego za pomocą komputera przy użyciu specjalnych chwytaków. W obu przypadkach prędkość poruszania się stoliczka wynosi 0,5m/s

Tablica 2. Dane techniczne lasera diodowego HPDL Rofin DL 020

Table 2. Technical specifications High temperature vacuum furnace HT-2100.

Gatunek Stali	Żelazo [Fe]	Węgiel [C]	Chrom [Cr]	Krzem [Si]	Molibden [Mo]	Mangan [Mn]	Siarka [S]	Wanad [V]
X40CrMoV5-1	90,6%	0,4%	5,2%	1%	1,4%	0,4%	0,03%	<1%

Tablica 3. Wybrane własności proszku węgla wolframu

Table 3. Technical specifications High temperature vacuum furnace HT-2100

Proszek	Średnia wielkość ziarna, μm	Temperatura topnienia, $^{\circ}\text{C}$	Gęstość, g/cm^3	Twardość, HV ₃₀
Węgiel Wolframu WC	2-3	2730-2870	15,6	1550

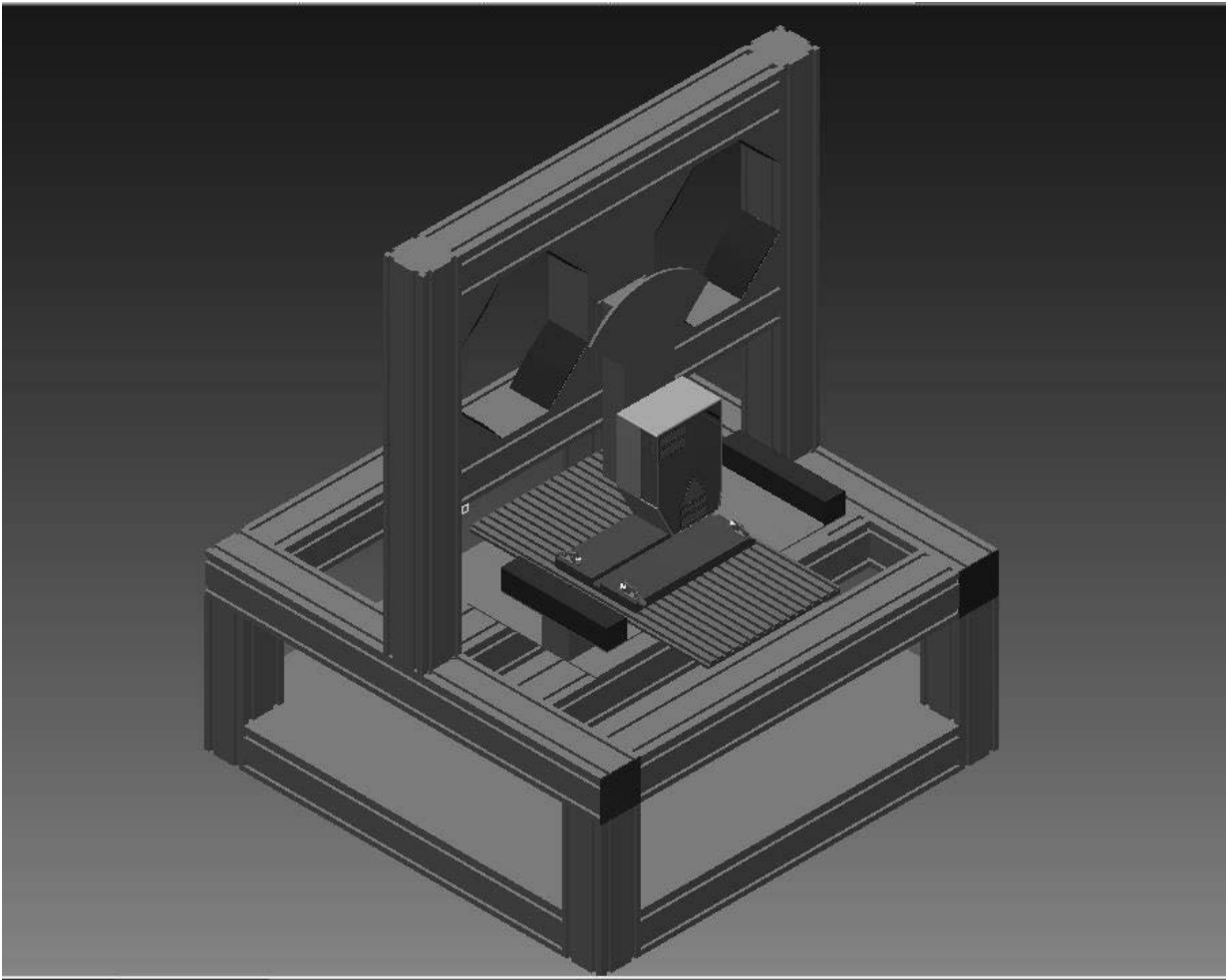
3. SYMULOWANE STANOWISKO LASEROWE

3.1. Tworzenie modelu

Model użyty do symulatora zostały stworzone przy użyciu dwóch programów: AutoDesk Inventor Professional 2015 i Blender 2.72b. W programie Inventor modele zostały przygotowane na podstawie zdjęć wykonanych na terenie laboratorium wydziału Mechanicznego-Technologicznego Politechniki Śląskiej. Podczas tworzenia zdjęć zapisywane były także wymiary maszyny w celu stworzenia możliwie realistycznych modeli. Model jest złożeniem składającymi się z wielu pomniejszych części stworzonych i złączonych za pomocą programu Inventor. Inventor użyty został na licencji studenckiej. Mogliśmy dzięki niemu stworzyć model o realistycznych wymiarach. Pierwowzorem modelu był Rofin DL020 wraz z przewodnicą na której został zamontowany. Składa się on z 56 elementów. Niestety z powodu ograniczeń związanych z użyciem w projekcie darmowej wersji silnika Unity niemożliwym było stworzenie kabli za pomocą programu Inventor. Spowodowane jest to zbyt dużą ilością wierzchołków generowanych przez ów program. Silnik Unity w wersji darmowej ogranicza szczegółowość modeli użytych podczas tworzenia gry do 65,535 wierzchołków. Większa ilość jest dostępna jedynie po wykupieniu wersji komercyjnej silnika Unity.

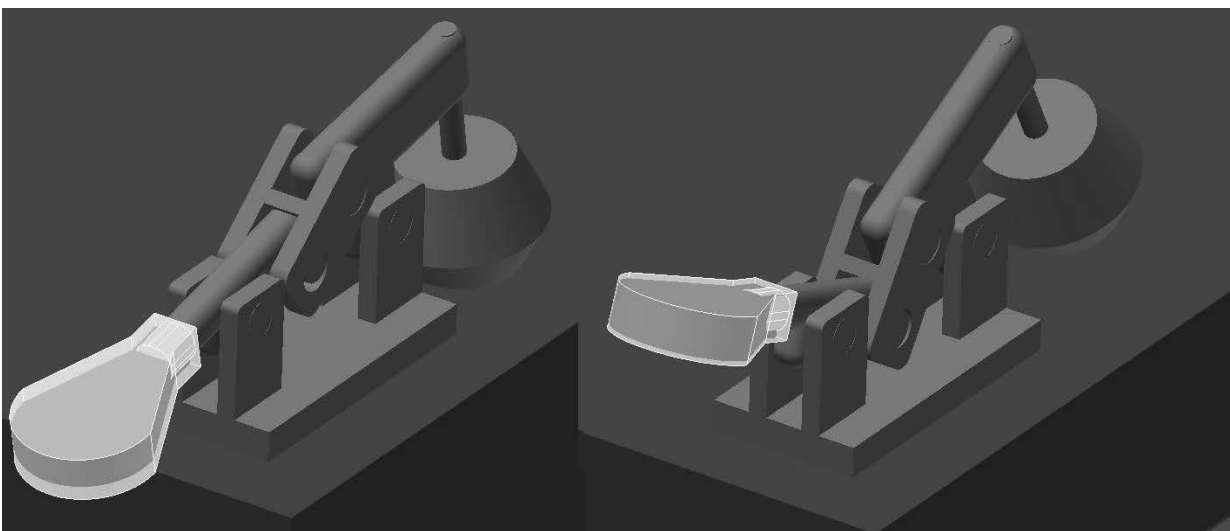
Najbardziej skomplikowanym elementem całego lasera jest rama, na której został on umieszczony. Model lasera jest w pełni ruchomy. Oznacza to, iż każdy element widoczny na zdjęciu porusza się dokładnie tak samo jak jego odpowiednik w prawdziwym laserze. Przykładem mogą być chwytaki odpowiedzialne za utrzymanie próbki w miejscu podczas całej obróbki. W modelu jest możliwe podnoszenie chwytaka poprzez podnoszenie dźwigni na jego końcu. Pokazano je na rysunku 3.

Stolik, na którym znajduje się próbka ma zakres ruchów ograniczony przez szynę, na której się on porusza. Widać to bardzo dobrze podczas przeprowadzania symulowanego procesu na rysunku 4.



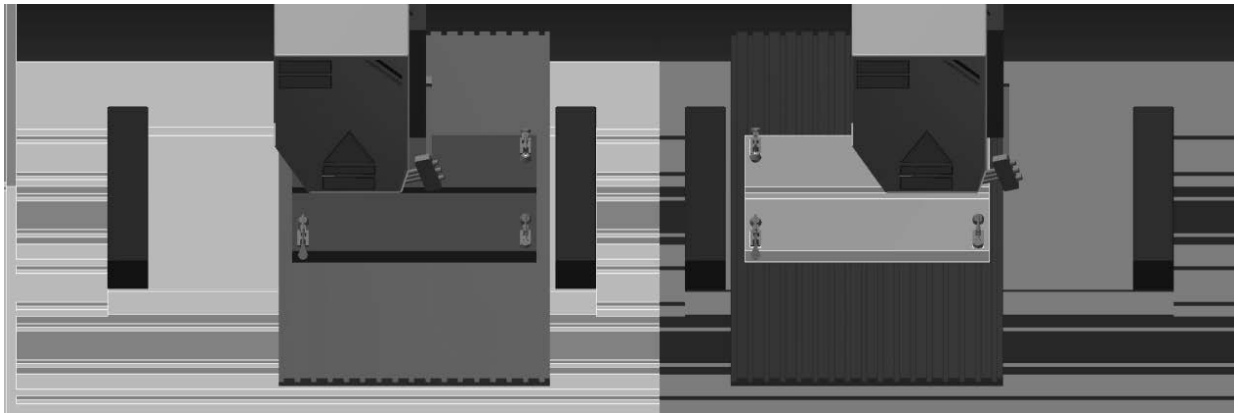
Rysunek 2. Model lasera stworzony w programie Inventor

Figure 2. Laser model created in Inventor



Rysunek 3. Porównanie pozycji chwytaków utrzymujących próbkę

Figure 3. Comparison of the position of the grippers holding the sample.

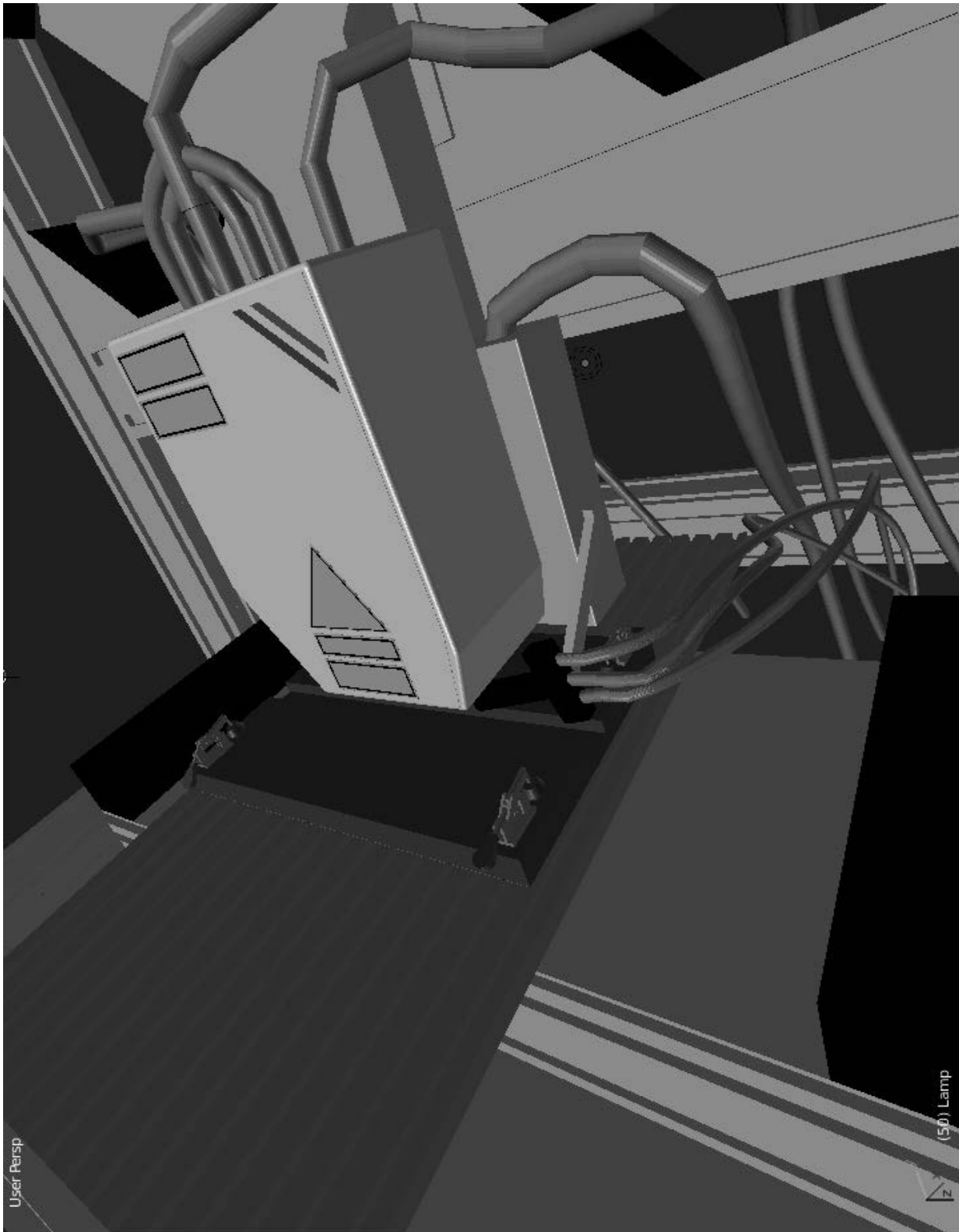


Rysunek 4. Porównanie skrajnych pozycji stolika
Figure 4. Comparison of extreme table positions

Kolejnym krokiem podczas tworzenia realistycznego modelu lasera była obróbka końcowa modelu w programie do grafiki 3D Blender. Jest to darmowy program do obróbki grafiki trójwymiarowej i tworzenia animacji. Został on użyty do stworzenia kabli o ograniczonej ilości wierzchołków tak, aby można było takiego modelu użyć w silniku Unity. W programie Blender zostały też nałożone tekstury i pokolorowane wszystkie elementy. Do stworzenia kabli użyte zostały model Cylinder, opcja Subdivide dzieląca cylinder i opcja Path,21 wskazująca ścieżkę po której cylinder został następnie wyciągnięty. Tak stworzony kabel. Należało uprościć w celu zmniejszenia ilości występujących wierzchołków. Użyta została funkcja Decimate wraz z argumentami Un-Subdivide i Collapse. Pozwoliło to zredukować ilość wierzchołków z pierwotnych z 131074 do 32770, a w niektórych przypadkach nawet do 2050 wierzchołków, a co za tym idzie zarówno rozmiar modelu jak i zasoby potrzebne do jego wyświetlenia zostały znacząco zredukowane. W przypadku dwóch kabli wymagane było ponowne wygenerowanie ścieżki, którą zostały poprowadzone ponieważ nie było możliwe zredukowanie krawędzi przy już istniejącej. Rozmiary modelu zmniejszyły się z 129541 KB do 18860 KB. Po zastosowaniu redukcji wierzchołków można zauważyć między innymi zwiększenie odległości pomiędzy zgięciami występującymi w kablu jak i zmniejszenie ilości krawędzi tworzących obwód kabla. Następnym etapem było nałożenie kolorów na model. Wygląd modelu po tych czynnościach pokazuje rysunek 5.

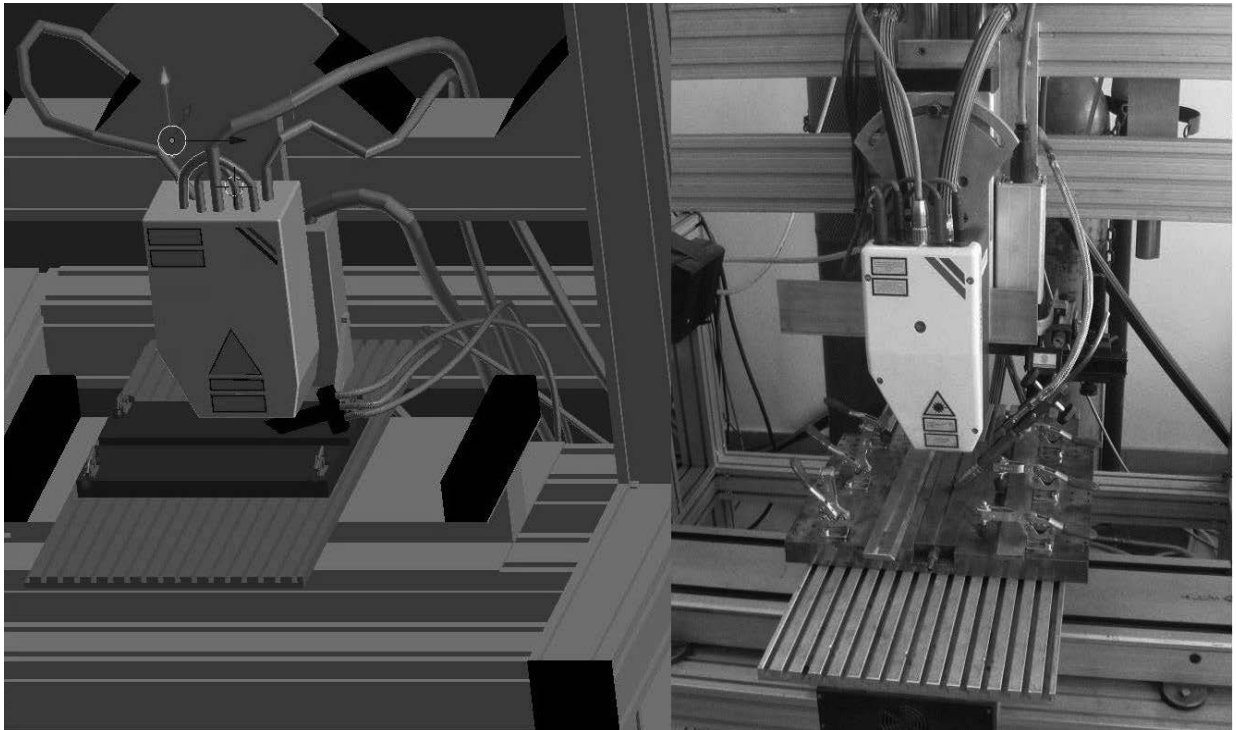
3.2. Tworzenie sceny i programowanie

Modele po stworzeniu i zapisaniu w formacie *.blend zostały następnie zaimportowane do silnika gry Unity. Jako że używana była wersja darmowa jego funkcjonalność była mocno ograniczona modele wykonane w programie Blender musiały być odpowiednio przygotowane do użytku poprzez redukcję wierzchołków. Stworzenie symulatora rozpoczyna się od stworzenia sceny, na której dzieć się będzie cała akcja. Kolejnym krokiem było rozplanowanie układu pomieszczenia, w którym będzie znajdował się laser i urządzenia potrzebne do stworzenia zglądów. Ściany, podłoga i stoły, na których znajdują się modele zostały stworzone przy pomocy samego silnika Unity. Kolejnym etapem było wstawienie i zaanimowanie maszyn.



Rysunek 5. Widok lasera z nałożonymi kolorami wraz z okablowaniem wygenerowanymi w programie Blender

Figure 5. View of the laser with superimposed colors and the wiring generated in Blender



Rysunek 6. Porównanie modelu 3D lasera z laserem znajdującym się na terenie wydziału Mechanicznego Technologicznego

Figure 6. Comparison of the 3D laser model with the laser located at the Faculty of Mechanical Engineering

Animacja maszyn polega na dołączeniu do nich odpowiednich skryptów, które po spełnieniu przez użytkownika pewnych warunków poruszają będą elementami modeli. Skrypty tworzone były przy użyciu języka C#, jako że jest to język, który na daną chwilę znam najlepiej i praca nad projektem przebiegałaby płynnie. Wszystkie skrypty napisane zostały w środowisku MonoDevelop, dostarczonym przez producenta wraz z silnikiem Unity. Pierwszy stworzony skrypt odpowiadał za poruszanie się postaci. Z racji jego rozbudowania i w celu zwiększenia wygody jego edycji został on podzielony na dwa : RuchPostaci i MouseLook. Pierwszy odpowiedzialny jest za poruszanie się postaci po stworzonej scenie, zaś drugi za poruszanie kamerą. Skrypt MouseLook został użyty dwukrotnie w celu zapewnienia graczowi możliwości poruszania kamerą w pionie i poziomie. Skrypt RuchPostaci został stworzony na podstawie dokumentacji dostarczonej przez producenta na stronie internetowej, zaś skrypt MouseLook jest skryptem domyślnym, dostarczonym przez producenta, zmodyfikowany został na potrzeby programu poprzez dodanie funkcjonalności odpowiedzialnej za interakcje gracza z elementami rozgrywki.

Kolejnym krokiem podczas tworzenia w pełni funkcjonalnego laboratorium było opracowanie skryptów aktywujących maszynę, animacje jej pracy i stworzenie obiektu próbki. Wstawianie próbki do programu przebiegało analogicznie do wstawiania innych modeli. Aby odnalezienie przez gracza próbki było łatwiejsze stworzony został specjalny podest, na którym na początku rozgrywki znajduje się próbka gotowa do użycia w procesie. Symulacja zakłada, iż próbka już jest pokryta materiałem stopowanym i przygotowana do całego procesu. Następnie stworzone zostały skrypty odpowiedzialne za obsługę lasera: Skrypt probkawLaserze, który

odpowiedzialny jest za pokazywanie modelu próbki w laserze, laserActivationMenu odpowiedzialny za rozpoczęcie pracy z laserem, laserExplorer i 5 pokrewnych mu skryptów, których zadaniem jest odtworzenie możliwie realistycznego menu do obsługi lasera wraz z prowadnicą. Oprócz wspomnianych skryptów stworzone zostały także skrypty laserStart i laserReset, odpowiedzialne za uruchomienie procesu i za przywrócenie położenia lasera do stanu początkowego, a także slideLaserRuchomyStoliczek odpowiedzialny za wprawienie stoliczka, na którym znajduje się próbka w ruch. Ostatnim ze skryptów stworzonych na potrzeby symulacji całego procesu był skrypt odpowiedzialny za wyświetlanie użytkownikowi aktualnej czynności, którą musi wykonać, aby zakończyć proces sukcesem.

Tak przygotowane skrypty należało następnie przydzielić do konkretnych części, które były przez nie obsługiwane. Edytor silnika Unity umożliwia sprawne łączenie skryptów z elementami modeli, które zostały zaimportowane do niego, jednakże tylko w przypadku gdy model złożony jest z wielu elementów wyodrębnionych już na etapie tworzenia. Jeśli nie został on dobrze zamodelowany i wyrenderowany nie jest już możliwe podzielenie go na poszczególne elementy i zaanimowanie ich. Animacje powstały przy użyciu, oferowanego przez edytor Unity, narzędzia Animator. Pozwala on na sprawne nagrywanie ruchu obiektu i odtwarzanie go przy użyciu odpowiedniego skryptu. W przypadku posiadania wielu animacji możliwe jest stworzenie zależności pomiędzy nimi. Ustawia się je w oknie Animatora, wstawiając odpowiednie animacje i stany położenia obiektu, a następnie ustawiając linie zależności między nimi. W przypadku projektu lasera są dwa stany położenia, Start i Final, i dwie animacje, Run i Back. Pozycje Start i Final są pozycjami początkową i końcową stoliczka do stopowania. Animacja Run przesuwa stoliczek do końca szyny, zaś animacja Back odpowiada za jego powrót na początek.

Porównanie wyglądu wirtualnej maszyny z jej rzeczywistym odpowiednikiem pokazuje rysunek 6.

4. OPIS DZIAŁANIA SYMULATORA

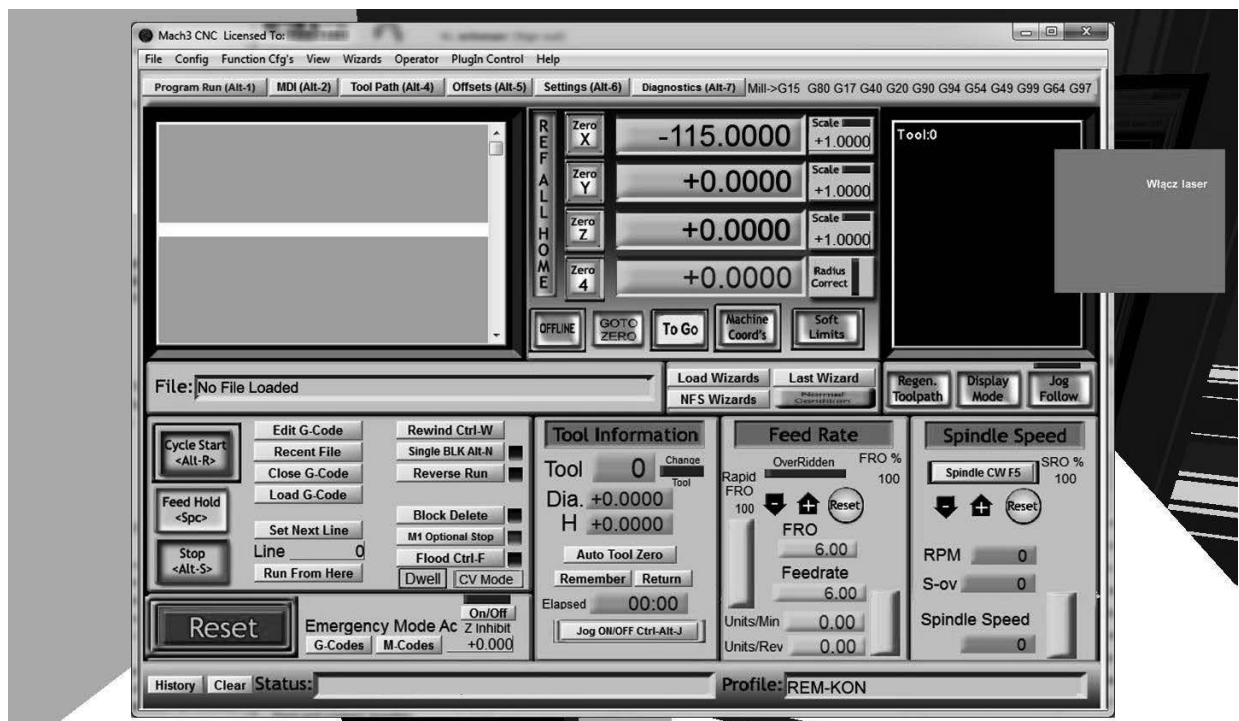
Program uruchamiany jest za pomocą pliku Laboratorium.exe znajdującego się w głównym katalogu gry. Po jego uruchomieniu ukazuje się okno odpowiedzialne za skonfigurowanie parametrów z jakimi zostanie uruchomiona gra. Są to takie parametry jak rozdzielczość ekranu, jakość grafiki, sterowanie i monitor, na którym chcemy uruchomić nasz program. Po wybraniu parametrów, które odpowiadają użytkownikowi, należy nacisnąć przycisk Play! i poczekać kilka sekund, aż minie animacja loga Unity.

Użytkownik po uruchomieniu widzi niebieski ekran z dwoma opcjami do wyboru: Uruchom i Wyłącz. Wybierając opcję Uruchom przechodzi się do właściwej gry. Klawiszem akcji odpowiedzialnym za interakcje gracza z obiektami jest klawisz „E”. Naciśnięcie tego przycisku spowoduje otwarcie bądź też zamknięcie aktualnie otwartego menu. Po rozpoczęciu pracy użytkownik pojawia się w wirtualnym laboratorium. Po prawej stronie ekranu na niebieskim tle znajduje się aktualne zadanie, które użytkownik musi wykonać, aby zakończyć proces sukcesem.

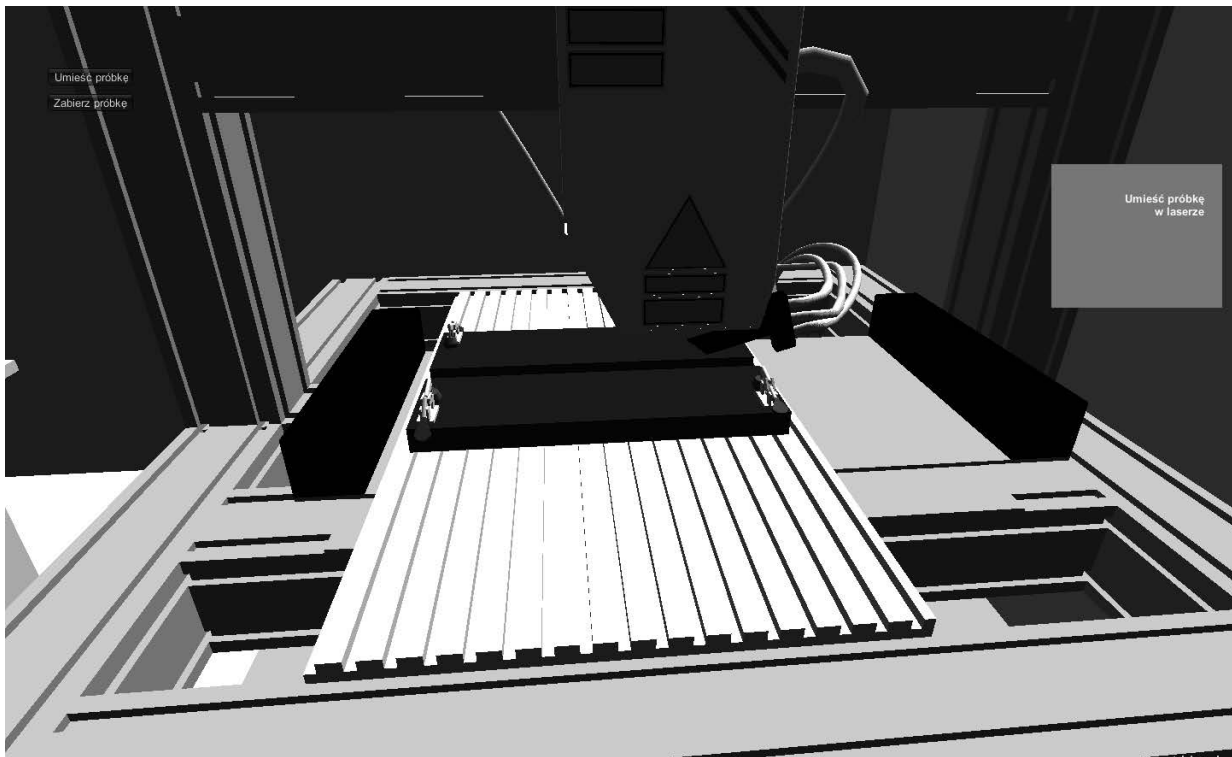
Próbka, o której mowa w początkowym zdaniu znajduje się po lewej stronie użytkownika w momencie, gdy pojawia się on w grze. Kolejnym krokiem użytkownika powinno być Próbka, o której mowa w początkowym zdaniu znajduje się po lewej stronie użytkownika w momencie, gdy pojawia się on w grze. Kolejnym krokiem użytkownika powinno być podejście do

stoliczka lasera i umieszczenie na nim próbki. podejście do stoliczka lasera i umieszczenie na nim próbki. W momencie naciśnięcia klawisza E po podejściu do stoliczka ukazuje się menu z dwoma opcjami: Umieść próbkę i Zabierz próbkę.

Przed rozpoczęciem procesu należy umieścić próbkę. Po umieszczeniu próbki na stoliczku należy skierować się w stronę komputera obsługującego laser. Panel sterujący jest pokazany na rysunku 7. Po naciśnięciu klawisza akcji ukazuje nam się menu w którym wybieramy warunki w jakich przeprowadzana jest obróbka. Klawiszem Load G-Code uruchamiane jest okno z wyborem odpowiedniego pliku z ustawieniami lasera. Po wybraniu pliku należy nacisnąć klawisz Open, co spowoduje zamknięcie okna wyboru. Kolejnym krokiem powinno być naciśnięcie klawisza Cycle Start. Spowoduje to uruchomienie procesu stopowania (rysunki 8 i 9). Po rozpoczęciu stopowania użytkownik może zamknąć menu klawiszem E i przejść z powrotem do obsługi lasera. Po zabraniu próbki użytkownik kończy stopowanie laserowe i może przejść do badania otrzymanej próbki

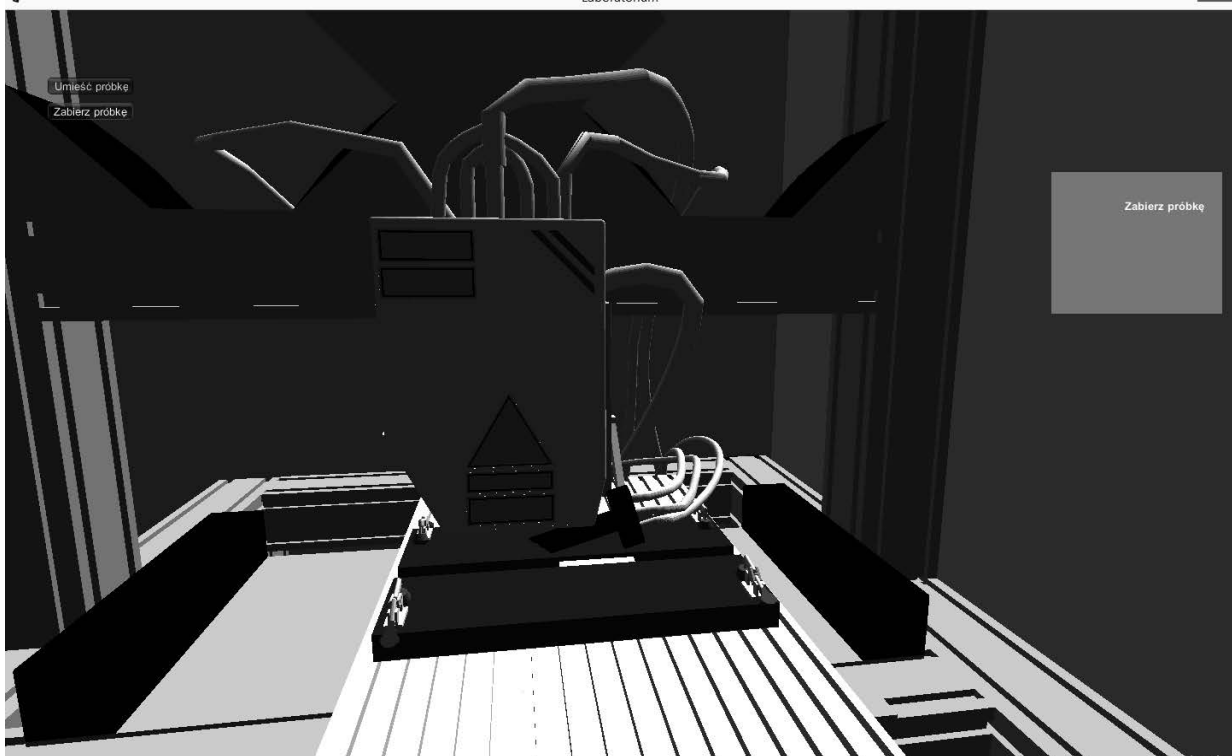


Rysunek 7. Panel sterowania służący do obsługi lasera.
Figure 7. Control panel for operating the laser.



Rysunek 8. Stolik do stopowania przed rozpoczęciem obróbki

Figure 8. Laser table for alloy machining before treatment



Rysunek 9. Stolik do stopowania po zakończeniu obróbki

Figure 9. Laser table for alloy machining after treatment

4. PODSUMOWANIE

Opisane w niniejszym artykule i wdrożone w Katedrze Materiałów Inżynierskich i Biomateriałów wirtualne laboratorium materiałoznawcze spełniało wszystkie wymagania kształcenia w zakresie materiałoznawstwa wyłącznie w środowisku wirtualnym. Dzięki wysoko rozwiniętym narzędziom komputerowym do modelowania trójwymiarowego możliwe jest dziś odtworzenie wyglądu wszystkich maszyn i urządzeń, w tym urządzeń laboratoryjnych. Pozwala to na prezentację ich pracy z dala od rzeczywistych odpowiedników, umożliwiając prowadzenie szkolenia przy użyciu nawet jednego komputera z projekтором. Komputery, dzięki informatyce uzbrojone w odpowiednie oprogramowanie edukacyjne, to jedna z ciekawszych pomocy dydaktycznych, dająca ogromne możliwości poszerzania wiedzy, umiejętności i zdolności.

LITERATURA

1. J. C. Ion, *Laser processing of engineering materials: principles, procedure and industrial application*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005
2. A. Klimpel, *Technologie laserowe. Spawanie, napawanie, stopowanie, obróbka cieplna i cięcie*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2012
3. L.A. Dobrzański, M. Bonek, A. Klimpel, A. Lisiecki, *Stopowanie węglikiem wolframu WC stali WCLV przy użyciu lasera diodowego dużej mocy (HPDL)*, Achievements in Mechanical and Materials Engineering. Proceedings of the 10th Jubilee International Scientific Conference, Gliwice - Cracow - Zakopane, Poland, 2001, s. 133-136
4. G.G. Gladush, I. Smurov, *Physics of Laser Materials Processing: Theory and Experiment*, Springer Series in Materials Science, 146, 2011.
5. A. Weroński (red.), *Ćwiczenia laboratoryjne z inżynierii materiałowej*, Politechnika Lubelska, Lublin, 2002.
6. L.A. Dobrzański, *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, WNT, Warszawa, 2002
7. S. Prata, *Szkoła programowania C++*, Helion, Gliwice, 2006
8. W. Goldstone, *Unity 3.x Game Development Essentials*, Packt Publishing, 2011
9. <https://unity.com/> - Unity Real-Time Development Platform | 3D, 2D, VR, AR Engine
10. M. Beer, C. Brom, F. Dignum, V.W. Soo, *Agents for educational games and simulations: International Workshop, AEGS 2011, Taipei, Taiwan, 2012*
11. L.A. Dobrzański, R. Honysz, *The idea of material science virtual laboratory*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 42/1-2, 2010, pp. 196-203.
12. L.A. Dobrzański, R. Honysz, *On the implementation of virtual machines in computer aided education*, Journal of materials Education, 31/1-2, 2009, pp. 131-140.
13. L.A. Dobrzański, R. Honysz, *Informative technologies in the material products designing*, Archives of Materials Science and Engineering 55/1, 2012, pp. 37-44
14. C. Gonzalez, *Student Usability in Educational Software and Games: Improving Experiences: Improving Experiences*, Hershey, 2012.
15. T.S. Mujber, T. Szecsi, M.S.J. Hashmi, *Virtual reality applications in manufacturing process simulation*, Journal of Materials Processing Technology, 155–156, 2004, pp. 1834-1838

Laserowa obróbka stali odpornych na korozję w celu zmiany struktury i własności

D. Jankowska^a, M. Jędrzejczyka, M. Szweda^a, K. Kurka^d, Sz. Gancarz^a, E. Tillova^b, Z. Brytan^c, M. Bonek^c

^a Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: dagmjan341@student.polsl.pl

^b Uniwersytet w Żylinie, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Materiałowej, Żylinia, Słowacja
email: eva.tillova@fstroj.uniza.sk

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: miroslaw.bonek@polsl.pl

Streszczenie: W artykule zaprezentowano wyniki badań przeprowadzonych na przetopionych laserowo próbkach ze stali austenitycznej Cr-Ni-Mo, różniących się metodą wykonania. Zbadano zależność własności takich jak odporność na korozję, chropowatość czy skład fazowy warstw wierzchnich od parametrów procesu.

Abstract: This article presents the results of the research of influence of the process parameters to the properties as corrosion resistance, surface roughness or phase composition of the top layers. The research has been carried out on the samples of Cr-Ni-Mo steel varying in method of preparation.

Słowa kluczowe: przetapianie, obróbka laserowa, laser, stal nierdzewna, stal austenityczna, korozja, chropowatość, mikroskopia, rentgenografia

1. WSTĘP

Obserwowany rozwój techniki w znacznym stopniu przyczynia się do wzrostu wymagań stawianym materiałom inżynierskim z zakresu oddziaływania korozyjno-erozyjnego, wzrostu wytrzymałości mechanicznej, czy też odporności na wysoką temperaturę [1-2].

Trwałość eksploatacyjna materiałów inżynierskich zależy od struktury i własności ich warstwy wierzchniej. W celu uzyskania pożądanych efektów, stosowane są techniki inżynierii powierzchni, umożliwiające kształtowanie własności użytkowych, poprzez modyfikację mikrostruktury, składu fazowego i chemicznego czy też stanu naprężeń własnych [1-2].

Wśród technik inżynierii powierzchni prężnie rozwijającą się jest obróbka laserowa, wykorzystująca własności promieniowania laserowego oraz jego oddziaływania na obrabiany materiał. Obróbka ta umożliwia skupienie dużych gęstości mocy na wybranych fragmentach obrabianych wyrobów, a jej zaletą jest możliwość precyzyjnej regulacji parametrów procesu, jak prędkość skanowania powierzchni przez wiązkę laserową oraz jej moc, średnica i kształt ogniska, czy rodzaj osłony gazowej. Techniki laserowe dają możliwość wykonania wielu operacji technologicznych na różnych materiałach, od trudno obrabialnych mechanicznie, poprzez miękkie, aż do kruchych, z wydajnością i dokładnością niejednokrotnie przewyższającą metody stosowane dotychczas. Obróbka laserowa znajduje zastosowanie przy modyfikacji własności materiałów inżynierskich, w tym również stali odpornych na korozję. Zastosowanie przetapiania laserowego, wpływa na otrzymanie jednorodnej chemicznie, a zarazem drobnokrystalicznej warstwy wierzchniej bez zmiany składu chemicznego materiału, jak również ogrywa istotny wpływ na własności materiału takie jak twardość, odporność na korozję, czy odporność na zużycie trybologiczne [1-2].

Trybologia obejmuje zagadnienia takie jak, tarcie, zużycie i smarowanie oddziałujących ze sobą powierzchni w ruchu względnym, jak również zastosowania, w których występują kontakty trybologiczne, przyczyniające się do powstawania korozji materiałów. Zachowania materiałów, będącego wynikiem trybokorozji, nie można przewidzieć na podstawie samych badań trybologicznym lub korozyjnych. Oznacza to, że tempo strat materialnych przez trybokorozję może znacznie przewyższyć te następujące w wyniku działania jednego z mechanizmów. Z kolei możliwe jest, że szybkość degradacji materiałów w wyniku trybokorozji jest mniejsza niż w przypadku każdego mechanizmu działającego oddzielnie, dlatego też w wypadku poddaniu materiału, jednoczesnemu kontaktowi trybologicznemu i korozji, następstwa tych mechanizmów muszą być dokładnie określone i zinterpretowane, by umożliwić właściwy dobór materiałów [3-4].

Stale odporne na korozję to stopy na bazie żelaza, które zawierają wystarczającą ilość chromu do rozwoju cienkiej warstwy Cr_2O_3 zapewniającej ochronę podłoża przed korozją. Powszechnie uznaje się, że odporność korozyjna tych stopów rośnie wraz ze wzrostem zawartości chromu, jednak w ramach połączonego działania kontaktu trybologicznego i korozji, kluczowe znaczenie ma zerwanie warstwy pasywnej i kinetyka repasywacji, na które wpływ mają także inne pierwiastki stopowe, jak nikiel. Pod względem struktury, stale odporne na korozję można podzielić na austenityczne, ferrytyczne, dupleksowe (ferrytyczno-austenityczne), martenzytyczne i umacniane wydzieleniowo. Austenityczne stale odporne na korozję są wyjątkowo podatne na formowanie i spawanie, wykazując dobrą ogólną odporność na korozję i szybszą kinetykę repasywacji. W tym wypadku duża szybkość utwardzania przez zgniot często zapewnia dobre własności mechaniczne, a co za tym idzie dobrą odporność na zużycie. Należy jednak pamiętać, że rozpad warstwy pasywnej na stali odpornej na korozję, pod wpływem kontaktu trybologicznego, może znacząco zmieniać ogólne zachowanie materiału, przyczyniając się do inicjowania miejscowych form korozji [3-5].

2. MATERIAŁ DO BADAŃ

2.1. Materiał do badań

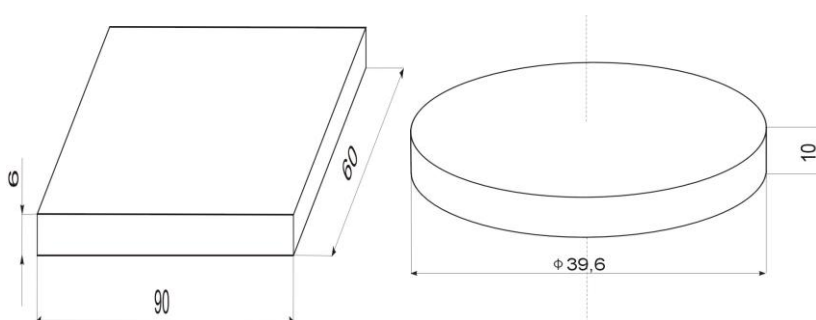
Badania przeprowadzone zostały na dwóch próbkach ze stali austenitycznych Cr-Ni-Mo. Jedną z nich była próbka z konwencjonalnej stali austenitycznej X2CrNiMo18-15-3, natomiast drugą próbka ze stali austenitycznej X2CrNiMo17-12-2 otrzymanej metodą metalurgii proszków. Składy chemiczne badanych stali przedstawione zostały w Tablicy 1.

Tablica.1. Stężenie masowe pierwiastków w próbkach badanych stali austenitycznych
 Table.1. Mass concentration of elements in samples of tested austenitic steels

Oznaczenie	Stężenie masowe pierwiastków, %								
	C	Mn	S	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	Fe
X2CrNiMo18-15-3 ¹⁾	0,03	1,19	0,002	0,17	17,8	14,7	2,7	0,07	reszta
X2CrNiMo17-12-2 ²⁾	0,02	-	-	0,9	16,4	13	2,5	-	reszta

¹⁾ Konwencjonalna stal austenityczna Cr-Ni-Mo
²⁾ Spiekana stal austenityczna Cr-Ni-Mo

Próbki do badań, na których wykonane zostało przetapianie laserowe, dostarczone zostały pod odpowiednią postacią, w zależności od specyfikacji stali, z których zostały wykonane. Ich kształty i wymiary zobrazowane są na Rysunku 1.



Rysunek 1. Kształty i wymiary próbek: a) próbka z konwencjonalnej stali austenitycznej Cr-Ni-Mo, b) próbka spiekanej stali austenitycznej Cr-Ni-Mo

Figure 1. Shapes and dimensions of samples: a) sample of conventional austenitic steel Cr-Ni-Mo, b) sample of sintered austenitic steel Cr-Ni-Mo

Do przetopienia obydwu gatunków stali użyty został laser diodowy dużej mocy HPDL Rofin DL 020 o parametrach technicznych zestawionych w Tablicy 2. Jest to urządzenie uniwersalne, które może być stosowane w inżynierii powierzchni również do wykonywania napawania, spawania i wzbogacania powierzchni.

Tablica 2. Parametry techniczne lasera diodowego dużej mocy HPDL Rofin DL 020
 Table 2. Technical parameters of the high power diode laser HPDL Rofin DL 020

Długość fali promieniowania laserowego, nm	808 ± 5
Moc wyjściowa wiązki laserowej (promieniowanie ciągłe), W	2500
Zakres mocy, W	100-2500
Długość ogniskowa wiązki laserowej, mm	82 / 32
Wymiary ogniska wiązki laserowej, mm	1,8 x 6,8
Zakres gęstości mocy w płaszczyźnie ogniska wiązki laserowej, kW/cm ²	0,8-36,5

2.1. Metodyka badawcza

W ramach pracy przeprowadzono szereg badań. Pierwszym badaniem, które zostało wykonane na przetapianych próbkach było badanie metalograficzne mikroskopowe. Badanie to przeprowadzono na przygotowanych wcześniej zglądach poprzecznych. W celu przygotowania zglądów metalograficznych przeprowadzono takie operacje jak szlifowanie na wodnych papierach ściernych i polerowanie mechaniczne na urządzeniu do przygotowywania zglądów

Struers. W trakcie szlifowania próbki intensywnie chłodzono wodą aby zapobiec zmianom struktury na ich powierzchni. Kolejnym krokiem w przygotowaniu próbek do obserwacji mikroskopowych było ich polerowanie, które również przeprowadzono mechanicznie. Do tego celu wykorzystano tarcze polerskie oraz zawieszinę diamentową o wielkości ziarna 3µm.

Kolejnym badaniem jakie przeprowadzono na przetapianych próbkach były badania szerokości lica ściegu. Oceny szerokości lica ściegu dokonano przy pomocy suwmiarki. Wykonano po trzy pomiary w różnych miejscach lica ściegu i obliczono ich wartość średnią.

W celu sprawdzenia jakości powierzchni w stanie wyjściowym i po laserowym przetapianiu został również wykonany pomiar chropowatości Ra. Badanie to zostało przeprowadzane za pomocą profilografometru mechanicznego Surtronic 3+ firmy Taylor Hobson.

Po badaniach chropowatości wykonano rentgenowską analizę fazową próbek. Badanie zostało przeprowadzone na dyfraktometrze DRON 2.0 stosując odfiltrowane promieniowanie lampy z anodą kobaltową, zasilaną napięciem 40 kV, przy natężeniu prądu żarzenia 20 mA, Pomiary wykonano w zakresie kątowym 2θ od 20 do 120 .

Ostatnim wykonanym rodzajem badań były badania odporności na korozję wżerową. Badania miały charakter elektrochemiczny i polegały na rejestracji krzywych polaryzacji anodowej. Do wyznaczania tych krzywych podczas badania zjawiska pasywności i korozji wżerowej zastosowana została technika potencjodynamiczna. Powierzchnia czynna badanych próbek wynosiła 1cm² i znajdowała się w miejscu przetopienia w przypadku próbek przetopionych. Elektroda pomocniczą podczas badania była elektroda wykonana z platyny, natomiast electrode odniesienia stanowiła nasyczona elektroda kalomelowa (NEK).

3. WYNIKI BADAŃ

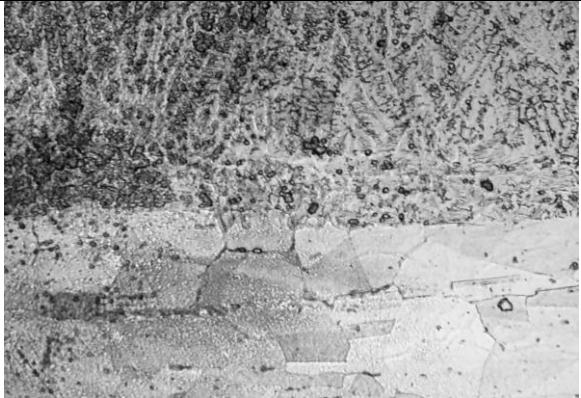

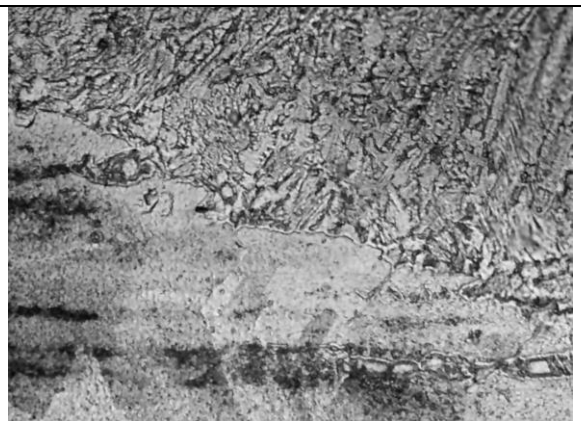
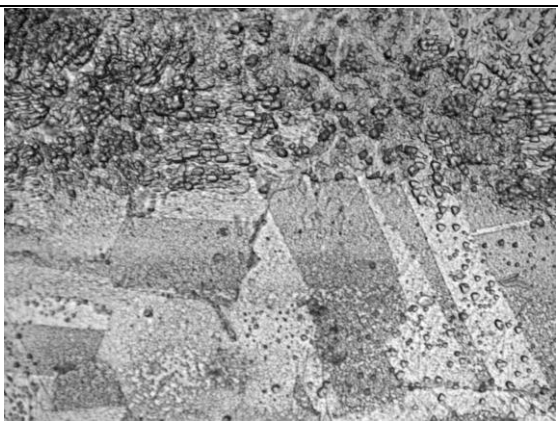
3.1 Wyniki badań metalograficznych mikroskopowych

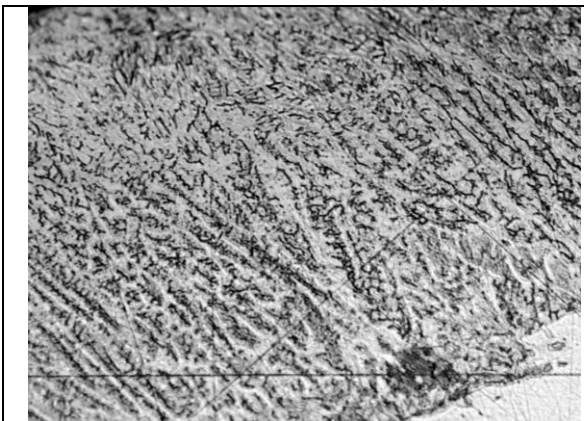
Przeprowadzone badania metalograficzne wykazały, że w warstwie wierzchniej badanej stali występują dwie strefy: strefa przetopiona i strefa wpływu ciepła

Na podstawie wykonanych badań metalograficznych (rys. 2-25) możemy również stwierdzić, że struktura stali konwencjonalnej w stanie wyjściowym składała się z dużych ziaren austenitu z wykształconymi bliźniakami i minimalną ilością węglików. Natomiast w stali spiekanej zaobserwowano mniejsze ziarna austenitu z dość dużą ilością węglików w porównaniu ze stalą konwencjonalną. Stal spiekana w stanie wyjściowym charakteryzowała również duża porowatość materiału. Struktura materiału krzepnącego po przetapianiu laserowym charakteryzuje się występowaniem obszarów o zróżnicowanej morfologii związanej z krystalizacją stali. Obserwuje się charakterystyczną dla tych obszarów wielokrotną zmianę kierunku wzrostu kryształów. W obszarze znajdującym się na granicy między fazami stałą i ciekłą, występują niewielkie dendryty, których główne osie zorientowane są zgodnie z kierunkami odprowadzania ciepła. Znacznie mniejsza wielkość kryształów w tej strefie,

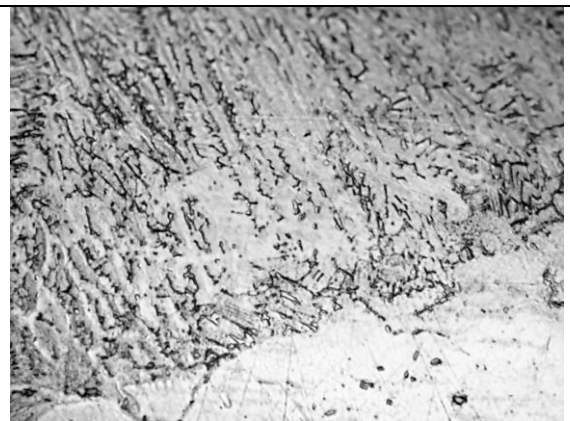
w porównaniu do centralnej części przetopienia, jest związana z inicjowaniem procesu krzepnięcia na częściowo przetopionych ziarnach materiału rodzimego. Struktury te przedstawiono na rysunkach 2, 3, 5, 17. Kolejne etapy wzrostu kryształów (komórkowo-dendrytyczny i dendrytyczny) są ściśle związane z zachowaniem uprzywilejowanej orientacji – kierunek wzrostu kryształów odpowiada kierunkowi największego gradientu temperatury przyjmując, że objętość materiału całej próbki przejmuje ciepło pochodzące z procesu przetapiania. W obszarze centralnym strefy przetopionej, gdzie odprowadzanie ciepła następuje we

wszystkich kierunkach, tworzy się struktura drobnych, równoosiowych kryształów (rys. 6, 9, 13, 14, 18, 21, 23, 25).

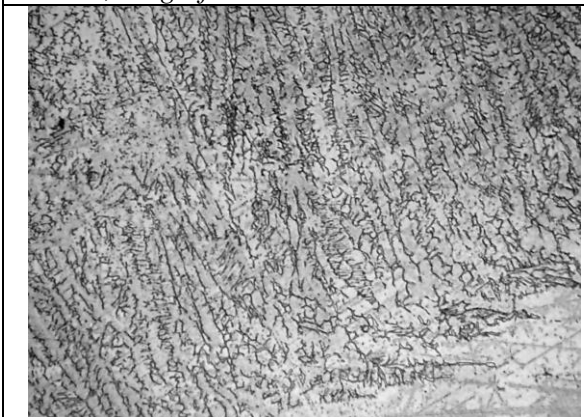
	
<p>Rysunek 2. Granica strefy przetopionej warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo18-15-3 po przetapianiu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 1,1 kW, powiększenie 500x</p> <p>Figure 2. The boundary of the zone of the smelted top side of X2CrNiMo18-15-3 steel after melting at the parameters: scaling speed - 0.5 m / min, beam power - 1.1 kW, magnification 500x</p>	<p>Rysunek 3. Granica strefy przetopionej warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo18-15-3 po przetapianiu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 1,1 kW, powiększenie 500x</p> <p>Figure 3. The boundary of the zone of the smelted top layer of X2CrNiMo18-15-3 steel after remelting at the following parameters: scaling speed - 0.5 m / min, beam power - 1.1 kW, magnification 500x</p>
	
<p>Rysunek 4. Brzeg przetopienia warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo18-15-3 po przetapianiu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 1,1 kW, powiększenie 1000x</p> <p>Figure 4. The edge of remelting the top layer of X2CrNiMo18-15-3 steel after foaming with the following parameters: scaling speed - 0.5 m / min, beam power - 1.1 kW, magnification 1000x</p>	<p>Rysunek 5. Granica strefy przetopionej warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo18-15-3 po przetapianiu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 1,1 kW, powiększenie 1000x</p> <p>Figure 5. The boundary of the zone of the smelted top layer of X2CrNiMo18-15-3 steel after remelting at the following parameters: scaling speed - 0.5 m / min, beam power - 1.1 kW, magnification 1000x</p>



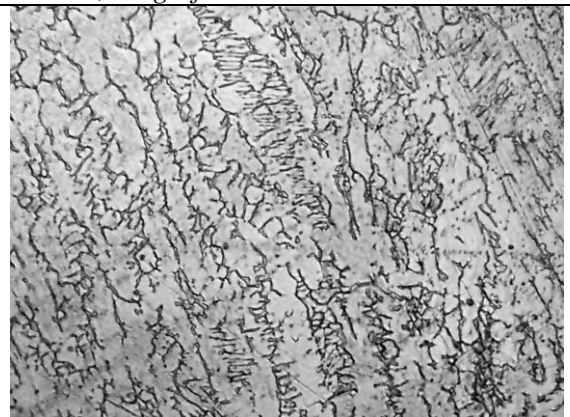
Rysunek 6. Strefa centralna przetopienia warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo18-15-3 po przetapianiu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 1,4 kW, powiększenie 500x
Figure 6. The central zone of remelting the top layer of X2CrNiMo18-15-3 steel after remelting with the following parameters: scaling speed - 0.5 m / min, beam power - 1.4 kW, magnification 500x



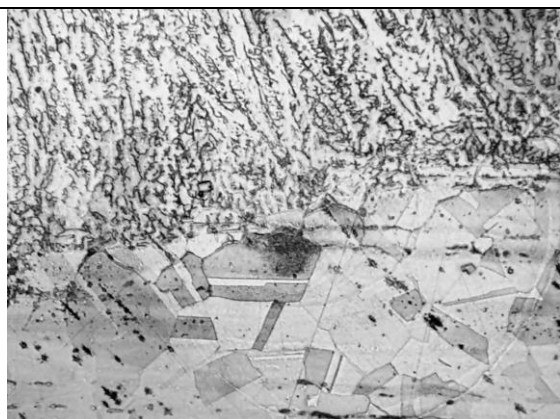
Rysunek 7. Brzeg przetopienia warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo18-15-3 po przetapianiu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 1,4 kW, powiększenie 1000x
Figure 7. The edge of remelting the top layer of X2CrNiMo18-15-3 steel after foaming with the following parameters: scaling speed - 0.5 m / min, beam power - 1.4 kW, magnification 1000x



Rysunek 8. Brzeg przetopienia warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo18-15-3 po przetapianiu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 1,9 kW, powiększenie 500x
Figure 8. The edge of remelting the top layer of X2CrNiMo18-15-3 steel after foaming with the following parameters: scaling speed - 0.5 m / min, beam power - 1.9 kW, magnification 500x

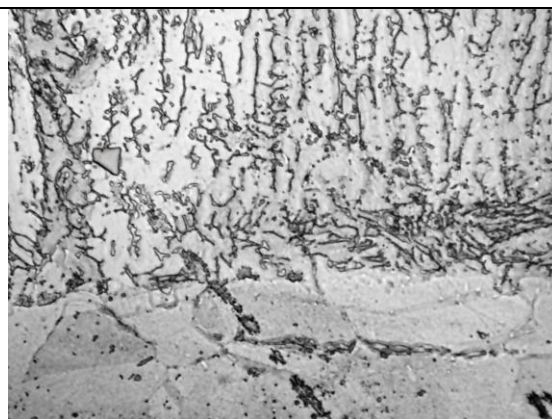


Rysunek 9. Strefa centralna przetopienia warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo18-15-3 po przetapianiu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 1,9 kW, powiększenie 1000x
Figure 9. The central zone of remelting the top layer of X2CrNiMo18-15-3 steel after remelting at the following parameters: scaling speed - 0.5 m / min, beam power - 1.9 kW, magnification 1000x



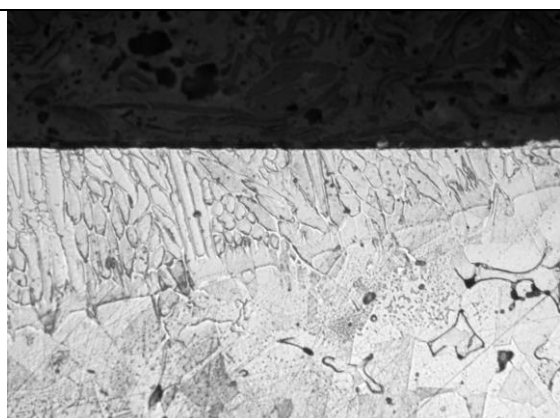
Rysunek 10. Brzeg przetopienia warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo18-15-3 po przetapianiu przy parametrach: prędkość skanowania–0,5 m/min, moc wiązki –2,1 kW, powiększenie 500x

Figure 10. The edge of remelting the top layer of X2CrNiMo18-15-3 steel after re-foaming with the following parameters: scaling speed - 0.5 m / min, beam power - 2.1 kW, magnification 500x



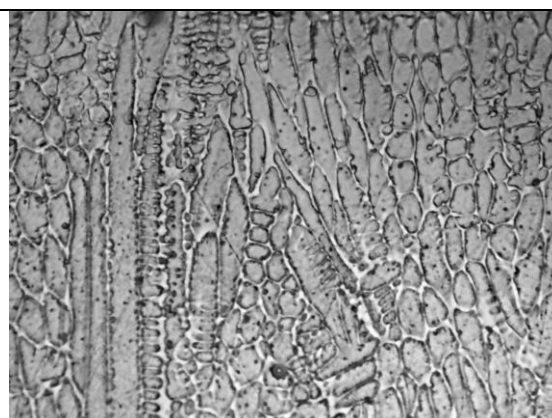
Rysunek 11. Strefa centralna przetopienia warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo18-15-3 po przetapianiu przy parametrach: prędkość skanowania–0,5 m/min, moc wiązki–2,1kW, pow. 1000x

Figure 11. The central zone of remelting the top layer of X2CrNiMo18-15-3 steel after remelting at the following parameters: scaling speed - 0.5 m / min, beam power - 2.1 kW, area 1000x



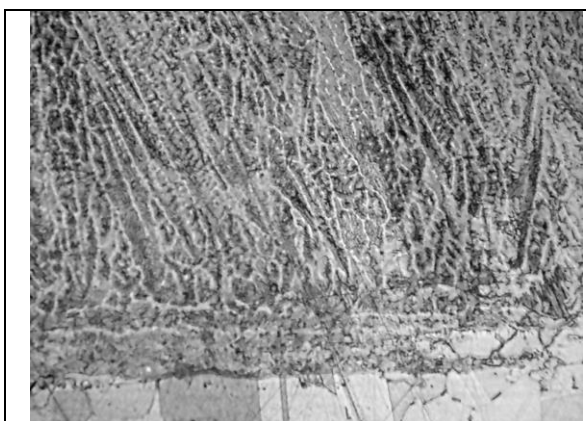
Rysunek 12. Brzeg przetopienia warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po przetapianiu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 1,1 kW, powiększenie 500x

Figure 12. The edge of the remelting of the top layer of X2CrNiMo17-12-2 steel after re-foaming with the following parameters: scaling speed - 0.5 m / min, beam power - 1.1 kW, magnification 500x



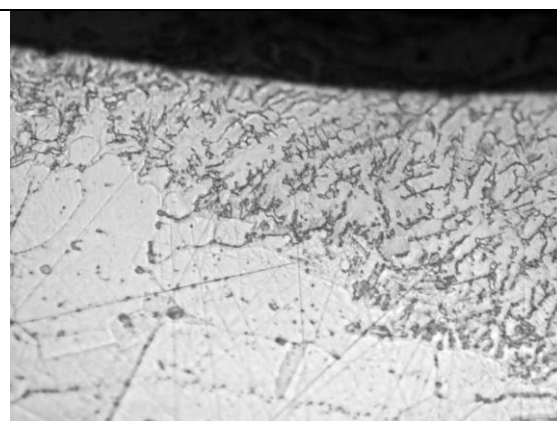
Rysunek 13. Strefa centralna warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po przetapianiu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 1,1 kW, powiększenie 1000x

Figure 13. Central zone of the top layer of X2CrNiMo17-12-2 steel after re-foaming with the following parameters: scanning speed - 0.5 m / min, beam power - 1.1 kW, magnification 1000x



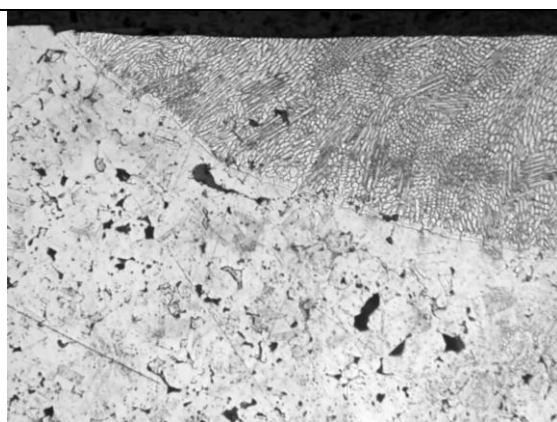
Rysunek 14. Strefa centralna warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po przetapianiu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 1,4 kW, powiększenie 500x

Figure 14. Central zone of the top layer of X2CrNiMo17-12-2 steel after re-foaming with the following parameters: scanning speed - 0.5 m / min, beam power - 1.4 kW, magnification 500x



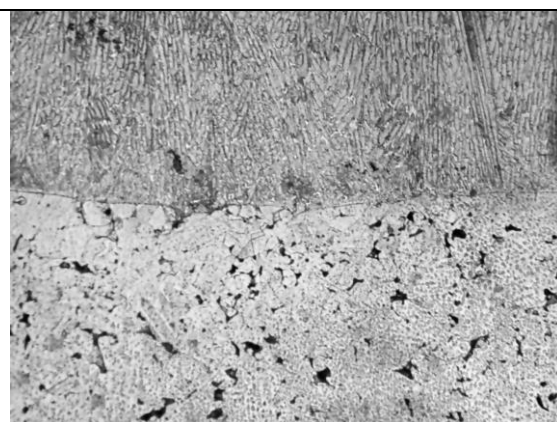
Rysunek 15. Brzeg przetopienia warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po przetapianiu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 1,4 kW, powiększenie 1000x

Figure 15. The edge of the remelting of the top layer of X2CrNiMo17-12-2 steel after rebonding with the following parameters: scaling speed - 0.5 m / min, beam power - 1.4 kW, magnification 1000x



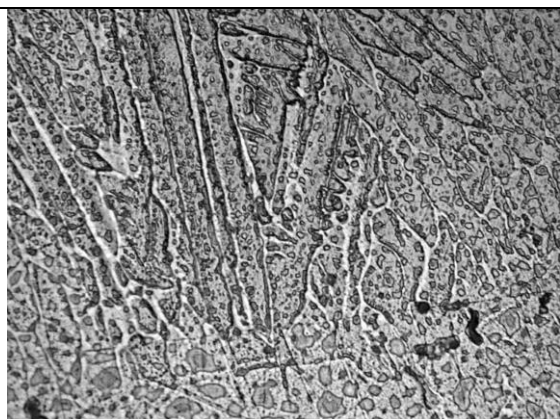
Rysunek 16. Brzeg przetopienia warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po przetapianiu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 1,9 kW, powiększenie 200x

Figure 16. The edge of remelting the top layer of X2CrNiMo17-12-2 steel after foaming with the following parameters: scaling speed - 0.5 m / min, beam power - 1.9 kW, magnification 200x



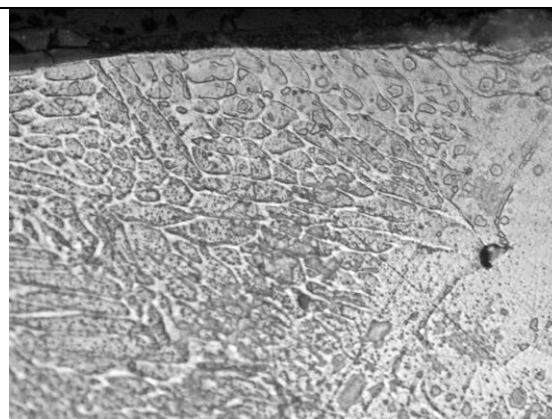
Rysunek 17. Granica strefy przetopionej warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po przetapianiu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 1,9 kW, powiększenie 200x

Figure 17. The boundary of the zone of the smelted top layer of X2CrNiMo17-12-2 steel after remelting at the parameters: scaling speed - 0.5 m / min, beam power - 1.9 kW, magnification 200x



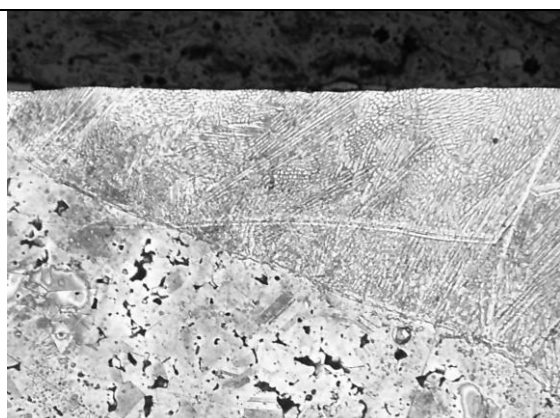
Rysunek 18. Strefa centralna warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po przetapieniu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 1,9 kW, powiększenie 1000x

Figure 18. Central zone of the top layer of X2CrNiMo17-12-2 steel after re-foaming with the following parameters: scanning speed - 0.5 m / min, beam power - 1.9 kW, magnification 1000x



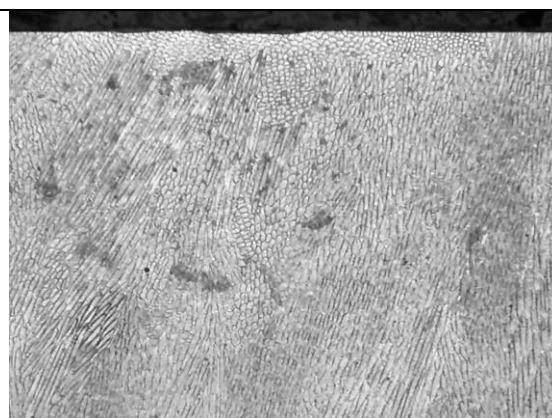
Rysunek 19. Brzeg przetopienia warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po przetapieniu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 1,9 kW, powiększenie 1000x

Figure 19. The edge of remelting the top layer of X2CrNiMo17-12-2 steel after foaming with the following parameters: scaling speed - 0.5 m / min, beam power - 1.9 kW, magnification 1000x



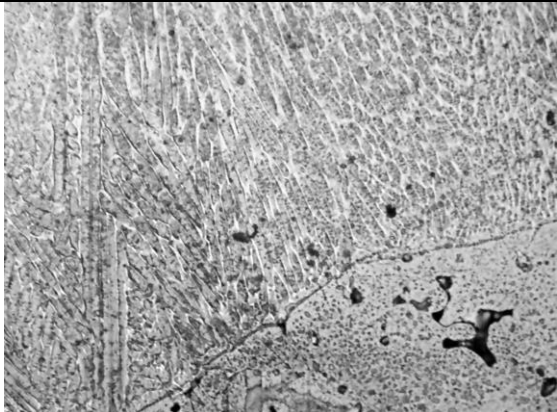
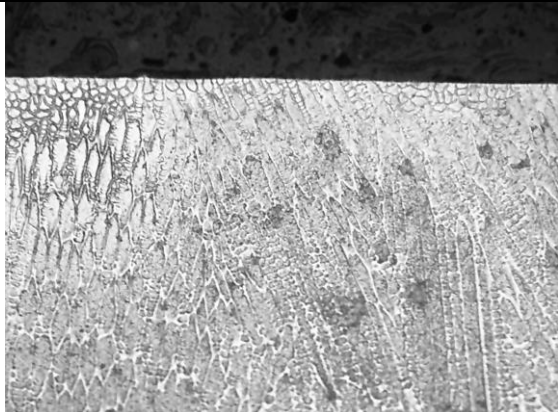
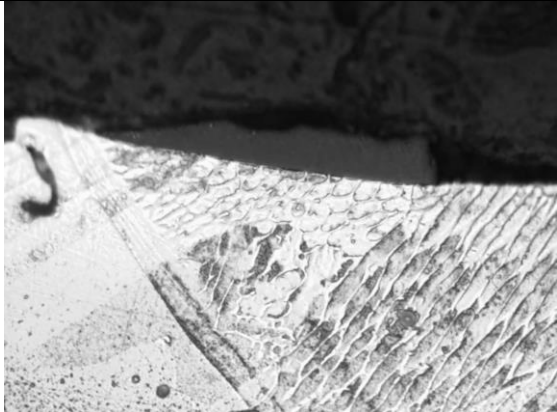

Rysunek 20. Brzeg przetopienia warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po przetapieniu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 2,1 kW, powiększenie 200x

Figure 20. The edge of remelting the top layer of X2CrNiMo17-12-2 steel after foaming with the following parameters: scaling speed - 0.5 m / min, beam power - 2.1 kW, magnification 200x



Rysunek 21. Strefa centralna warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po przetapieniu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 2,1 kW, powiększenie 200x

Figure 21. Central zone of the top layer of X2CrNiMo17-12-2 steel after re-foaming with the following parameters: scanning speed - 0.5 m / min, beam power - 2.1 kW, magnification 200x

	
<p>Rysunek. 22. Brzeg przetopienia warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po przetapianiu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 2,1 kW, powiększenie 500x</p> <p>Figure 22. The edge of remelting the top layer of X2CrNiMo17-12-2 steel after foaming with the following parameters: scaling speed - 0.5 m / min, beam power - 2.1 kW, magnification 500x</p>	<p>Rysunek. 23. Strefa centralna warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po przetapianiu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 2,1 kW, powiększenie 500x</p> <p>Figure 23. The central zone of the top layer of X2CrNiMo17-12-2 steel after re-foaming with the following parameters: scanning speed - 0.5 m / min, beam power - 2.1 kW, magnification 500x</p>
	
<p>Rysunek. 24. Brzeg przetopienia warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po przetapianiu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 2,1 kW, powiększenie 1000x</p> <p>Figure 24. The edge of remelting the top layer of X2CrNiMo17-12-2 steel after foaming with the following parameters: scaling speed - 0.5 m / min, beam power - 2.1 kW, magnification 1000x</p>	<p>Rysunek. 25. Strefa środkowa warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po przetapianiu przy parametrach: prędkość skanowania – 0,5 m/min, moc wiązki – 2,1 kW, powiększenie 1000x</p> <p>Figure 25. The middle zone of the top layer of X2CrNiMo17-12-2 steel after re-foaming with the following parameters: scanning speed - 0.5 m / min, beam power - 2.1 kW, magnification 1000x</p>

3.2. Wyniki badań szerokości lica ściegu

Wyniki badań szerokości lica ściegu zostały przedstawione w Tabelicy 3. W zależności od mocy lasera otrzymano różne szerokości przetopienia.

Tablica 3. Szerokości przetopienia w zależności od mocy lasera

Table 3. The remelting width depends on the laser power

Moc lasera, kW	0,7	1,1	1,4	1,9	2,1
Szerokości przetopienia na stali 316L konwencjonalnej, mm	5,4	6,45	6,4	6,8	7
	5,4	6,5	6,38	6,78	7,1
	5,45	6,47	6,45	6,8	7
Średnia	5,416	6,473	6,41	6,793	7,033
Szerokości przetopienia na stali 316L spiekanej, mm	5,5	6,7	6,8	7,1	7
	5,51	6,68	6,8	7	7,1
	5,5	6,71	6,81	7,05	7
Średnia	5,503	6,696	6,803	7,05	7,033

3.3. Wyniki badań chropowatości

Wyniki uzyskanej średniej chropowatości zostały zestawione w Tablicach 4-5. Badania chropowatości przetapianych stali wykazały, że największą gładkością cechują się przetopy wykonane przy gęstości mocy lasera 1,1 kW. W przypadku stali austenitycznej 316L wykonanej metodą konwencjonalną parametr Ra zmalał siedmiokrotnie z wartości 3,48 μm do 0,49 μm , co odpowiada dziewiątej klasie chropowatości wg Polskiej Normy. Stal spiekana odznacza się niższą gładkością powierzchni i w najlepszej próbie laserowego przetapiania uzyskaliśmy parametr Ra równy 1,17 μm .

Tablica 4. Wyniki pomiaru chropowatości po laserowym przetapianiu spiekanej stali 316L

Table 4. Roughness measurement results after laser remelting of sintered 316L steel

Moc lasera, kW	0	0,7	1,1	1,4	1,9	2,1
Chropowatość, Ra	1,76	2,04	1,06	1,48	1,72	2,22
	1,4	1,94	1,08	1,52	1,66	1,92
	1,58	1,62	1,3	1,12	2,16	1,76
	1,76	1,7	1,12	1,38	1,76	2,2
	1,36	1,5	1,1	1,22	1,88	2,12
	1,44	1,74	1,38	1,04	1,62	2,2
Ra _{sr}	1,55	1,7566	1,1733	1,2933	1,8	2,07

Tablica 5. Wyniki pomiaru chropowatości po laserowym przetapianiu konwencjonalnej stali 316L

Table 5. Roughness measurement results after laser remelting of conventional 316L steel

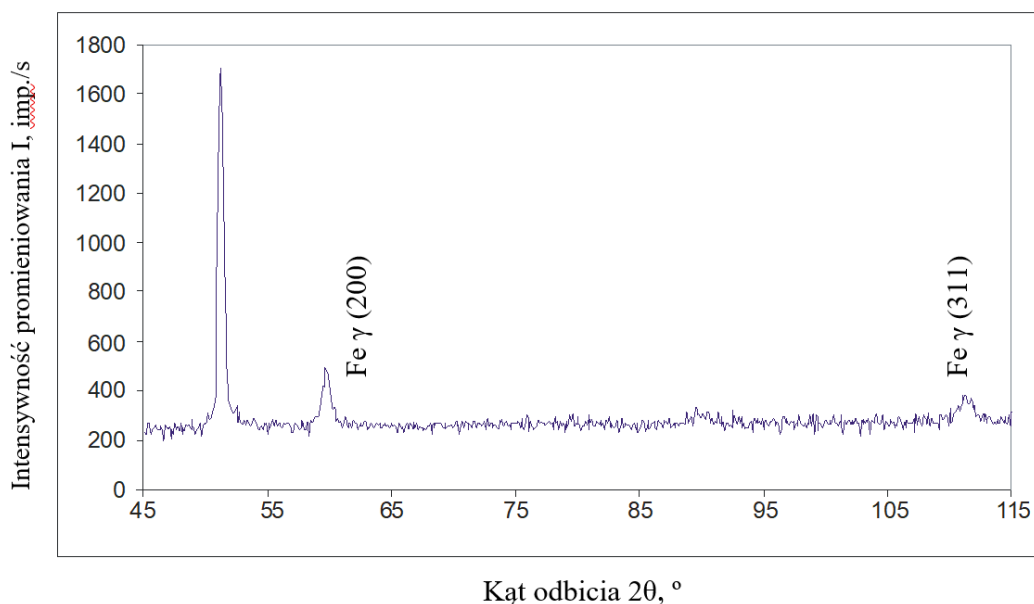
Moc lasera	0	0,7	1,1	1,4	1,9	2,1
Chropowatość, Ra	3,66	3,68	0,52	0,7	0,54	0,48
	3,56	3,48	0,46	1,04	0,36	0,68
	3,24	3,62	0,46	0,84	0,62	0,56
	3,48	3,72	0,5	0,56	0,58	0,74
	3,48	3,34	0,4	0,82	0,64	0,66
	3,48	3,38	0,62	0,62	0,48	0,76
Ra _{sr}	3,4833	3,5366	0,4933	0,7633	0,5366	0,6466

3.4. Wyniki badań składu fazowego warstw wierzchnich z wykorzystaniem analizy rentgenowskiej

Na Rysunku 26 i Rysunku 31 odpowiednio przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie stali X2CrNiMo18-15-3 wytworzonej metodą konwencjonalną i stali X2CrNiMo17-12-2 wytworzonej metodą metalurgii proszków. Na podstawie wyników rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej stwierdzono w obydwu rodzajach próbek występowanie fazy Fe γ .

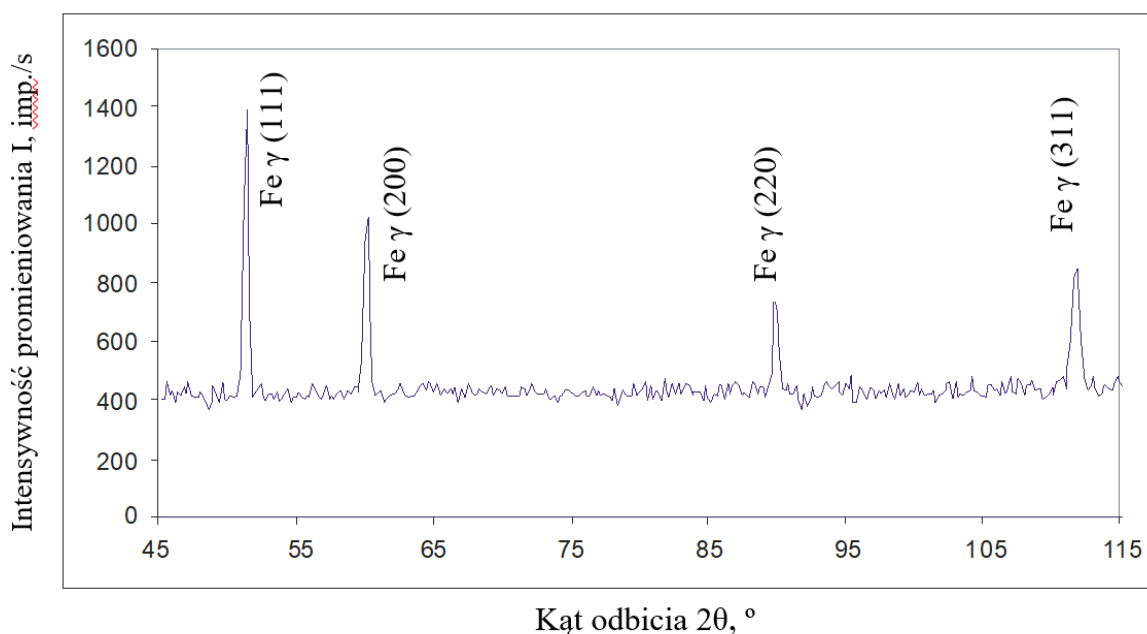
W próbkach, poddanych procesowi przetapiania laserowego w zakresie mocy 0.7÷2.1 kW w warstwie przetopionej również stwierdzono występowanie fazy Fe γ . Niestety zbyt mały udział objętościowy innych faz uniemożliwił ich jednoznaczne zidentyfikowanie na wygenerowanych dyfraktogramach rentgenowskich.

W przypadku stali spiekanej zaobserwowano, że wraz ze wzrostem mocy lasera podczas procesu przetapiania, przy kącie odbicia około 60° wzrost intensywności promieniowania, która przy mocy 1,9 kW osiąga wartość około 1800 imp./s (Rysunek 3.12.9) Można przypuszczać, że efekt ten został wywołany rozdrobnieniem struktury wpływającym na zmianę parametru sieci krystalograficznej. Identyczną prawidłowość zaobserwowano w przypadku stali konwencjonalnej. Wszystkie wyniki badań zostały przedstawione na Rysunkach od 26 do 35.



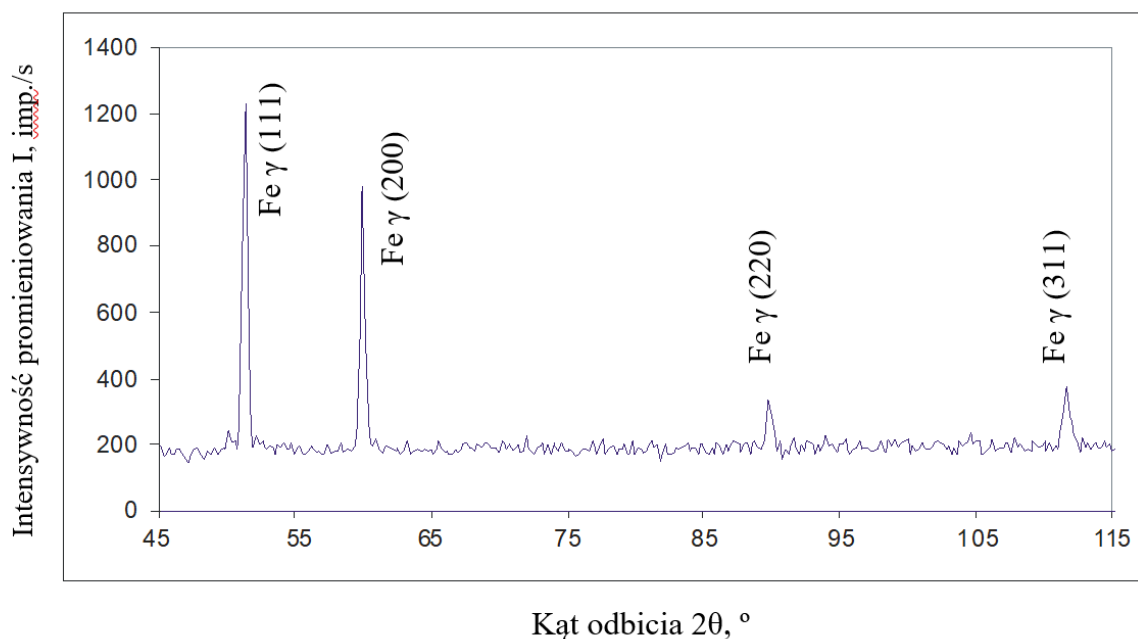
Rysunek. 26. Dyfraktogram rentgenowski próbki stali konwencjonalnej X2CrNiMo18-15-3, w stanie wyjściowym

Figure 26. X-ray diffractogram of a sample of conventional steel X2CrNiMo18-15-3, in the original state



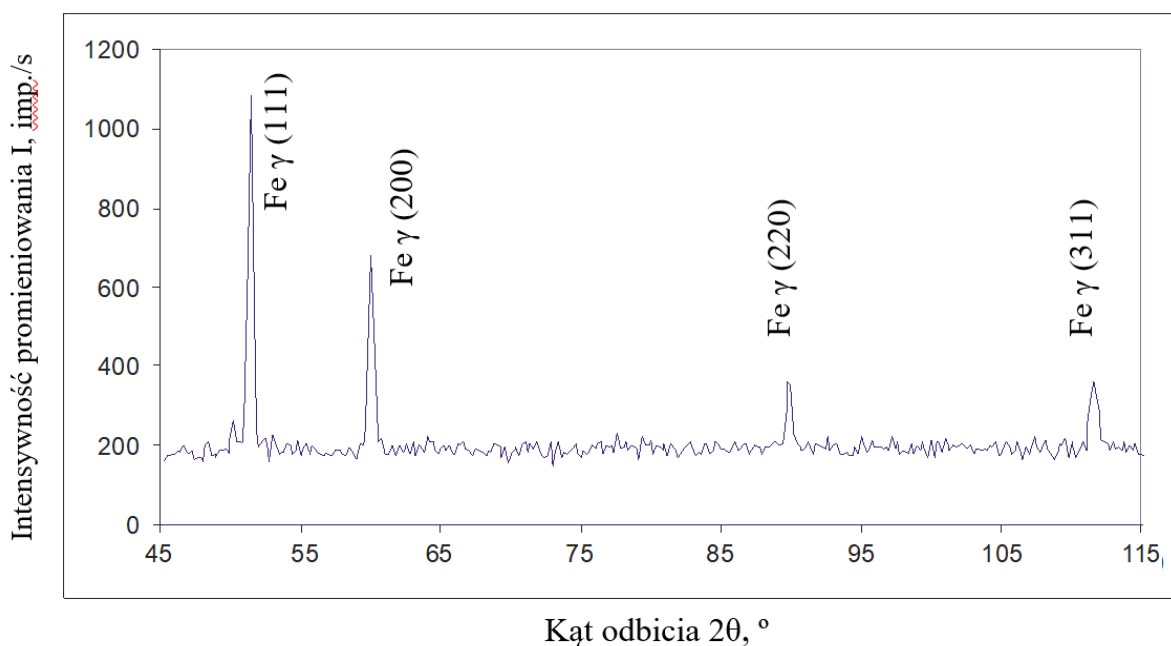
Rysunek 27. Dyfraktogram rentgenowski próbki stali konwencjonalnej X2CrNiMo18-15-3, po laserowym przetapianiu, moc lasera 1,1 kW, prędkość przetapiania 0,5 m/min

Figure 27. X-ray diffraction pattern of a conventional steel sample X2CrNiMo18-15-3, after laser remelting, laser power 1.1 kW, remelting speed 0.5 m/min



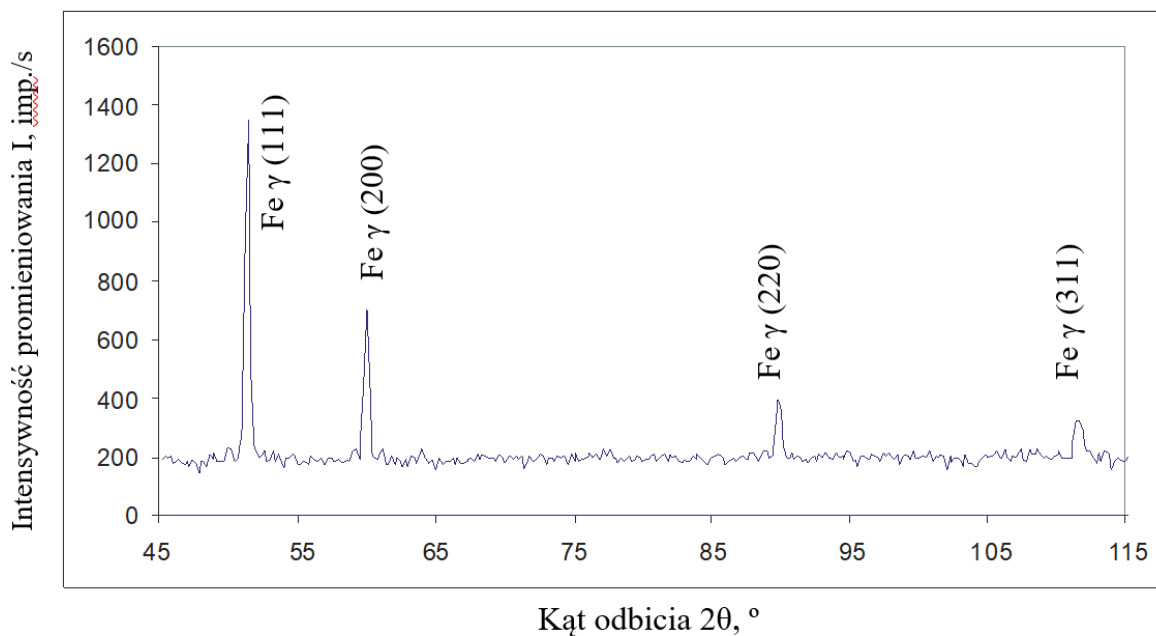
Rysunek 28. Dyfraktogram rentgenowski próbki stali konwencjonalnej X2CrNiMo18-15-3, po laserowym przetapianiu, moc lasera 1,4 kW, prędkość przetapiania 0,5 m/min

Figure 28. X-ray diffraction pattern of a conventional steel sample X2CrNiMo18-15-3, after laser remelting, laser power 1.4 kW, remelting speed 0.5 m/min



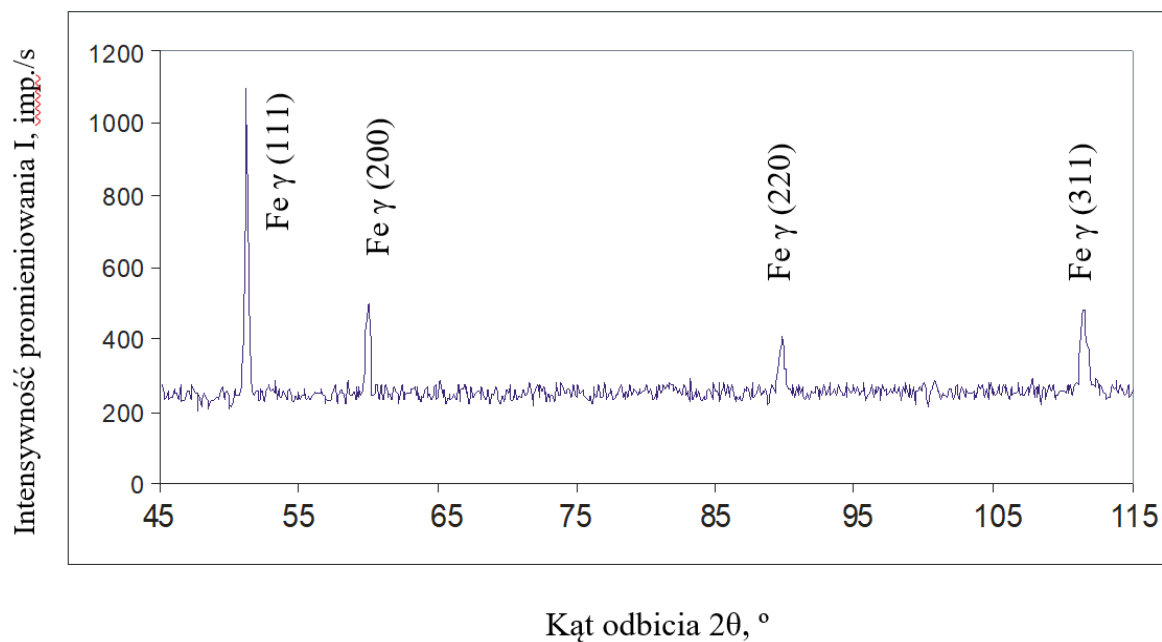
Rysunek 29. Dyfraktogram rentgenowski próbki stali konwencjonalnej X2CrNiMo18-15-3, po laserowym przetapianiu, moc lasera 1,9 kW, prędkość przetapiania 0,5 m/min

Figure 29. X-ray diffraction pattern for conventional steel sample X2CrNiMo18-15-3, after laser remelting, laser power 1.9 kW, remelting speed 0.5 m / min

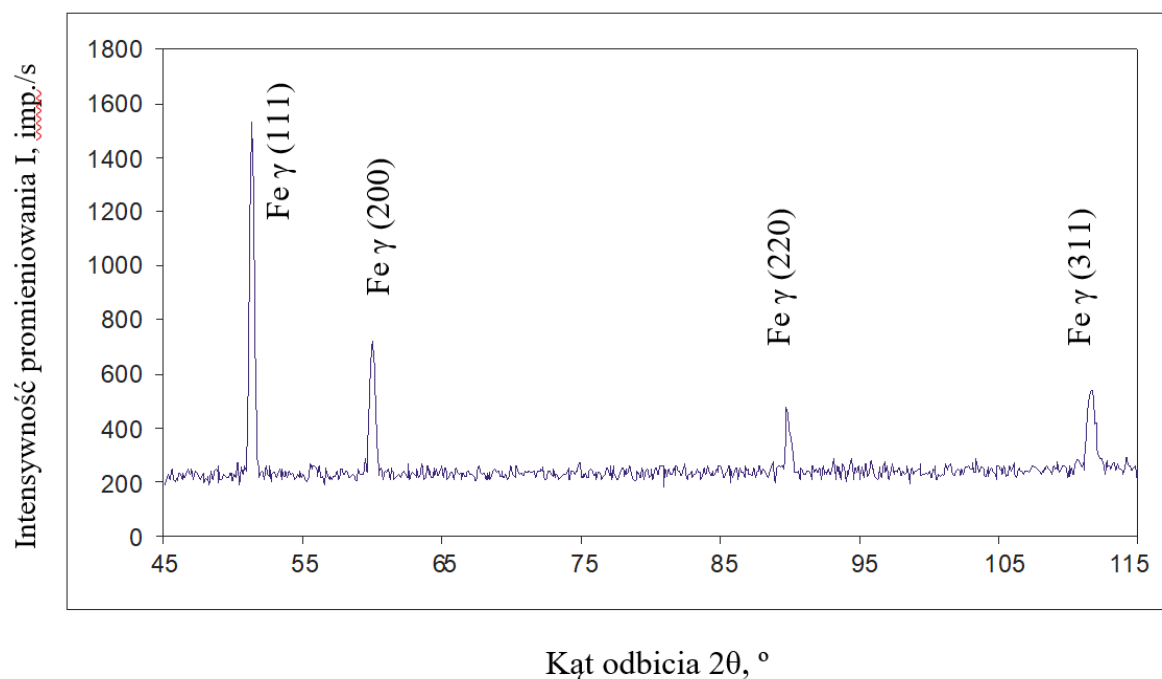


Rysunek 30. Dyfraktogram rentgenowski próbki stali konwencjonalnej X2CrNiMo18-15-3, po laserowym przetapianiu, moc lasera 2,1 kW, prędkość przetapiania 0,5 m/min

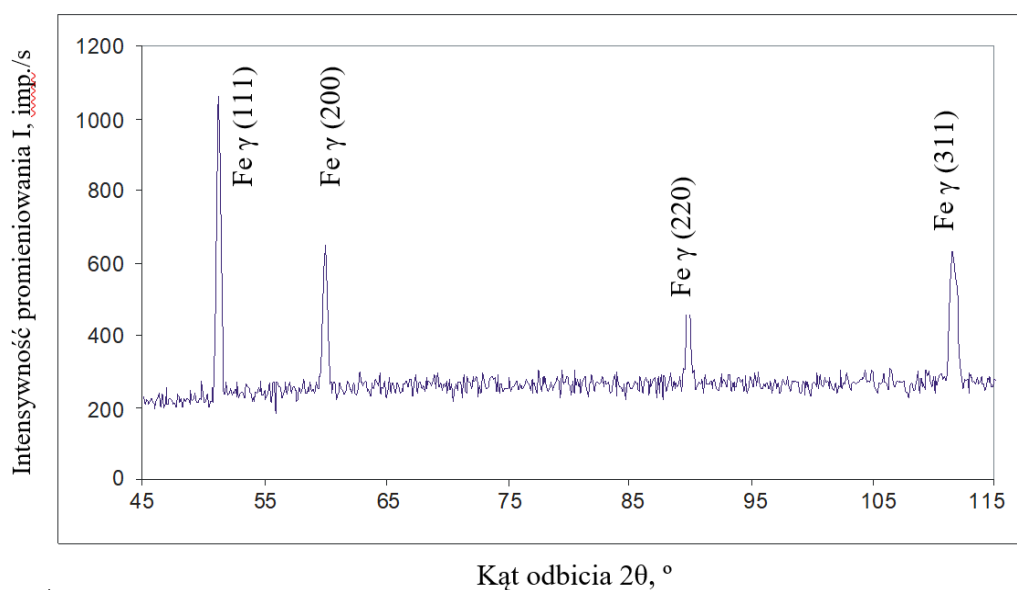
Figure 30. X-ray diffraction pattern of a conventional steel sample X2CrNiMo18-15-3, after laser remelting, laser power 2.1 kW, remelting speed 0.5 m / min



Rysunek 31. Dyfraktogram rentgenowski próbki spiekanej stali X2CrNiMo17-12-2 , w stanie wyjściowym
Figure 31. X-ray diffraction pattern of the X2CrNiMo17-12-2 sintered steel sample, in its original state

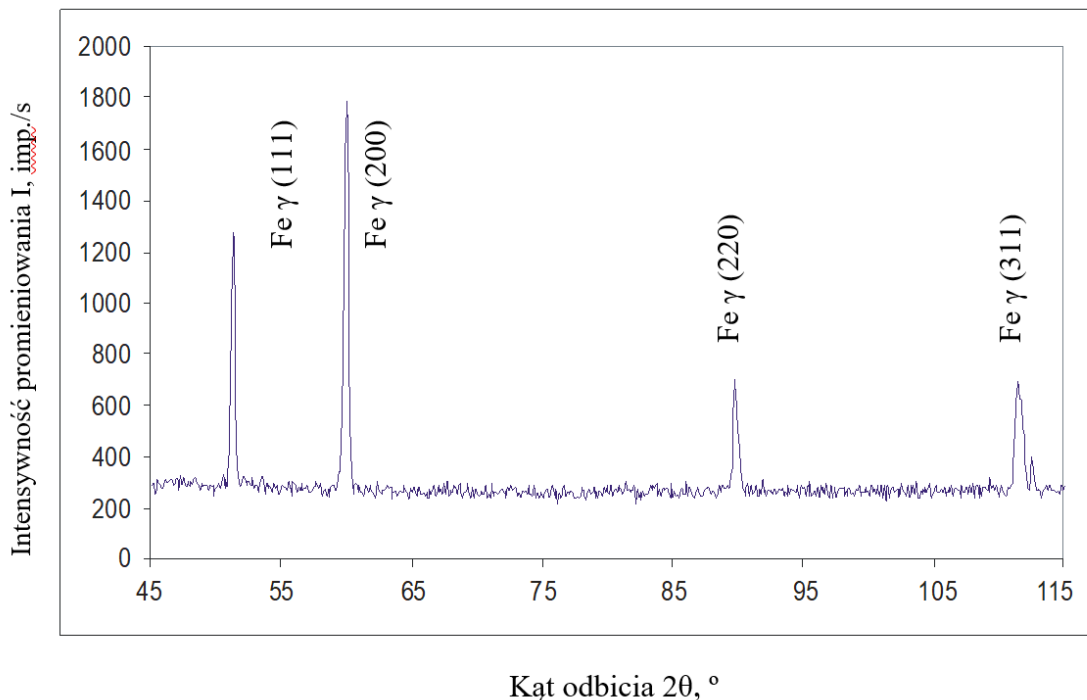


Rysunek 32. Dyfraktogram rentgenowski próbki spiekanej stali X2CrNiMo17-12-2 po laserowym przetapieniu, moc lasera 0,7 kW, prędkość przetapienia 0,5 m/min
Figure 32. X-ray diffraction pattern for X2CrNiMo17-12-2 sintered steel sample after laser remelting, laser power 0.7 kW, remelting speed 0.5 m / min



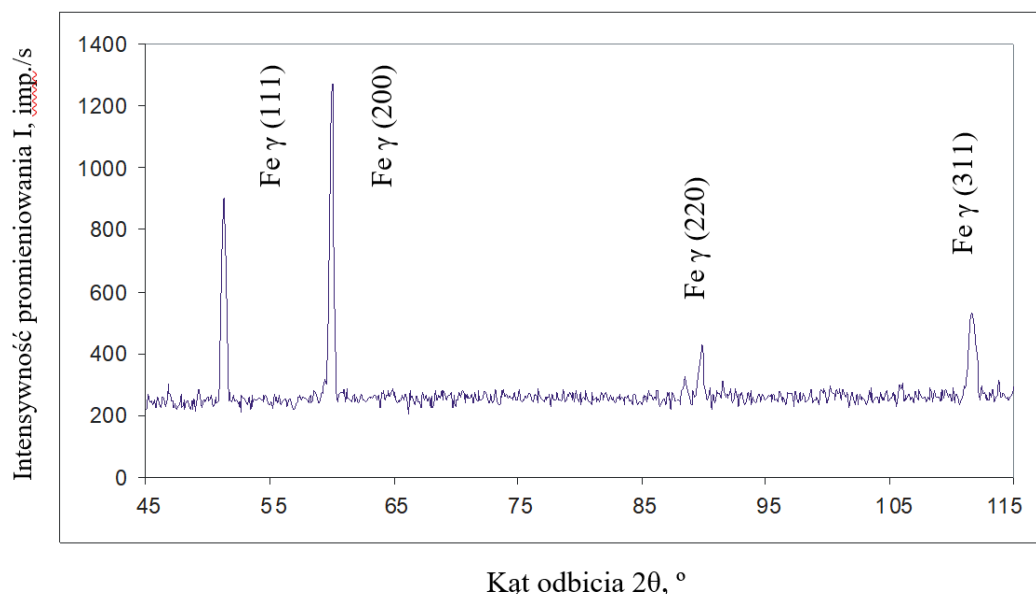
Rysunek 33. Dyfraktogram rentgenowski próbki spiekanej stali X2CrNiMo17-12-2 po laserowym przetapianiu, moc lasera 1,4 kW, prędkość przetapiania 0,5 m/min

Figure 33. X-ray diffraction pattern of the X2CrNiMo17-12-2 sintered steel sample after laser remelting, laser power 1.4 kW, remelting speed 0.5 m / min



Rysunek 34. Dyfraktogram rentgenowski próbki spiekanej stali X2CrNiMo17-12-2 po laserowym przetapianiu, moc lasera 1,9 kW, prędkość przetapiania 0,5 m/min

Figure 34. X-ray diffraction pattern of the X2CrNiMo17-12-2 sintered steel sample after laser remelting, laser power 1.9 kW, remelting speed 0.5 m / min



Rysunek 35. Dyfraktogram rentgenowski próbki spiekanej stali X2CrNiMo17-12-2 po laserowym przetopieniu, moc lasera 2,1 kW, prędkość przetopienia 0,5 m/min
 Figure 35. X-ray diffraction pattern of the X2CrNiMo17-12-2 sintered steel sample after laser remelting, laser power 2.1 kW, remelting speed 0.5 m / min

3.5. Wyniki badań odporności na korozję

W celu określenia odporności korozyjnej badanych gatunków stali wykonano badania odporności korozyjnej w stanie wyjściowym i po laserowym przetopieniu dla stali konwencjonalnej i spiekanej. Wyniki tych badań przedstawiono w tabelicy 6.

Potencjał korozyjny wyznaczony w warunkach bezprądowych stali spiekanej jak i konwencjonalnej utrzymywał się na dużo wyższym poziomie w stanie wyjściowym niż po laserowym przetopieniu. Gęstość prądu korozyjnego próbek po laserowym przetopieniu jest dużo większa niż w stanie wyjściowym.

Tablica 6. Wyniki badań odporności korozyjnej

Table 6. Corrosion resistance test results

Stal	Bez przetopienia	0,7	1,4	2,1
konwencjonalna X2CrNiMo18-15-3				
Potencjał początkowy, mV	-190	-330	-310	-307
Potencjał korozyjny, mV	-126,2	-363,9	-298,8	-326,5
Gęstość prądu korozyjnego, mA /cm ²	0,2509	3,6224	1,6002	0,91
Opór polaryzacji kΩ / cm ²	56,62	5,49	11,64	10,69
Szybkość korozji,	13,90	200,65	88,62	50,39

$\mu\text{m} / \text{rok}$				
Stal spiekana X2CrNiMo17-12-2	Bez przetopienia	0,7	1,4	2,1
Potencjał początkowy, mV	-205	-475	-414	-243
Potencjał korozyjny, mV	-189,2	-491,5	-488	-246
Gęstość prądu korozyjnego, mA / cm ²	0,4439	3,71794	2,6214	0,3365
Opór polaryzacji k Ω / cm ²	47,49	5,0683	5,33	48,75
Szybkość korozji, $\mu\text{m} / \text{rok}$	24,59	205,94	145,21	18,64

4. WNIOSKI

Na podstawie wykonanych badań metalograficznych stwierdzono występowanie w warstwie wierzchniej dwóch stref- strefy przetopionej i strefy wpływu ciepła. Grubość tych obszarów jest zależna od zastosowanych parametrów obróbki laserowej. Badania pokazują, że przy stałej prędkości skanowania wiązką lasera, zmiana mocy wiązki wpływa na wielkość obszaru, na którym występują zmiany strukturalne w warstwie wierzchniej stali. Zastosowana moc wiązki lasera ma również wpływ na geometrię otrzymanego przetopu. Struktura stali w miejscach przetopienia uległa rozdrobnieniu i składa się z drobnych dendrytów, których główne osie zorientowane są zgodnie z kierunkami odprowadzania ciepła.

Na podstawie badań szerokości lica ściegu możemy zauważyć wyraźny wpływ parametrów procesu przetapiania (w szczególności mocy wiązki lasera) na kształt lica ściegu.

Badania chropowatości badanych stali wykazały, że najmniejszą chropowatość powierzchni uzyskuje się stosując gęstość mocy lasera 1,1 kW. W przypadku stali konwencjonalnej parametr Ra zmalał siedmiokrotnie z wartości 3,48 μm do 0,49 μm . Stal spiekana odznaczała się mniejszą chropowatością powierzchni i w najlepszej próbie uzyskano parametr Ra równy 1,17 μm .

Wyniki badań składu fazowego warstw wierzchnich z wykorzystaniem analizy rentgenowskiej pokazują, że w obydwu przypadkach występuje faza Fe γ . W przypadku stali spiekanej zaobserwowano, że wraz ze wzrostem mocy lasera podczas procesu przetapiania, przy kącie odbicia około 60° wzrost intensywności promieniowania, która przy mocy 1,9 kW osiąga wartość około 1800 imp./s. Można przypuszczać, że efekt ten został wywołany rozdrobnieniem struktury wpływającym na zmianę parametru sieci krystalograficznej. Takie samo zjawisko zaobserwowano w przypadku stali konwencjonalnej.

Badania odporności korozyjnej wykazały, że potencjał korozyjny wyznaczony w warunkach bezprądowych stali spiekanej oraz konwencjonalnej utrzymywał się na dużo wyższym poziomie w stanie wyjściowym niż po laserowym przetapianiu. Gęstość prądu korozyjnego próbek po laserowym przetapianiu jest dużo większa niż w stanie wyjściowym. Otrzymane wyniki świadczą o tym, że odporność korozyjna po laserowej obróbce warstwy wierzchniej badanych stali obniżyła się. Tylko w przypadku stali spiekanej przy mocy lasera 2,1 kW uzyskano niewielką poprawę odporności korozyjnej. Potwierdza to również większy

potencjał korozyjny i mniejsza gęstość prądu korozyjnego w porównaniu do próbek przetopionych mocami 0,7 kW i 1,4 kW. Można więc przypuszczać, że przy użyciu większej mocy lasera do przetopienia powierzchni, uzyskalibyśmy poprawę własności korozyjnych.

Uzyskane wyniki badań wskazują na możliwość i celowość praktycznego zastosowania przetapiania przy użyciu lasera diodowego dużej mocy przy wytwarzaniu niektórych elementów ze stali austenitycznych wytworzonych metodami konwencjonalnymi jak i metodami metalurgii proszków.

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu w ramach kształcenia zorientowanego projektowo - PBL, w konkursie IV w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, Politechnika Śląska.

LITERATURA

1. Jacek Górka, Marek Opiela, Sebastian Stano: Przetapianie laserowe stali mikrostopowej typu HSLA, PRZEGLĄD SPAWALNICTWA Vol. 88 12/2016
2. Dariusz Mierzwiński, Janusz Walter: Laserowa modyfikacja warstwy wierzchniej, Czasopismo Techniczne, Politechnika Krakowska 2009
3. E. Huttunen-Saarivirta, L. Kilpi, T.J. Hakala, L. Carpen, H. Ronkainen: Tribocorrosion study of martensitic and austenitic stainless steels in 0.01 M NaCl solution, Tribology International 95 (2016) 358-371
4. E. Yasaa, J-P. Kruth: Microstructural investigation of Selective Laser Melting 316L stainless steel parts exposed to laser re-melting, Procedia Engineering 19 (2011) p.389 – 395
5. Marek Piec, Leszek A. Dobrzański, Krzysztof Labisz, Z. Trojanova, Andrzej Klimpel : Poprawa własności warstwy wierzchniej stali narzędziowej stopowej do pracy na gorąco metodą obróbki laserowej, Przegląd Spawalnictwa, nr. 11/2007



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Wpływ struktury stali odpornych na korozję poddanych obróbce laserowej na własności trybokorozyjne

D. Jankowska^a, M. Jędrzejczyk^a, M. Szweda^a, K. Kurka^a, Sz. Gancarz^a, E. Tillova^b, M. Bonek^c

^a Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: dagmjan341@student.polsl.pl

^b Uniwersytet w Żylinie, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Materiałowej, Żylinia, Słowacja

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: mirosław.bonek@polsl.pl

Streszczenie: W artykule opisano zagadnienia powiązane z procesem obróbki laserowej stali w celu określenia jej własności przy zmiennych parametrach procesu. Scharakteryzowano austenityczne stale odporne na korozję oraz obróbkę laserową tychże stali ze szczególnym uwzględnieniem procesu przetapiania laserowego.

Abstract: This article presents the issues raising the subject of laser treatment of steel in order to define its properties by changeable process parameters. The research contains also a characteristic of corrosion resistant austenitic steels and laser treatment of these steel group with special consideration of laser surface remelting.

Słowa kluczowe: przetapianie, obróbka laserowa, stal nierdzewna

1. WSTĘP

1.1. Austenityczne stale odporne na korozję

Odporność korozyjna stali odpornych na korozję związana jest z naturalnym tworzeniem się cienkiej warstwy pasywnej, która znacząco zmniejsza szybkość korozji. Jej tworzenie związane jest z odpowiednią zawartością chromu w stopie, a jej stabilność wzrasta wraz ze wzrostem zawartości tego pierwiastka. Stale odporne na korozję to specyficzny rodzaj stali, zawierających co najmniej 10,5 % chromu i wykazujących w ten sposób polepszoną odporność na korozję, którą dodatkowo podwyższać może zawartość dodatków stopowych, takich jak nikiel, czy molibden. Z uwagi na skład chemiczny, wyróżnić można stale wysokochromowe, chromowo – niklowe oraz chromowo – niklowo – manganowe. Ze względu jednak na strukturę

stale odporne na korozję dzieli się na ferrytyczne, martenzytyczne, umacniane wydzieleniowo, austenityczne oraz ferrytyczno-austenityczne [1].

Wśród stali odpornych na korozję ważną rolę, odgrywają austenityczne stale odporne na korozję, co związane jest z ich korzystną kombinacją własności mechanicznych, podatnością do obróbki, bardzo dobrą spawalnością oraz odpornością na korozję, która w miarę wzrostu zawartości dodatków stopowych takich jak chrom i molibden zwiększa się jeszcze bardziej [2-3].

Struktura tych specyficznych stali kształtowana jest poprzez zwiększoną ilość pierwiastków austenitotwórczych, jak azot, nikiel, mangan, czy też miedź. W stalach tych zawartość chromu mieści się w przedziale 17-25%, a niklu w przedziale 8-30%. Oba te pierwiastki w połączeniu z dodatkiem molibdenu wpływają na zwiększoną odporność na korozję wżerową i szczelinową, a niska zawartość węgla, bądź też stabilizowanie tytanem, czy niobem wpływa na eliminację wystąpienia korozji międzykrystalicznej. Austenityczne stale odporne na korozję podatne są jednak na korozję naprężeniową oraz wżerową, która objawia się w wyniku działania środowiska zawierającego jony Cl^- [2-3].

Najlepsza odporność na korozję stali austenitycznych gwarantowana jest w wyniku przeprowadzenia zabiegu przesycania, co jednak niekorzystnie wpływa na własności wytrzymałościowe. Wskaźniki wytrzymałościowe można zatem polepszyć w wyniku dodania pierwiastków stabilizujących austenit lub wpływających na umocnienie roztworu stałego austenitu. Największą skutecznością charakteryzuje się w tym wypadku węgiel oraz azot. Z uwagi jednak na konieczność utrzymania wysokiej odporności na korozję, zawartość węgla powinna się mieścić w przedziale do 0,03%. Z kolei w przypadku azotu jest to pierwiastek, który oprócz poprawy własności wytrzymałościowych, odgrywa również pozytywny wpływ na odporność korozyjną [2-3].

Polepszenie własności wytrzymałościowych tych stali można dodatkowo uzyskać w wyniku przeprowadzenia obróbki plastycznej na zimno, wykorzystującej ich wysoką plastyczność. Ze względu na wysoką zdolność do wydłużenia, stale te nadają się do głębokiego tłoczenia, do obciążania oraz do drobnego podwijania krawędzi. Dodatkową cechą austenitycznych stali odpornych na korozję jest także wysoka udarność, co wynika ze struktury krystalicznej RSC, umożliwiającej wykorzystanie w niskich temperaturach dochodzących nawet do $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2-3].

1.2. Przetapianie laserowe i jego wpływ na strukturę austenitycznych stali odpornych na korozję

W wyniku poddania stali laserowej modyfikacji warstwy wierzchniej z przetopieniem, w warstwie wierzchniej zauważyć można występowanie dwóch stref, którymi są strefa przetopiona, o podwyższonej koncentracji pierwiastka stopującego i strefa wpływu ciepła, o składzie chemicznym takim jak podłoże, lecz o zmienionej strukturze. Własności warstwy przetopionej zależą od rodzaju materiału stopującego, podłoża oraz parametrów obróbki laserowej, wpływających bezpośrednio na procesy zachodzące w materiale podczas grzania, topnienia i krystalizacji [4].

Skład chemiczny stali oraz warunki jej krystalizacji wpływają na przemiany fazowe zachodzące podczas procesów krzepnięcia i chłodzenia. Szybka krystalizacja prowadzi do zróżnicowania struktury w przekroju strefy przetopionej, a także do powstania struktury dendrytycznej [5-6].

W zależności od kierunku przeprowadzonej obróbki laserowej, obserwować można wzrost dendrytów kolumnowych, których prędkość wzrostu zwiększa się od dołu (od początku) do góry (koniec krzepnięcia) w przekroju podłużnym i od krawędzi do środka na powierzchni. Przejścia mikrostrukturalne spowodowane są zatem zwiększeniem prędkości procesu, w wyniku czego, krzepnięta struktura rośnie od dna do powierzchni, w środku śladu przetopienia [5-6].

Wraz ze wzrostem prędkości procesu następuje zmiana Fe (δ) w austenit. Można jednak wyróżnić następujące tryby krzepnięcia, które sklasyfikowane są na pierwszorzędny ferryt z drugorzędny austenitem oraz na pierwszorzędny austenit z drugorzędny ferrytem. W przypadku pierwszej klasyfikacji, stop krzepnie jako ferryt pierwotny, którego ilość zmniejsza się z powodu późniejszej przemiany Fe (δ) w austenit wraz ze spadkiem temperatury. Pozostały Fe (δ) może być obserwowany w ziarnie lub rdzeniu dendrytu. W przypadku drugiej klasyfikacji, stop krzepnie jako austenit pierwotny, natomiast Fe (δ) obserwowany może być wzdłuż granic ziaren lub w obszarach międzydendrytycznych austenitu, ze względu na późniejsze krzepnięcie eutektyki. Mikrostrukturę metastabilnego austenitu obserwuje się w regionie centralnym, w którym występuje lokalny wzrost prędkości procesu, stąd też formowany jest on przy większej szybkości krystalizacji [5-6].

Wybór odpowiednich faz w procesie przetapiania laserowego związany jest z określonymi szybkościami krystalizacji oraz składem. Wpływ składu może być wyrażony za pomocą ekwiwalentu Cr / Ni, w którym to wraz ze wzrostem prędkości wzrostu formacji, preferowany jest austenit metastabilny. Z drugiej jednak strony, przejścia mikrostrukturalne zachodzą przy różnych prędkościach zgodnie z zawartością C, nawet jeśli stopy mają takie same odpowiednik Cr / Ni, co objawia się w przypadku przemiany Fe (δ) w austenit, w której, przy niskiej zawartości C przemiana zachodzi z mniejszą prędkością niż przy wysokiej zawartości C [5-6].

Wpływ na powstanie austenitu ma więc zarówno stężenie węgla jak i pierwiastków stopowych, które w zależności od stężenia mogą uczestniczyć w krystalizacji bezpośrednio z cieczy, wykazując wtedy wyraźną segregację na granicach dendrytów [7].

Przemiany fazowe, występujące podczas procesu przetapiania związane są z szybkością odprowadzania ciepła ze strefy przetopionej, na którą wpływ ma grubość przetapianej warstwy, zależna od zaabsorbowanej energii promieniowania i czasu oddziaływania wiązki lasera na powierzchnię stali. Jak wcześniej wspomniano, stop może krzepnąć, jako pierwszorzędny ferryt w początkowej fazie, a następnie podczas chłodzenia przekształcić się w austenit. Przy stałej prędkości przetapiania moc lasera wpływa tylko na energię dostarczoną do warstwy wierzchniej. Z kolei przy niskiej mocy wiązki laserowej głębokość przetopienia jest niewielka, przez co szybkość odprowadzania ciepła jest najwyższa. Ta duża szybkość chłodzenia generuje tym samym następowanie szybkich przemian fazowych. W wyniku spadku temperatury do temperatury pokojowej, austenit stopniowo przekształca się w drobnokrystaliczny martenzyt, a w osnowie martenzytycznej zatrzymany zostaje Fe(δ) w postaci dendrytycznej i płatkowej. Materiał w strefie przetopienia posiada strukturę dendrytyczną, pod którą występuje strefa wpływu ciepła o strukturze martenzytycznej i martenzytyczno-ferrytycznej [7-9].

1.3. Trybologia

Nauka o tarciu oraz o procesach towarzyszących temu procesowi nazywana jest trybologią. Nazwa ta wywodzi się od greckich słów „tribos” oznaczającego tarcie i „logos”, które po przetłumaczeniu oznacza naukę. Dziedzina ta zajmuje się opisem zjawisk fizycznych (mechanicznych, elektrycznych, magnetycznych itp.), chemicznych, biologicznych

i innych w obszarach tarcia. Omówieniem technicznych zastosowań trybologii zajmuje się natomiast trybotechnika [10-12].

Trybologia to nie tylko procesy tarcia występujące w maszynach. Dotyczy ona wszystkich procesów tarcia zachodzących w przyrodzie i technice. Istotnymi zjawiskami, które towarzyszą procesowi tarcia jest zużywanie materiałów trących oraz smarowanie [10-12].

Ekspertki szacują, że aż 30-50% produkowanej na świecie energii w ciągu roku jest pochłaniana przez opory tarcia. Jeżeli dodamy do tego setki tysięcy maszyn, które są eliminowane corocznie z eksploatacji wskutek zużycia, a do tego jeszcze zużycie odzieży, obuwia itp., to wyobrażenie o znaczeniu trybologii jako nauki będzie pełniejsze [10-12].

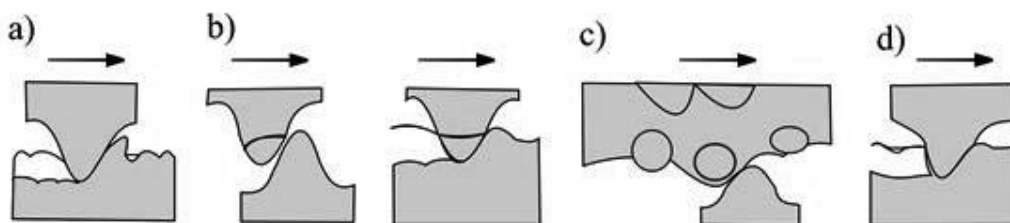
Zużycie trybologiczne jest spowodowane zachodzącymi procesami tarcia. Podczas tego zjawiska następuje zmiana masy oraz struktury i fizycznych właściwości warstw wierzchnich obszarów stykających się ze sobą. Często, chociaż pośrednią przyczyną niesprawności i niezdatności maszyn i urządzeń jest intensywność zużycia trybologicznego, które można podzielić między innymi na [10-12]:

- Zużycie ściernie,
- Zużycie adhezyjne,
- Scuffing,
- Zużycie z udziałem utleniania,
- Zużycie zmęczeniowe.

Zużycie ściernie występuje gdy występują utwardzone albo luźne cząstki ścierniwa, lub wystające nierówności twardego materiału w obszarach tarcia współpracujących elementów. Zużycie ściernie może mieć miejsce w skutek oddziaływania [10-12]:

- Ziarn umocowanych we współpracujących powierzchniach
- Luźnych pojedynczych ziarn ściernych, w tym także tych powstających w obszarze tarcia w wyniku utleniania produktów zużycia
- Warstwy ścierniej, występującej między współpracującymi powierzchniami,
- Strumienia ścierny, tj. strumienia płynu, w którym są zawieszone cząstki ścierniwa
- Ścierania w środowisku ściernym, gdy styk ziarna ze ścieraną powierzchnią następuje pod działaniami sił wykonujących pracę ścierania i zgniatania materiału ścierniwa.

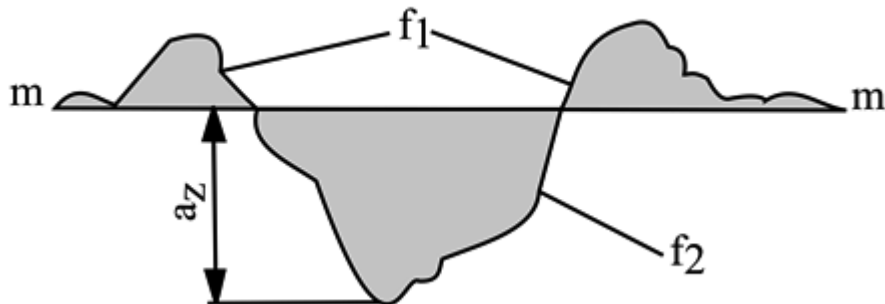
Elementy procesu zużywania ściernego zostały przedstawione na rysunku 1.



Rysunek 1. Model dynamiczny elementarnych procesów zużywania a) bruzdowanie, b) ścinanie nierówności, c) ścinanie nierówności ścierniwem przez występ nierówności, d) odształcenie plastyczne materiału [11]

Figure 1. Dynamic model of elementary wear processes a) furrowing, b) unevenness shearing, c) unevenness shearing with abrasive by the protrusion of unevenness, d) plastic deformation of the material [11]

Zasadniczym kryterium podziału zużycia ściernego jest iloraz powierzchni przekrojów poprzecznych sumy obustronnych spęczeń materiału obok rysy F_1 i zagłębienia rysy F_2 (rysunek 2).



Rysunek 2. Kryterium wyróżniające rodzaje zużywania: a_z -głębokość bruzdy, m-m-poziom odniesienia [11]

Figure 2. The criterion distinguishing the types of wear: a_z -furrow depth, m-m- reference level [11]

Występujący w skutek zużycia ściernego ubytek materiału w warstwie wierzchniej związany jest z [10-11]:

- Bruzdowaniem, czyli procesem odkształcenia plastycznego obszarów styków i spęczenia materiału z obu stron bruzdy, gdy stosunek $F_1/F_2=1$
- Mikro skrawaniem, gdy stosunek $F_1/F_2 = 0$
- Rysowaniem, gdy materiał jest częściowo odkształcany plastycznie oraz częściowo skrawany w postaci wiórów jako produktów zużywania gdy stosunek $0 \leq F_1/F_2 \leq 1$.

Zużyciem adhezyjnym nazywamy proces polegający na lokalnym szczepianiu metalicznym (adhezji) powierzchni tnących w mikroobszarach odkształcenia plastycznego warstwy wierzchniej. Zjawisko to ma miejsce zwłaszcza w miejscach najwyższych wierzchołków chropowatości zbliżonych na odległość działania sił molekularnych. O zużyci adhezyjnym mówimy gdy tak szczepione powierzchnie są następnie poddawane rozrywaniu związanym z odrywaniem cząstek metalu lub jego rozmywaniem na powierzchniach tarcia. Ten typ zużycia jest charakterystyczny dla dwóch powierzchni metali, charakteryzujących się dużym powinowactwem chemicznym. To siły elektrodynamiczne decydują o skłonności metali do szczepiania się. Są one wywołane drganiami atomów powierzchniowych. Struktura elektronowa atomów, rodzaj sieci i plastyczność są to czynniki, od których zależy zdolność metali do tworzenia połączeń adhezyjnych. Mniejszą intensywnością szczepiania charakteryzują się metale wzajemnie nierozpuszczalne w stanie stałym lub tworzące fazy międzymetaliczne. Atomy obce w sieci, dodatki stopowe i domieszki zwykle wpływają negatywnie na proces szczepiania, utrudniają go [10-11].

Czynnikiem sprzyjającym szczepianiu się powierzchni materiałów jest podobieństwo struktury krystalicznej oraz zbliżone wartości parametru sieci. Skłonność do szczepiania się elementów wykonanych z tego samego metalu lub metali o zbliżonej strukturze krystalicznej zawieszają się w podwyższonej temperaturze. Procesowi temu pomagają także zgniot oraz sprężyste odkształcenie sieci [10-11].

Zrastanie tarciove jest to odmiana szczepiania adhezyjnego, które występuje przy dużych odkształceniach plastycznych mikroobszarów tarcia. Proces ten polega na trwałym łączeniu się,

za pomocą dyfuzji przez granicę styku, stykających się obszarów trących powierzchni metalowych [10-11].

Czynnikami, od których zależy proces zrastania tarcowego są wzajemna rozpuszczalność w stanie stałym materiałów pary trącej, współczynniki dyfuzji lub samodyfuzji, temperatura mikroobszarów tarcia, czasu styku i wartość odkształcenia plastycznego [10-11].

Tworzenie na powierzchni metalu warstw tlenkowych jest drugim czynnikiem, obok skłonności metali do szczepiania i zrastania, decydującym o podatności na zużycie adhezyjne [10-11].

Tlenki metali, w których występuje wiązanie atomowe wykazują zdolność do tworzenia potencjału sił elektrostatycznych na powierzchni. Zasięg tych sił jest mniejszy od sił charakterystycznych dla metali. Warstwy tlenkowe właściwie nie wykazują skłonności do szczepiania. Warstwa tlenków występująca na powierzchni metalu przyczynia się do zmniejszenia oddziaływania adhezyjnego obszarów styku metal [10-11].

Wartości siły międzycząsteczkowych i rzeczywista powierzchnia styku to dwa parametry, od których zależy całkowita siła przyciągania adhezyjnego. Występujące między dwoma powierzchniami przyciąganie adhezyjne bez trwałych wiązań między powierzchniowych nie powoduje zużycia [10-11].

Rozrywanie szczepień jest procesem niekorzystnym. W wyniku takich działań na granicy umocnionego materiału często występują ubytki na powierzchni oraz można zaobserwować tworzenie się na drugiej powierzchni narostów o twardości większej od rdzenia. Działanie narostów można porównać do działania mikroostrza umocowane w jednej z powierzchni [10].

Scuffingiem nazywane jest gwałtowne zużycie spowodowane zachwianiem równowagi termicznej i mechanicznej w wyniku przerwania warstwy olejowej. Zjawisko to polega na zaczepieniu nierówności powierzchni i podwyższeniu temperatury w warunkach gdy warstwa olejowa istnieje, lecz jest zbyt cienka w stosunku do wysokości nierówności [10-11].

Ten typ zużycia jest połączeniem zużycia ściernego i adhezyjnego. Polega ono na szczepianiu się i następnym rozrywaniu połączeń wierzchołków nierówności w mikroobszarach styku [10-11].

Zużycie z udziałem utleniania ma miejsce, gdy intensywność niszczenia powierzchni przez ścieranie jest mniejsza od intensywności tworzenia warstw tlenków. Istotą tego procesu jest niszczenie warstwy wierzchniej metali i stopów w warunkach tarcia, w wyniku oddzielania warstw tlenków, które zostały utworzone w strefie tarcia wskutek adsorpcji tlenu i warstw roztworów stałych powstałych podczas procesu [10-11].

Zużycie z udziałem utleniania występuje przy tarcu ślizgowym i tarcu tocznym [10-11].

W przypadku gdy mamy do czynienia z tarcem tocznym (zużyciu z udziałem utleniania), zawsze procesowi temu towarzyszy proces zużycia zmęczeniowego. Miejscowa utrata spójności i związane z tym ubytki materiału stanowią podstawowy efekt zużycia zmęczeniowego. Powstają one wskutek cyklicznego oddziaływania naprężeń kontaktowych w warstwach wierzchnich współpracujących elementów tarcowych. Ubytek masy występuje dopiero gdy zostanie przekroczona graniczna liczba cykli obciążenia i granica zmęczenia przez poszczególne mikroobszary materiału. W zależności od parametrów i rodzaju procesu tarcia oraz od wielkości obciążenia to mikropęknięcia, a następnie makropęknięcia poprzedzają ubytek masy materiału [10-12].

Zużycie zmęczeniowe może mieć charakter [10-12]:

- Powierzchniowego zużycia zmęczeniowego, które charakteryzuje się miejscowymi ubytkami warstwy wierzchniej materiału spowodowanymi obciążeniami kontaktowymi,

- Objętościowego zużycia zmęczeniowego, które jest związane z tworzeniem się pęknięć zmęczeniowych. Powstają one w wyniku wielokrotnych makroskopowych odkształceń sprężystych oraz wielokrotnych odkształceń sprężysto-plastycznych lub plastycznych spowodowanych przez tarcie i wywołujących powierzchniowe pęknięcia zmęczeniowe.

Do rodzajów zużycia zmęczeniowego należą [10-12]:

- Zużycie przez łuszczenie
- Zużycie gruzelkowe

Istotą procesu zużycia przez łuszczenie jest odpadania od podłoża cząstek materiału, które zostały utworzone w wyniku rozprzestrzeniania się mikropęknięć i dochodzenia tych mikropęknięć do powierzchni przez narastanie naprężeń. Mikropęknięcia te zostały zainicjowane wewnątrz warstwy wierzchniej skojarzonych elementów tarcowych, wskutek cyklicznego oddziaływania naprężeń kontaktowych [10-11].

Czynnikami wpływającymi na zużycie przez łuszczenie są głębokość warstwy wierzchniej odkształconej plastycznie i wartość odkształcenia plastycznego warstwy wierzchniej [10-11].

Ze zjawiskiem zużycia poprzez łuszczenie mamy do czynienia w przypadku procesu tarcia tocznego metali twardych o wysokiej granicy plastyczności. Procesami towarzyszącymi zużyciu zmęczeniowemu przez łuszczenie są zwykle procesy utleniania materiału warstwy wierzchniej [10-11].

Ze zużyciem gruzelkowym mamy najczęściej do czynienia w obecności oleju i w warstwach wierzchnich skojarzonych elementów tarcowych wskutek cyklicznego oddziaływania naprężeń kontaktowych. Możemy wyróżnić następujące etapy zużycia gruzelkowego przez pitting [10-11]:

- Zmęczenie materiału oraz inicjacja pęknięć, które jest opóźnione w obecności oleju w stosunku do zużycia niesmarowanych skojarzonych elementów tarcowych,
- Rozwój i rozprzestrzenianie się pęknięć, proces ten następuje w wyniku wtłaczania oleju pod znacznym ciśnieniem w szczeliny istniejące na powierzchni, w skutek działania dużych nacisków następuje ich rozklinowywanie,
- Wyrwanie przez olej cząstek, które utraciły lub zmniejszyły spójność z rodzimym materiałem.

Frettingiem nazywamy zjawisko zużycia, które jest związane ze zjawiskami mechanicznymi, cieplnymi, chemicznymi i elektrycznymi. Zjawiska te zachodzą w obszarze kontaktu skojarzonych elementów tarcowych, przemieszczających się w wyniku drgań lub pulsacji obciążeń wzajemnie względem siebie. Przemieszczenie to ma odległość od kilkudziesięciu do kilkuset mikrometrów, przy ruchu postępowo- lub obrotowo-zwrotnym [10-11].

1.4. Trybokorozja

Trybokorozja jest definiowana jako proces elektrochemiczny i mechaniczny prowadzący do zużycia zanurzonych materiałów metalicznych, środowiska korozyjnego w kontakcie ślizgowym lub tocznym. Na większość materiałów metalowych używanych do produkcji urządzeń mechanicznych mogą mieć wpływ roztwory wodne lub atmosfera zawierająca wodę, które mogą działać jako czynniki korozyjne, zwłaszcza na powierzchniach narażonych na tarcie. Trybokorozja jest to zjawisko, które ma miejsce w agresywnym środowisku chemicznym, gdzie tarcie może sprzyjać rozwojowi korozji i szybszemu zużywaniu się materiału. Na zachowanie trybokorozyjne materiału wpływa cały zespół cech związanych z odpornością korozyjną i tribologiczną [11-12].

Takie uszkodzenie części mechanicznych spowodowane korozją i zużyciem ma znaczący wpływ na żywotność systemów inżynierskich. Specyfika trybokorozji wiąże się z synergią wynikającą z połączenia efektów mechanicznych i środowiskowych. Ze względu na efekt synergistyczny między zjawiskami mechanicznymi i elektrochemicznymi, utrata materiału w trybokorozji nie jest raczej sumą zużycia mechanicznego i korozji, ale zwykle jest większa. W literaturze można znaleźć kilka przeglądów efektów synergii. W większości przypadków tarcie modyfikuje zachowanie elektrochemiczne i odporność korozyjną powierzchni metalowych, natomiast korozja wpływa na skład powierzchni materiału (narastanie warstw zaadsorbowanych gatunków, korozja, produkty jonowe, tlenki), a co za tym idzie na ich właściwości mechaniczne [11-12].

Wyzwaniem dla naukowców i inżynierów jest w rzeczywistości odkrycie, jak przekształcić negatywny synergizm w pozytywny antagonizm. Dziedziny przemysłowe, w których została już zidentyfikowana trybokorozja, to np. sprzęt morski i przybrzeżny, młyny do walcowania na gorąco, biomateriały używane do implantów ortopedycznych oraz protez biodrowych i kolanowych, narzędzia tnące, pompy chemiczne, sprzęt do przetwarzania żywności i sprzętu górniczego oraz elementy reaktora jądrowego, takie jak zespół kontrolny prętów i mechanizmy napędowe prętów sterujących. Dogłębna analiza mechanizmów stojących za trybokorozją została niedawno zainicjowana w różnych dziedzinach w celu poprawy trwałości oddziałujących powierzchni materiałów. Wymaga to multidyscyplinarnego podejścia do materiałoznawstwa, elektrochemii, trybologii, mechaniki i nauki o powierzchni. Trybokorozja materiałów ślizgowych zależy od mechanicznych warunków eksploatacji, które są związane z konstrukcją i działaniem sprzętu, warunków elektrochemicznych przeważających na powierzchniach trących, właściwości płynu w kontakcie trójbojowym oraz właściwości materiału i powierzchni ciał stykających się. Parametry te zwykle nie działają niezależnie, ale ich wpływ na zachowanie w postaci trybokorozji jest wzajemnie zależny [11-12].

Materiały oparte na warstwie pasywnej są szczególnie wrażliwe na trybokorozję. Po usunięciu warstwy pasywnej goła powierzchnia metalu będzie narażona na działanie czynnika korozyjnego i będzie podatna na uszkodzenia korozyjne. Gdyby warstwa pasywna nie mogła się szybko zregenerować, to materiał uległby znacznemu uszkodzeniu korozyjnemu. Zaobserwowano, że usuwanie materiału w układzie trybokorozji zwykle przekracza sumę udziałów mechanicznych i korozyjnych mierzonych oddzielnie [13].

Najczęstsze formy trybokorozji to zużycie korozyjne, erozja, korozja cierna i korozja mikrościerna. Zużycie korozyjne można zdefiniować jako degradację materiałów w wyniku połączonego działania mechanicznego usuwania i chemicznych/elektrochemicznych reakcji ośrodka korozyjnego. Korozja erozyjna jest związana z degradacją materiałów przez erozję mechaniczną materiału lub ochronnej warstwy tlenków na jego powierzchni przez uderzenie cieczy, ścieranie przez szlam, cząstki zawieszone w szybko płynącej cieczy lub gazie, pęcherzyki lub krople, kawitacji itp. oraz korozyjności ośrodka. Korozja erozyjna jest obserwowana w pompach, wirnikach, śmigłach, zaworach, rurach wymienników ciepła i innych urządzeniach do obsługi płynów [13].

Korozja cierna to degradacja materiału występująca na styku dwóch stykających się powierzchni w wyniku niewielkich ruchów oscylacyjnych powstających między nimi w obecności czynnika korozyjnego. Implanty ortopedyczne, głównie stawy biodrowe i kolanowe, wystawione na działanie medium fizjologicznego, często ulegają uszkodzeniom w wyniku korozji czarnej, co skutkuje skróceniem ich. Modułowe interfejsy protez całkowitych stawów, głównie w miejscu mocowania trzpienia implantu i kości lub cementu, są poddawane mikroruchom (<100 μm), które mogą powodować korozję cierną. Styk złącza elektrycznego to

kolejny obszar, w którym korozja cierna jest powszechną formą degradacji. Korozja mikrościerna to degradacja materiału w wyniku połączonego działania ściernia cząstek, obciążenia mechanicznego i korozyjności ośrodka [13].

2. PODSUMOWANIE

W dzisiejszych czasach wymagania stawiane stali ciągle rosną. W wielu gałęziach przemysłu konieczne jest stosowanie stali odpornych na korozję oraz w szczególności trybokorozję wywołanej przez eksploatację w agresywnych środowiskach elementów narażonych na zużycie ściernie. Stale odporne na korozję stanowią wyjątkową grupę materiałów przystosowanych do pracy w różnych środowiskach, dzięki zawartości takich pierwiastków jak chrom, nikiel czy mangan wykazują zdolność do tworzenia warstwy pasywnej zwiększającej ich odporność korozyjną. Dodatkowo możliwość zmiany struktury w wyniku obróbki cieplnej (m.in. stale austenityczne) zapewnia poprawę własności mechanicznych stali nierdzewnych. Wykorzystanie obróbki laserowej powierzchni przyczynia się do zmiany własności warstwy wierzchniej materiału, w wyniku której możemy modyfikować strukturę stali i nadawać jej pożądane parametry. Proces obróbki laserowej możemy w pełni kontrolować oraz dzięki modyfikacji parametrów takich jak moc oraz prędkość przetapiania, jesteśmy w stanie otrzymać materiał spełniający założone kryteria. Obecnie laserowa obróbka powierzchniowa austenitycznych stali nierdzewnych daje coraz większe możliwości aplikacyjne szczególnie w środowiskach sprzyjających procesom korozyjnym oraz w elementach ciernych oraz tocznych szczególnie narażonych na trybokorozję.

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu w ramach kształcenia zorientowanego projektowo - PBL, w konkursie IV w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, Politechnika Śląska.

LITERATURA

1. Teresa Możaryn, Michał Wójtowicz, Adrian Strąg, Korozja i zabezpieczenie konstrukcji stalowych, Część III – Stale odporne na korozję, Instytut Techniki Budowlanej, Przegląd Budowlany nr. 9/2016
2. Krzysztof Samson, Wpływ warunków spawania na właściwości złączy różnoimiennych stali odpornych na korozję, Rozprawa Doktorska, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2016 [s.20-22]
3. Własności stali odpornych na korozję, https://www.rafstalinox.pl/baza_wiedzy/StainlessSteelProperties_PL.pdf, 2002
4. Joanna Radziejewska, Laserowa modyfikacja właściwości warstwy wierzchniej wspomaganą nagniataniem, Instytut podstawowych problemów techniki, Polskie Akademii Nauk, Warszawa 2011 [s.28-29]
5. Shigeo Fukumoto, Wilfried Kurz, Prediction of the Fe (δ) to Fe (γ) during Laser Treatment Transition in Austenitic Stainless Steels, ISIJ International, Vol. 38 (1 998), No. I, [p. 71-77]

6. Vamsi Krishna Balla, Sangeetha Dey, Adiyen A. Muthuchamy, G. D. Janaki Ram, Mitun Das, Amit Bandyopadhyay, Laser surface modification of 316L stainless steel , 2017
7. Marek Piec, Leszek A. Dobrzański, Krzysztof Labisz, Z. Trojanova, Andrzej Klimpel, Poprawa własności warstwy wierzchniej stali narzędziowej stopowej do pracy na gorąco metodą obróbki laserowej, Przegląd Spawalnictwa, nr. 11/2007
8. Joanna Radziejewska, Stan warstwy wierzchniej po laserowej oraz laserowo-mechanicznej modyfikacji powierzchni, Przegląd Spawalnictwa, Vol. 88 3/2016, [s. 9-13]
9. Zhiyuan Yu, Yi Zheng, Junmei Chen, Chuanfeng Wu, Jijin Xu, Hao Lu, Chun Yu: Effect of laser remelting processing on microstructure and mechanical properties of 17-4 PH stainless steel during laser direct metal deposition, Journal of Materials Processing Tech. 284 (2020) 116738
10. <https://www.anton-paar.com/pl-pl/>
11. S. Fryska, J. Baranowska, Odporność tribokorozyjna powłok ze stali austenitycznej stabilizowanej azotem, Instytut Inżynierii Materiałowej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
12. <https://technolutions.pl/tribotestery/>
13. T.S.N.Sankara Narayanan, 8 - Nanocoatings to improve the tribocorrosion performance of materials, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2012, [p. 167-212]



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Porównanie morfologii i struktury nanokompozytowych cienkich warstw wytwarzanych techniką electrospinningu i spin-coatingu

A. Januła^a, X. Poppe^a, T. Szklarz^a, W. Smok^a, M. Zaborowska^a, W. Matysiak^a

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: wiktormatysiak@polsl.pl

Streszczenie: W artykule krótko opisano metody elektroprzędzenia i powlekania obrotowego oraz scharakteryzowano użyte w badaniach materiały: nanowłókna PVP oraz PVP z domieszkami SnO₂ o różnych stężeniach. Przedstawiono wyniki badań morfologii nanowłókien za pomocą mikroskopii elektronowej (SEM) oraz wyniki analizy ich składu chemicznego techniką spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), dodatkowo potwierdzone wynikami badań za pomocą Fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Ponadto zbadano topografię i chropowatość próbek powlekanych obrotowo metodą mikroskopii sił atomowych (AFM). Celem badań było określenie wpływu dodatku tlenku cyny na morfologię i strukturę nanowłókien powstałych w procesie elektroprzędzenia oraz nanopowłok wytworzonych metodą powlekania obrotowego.

Abstract: The article briefly describes the methods of electrospinning and spin-coating and contains the characteristics of the materials used in the study: PVP nanofibers and PVP nanofibers with additions of SnO₂ in various concentrations. The resultant structures of the examined nanofibers were investigated by electron scanning microscopy (SEM) and their chemical composition was investigated by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and additionally confirmed by the results of Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Furthermore, the topography and roughness of the spin-coated samples were investigated by atomic force microscopy (AFM). The objective of this research was to study the influence of oxide additives on properties and structure of the electrospun nanofibers and spin-coated layers.

Słowa kluczowe: nanomateriały, nanowłókna, elektroprzędzenie, powlekanie obrotowe, tlenek cyny (IV), SnO₂, poliwinylpirolidon, PVP

1. WSTĘP

Nanomateriały, ze względu na swoje unikatowe własności, znajdują się w centrum zainteresowania środowiska naukowego. Na szczególną uwagę zasługują ich własności optyczne, chemiczne i elektrochemiczne. Z tego względu są przedmiotami badań nad ogniwami fotowoltaicznymi, nanoelektroniką, cienkimi warstwami, czujnikami,

superkondensatorami, a także bateriami; znajdują zastosowanie w takich dziedzinach jak: optyka, elektronika, biodiagnostyka oraz konwersja energii [1,2]. Obiecującym kierunkiem jest także rozwój nanokompozytów polimerowych, które charakteryzują się elastyczną matrycą z rozproszonymi nanonapełniaczami. Ze względu na bardzo małe wymiary i dużą powierzchnię względem objętości, istotnym czynnikiem wpływającym na własności materiałów jest granica pomiędzy nanocząstkami, a matrycą. Własności nanokompozytów są także mocno uzależnione od metody ich wytwarzania oraz stosunku ilości nanowypełniacza do matrycy. W związku z możliwością modyfikacji ich własności optycznych oraz własności dielektrycznych są nazywane materiałami multifunkcjonalnymi. Ponieważ nanokompozyty cechują tak unikalne własności, są brane pod uwagę jako rozwiązanie problemów środowiskowych [3,4,5].

W pracy skoncentrowano się na wpływie stężenia nanocząstek na morfologię i strukturę nanokompozytu. Badania przeprowadzono na materiale kompozytowym złożonym z poliwinylpirolidonu (PVP) oraz cząsteczek tlenku cyny (IV) w postaci nanowłókien wytworzonych metodą elektroprzędzenia oraz nanopowłok wytworzonych metodą powlekania obrotowego.

1.1. Nanomateriały

Nanomateriały charakteryzują się występowaniem cząstek o wymiarze z zakresu 1-100 nm w przynajmniej jednym kierunku. Ze względu na rozmiar i morfologię cząstek można je pogrupować pod względem wymiarowości. Materiały ograniczone do wielkości nanometrycznej w trzech wymiarach klasyfikuje się jako nanomateriały zerowymiarowe. Do tej grupy zaliczają się m. in. nanocząstki i kropki kwantowe. W przypadku ograniczenia dwóch wymiarów do nanoskali – są to materiały jednowymiarowe. Do tej grupy należą włókna m. in. nanowłókna i nanorurki. Kolejną grupą są nanomateriały dwuwymiarowe, do której zaliczane są cienkie warstwy i powłoki. Ostatnią grupą są nanomateriały trójwymiarowe. Są to kompozyty, w których jeden z komponentów zaliczany jest do nanomateriałów [6].

Nanomateriały, ze względu na skalę atomową szczególne znaczenie mają niedoskonałości struktury, które mają bezpośredni wpływ na własności fizyczne i chemiczne [7].

1.2. Nanowłókna i ich wytwarzanie

Nanowłókna (*nanofibers* - *NFs*) są to jednowymiarowe nanomateriały o szczególnych własnościach optycznych, chemicznych, elektrycznych oraz elektrochemicznych. Ze względu na ich morfologię, nanowłókna można podzielić między innymi na: konwencjonalne, porowate, w postaci rurek (puste w środku) oraz *core-shell* (struktura rdzeń-powłoka) [1].

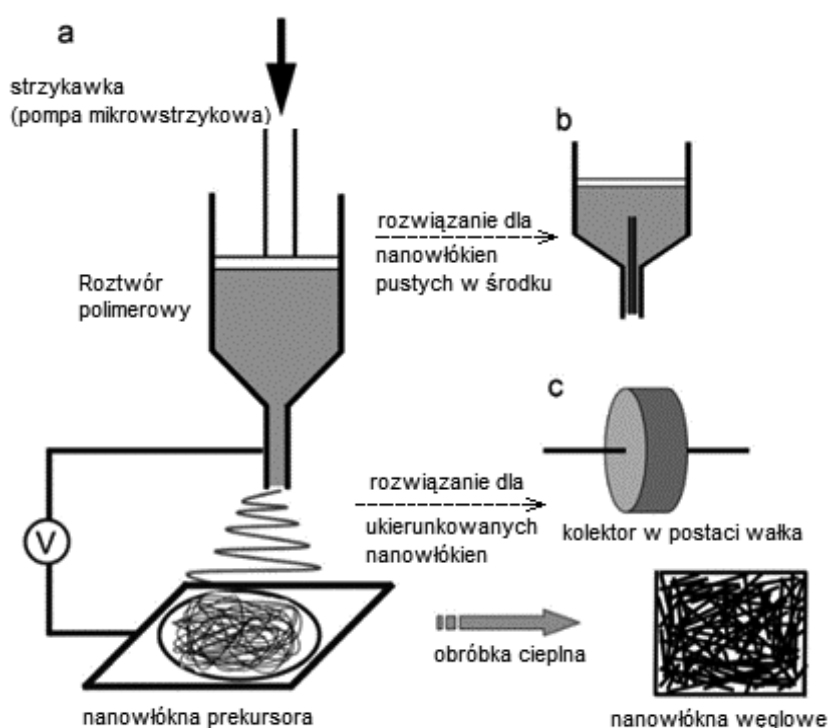
Metod wytwarzania nanowłókien jest bardzo wiele. Należą do nich między innymi: chemiczne osadzanie z fazy gazowej (*chemical vapor deposition*), proces zol-żel, piroliza natryskowa, hermetyczne parowanie, ablacja laserowa, metoda VLS (*vapor-liquid-solid*) - wzrost nanostruktur metodą przejścia para-ciecz-ciało stałe, elektroprzędzenie (*electrospinning*) [8]. Przedmiotem badań były nanowłókna polimerowe wykonane ostatnią z wymienionych metod, dlatego też zostanie ona pokrótce opisana w kolejnym podrozdziale.

1.3. Elektroprzędzenie

Elektroprzędzenie (z j. ang. *electrospinning*) ma stosunkowo długą historię. Jak zauważono w pracy [9] ślady podobnych technik przędzenia porównywalnych do stosowanej

zaobserwowano we wczesnych latach 30. XX wieku. Proces ten wykorzystuje siły elektrostatyczne do wytwarzania cienkich włókien wykonanych z polimerów, które ze względu na swe własności są wykorzystywane do przędzenia.

Proces elektroprzędzenia odbywa się w urządzeniu zwanym elektroprzędzarką. W dużym uproszczeniu, urządzenie to składa się ze zbiornika zawierającego roztwór z polimerem, dwóch elektrod: dyszy, do której podłączony jest zbiornik oraz oddalonego o odpowiednią odległość kolektora, na który opadają włókna polimerowe. Kolektory mogą być płaskimi powierzchniami, wałkami, a nawet strunami. Druga opcja umożliwia ukierunkowanie przędzonych włókien. Możliwe jest też wytwarzanie włókien pustych w środku przez zainstalowanie dodatkowej dyszy z przepływającym powietrzem wewnątrz dyszy głównej. Całość połączona jest ze źródłem prądu - wytwarzane napięcie pomiędzy elektrodami jest rzędu kilowoltów i sięga 20 kV [7,10]. Schemat procesu electrospinningu przedstawia rysunek 1.



Rysunek 1. Schemat procesu elektroprzędzenia: a - wersja podstawowa z kolektorem płaskim; b - przędzenie włókien pustych w środku; c - wersja alternatywna kolektora w postaci wałka [10].

Figure 1. Electrospinning process setups diagram: a – default setup (random-structured NFs); b – core-shell NFs structure setup; c – aligned NFs setup [10].

1.4. Powlekanie obrotowe

Powlekanie obrotowe, z języka angielskiego *spin coating*, jest kilkuetapową techniką nakładania cienkich powłok polimerowych na płaskie powierzchnie. Obiekt, który ma być powlekany, umieszcza się na tarczy obrotowej, zwanej *spin coaterem* lub *spinnerem*. W pierwszej kolejności procesu nakłada się za pomocą dozownika odpowiednią ilość substancji, z której zostanie utworzona powłoka (*deposition*). Następnie tarcza, wraz z przedmiotem obrabianym wprawiana jest w ruch obrotowy (*spin up & spin off*), dzięki czemu

nadmiar substancji wcześniej nałożonej na powierzchnię usuwany jest poza tarczę na rzecz siły odśrodkowej, a pozostała na powierzchni warstwa jest bardzo cienka z powodu wysokiej prędkości obrotów. W związku z tym istotne jest odpowiednie dobranie prędkości obrotów, by warstwa powlekana była odpowiedniej grubości. Kolejnym etapem, który zaczyna się już w trakcie ruchu obrotowego, jest odparowywanie rozpuszczalnika (*evaporation*). Po całkowitym jego odparowaniu następuje suszenie powlekanego elementu [11].

Spin coating jest procesem o dość małej wydajności, ponieważ jedynie od 2 do 5% substancji umieszczonej na elemencie zostaje na nim w formie powłoki, a cała reszta zostaje wyrzucona na zewnątrz tarczy przez siłę odśrodkową [11]. Dodatkowo, wraz ze wzrostem elementu powlekanego, rośnie skomplikowanie wykonania procesu oraz jego dokładnej kontroli. Proces ten również nie pozwala na tworzenie warstw ultracienkich (poniżej 10 nm). Jednakże ma też wiele zalet, jako że jest procesem stosunkowo łatwym, szybkim i tanim [12].

1.5. Charakterystyka połączenia SnO₂-PVP oraz jego możliwości aplikacyjne

Połączenie SnO₂/PVP jest wykorzystywane do otrzymania nanokompozytów. Poliwinylpirolidon (PVP) cechuje się rozpuszczalnością w wodzie oraz nieszkodliwością dla środowiska [13]. Zapewnia też wysoką czystość cząsteczek, pozwala na modyfikację wielkości cząsteczek oraz wpływa na porowatość [14]. Może też modyfikować inne własności, na przykład potencjał jonizacyjny w przypadku powłoki tytanowej [15].

Tlenek cyny (IV) jest półprzewodnikiem o szerokiej przerwie energetycznej ($E_g=3.6$ eV, w temperaturze 300 K) i znalazł zastosowanie między innymi jako materiał tworzący elektrody w bateriach Li/SnO₂ lub katalizatorach [16,17]. Charakteryzuje się też wysoką powierzchnią właściwą w skali nanometrycznej. Dzięki tym cechom, materiały oparte na SnO₂ mogą zostać wykorzystane do produkcji czujników gazu wykrywających H₂S w stosunkowo wysokim stężeniu (4 ppm – 20 ppm). Późniejsze badania wykazały, że może służyć do monitorowania warunków również o niskim stężeniu H₂S. Dzięki technice połączenia PVP-SnO₂ możliwe jest jednoetapowe wytwarzanie porowatych detektorów gazu wykorzystujących nanowłókna. Czujniki takie zbudowane są z materiałów pozwalających osiągnąć odpowiednie charakterystyki pracy, są to półprzewodniki z tlenków metali (*MOS – metal oxide semiconductors*) [18]. SnO₂ charakteryzuje się też przejrzystością w zakresie światła widzialnego oraz niskim oporem elektrycznym. Pozwala to na zastosowanie go do budowy elementów urządzeń monitorujących wszelkie zmiany w otoczeniu gazowym, między innymi do wcześniej wspomnianych czujników gazu. Ponadto, cechy te umożliwiają wykorzystanie tlenku cyny (IV) do budowy diod elektroluminescyjnych (LED) [7,19].

Roztwory PVP-SnO₂ wykazują się dobrymi własnościami optycznymi, które mają zastosowanie w ogniwach fotowoltaicznych [16,17]. Dlatego też SnO₂ jest w nich aplikowany w formie półprzewodnikowej taśmy. Dzięki absorpcji elektronów przez taśmę możliwe jest zwiększenie wydajności przemiany energii słonecznej w energię elektryczną aż do 9% [20].

2. MATERIAŁY I METODOLOGIA

Celem przeprowadzonych badań było dokonanie oceny wpływu dodatków tlenkowych na strukturę i morfologię nanowłókien powstałych w procesie elektroprzędzenia oraz nanopowłok wytworzonych metodą powlekania obrotowego. W tym celu zastosowano poliwinylpyrolidon (PVP) oraz tlenek cyny (IV) - SnO₂. Przygotowane zostały 4 próbki:

- wzorcowa – czyste PVP,
- PVP z dodatkiem 5% SnO₂,
- PVP z dodatkiem 10% SnO₂,
- PVP z dodatkiem 15% SnO₂.

Próbki przygotowano w następujący sposób:

do 10 ml etanolu o czystości 99,8% dodano 0,06g, 0,12g, 0,18g nanocząstek SnO₂, aby uzyskać stężenia SnO₂: 5%, 10% i 15%. Próbki poddano sonikacji przez 10 min. Następnie do każdego roztworu dodano po 1,2 g PVP i mieszano 24h na mieszadło magnetycznym. Przygotowanie próbki wzorcowej przebiegało analogicznie – do 10 ml etanolu dodano 1,2 g PVP i poddano mieszaniu na mieszadło magnetycznym przez 24h.

Proces electrospinningu przeprowadzono na elektroprzędzarce FLOW - Nanotechnology Solutions Electrospinner 2.2.0-500. Zastosowano następujące parametry procesu:

- odległość między dyszą i kolektorem - 15 cm,
- różnica potencjałów - 20 kV,
- przepływ - 0,5 ml/h.

Spin coating analogicznych roztworów na szklane podłoże prowadzono przez 60 sekund przy prędkości obrotowej 4000rpm.

Badania morfologii przeprowadzono za pomocą mikroskopu elektronowego SEM (Scanning Electron Microscope) techniką elektronów wstecznie rozproszonych na urządzeniu SUPRA 25 firmy Zeiss. Przed przeprowadzeniem obserwacji mikrostruktury wytworzonych nanowłókien, próbki poddano procesowi napyłania powłoką z mieszaniny złota i srebra. Proces prowadzono przez 30s przy natężeniu prądu wynoszącym 30mA. Do badania składu chemicznego zastosowano technikę EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). W celach porównawczych skład chemiczny przebadano także spektrometrem FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) Nicolet 6700 firmy Thermo Scientific.

Określono wpływ stężenia SnO₂ na średnicę nanowłókien. W tym celu przeprowadzono 50 pomiarów średnicy dla zawartości SnO₂ wynoszącej: 0, 5, 10, 15% na zdjęciach wykonanych za pomocą mikroskopu elektronowego za pomocą programu Makroaufmassprogramm (rysunek 17).

Badanie topografii próbek powlekanych obrotowo przeprowadzono na mikroskopie sił atomowych AFM (*Atomic Force Microscope*) na urządzeniu firmy Park System XE-100. Proces przeprowadzono przy parametrach:

- prędkość skanowania – 1Hz,
- tryb – NC AFM,
- obszar analizy - 15µm x 15µm.

Na tym samym urządzeniu przeprowadzono także badanie chropowatości wytworzonych powłok.

W programie ImageJ wyznaczono udział powierzchniowy nanocząsteczek w materiale.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Nanowłókna wykonane z poliwinylpirolidonu, zarówno z dodatkiem SnO₂ jak i bez, charakteryzują się brakiem ukierunkowania, co wynika bezpośrednio z metody ich wytwarzania. Na rysunkach 2 i 3 widoczne są próbki wzorcowe wykonane z czystego poliwinylpirolidonu (PVP). Na pozostałych rysunkach (4-6, 8-10, 12-14) widoczne są włókna PVP z dodatkiem SnO₂ w stężeniach, kolejno: 5, 10 i 15%. Jasne obszary na rysunkach

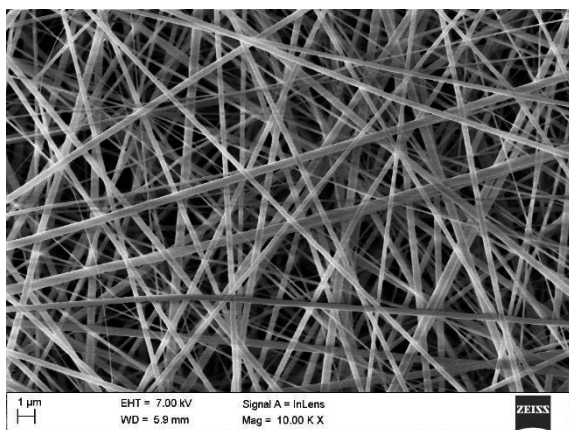
odpowiadają agregatom cząsteczek SnO_2 , co zostało potwierdzone mikroanalizą widma EDS (Rys. 7, 11, 15, Tab. 1-3). Dodatkowo w mikroanalizie widma EDS wykryta została obecność glinu, która najbardziej jest widoczna dla próbki PVP+5% SnO_2 (rysunek 7). Pik Al pochodzi z podłoża zastosowanego w procesie wytwarzania nanowłókien. W każdej z próbek w analizie EDS wykryty został również węgiel w znacznych ilościach. Pochodzi on od taśmy, którą przymocowano próbki w celu przeprowadzenia badania. Próbki charakteryzują się również chropowatością powierzchni, która jest wyłącznie efektem procesu napyłania zastosowanego w celu przeprowadzenia analizy za pomocą mikroskopu elektronowego.

Na wykresie analizy FTIR (rysunek 16) zaznaczone zostały charakterystyczne piki dla badanych materiałów zgodnie z przedstawioną na nim legendą. Kolorem niebieskim zaznaczono trzy piki dla PVP. Pierwszy z nich, dla liczby falowej 1290 cm^{-1} odpowiada wiązaniu C-N, co potwierdzają badania przedstawione w artykule [21]. Drugi, występujący przy liczbie falowej 1423 cm^{-1} , odpowiada wiązaniu C-H, co przedstawiają wyniki badań z [22]. Artykuł [21] potwierdza również występowanie wiązania C=O dla liczby falowej 1651 cm^{-1} , widoczne przy trzecim charakterystycznym pikie dla materiału PVP.

Kolorem brązowym przedstawione zostały cztery piki charakterystyczne dla SnO_2 , widoczne dla wszystkich trzech próbek PVP z dodatkiem tlenku cyny (IV). Dwa pierwsze piki, przy liczbach falowych 578 cm^{-1} i 651 cm^{-1} , odpowiadają wiązaniom kolejno O-Sn-O oraz Sn-O, co potwierdzają badania opisane w artykule [23]. Jest to zobrazowanie przemiany SnO w SnO_2 wraz ze wzrostem długości fali spektrometru (zmniejszaniem się liczby falowej) [24]. Pik odpowiadający liczbie falowej 2944 cm^{-1} przedstawia wiązanie C-H, gdzie zostaje wchłonięta niewielka ilość wody [24]. Najwyższy pik, dla liczby falowej 3421 cm^{-1} , odpowiada wiązaniu grupy hydroksylowej (O-H), do którego przypisane są drgania rozciągające te grupy oraz drgania związane z absorpcją cząsteczek wody [25].

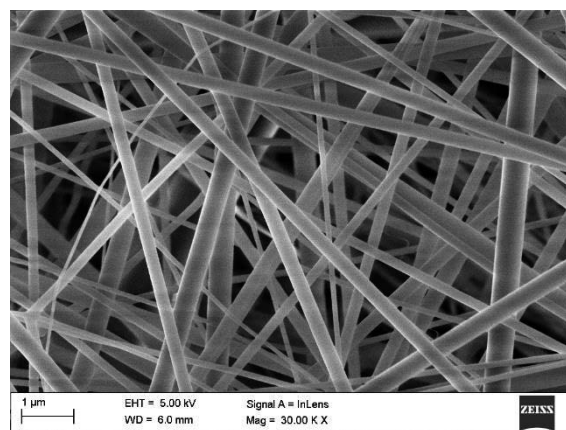
Na wykresie FTIR dla poliwinylpirolidonu również widoczne są piki dla liczb falowych 2944 cm^{-1} oraz 3421 cm^{-1} , lecz znacznie mniej intensywne. Odpowiadają one takim samym wiązaniom, co w przypadku SnO_2 (kolejno C-H oraz O-H) [26].

Na rysunkach 18-21 przedstawiono histogramy rozkładu średnicy włókien dla badanych próbek celem analizy wpływu zawartości SnO_2 w roztworze PVP- SnO_2 na średnicę włókien otrzymanych metodą elektroprzędzenia. Pomiary przeprowadzono w programie Makroaufmassprogramm (rysunek 17) [27]. Histogramy rozkładu średnic wykonano w programie Microsoft Excel z wykorzystaniem dodatku Toolpak, co umożliwiło zdefiniowanie poszczególnych przedziałów histogramów.



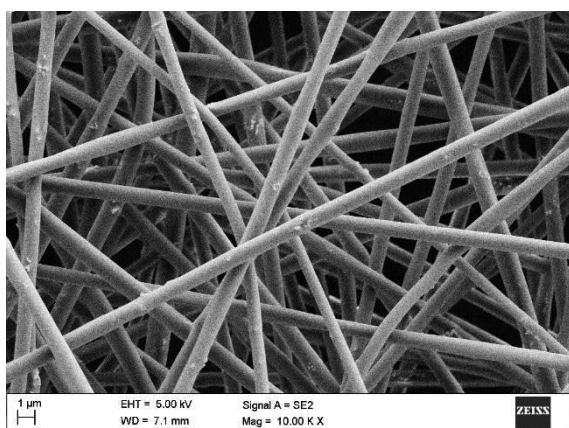
Rysunek 2. Morfologia nanowłókien PVP, powiększenie 10 000, napięcie przyspieszające 15 kV

Figure 2. PVP nanofibers structure, magnification: 10 000, accelerating voltage: 15 kV



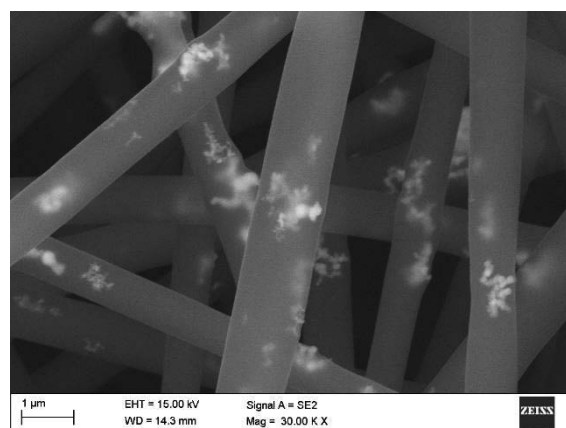
Rysunek 3. Morfologia nanowłókien PVP, powiększenie 30 000, napięcie przyspieszające 15 kV

Figure 3. PVP nanofibers structure, magnification: 30 000, accelerating voltage: 15 kV



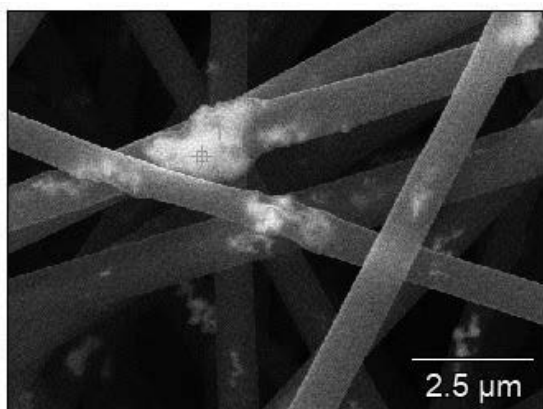
Rysunek 4. Morfologia nanowłókien PVP+5% SnO₂, powiększenie 10 000, napięcie przyspieszające 15 kV

Figure 4. PVP+5% SnO₂ nanofibers structure, magnification: 10 000, accelerating voltage: 15 kV



Rysunek 5. Morfologia nanowłókien PVP+5% SnO₂, powiększenie 30 000, napięcie przyspieszające 15 kV

Figure 5. PVP+5% SnO₂ nanofibers structure, magnification: 30 000, accelerating voltage: 15 kV



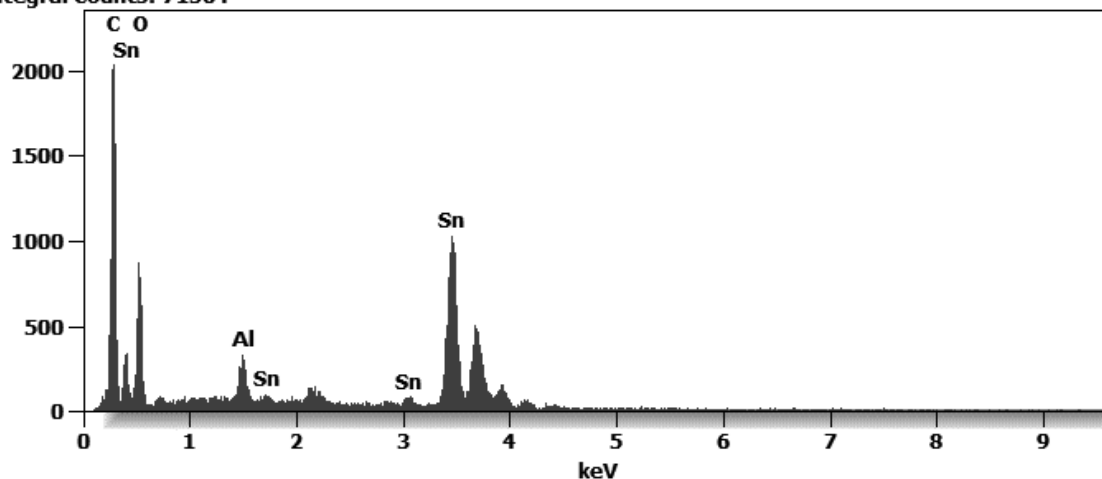
Rysunek 6. Morfologia nanowłókien PVP+5% SnO₂, z zaznaczonym miejscem, dla którego przeprowadzono analizę EDS, powiększenie 30 000, napięcie przyspieszające 15 kV

Figure 6. PVP+5% SnO₂ nanofibers structure with EDS analysis point, magnification: 30 000, accelerating voltage: 15 kV

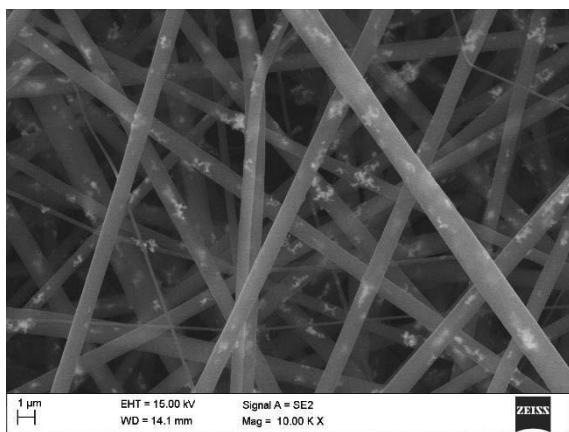
Tabela 1. Skład chemiczny w punkcie agregatu w nanowłóknach PVP+5% SnO₂ w punkcie 1
Table 1. Chemical composition of PVP+5% SnO₂ nanofibers in cluster point 1

	C	O	Al	Sn
% wag.	14,5	26,2	2,7	56,6
% at.	35,4	47,8	2,9	13,9

Integral Counts: 71564

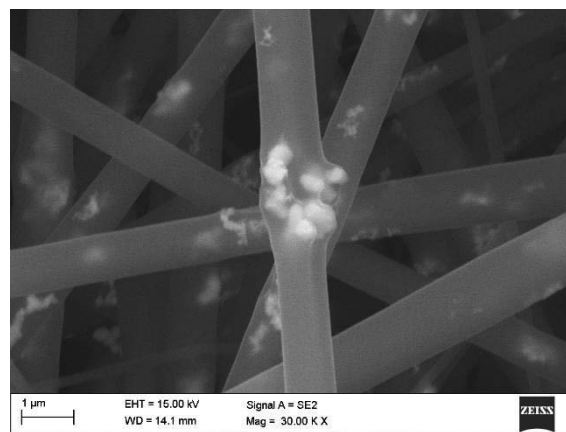


Rysunek 7. Mikroanaliza widma EDS agregatu w nanowłóknach PVP+5% SnO₂ w punkcie 1
Figure 7. EDS microanalysis of PVP+5% SnO₂ nanofibers in cluster point 1



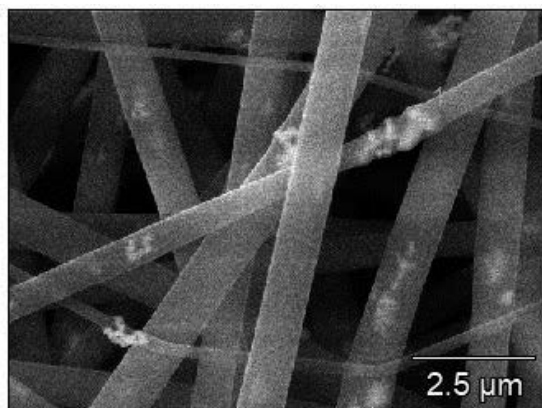
Rysunek 8. Morfologia nanowłókien PVP+10% SnO₂, powiększenie 10 000, napięcie przyspieszające 15 kV

Figure 8. PVP+10% SnO₂ nanofibers structure, magnification: 10 000, accelerating voltage: 15 kV



Rysunek 9. Morfologia nanowłókien PVP+10% SnO₂, powiększenie 30 000, napięcie przyspieszające 15 kV

Figure 9. PVP+10% SnO₂ nanofibers structure, magnification: 30 000, accelerating voltage: 15 kV

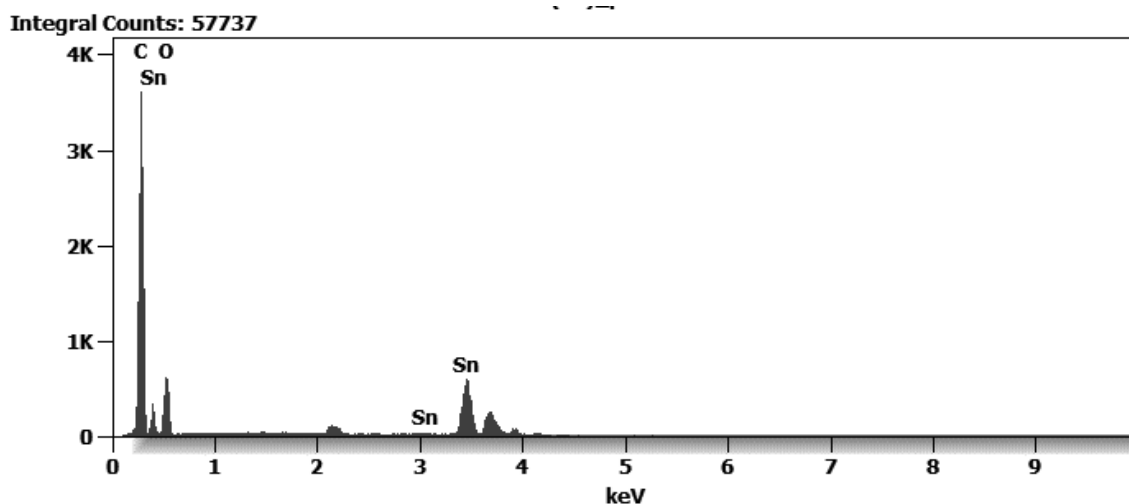


Rysunek 10. Morfologia nanowłókien PVP+10% SnO₂, z zaznaczonym miejscem, dla którego przeprowadzono analizę EDS, powiększenie 30 000, napięcie przyspieszające 15 kV

Figure 10. PVP+10% SnO₂ nanofibers structure with EDS analysis point, magnification: 30 000, accelerating voltage: 15 kV

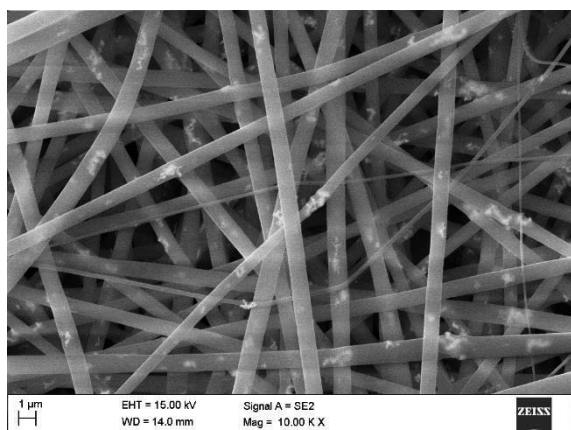
Tabela 2. Skład chemiczny w punkcie agregatu w nanowłóknach PVP+10% SnO₂ w punkcie 1
Table 2. Chemical composition of PVP+10% SnO₂ nanofibers in cluster point 1

	C	O	Sn
% wag.	29,1	26,9	44,0
% at.	54,1	37,6	8,3



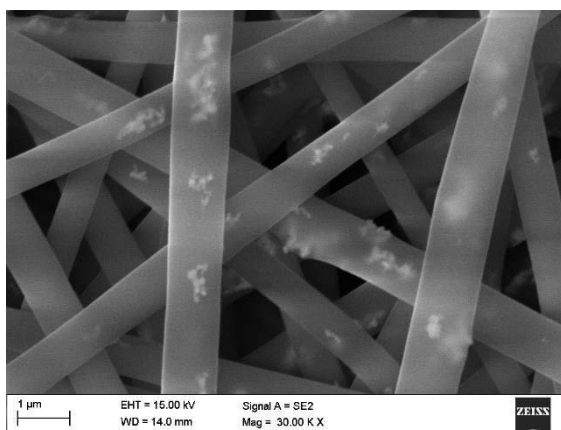
Rysunek 11. Mikroanaliza widma EDS agregatu w nanowłóknach PVP+10% SnO₂ w punkcie 1

Figure 11. EDS microanalysis of PVP+10% SnO₂ nanofibers in cluster point 1



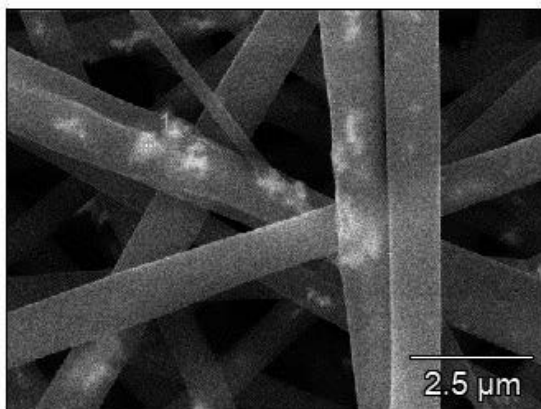
Rysunek 12. Morfologia nanowłókien PVP+10% SnO₂, powiększenie 10 000, napięcie przyspieszające 15 kV

Figure 12. PVP+15% SnO₂ nanofibers structure, magnification: 10 000, accelerating voltage: 15 kV



Rysunek 13. Morfologia nanowłókien PVP+10% SnO₂, powiększenie 30 000, napięcie przyspieszające 15 kV

Figure 13. PVP+15% SnO₂ nanofibers structure, magnification: 30 000, accelerating voltage: 15 kV

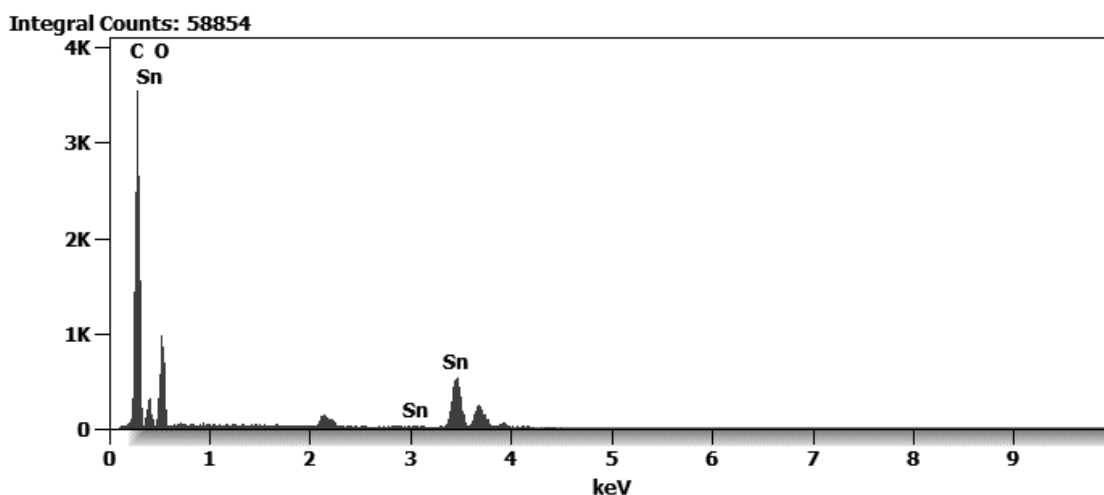


Rysunek 14. Morfologia nanowłókien PVP+15% SnO₂, z zaznaczonym miejscem, dla którego przeprowadzono analizę EDS, powiększenie 30 000, napięcie przyspieszające 15 kV

Figure 14. PVP+15% SnO₂ nanofibers structure with EDS analysis point, magnification: 30 000, accelerating voltage: 15 kV

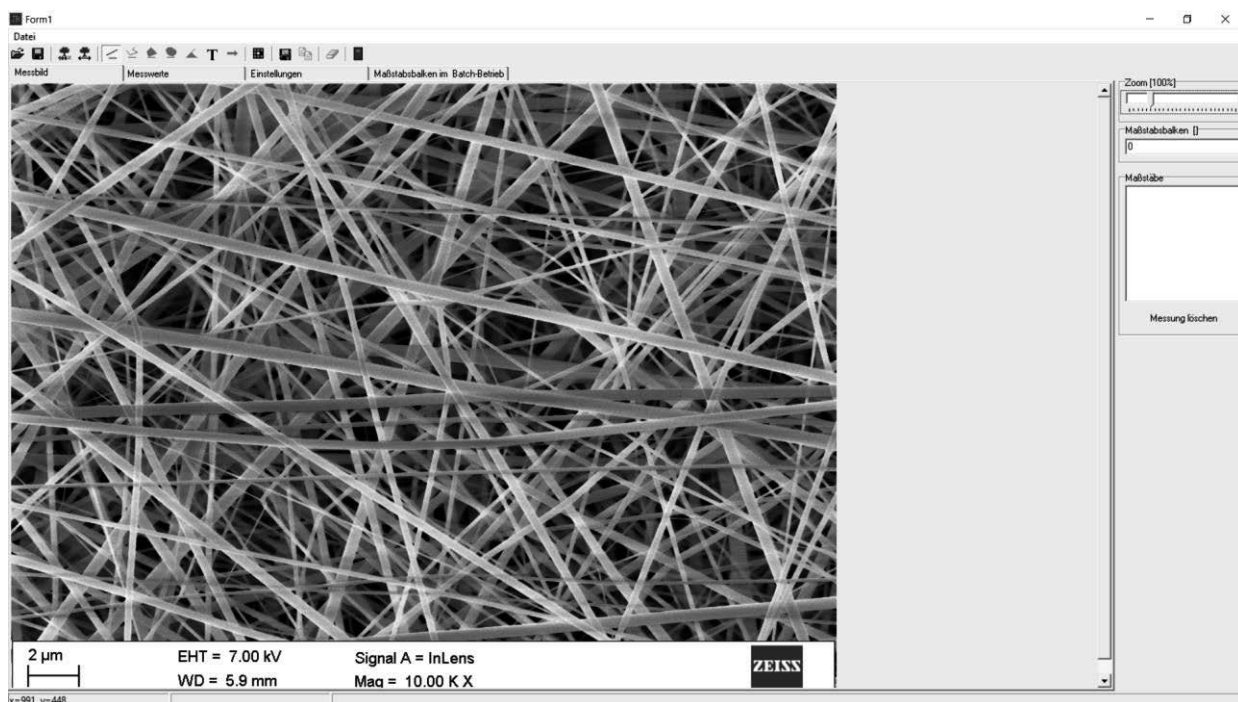
Tabela 3. Skład chemiczny w punkcie agregatu w nanowłóknach PVP+15% SnO₂ w punkcie 1
Table 3. Chemical composition of PVP+15% SnO₂ nanofibers in cluster point 1

	C	O	Sn
% wag.	28,0	33,8	38,2
% at.	48,9	44,3	6,8



Rysunek 15. Mikroanaliza widma EDS agregatu w nanowłóknach PVP+5% SnO₂ w punkcie 1
Figure 15. EDS microanalysis of PVP+15% SnO₂ nanofibers in point 1

Rysunek 16. Widmo FTIR wytworzonych nanowłókien
Figure 16. FTIR spectrum of produced nanofibers



Rysunek 17. Okno programu Makroaufmassprogram
Figure 17. Makroaufmassprogram screen capture

Na podstawie histogramów przygotowanych na podstawie pomiarów średnic nanowłókien (Rys. 18-21) zauważono, że wraz ze wzrostem zawartości SnO₂ maleje ilość włókien znajdujących się w frakcji od 0 do 0,64 mikrometrów. Jest to spowodowane osadzaniem SnO₂ na włóknie wytwarzanym w trakcie procesu. Powoduje to wzrost średnicy, co potwierdzają wykresy przedstawione na rysunkach 18-21.

Największą liczbę pomiarów średnic włókien zawierających SnO₂ zarejestrowano w przedziale od 0,90 do 1,03 mikrometra. Jest to spowodowane zawartością SnO₂ w włóknie, które konglomeruje w trakcie elektroprzędzenia w sposób losowy i osadza się na włóknie. W przypadku frakcji powyżej 1,42 mikrona dla próbek posiadających SnO₂ zauważono wzrost od 0 dla próbki zawierającej 5% SnO₂ do 4 pomiarów dla próbki 15% co może wpływać na inne własności.

Rozkłady pomiarów dla próbek zawierających SnO₂ przyjmują rozkład zbliżony do normalnego. Zauważono również, że wraz ze wzrostem stężenia SnO₂ w roztworze koloidalnym PVP-SnO₂ rozkład średnic przesuwa się w stronę wyższych wartości.

Czysty PVP ma stosunkowo małe średnice w stosunku do pozostałych próbek, ponieważ po analizie zdjęć mikroskopowych nie stwierdzono zaglomeryzowanych cząstek SnO₂ i charakterystycznych rozszerzeń takich jak na próbkach zawierających SnO₂. Nie stwierdzono zauważalnego poziomu zanieczyszczeń wzorcowej próbki zakłócającego znacznie dalsze analizy dla pozostałych próbek.

Na podstawie przeprowadzonych analiz dla badanych próbek zauważono, że wraz ze wzrostem stężenia SnO₂ znajdującego się w roztworze PVP-SnO₂ wzrost średnicy włókien oraz zauważany przyrost we frakcjach o największych średnicach tj. powyżej 1,42 mikrometra.

Rysunek 18. Rozkład średnicy włókien dla czystego PVP

Figure 18. Diameter distribution of pure PVP nanofibers

Rysunek 19. Rozkład średnicy włókien dla PVP+5% SnO₂

Figure 19. Diameter distribution of PVP+5% SnO₂ nanofibers

Rysunek 20. Rozkład średnicy włókien dla PVP+10% SnO₂
Figure 20. Diameter distribution of PVP+10% SnO₂ nanofibers

Rysunek 21. Rozkład średnicy włókien dla PVP+15% SnO₂
Figure 21. Diameter distribution of PVP+15% SnO₂ nanofibers

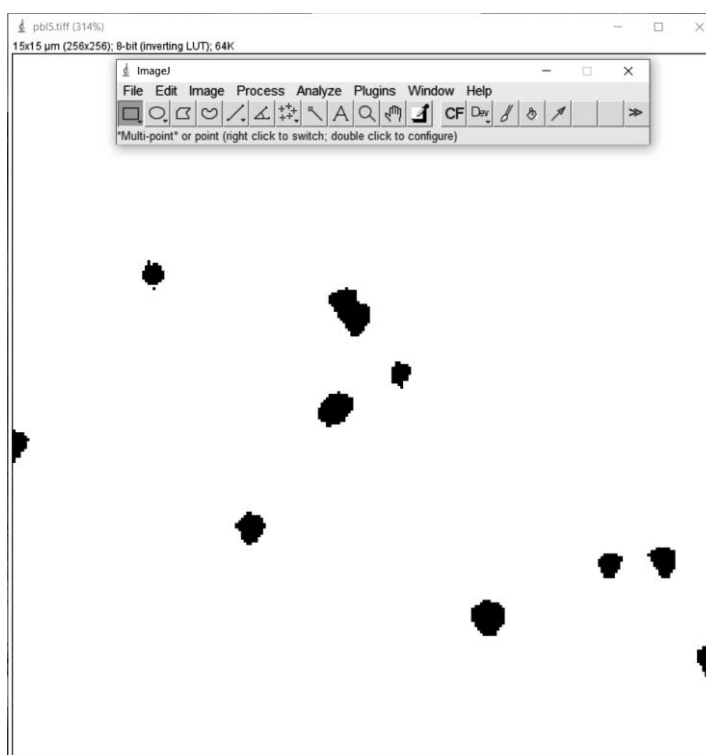
Na rysunkach 23-35 przedstawione zostały wyniki analizy przeprowadzonej za pomocą AFM, powłok wytworzonych poprzez powlekanie obrotowe. Zdjęcia zostały wygenerowane w wersji 2D oraz 3D. W celu określenia udziału procentowego osadzonych cząsteczek SnO₂ na powierzchni wykorzystano oprogramowanie ImageJ, którego okno robocze przedstawiono na rysunku 22.

Z analizy rysunków 23-26 wynika, że SnO₂ przy stężeniu 5% na włóknach wykonanych z PVP osadza się w stosunkowo niewielkim stopniu. Na podstawie analizy w programie ImageJ rysunku 24 stwierdzono, że zawartość SnO₂ wynosi 1,26%. Osadzone cząstki SnO₂ charakteryzują się zbliżonym do kuli kształtem. Topografia wykazała, że na powierzchni badanej próbki występują pojedyncze szczyty, przy których widoczne są niewielkie wyniosłości. Związane jest to z obecnością SnO₂. Na podstawie topografii powierzchni (rysunek 25) oraz histogramu rozkładu wysokości powierzchni (rysunek 26) można stwierdzić, że powierzchnia powłoki znajduje się na wysokości około - 35nm, dla której widoczna jest największa liczba zliczeń (na poziomie 4200). Niewielkie odchylenia od tej wysokości to nierówności powierzchni. Większość widocznych cząsteczek charakteryzuje się wysokością od 0nm wzwyż.

Na rysunkach 27, 28, 29, dotyczących 10% SnO₂, widać skonglomerowane cząstki SnO₂ o regularnych krawędziach. Topografia przedstawiona na rysunku 29 przedstawia pojedyncze szczyty o łagodnych kształtach. Porównując rysunek 28 z 24 można stwierdzić, że przy stężeniu 10% SnO₂ cząstki łączą się w większe aglomeraty niż przy stężeniu 5%. W oparciu o histogram (rysunek 30) oraz topografię próbki (rysunek 29) można stwierdzić, że powierzchnia włókien oscyluje około wysokości -50nm do 7nm. Większość cząsteczek charakteryzuje wysokość od 50nm wzwyż. W przedziale wysokości 7nm do 50nm mieszczą się zarówno cząsteczki jak i nierówności powierzchni.

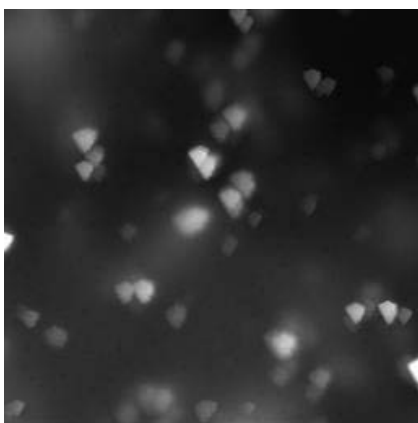
Analizując powyższe ilustracje można stwierdzić, że obszar zajęty przez SnO_2 przy stężeniu 15% jest największy spośród pozostałych badanych próbek. Rysunek 33 ujawnił, że cząstki SnO_2 osadzone na PVP posiadają nieregularne kształty oraz poszarpane krawędzie. Ilustracja 31 pokazuje, że osadzony tlenek cyny (IV) formuje szczyty złożone z kilku mniejszych, a nie pojedynczych cząstek, jak w przypadku poprzednich próbek. Zauważono, że próbka zawierająca 15% SnO_2 formuje aglomeraty, tak jak próbka zawierająca 10% SnO_2 . Największą liczbę zliczeń zauważono na poziomie około -5 nanometrów, a drugim pod względem intensywności jest pik na poziomie 0 nm. Próbka cechuje się również licznymi wgłębieniami, widocznymi na rysunkach 31 i 33. Wgłębienia te znajdują się przy osadzonych cząstkach SnO_2 .

Powierzchnia wytworzonych nanowarstw charakteryzuje się ciągłą strukturą z licznymi wypustkami. Są to nanocząstki dwutlenku cyny. Wraz ze wzrostem stężenia SnO_2 widoczna jest większa ilość wypukłości oraz znaczny wzrost ich wysokości pomiędzy stężeniem 5%, a 15%. Zwiększenie udziału SnO_2 w powierzchni powłok zostało potwierdzone poprzez analizę przeprowadzoną za pomocą programu ImageJ, której wyniki przedstawiono na rysunku 35.



Rysunek 22. Okno programu ImageJ

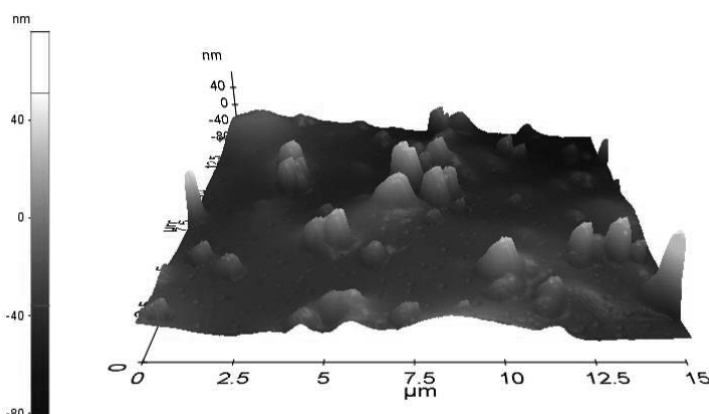
Figure 22. ImageJ screen capture



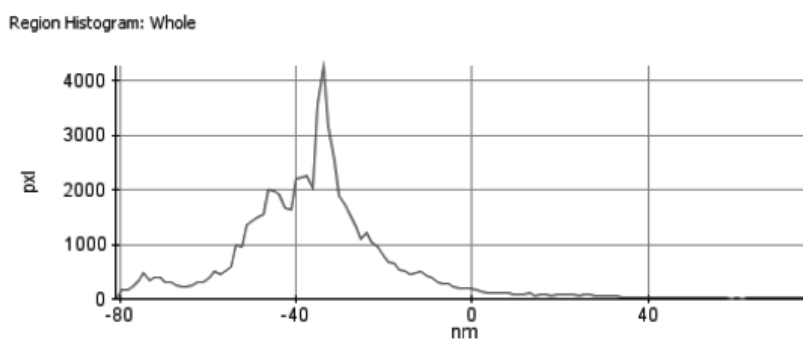
Rysunek 23. Topografia 2D powłoki PVP+5%SnO₂ wykonana metodą AFM
 Figure 23. 2D topography of PVP+5%SnO₂ spin-coated layer (AFM method)



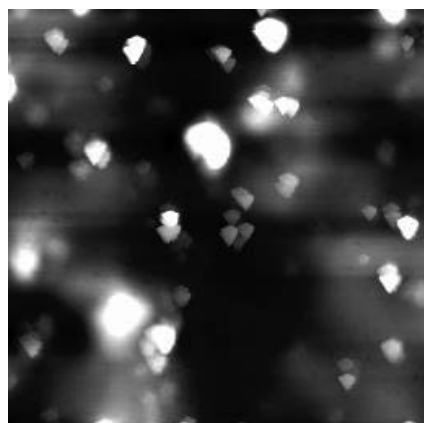
Rysunek 24. Topografia 2D powłoki PVP+5%SnO₂ (w skali szarości) - wyznaczenie skupisk SnO₂
 Figure 24. 2D topography of PVP+5%SnO₂ spin-coated layer (grayscale) - designation of SnO₂ clusters



Rysunek 25. Topografia 3D powłoki PVP+5%SnO₂
 Figure 25. 3D topography of PVP+5%SnO₂ spin-coated layer



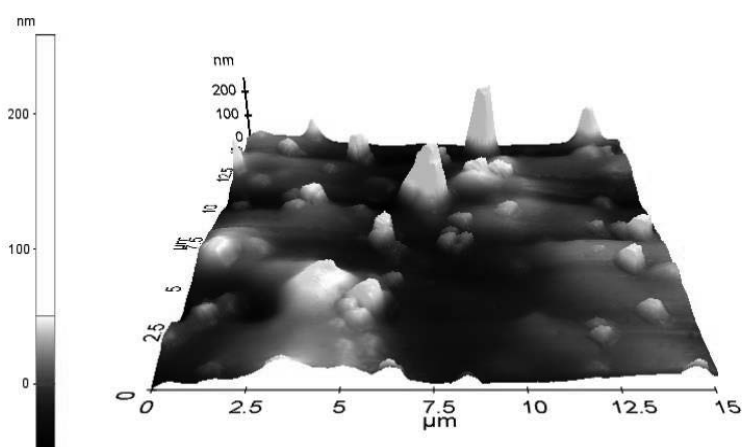
Rysunek 26. Histogram rozkładu wysokości powierzchni PVP+5%SnO₂
 Figure 26. Histogram of PVP+5%SnO₂ surface height



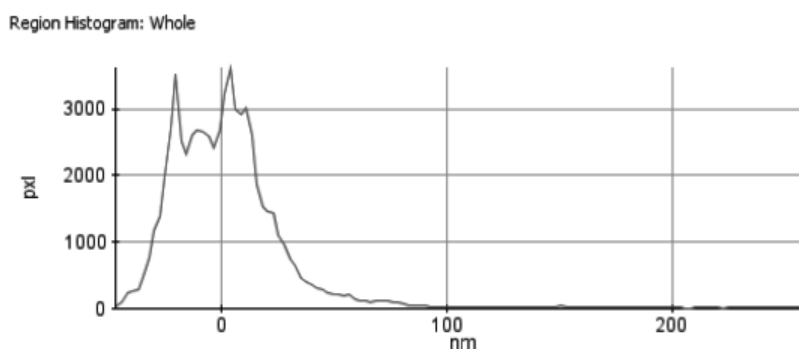
Rysunek 27. Topografia 2D powłoki PVP+10%SnO₂ wykonana metodą AFM
 Figure 27. 2D topography of PVP+10%SnO₂ spin-coated layer (AFM method)



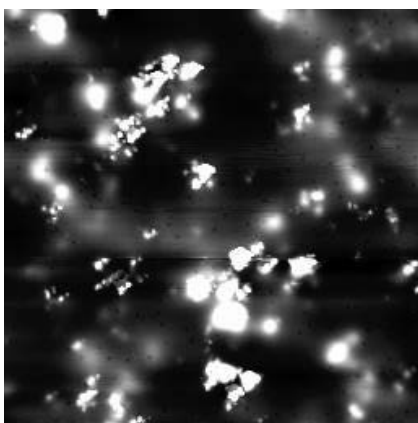
Rysunek 28. Topografia 2D powłoki PVP+10%SnO₂ (w skali szarości) - wyznaczenie skupisk SnO₂
 Figure 28. 2D topography of PVP+10%SnO₂ spin-coated layer (grayscale) - designation of SnO₂ clusters



Rysunek 29. Topografia 3D powłoki PVP+10%SnO₂
 Figure 29. 3D topography of PVP+10%SnO₂ spin-coated layer



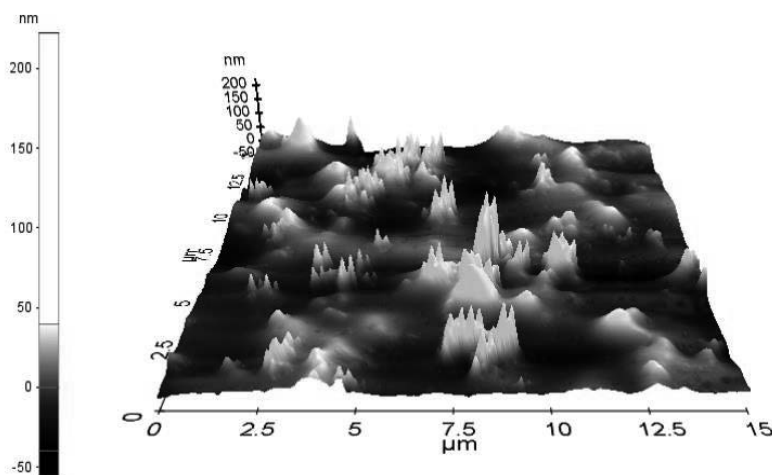
Rysunek 30. Histogram rozkładu wysokości powierzchni PVP+10%SnO₂
 Figure 30. Histogram of PVP+10%SnO₂ surface height



Rysunek 31. Topografia 2D powłoki PVP+15%SnO₂ wykonana metodą AFM
Figure 31. 2D topography of PVP+15%SnO₂ spin-coated layer (AFM method)

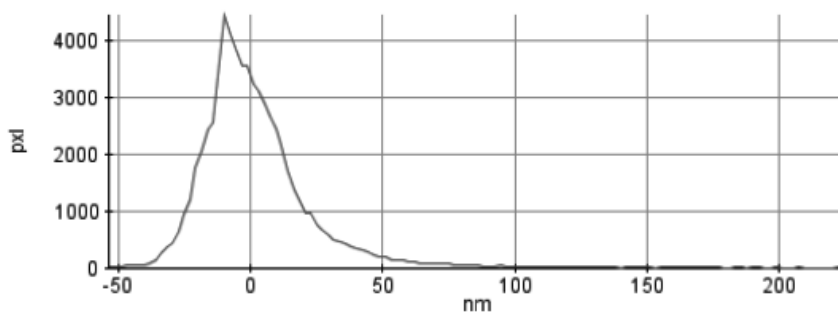


Rysunek 32. Topografia 2D powłoki PVP+15%SnO₂ (w skali szarości) - wyznaczenie skupisk SnO₂
Figure 32. 2D topography of PVP+15%SnO₂ spin-coated layer (grayscale) - designation of SnO₂ clusters



Rysunek 33. Topografia 3D powłoki PVP+15%SnO₂
Figure 33. 3D topography of PVP+15%SnO₂ spin-coated layer

Region Histogram: Whole



Rysunek 34. Histogram rozkładu wysokości powierzchni PVP+15%SnO₂
Figure 34. Histogram of PVP+15%SnO₂ surface height

W tabeli 4 przedstawiono wyniki analizy AFM. Z analizy tabeli 4 wynika, że najmniejszą wartość chropowatości włókien PVP+SnO₂ odnotowano dla próbki zawierającej 5% SnO₂, a największą dla zawierającej 10% SnO₂. Za takie wartości chropowatości odpowiedzialne jest łączenie się w aglomeraty się SnO₂ oraz fakt, że w trakcie procesu elektroprzędzenia SnO₂ osadza się losowo na włóknach PVP. W przypadku próbki o zawartości SnO₂ wynoszącej 15%, zauważono mniejsze chropowatości w stosunku do próbki z dodatkiem 10% SnO₂. Jest to związane z aglomeracją SnO₂, którą zauważono na zdjęciach spod mikroskopu AFM poddanych analizie w programie ImageJ, w postaci skupisk zabarwionych na czarno. Z tego powodu chropowatość próbki PVP+15%SnO₂ jest mniejsza od chropowatości próbki PVP+10%SnO₂ [28]. Można zatem wywnioskować (podobnie jak w pracy [29]), że zawartość procentowa SnO₂ ma znaczny wpływ na wartość chropowatości. Dokonano również analizy zawartości procentowej cząsteczek SnO₂ osadzonych na powierzchni próbek. Dane te przedstawiono w ostatniej kolumnie tabeli 4 oraz na ich podstawie wykonano wykres (Rysunek 35).

Tabela 4. Wyniki analizy AFM dla próbek PVP+SnO₂Table 4. Results of the AFM analysis for PVP+SnO₂ samples

Próbka	Wartość minimalna [nm]	Wartość maksymalna [nm]	Amplituda [nm]	R _q [nm]	R _a [nm]	R _z [nm]	Zawartość procentowa osadzonego SnO ₂ na próbce [%]
PVP+5% SnO ₂	-82,320	75,998	158,319	17,40	12,37	157,00	1,26
PVP+10%SnO ₂	-49,649	258,430	308,080	25,60	17,61	297,68	7,48
PVP+15%SnO ₂	-55,746	222,292	278,038	20,19	14,42	255,20	9,58

Symbole w tabeli:

R_q – średnia chropowatość

R_a – największa wysokość profilu) [nm]

R_z – największa wysokość profilu) [nm]

Rysunek 35. Zależność zajętej powierzchni przez cząstki SnO₂ od stężenia procentowego roztworu PVP-SnO₂

Figure 35. Dependence of the area occupied by SnO₂ particles on the concentration of the PVP-SnO₂ solution

Z wykresu wynika, że powierzchnia, na której zostały osadzone cząstki SnO₂ rośnie wraz ze wzrostem stężenia procentowego roztworu PVP-SnO₂. W celu sprawdzenia liniowości tej zależności, skorzystano z metody najmniejszych kwadratów. Jako zmienną x przyjęto stężenie procentowe SnO₂ w roztworze PVP-SnO₂, a funkcja y(x) określa procentowy udział zajętej powierzchni przez osadzone cząstki SnO₂. Zatem zależność tę opisuje wzór (1):

(1)

Współczynnik dopasowania regresji liniowej dla równania (1) wynosi 0,9244. Jest on dosyć wysoki ($R^2 > 0,9$) z powodu małej ilości punktów ($n = 3$) oraz “rozrzutu” wartości stężeń SnO₂. Nie da się więc jednoznacznie stwierdzić, czy można szacować przyrost zajętej powierzchni za pomocą funkcji liniowej dla większej ilości próbek, jednak biorąc pod uwagę wyłącznie punkty z badania, zależność można uznać za liniową.

4. WNIOSKI

Wytwarzając nanowłókna metodą elektroprzędzenia, stosując kolektor w postaci płaskiej nieruchomej płytki, nie ma możliwości wytworzenia ukierunkowanej struktury a więc własności uzyskanych nanowłókien będą izotropowe. Na zdjęciach SEM (rysunki 4-6, 8-10, 12-14) widoczne nanocząstki SnO₂ osadzają się głównie na powierzchni włókien i płytce pod ich powierzchnią.

Mikroanaliza składu chemicznego wykazuje nieliniową zależność udziału masowego cyny i tlenu w obszarach agregatów tlenku cyny (IV) widocznych na rysunkach 4-6, 8-10, 12-14. Prawdopodobnie jest to spowodowane wyborem obszarów pomiarowych. W przypadku cieńszej warstwy utworzonej z nanowłókien, węgiel z podłoża będzie silniej oddziaływał z

wiązką elektronów, a więc będzie bardziej wykrywalny. Wzrost udziału SnO₂ w wytworzonych nanowłóknach w zależności od stężenia tlenku w roztworze polimerowym, został potwierdzony analizą widma FTIR, w którym dla liczb falowych charakterystycznych dla obecności tlenków zaobserwowano wzrost absorpcji względem nanowłókien wytworzonych z czystego PVP, a także pomiędzy różnymi zawartościami SnO₂ w postaci dodatku do roztworu polimerowego.

Wzrost stężenia SnO₂ powoduje wzrost średnicy nanowłókien ze względu na osadzanie się nanocząstek na ich powierzchni. Przyrost średnicy najbardziej zauważalny jest we frakcjach o największych średnicach. Od największej średnicy czystego PVP na poziomie 0,64nm do ponad 1,42 dla włókien z dodatkiem 10, 15% SnO₂.

Widoczna na zdjęciach SEM chropowatość powierzchni nanowłókien może być wynikiem procesu napyłania próbek, który niezbędny jest do umożliwienia badania próbek metodą mikroskopii elektronowej. Można by stwierdzić, że dodatki tlenkowe nie mają bezpośredniego wpływu na chropowatość powierzchni nanowłókien, jednakże nie została zbadana faktyczna jej wartość. Dodatek ten jednak wykazał wpływ na chropowatość powłok wytworzonych metodą spin-coatingu. Wzrost stężenia SnO₂, odzwierciedlony w zawartości procentowej zajętej powierzchni powłoki, spowodował wzrost jej chropowatości. Oba parametry cechuje nieliniowość, ponieważ największe wartości odnotowano dla stężenia SnO₂ wynoszącego 10%. Duża rozbieżność wartości została wykryta pomiędzy stężeniami 5% i 10%. Dla udziału powierzchniowego jest ona blisko 3 krotnie większa niż pomiędzy 10%, a 15%.

LITERATURA

1. Yu-Jin L., Hyo-Jin A.: Fabrication of uniform SnO₂-SiO₂-Pt composite nanofibres via co-electrospinning, *Ceramics International*, Volume 39 (2013) 5303-5308.
2. F.G. El Desouky, M.M. Saadeldin, M.A. Mahdy, I.K. El Zawawi: Tuning the structure, morphological variations, optical and magnetic properties of SnO₂/NiFe₂O₄ nanocomposites for promising applications, *Vacuum*, Volume 185 (2021) 110005.
3. P. Dhatarwal, S. Choudhary, R.J. Sengwa: Effectively nanofiller concentration tunable dielectric properties of PVP/SnO₂ nanodielectrics, *Materials Letters*, Volume 273 (2020) 127913.
4. P. Dhatarwal, S. Choudhary, R.J. Sengwa: Multifunctional (PVP/PEO)/SnO₂ nanocomposites of tunable optical and dielectric properties, *Optik*, Volume 221 (2020) 165368.
5. V. Siva, D. Vanitha, A. Murugan, A. Shameem, S.A. Bahadur: Studies on structural and dielectric behaviour of PVA/PVP/SnO nanocomposites, *Composites Communications*, Volume 23 (2021) 100597.
6. T. Tański: Struktura i własności nanomateriałów jednowymiarowych wytwarzanych w procesie elektroprzędzenia, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2009.
7. S. Das, V. Jayaraman: SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors, *Progress in Materials Science* Volume 66 (2014) 112-255.
8. Ch.S. Reddy, L. Zhang, T. Kang, Y. Lin, Y. Qiu, A.S. Reddy: Annealing impact on the structural and optical properties of electrospun SnO₂ nanofibers for TCOs, *Ceramics International*, Volume 44, (2018) Pages 4586-4591.

9. T. Subbiah, G.S. Bhat., R.W. Tock, S. Parameswaran, S.S. Ramkumar: (2005), Electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Polymers SCIENCE*, Volume 96 (2005) 557-569.
10. S. Peng, L. Li, J.K.Y. Lee, L. Tian, M. Srinivasan, S. Adams, S. Ramakrishn: Electrospun carbon nanofibers and their hybrid composites as advanced materials for energy conversion and storage, *Nano Energy*, Volume 22 (2016) 361-395.
11. B.S. Yilbas, A. Al-Sharafi, H. Ali: *Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility*, Elsevier (2019) 45-98.
12. A. Boudrioua, M. Chakaroun, A. Fischer: *2 - Organic Light-emitting Diodes*, *Organic Lasers*, Elsevier (2017) 49-93.
13. S.S. MALI, J.V. Patil, H. Kim, C.H. Kong: Synthesis of SnO₂ nanofibers and nanobelts electron transporting layer for efficient perovskite solar cells, *Nanoscale* (2018) 8275-8284.
14. N.M. Al-Hada, A. Al-Ghaili, H. Kasim: Effect of PVP Concentration on Particle Size, Morphological and Optical Properties, *IEEE Access* (2020) 93444-93454.
15. D. Toloman, O. Pana, M. Stefan, A. Popa, C. Leostean, S. Macavei, D. Silipas, I. Perhaita, M.D. Lazar, L. Barbu-Tudoran: Photocatalytic activity of SnO₂-TiO₂ composite nanoparticles modified with PVP, *Journal of colloid and interface science*, Volume 542 (2019) 296-307.
16. Q.R. Zhao: Controllable synthesis and catalytic activity of SnO₂ nanostructures at room temperature, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 19 (2009) 1227-1231.
17. Y. Hu, Q.R. Yang, J. Ma, S.L. Chou, M. Zhu, Y. Li.: Sn/SnO₂@C composite nanofibers as advanced anode for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, Volume 186 (2015) 271-276.
18. P.H. Phuoc, C.M. Hung, N.V. Toan, N.V. Duy, N.D. Hoa, N.V. Hien: One-step fabrication of SnO₂ porous nanofiber gas sensors for sub-ppm H₂S detection, *Sensors and Actuators A: Physical*, Volume 303 (2020) 111722.
19. P. Pascariu-Dorneanu, A. Airinei, N. Olaru, N. Fifere, C. Doroftei, F. Iacomi: Preparation and characterization of some electrospun polysulfone nanocomposites reinforced with Ni doped SnO₂ nanoparticles, *European Polymer Journal*, Volume 91 (2017) 326-336.
20. W. Albery, M. Archer: Optimum efficiency of photogalvanic cells for solar energy conversion. *Nature*, Volume 270 (1977) 399-402.
21. V. Dhumale, R.K. Gangwar, S. Datar, R.B. Sharma: (2012). Reversible Aggregation Control of Polyvinylpyrrolidone Capped Gold Nanoparticles as a Function of pH, *Materials Express*, Volume 2 (2012) 311-318.
22. I.A. Safo, M. Werheid, C. Dosche, M. Oezaslan: The role of polyvinylpyrrolidone (PVP) as a capping and structure-directing agent in the formation of Pt nanocubes, *Nanoscale Advances*, Issue 8 (2019) 3095-3106.
23. B. Zhang, Y. Tian, J.X. Zhang, W. Cai, The FTIR studies of SnO₂:Sb(ATO) films deposited by spray pyrolysis, *Materials Letters*, Volume 65, Issue 8 (2011) 1204-1206.
24. C. Priyadharsini, S. Mathiyalagan, P. Annamalai, P. Anbarasan, S. Renganathan, V. Aroulmoji: Effect of Mg Doping on Structural and Optical Properties of SnO₂ Nanoparticles by Chemical Co-Precipitation Method, *International Journal of Advanced Science and Engineering*, Volume 3 (2017) 428-434.
25. M. Akram, A.T. Saleh, W.A.W. Ibrahim, A. Awan, R. Hussain: Continuous microwave flow synthesis (CMFS) of nano-sized tin oxide: Effect of precursor concentration. *Ceramics International*, Volume 42 (2016) 8613-8619.

26. Kamaruddin, D. Edikresnha, I. Sriyanti, M.M. Munir, Khairurrijal: Synthesis of Polyvinylpyrrolidone (PVP)-Green Tea Extract Composite Nanostructures using Electrohydrodynamic Spraying Technique, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 202 (2017) 012043.
27. I. Cielecka, M. Szustak, H. Kalinowska, E. Gendaszewska-Darmach, M. Ryngajłło, W. Maniukiewicz, S. Bielecki: Glycerol-plasticized bacterial nanocellulose-based composites with enhanced flexibility and liquid sorption capacity, Cellulose, Volume 26 (2019) 5409-5426.
28. P.K. Szewczyk, D.P. Ura, S. Metwally, J. Knapczyk-Korczak, M. Gajek, M.M. Marzec, A. Bernasik, U. Stachewicz: Roughness and fiber fraction dominated wetting of electrospun fiber-based porous meshes, Polymers, Volume 11, Issue 1 (2019) 34.
29. S. Wen, L. Liu, L. Zhang, Q. Chen, L. Zhang, H.Fong: Hierarchical electrospun SiO₂ nanofibers containing SiO₂ nanoparticles with controllable surface-roughness and/or porosity, Materials Letters, Volume 64, Issue 13 (2010) 1517-1520.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Wpływ wzoru druku na wytrzymałość na rozciąganie materiałów kompozytowych drukowanych 3D w technologii FDM

M. Jędrzejczyk^a, M. Paluch^a, T. Słaboszewski^a, D. Solipiwo^a, M. Adamiak^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny

^b Laboratorium Badania Materiałów, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska

email: marcin.adamiak@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań nad wpływem wzoru druku 3D na wytrzymałość materiału kompozytowego włókno węglowe - nylon. Przedstawiono charakterystykę procesu druku 3D w technologii FDM. W ramach badań zostały wydrukowane próbki z filamentu 3DXTech CF-Nylon, na drukarce Double P255 (3DGence). W trakcie badań zastosowano zmienny parametr, jakim był wzór druku. Następnie wykonano statyczną próbę rozciągania, w celu oceny wpływu wzoru drukowania na wytrzymałość na rozciąganie. Wyniki badań potwierdzają istotny wpływ parametrów druku na własności mechaniczne otrzymanych próbek – wzrost wytrzymałości na rozciąganie z ok. 29 MPa do ok. 51MPa (75%).

Abstract: The article presents the results of research on the influence of the 3D printing pattern on the strength of the carbon fiber-nylon composite material. The characteristics of the 3D printing process in FDM technology are presented. As part of the research, samples of 3DXTech CF-Nylon filament were printed on a Double P255 (3DGence) printer. During the tests, a variable parameter was used, which was the print pattern. A static tensile test was then performed to evaluate the effect of the printing pattern on the tensile strength. The test results confirm the significant influence of the printing parameters on the mechanical properties of the obtained samples - an increase in tensile strength from approx. 29 MPa to approx. 51 MPa (75%).

Słowa kluczowe: druk 3D, FDM, materiały kompozytowe, nylon, technologie przyrostowe

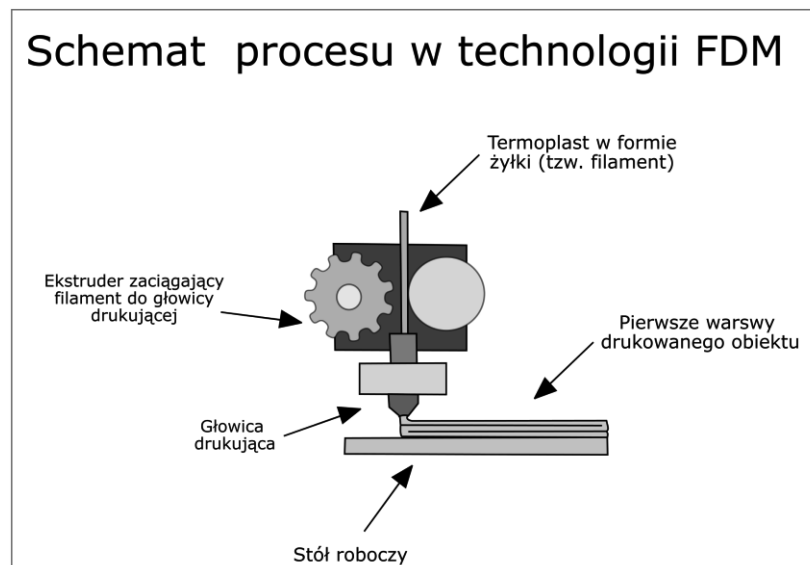
1. WSTĘP

Technologia FDM (Fused Deposition Modeling) jest to obecnie jedna z najbardziej rozpowszechnionych metod druku 3D. Metoda ta polega na warstwowym nakładaniu przetapianego materiału termoplastycznego na drukowany model. Technologia ta daje możliwość tworzenia modeli użytkowych, prototypów, makiet marketingowych, czy też elementów kompozytowych. Jest to najbardziej optymalna metoda szybkiego prototypowania

części, które muszą zachować wymaganą standardową tolerancję. Technologia ta gwarantuje wysoką jakość, przystępność cenową oraz krótki czas realizacji [1-5].

Metoda FDM podobnie jak inne technologie druku 3D została powołana do życia w odpowiedzi na poszukiwanie szybszego i tańszego sposobu wytwarzania prototypów. z czasem użytkownicy drukarek 3D tego typu zaczęli poszerzać możliwości ich zastosowania produkując przy ich pomocy także finalne produkty lub ich elementy [1-3].

W technologii FDM materiałem wykorzystywanym do druku jest termoplastyczne tworzywo w postaci żyłki nawiniętej na szpule tzw. filament. Materiał jest doprowadzany do ekstrudera, gdzie jest ogrzewany i topiony. Następnie płynny filament jest rozprowadzany warstwa po warstwie według obrysu modelu 3D przetworzonego przez specjalne oprogramowanie do druku 3D. Po naniesieniu warstwy materiał studzi się i utwardza, a stół roboczy opuszcza się o wysokość warstwy, robiąc miejsce na kolejną. Tak krok po kroku budowany jest model do osiągnięcia pełnych wymiarów. Przymocowanie głowicy drukującej do 3-osiowego systemu umożliwia jej poruszanie się, a tym samym budowanie elementów w kierunkach X, Y oraz Z. W technologii tej istnieje możliwość wytwarzania bez materiału podporowego, jeśli pozwala na to geometria obiektu. Najczęściej jednak materiał jest nanoszony albo przez ten sam układ plastyfikujący albo przez dodatkowy ekstruder. W zależności od maszyny funkcję supportu może pełnić materiał budulcowy (wówczas jest on usuwany mechanicznie poprzez odłamywanie i odcinanie) lub rozpuszczalny materiał podporowy – usuwany w dedykowanej myjce [1-5].



Rysunek 1. Schemat druku 3D w technologii FDM [1]

Figure 1. Scheme of 3D printing in FDM technology [1]

W przypadku technologii FDM możliwe jest ustawienie własnych parametrów procesu druku. Do regulowanych parametrów można zaliczyć: temperaturę dysz drukujących oraz platformy roboczej, prędkość budowy elementu oraz prędkość wentylatora chłodzącego [1-2].

Ponadto podczas projektowania procesu w specjalnie przeznaczonym do tego oprogramowaniu decydujemy o takich aspektach jak: rozmieszczenie drukowanego modelu na stole, wysokość jednej warstwy, ilość warstw, stopień wypełnienia, jakość wydruku, wzór wypełnienia oraz typ adhezji. Wszystkie wymienione parametry wpływają zarówno na jakość, jaki i czas wydruku [1-2].

Technologia wykorzystuje dokładnie te same tworzywa sztuczne, jakie są stosowane np. w formowaniu wtryskowym. Ten aspekt sprawia, że FDM idealnie nadaje się z jednej strony do tworzenia funkcjonalnych prototypów o tych samych lub bardzo zbliżonych właściwościach fizyczno-chemicznych co finalne produkty, a z drugiej do tworzenia finalnych produktów lub prefabrykatów w niższych ilościach powodujących, że formowanie wtryskowe byłoby nieopłacalne [2-5].

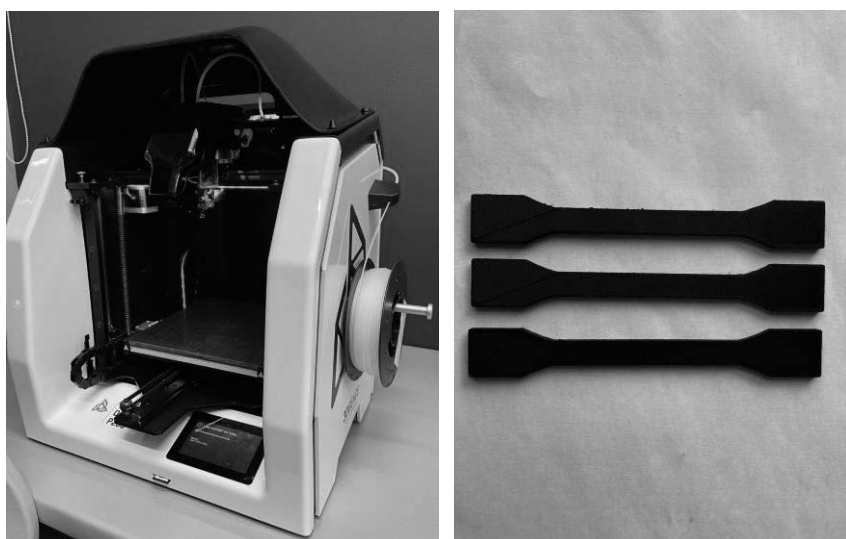
Do największych zalet FDM należy szybkie dostosowywanie wypełnienia drukowanych 3D modeli. Oznacza to, że bardzo łatwo jest wydrukować prototyp tylko w celu sprawdzenia dopasowania i wykończenia. Przy niskim wypełnieniu wewnętrznym, a nawet pustym, oszczędzamy na kosztach materiałów. Po zakończeniu fazy projektowania można przeprowadzać finalne kontrole lub uruchamiać małe i średnie serie produkcyjne przy docelowych wypełnieniach danego wydruku 3D [3-5].

2. MATERIAŁ DO BADAŃ

W ramach badań wytworzono próbki metodą druku 3D w technologii FDM. Materiałem wykorzystanym do druku był filament kompozytowy 3DXTech CF-Nylon. Użyty materiał nylon, jest dodatkowo wzmocniony włóknem węglowym. Materiał wykazuje wysoką odporność termiczną i chemiczną. W porównaniu do standardowego nylonu materiał wzmocniany CF wykazuje mniejszy skurcz termiczny a także większą sztywność tworzonych modeli [5].

Urządzeniem wykorzystanym do wytworzenia próbek była drukarka Double P255 firmy 3DGence . Drukarka oraz wydrukowane na niej próbki zostały przedstawione na rysunku 2. Specyfikację techniczną drukarki przedstawiono w tabelicy 1.

Parametry procesu druku przedstawiono w tabelicy 2. Zmiennym parametrem był wzór druku. Na rys. 3 przedstawiono zastosowane wzory druku- Triangles i Quarter Cubic Następnie wydrukowane i oczyszczone próbki poddano statycznej próbie rozciągania na maszynie wytrzymałościowej ZWICK Z/020 oraz wizualnemu badaniu przełomów na mikroskopie stereoskopowym SteREO Discovery firmy Zeiss.



Rysunek 2. Drukarka Double P255 firmy 3DGence oraz widok wydrukowanych na niej próbek
Figure 2. Double P255 printer by 3Dgence and the view of the samples printed on it

Tablica 1. Specyfikacja techniczna drukarki Double P255 firmy 3DGence

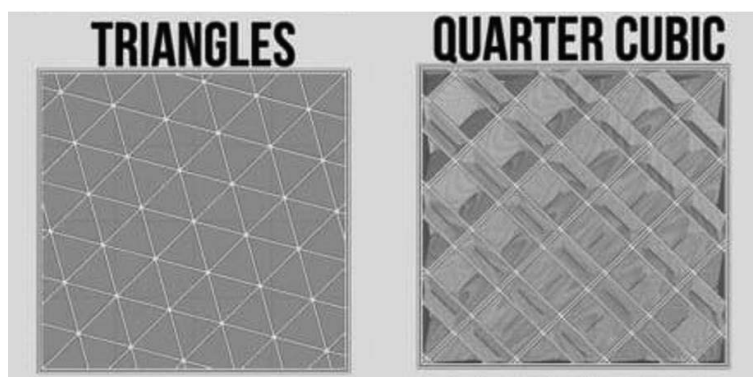
Table 1. Technical specification of Double P255 printer by 3DGence

Technologia druku	FFF
Przestrzeń robocza	190 × 255 × 195 mm (9 448 cm ³)
Min. grubość warstwy	20 μm
Liczba głowic	2
Średnica dyszy	0.4/0.4 mm
Średnica filamentu	1.75 mm
Temperatura głowicy	270°C
Temperatura stołu	160°C
Materiał modelowy	PLA, PP, PA, ABS, TPU
Materiał podporowy	rozpuszczalny, wyłamywany

Tablica 2. Parametry druku 3D

Table 2. 3D printing parameters

Parametr	Próbki 1-3	Próbki 4-6
Filament	3DXTech CF-Nylon	3DXTech CF-Nylon
Podpory	brak	brak
Wysokość jednej warstwy	0,25mm	0,25mm
Stopień wypełnienia	50%	50%
Jakość wydruku	standardowa	Standardowa
Wytrzymałość	Standardowa	Standardowa
Wzór druku	Triangles	Quarter Cubic
Typ adhezji	Skirt	Skirt



Rysunek 3. Zastosowane wzory druku- Triangles i Quarter Cubic [6]

Figure 3. Applied printing patterns - Triangles and Quarter Cubic [6]

3. WYNIKI BADAŃ

Wyniki statycznej próby rozciągania w postaci przykładowych wykresów przedstawiono na rysunkach 4 i 5. Rysunek 4 przedstawia wykres dla próbek drukowanych we wzorze Triangles.

Możemy zauważyć, że próbki wydrukowane w tym wzorze wykazują średnią wytrzymałość na rozciąganie na poziomie 29,5 MPa. Rysunek 5 przedstawia natomiast wykresy dla próbek drukowanych we wzorze Quarter Cubic. w przypadku tych próbek średnia wytrzymałość na rozciąganie wynosi 51,7 MPa. Na podstawie wyników statycznej próby rozciągania możemy stwierdzić, że próbki drukowane we wzorze Quarter Cubic wykazują wyższą wytrzymałość na rozciąganie w porównaniu do próbek drukowanych we wzorze Triangles. Zestawienie wyników statycznej próby rozciągania zostało przedstawione w Tablicy 3.

Rysunek 4. Przykładowy wykres statycznej próby rozciągania próbki drukowanej we wzorze Triangles

Figure 4. An example of a static tensile test plot of a sample printed in the Triangles pattern

Rysunek 5 . Przykładowy wykres statycznej próby rozciągania próbki drukowanej we wzorze Quarter Cubic

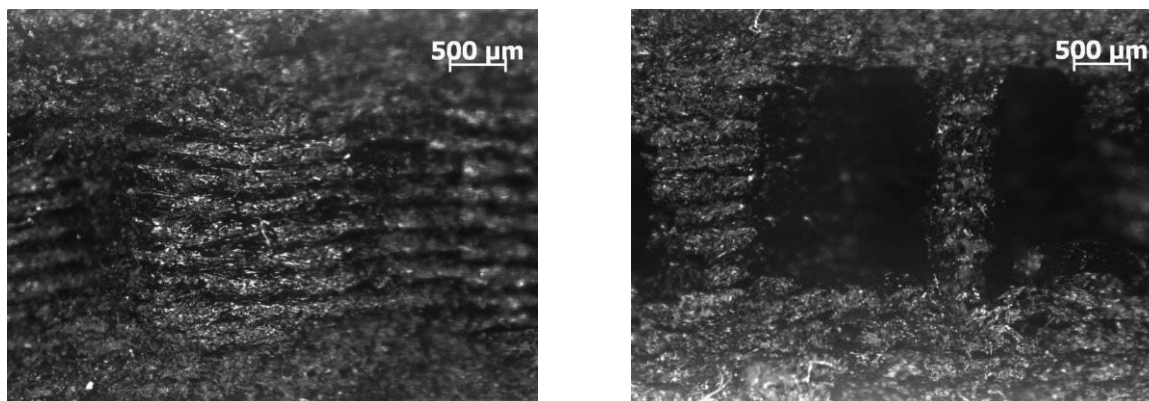
Figure 5. An example of a static tensile test plot of a sample printed in the Quarter Cubic pattern

Tablica 3. Zestawienie wyników statycznej próby rozciągania

Table 3. Summary of the results of a static tensile test

Nr próbki	Napężenie standardowe [MPa]	Odształcenie [%]
1	28,48828	3,522713
2	32,30278	4,652223
3	27,85083	4,101902
Średnia	29,54729	4,092279
Odchylenie standardowe	1,965725	0,46117
4	52,86771	6,043855
5	51,72346	5,542672
6	50,56387	6,320602
Średnia	51,71834	5,969043
Odchylenie standardowe	0,940548	0,321964

Po wykonaniu statycznej próby rozciągania wykonano badania makroskopowe otrzymanych przełamów z próby rozciągania. Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono wyniki obserwacji w postaci zdjęć. Na podstawie wykonanych zdjęć możemy stwierdzić, że w próbkach drukowanych we wzorze Triangles uwidacznia się warstwowa struktura drukowanych materiałów oraz nieciągłości materiału w postaci pustek (rys. 6), natomiast w próbkach drukowanych we wzorze Quarter Cubic (rys. 7) makrostruktura jest bardziej zwarta i nie zaobserwowano występowania nieciągłości w postaci dużych pustek.



Rysunek 5. Obrazy makroskopowe próbek drukowanych we wzorze Triangles

Figure 5. Macroscopic images of samples printed in the Triangles



Rysunek 6. Obrazy makroskopowe próbek drukowanych we wzorze Quarter Cubic
Figure 6. Macroscopic images of samples printed in the Quarter Cubic pattern

4. WNIOSKI

Wykonane badania pozwalają stwierdzić, że wzór druku w technologii FDM ma znaczący wpływ na wytrzymałość na rozciąganie drukowanych próbek.

Próbki wydrukowane we wzorze Quarter Cubic wykazują o 75% wyższą wytrzymałość na rozciąganie w stosunku do próbek wydrukowanych we wzorze Triangles. Wyniki te korespondują oczekiwaniami, wynikającymi z gęstości wypełnienia materiałem polimerowym przestrzeni wydruku. Wzór Triangles stosowny jest do wydruków obiektów o określonej wytrzymałości z małym wypełnieniem 2D, natomiast wzór Quarter Cubic jest stosowany w obiektach o dużym wypełnieniu 3D w obiektach o jednakowych własnościach we wszystkich kierunkach. Badania makroskopowe przelomów wykazały, że w przypadku próbek drukowanych we wzorze Quarter Cubic wypełnienie przestrzeni druku jest gęste i wolne od pustek, a poszczególne drukowane warstwy wykazują lepszą spójność między sobą. W przypadku próbek drukowanych we wzorze Triangles zauważalne jest i warstwowa budowa i obecność nieciągłości w postaci pustek co oczywiście wpływa na własności mechaniczne materiałów badanych.

PODZIĘKOWANIE

Badania częściowo sfinansowane w ramach III konkursu finansowania projektów studenckich kół naukowych (Program Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza) Politechniki Śląskiej

LITERATURA

1. <https://centrumdruku3d.pl/technologie-fdm-rozdzial-1-co-to-jest-i-na-czym-polega/>
2. <https://drukarki3d.pl/technologie/technologie-fdm-fff/>
3. <https://cadxpert.pl/technologie-druku-3d/technologie-fdm/>
4. <https://3dl.tech/druk-3d-fdm/>
5. <https://sklep.3dgence.com/pl/products/filament-3dxtch-cf-nylon-balck-0-75-kg-28.html>
6. <https://the3dbros.com/3d-print-infill-patterns-explained/>



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Wpływ natężenia prądu napawania plazmowego proszkowego PPTAW na mikrostrukturę oraz wybrane własności napoiny na osnowie stopu Ni-Si-B z cząstkami WC

M. Jędrzejczyk^a, J. Jaworska^a, N. Ciemała^a, Ł. Wantuch^a, A. Appiah^a, M. Adamiak^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny

^b Laboratorium Badania Materiałów, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska

email: marcin.adamiak@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań napawania plazmowego proszkowego PPTAW (Powder Plasma Transferred Arc Welding) blachy ze stali konstrukcyjnej niestopowej proszkiem metalicznym na osnowie Ni-Si-B z dodatkiem twardej fazy wzmacniającej w postaci cząstek WC zrealizowanego w celu uzyskania napoin odpornych na zużycie ściernie. Dokonano oceny mikrostruktury napoiny oraz wykonano badania twardości oraz odporności na zużycie ściernie w zależności od zmiennego parametru procesu jakim było natężenie prądu. Ponadto artykuł zawiera opis metody napawania plazmowego proszkowego PPTAW.

Abstract: The article presents the results of research on the PPTAW (Powder Plasma Transfer Arc Welding) of non-alloy structural steel sheet with metallic powder on the Ni-Si-B matrix with the addition of a hard reinforcing phase in the form of WC particles realized in order to obtain surfacing welds resistant to abrasive wear. The microstructure of the deposit was assessed as well as the hardness and resistance to abrasive wear were tested depending on the variable process parameter, which was the current intensity. Moreover, the article describes the method of PPTAW plasma powder surfacing.

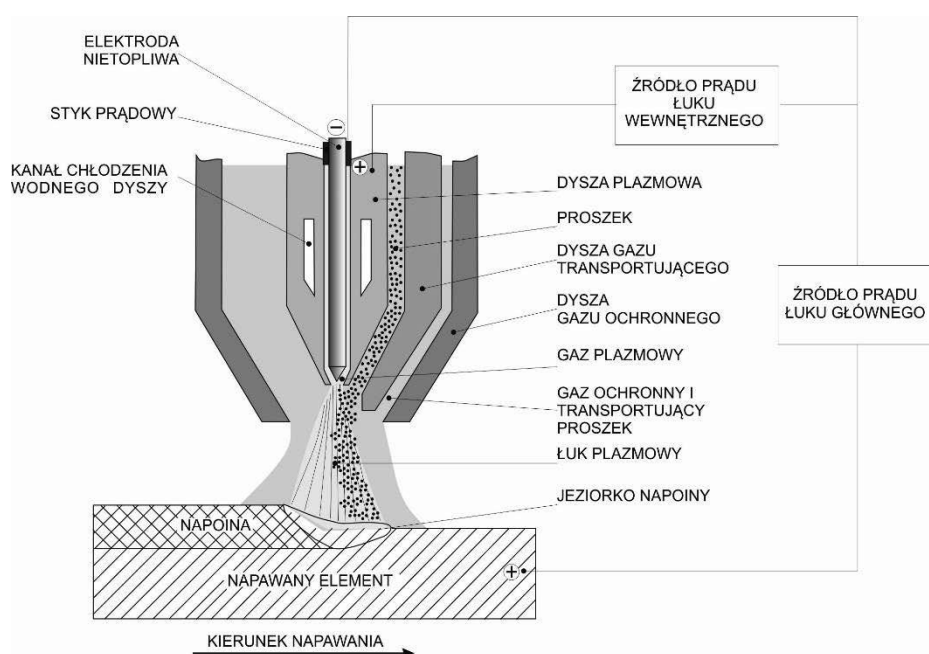
Słowa kluczowe: napawanie plazmowe proszkowe, napoina, twardość, mikroskopia, mikrostruktura, węgiel wolframu, ścieralność

1. WSTĘP

Napawanie plazmowe proszkowe znane również pod nazwą PPTAW (ang. Powder Plasma Transferred Arc Welding) jest metodą powlekania termicznego, która staje się coraz bardziej powszechną technologią wykorzystywaną we współczesnym przemyśle. Metoda ta stosowana jest głównie do tworzenia warstw powierzchniowych odpornych na zużycie ściernie i korozję. Proces ten wyróżnia uniwersalność w doborze składu materiałów oraz wydajność i możliwość automatyzacji procesu. Biorąc pod uwagę wszystkie zalety technologii PTA napawanie tą metodą można wykorzystać do produkcji części produkowanych seryjnie, jak i w produkcji pojedynczych elementów. Napawanie plazmowe znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym, hutniczym, energetycznym, tekstylnym oraz w wielu innych gałęziach przemysłu [1-2].

Technologia napawania plazmowego do uzyskania żądanej temperatury rzędu $15000\div 20000^{\circ}\text{C}$ wykorzystuje energię łuku plazmowego, która stapia wprowadzany bezpośrednio w strumień plazmy materiał, który jest następnie transportowany w postaci ciekłego metalu do napoiny [3-4].

Najpowszechniejszą metodą napawania plazmowego jest napawanie proszkowe, w którym wykorzystuje się granulowane proszki metaliczne i ceramiczne. W zależności od pożądanych właściwości użytkowych uzyskanych w procesie napawania wykorzystuje się proszki o różnym składzie i o zróżnicowanej wielkości granulatu. Często stosowanymi proszkami są proszki na bazie niklu, z dodatkiem węgliku wolframu. W celu zabezpieczenia ciekłego metalu przed czynnikami zewnętrznymi oraz jako nośnik wykorzystywanego proszku wykorzystuje się gazy osłonowe, najczęściej używane to argon, hel lub mieszaniny argonu z helem oraz argonu z wodorem [5-8].



Rysunek 1. Schemat procesu napawania plazmowego proszkowego [4]

Figure 1. Scheme of the plasma powder surfacing process

Napawanie plazmowe charakteryzuje się niewielką głębokością wtapiania stopiwa w materiał części regenerowanej przy jednocześnie dobrym powiązaniu nakładanej warstwy z podłożem i minimalnej szerokości strefy wpływu ciepła. Technologia PPTAW jest stosowana z uwagi na wynikające z niej korzyści w porównaniu z innymi metodami spawalniczymi, przede wszystkim: wysokiej jakości, wolna od wad napoina, zapewniająca optymalną odporność na zużycie, niski poziom wymieszania z materiałem rodzimym oraz stała twardość [9,10,11].

2. Materiał do badań i metodyka

W ramach badań przeprowadzono proces napawania plazmowego stali konstrukcyjnej niestopowej. W procesie napawania zastosowano proszek ceramiczny WC na osnowie stopu Ni-Si-B o udziale procentowym 60% WC i 40% Ni-Si-B. Stanowisko, na którym wykonano próbki

znajduje się w firmie Castolin sp. z o.o. Gazem plazmowym zastosowanym podczas napawania był argon. Parametry procesu napawania zamieszczono w tabeli 1.

Tablica 1. Parametry procesu napawania

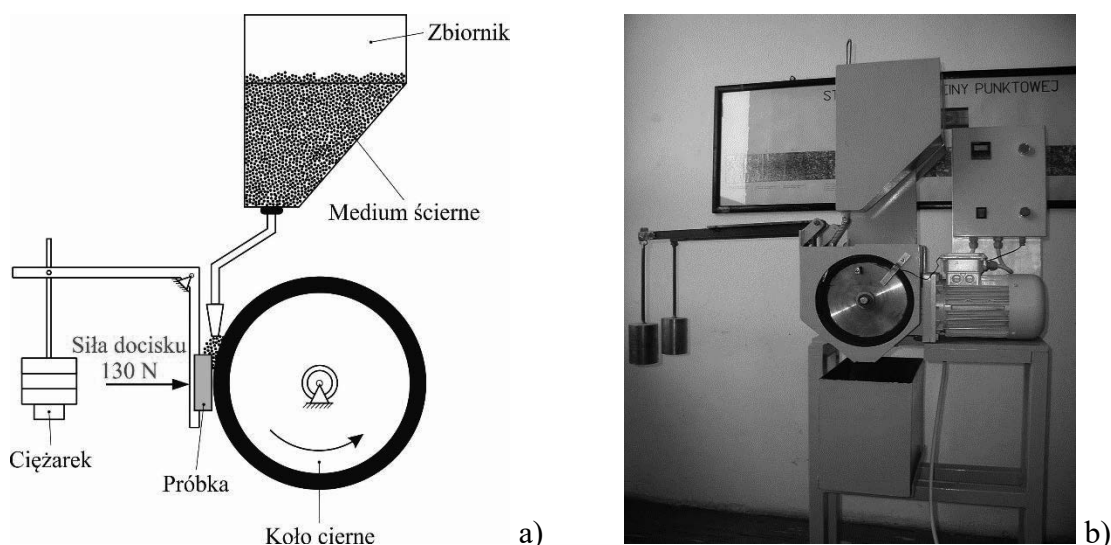
Table 1. Parameters of the process of hardfacing

Próbka	Nr użytego proszku	Skład proszku	Natężenie prądu napawania [A]	Prędkość napawania [mm/s]
1	6503	Ni-Si-B + 60%WC	110	1,3
2	6503	Ni-Si-B + 60%WC	150	1,3

W celu przebadania wpływu natężenia prądu napawania na mikrostrukturę oraz twardość wytworzonych napoin próbkę przecięto prostopadłe do kierunku napawania, a następnie przygotowano zgłady metalograficzne. Proces preparatyki polegał na zainkludowaniu na gorąco wyciętej próbki w termoutwardzalnej żywicy epoksydowej, szlifowaniu na papierach ściernych o zmniejszającej się gradacji oraz polerowaniu z wykorzystaniem zawiesiny diamentowej.

W ramach badań dokonano obserwacji mikroskopowych z zastosowaniem mikroskopu świetlnego metalograficznego Axio Observer firmy Zeiss. Badanie twardości natomiast wykonano metodą Vickersa przy obciążeniu 100N na twardościomierzu FUTURE-TECH FM-ARS 9000.

Kolejnym wykonanym badaniem było badanie odporności na zużycie ściernie wykonane według normy ASTM G65-00. Test wykonany został na maszynie wyposażonej w gumowe koło cierne przedstawionej na rysunku 2.



Rysunek 2. Stanowisko do badania odporności na zużycie metali i minerałów zgodnie z ASTM G65. (a) schemat ideowy i (b) widok główny [12].

Figure 2. Metal-mineral wear resistance testing station performed according to ASTM G65. (a) schematic diagram and (b) main view.

Metoda zużycia ściernego, zgodnie z normą ASTM G65, jest najczęściej stosowanym testem w inżynierii materiałowej do oceny odporności na zużycie ścierne metali i minerałów. Do badań użyto piasku kwarcowego o uziarnieniu 50 – 70 (0,297 – 0,210 mm), który doprowadzano grawitacyjnie do strefy tarcia. Do badań doświadczalnych przygotowano dwie próbki o wymiarach 75 mm x 25 mm x 10 mm. Gumowe koło wykonało 6000 obrotów w około 30 minut testu. Do badanej próbki przyłożono siłę nacisku 130N. Szybkość podawania ścierniwa (stanowisko testowe AFS 50-70) wynosiła 335 g/min. Próbki zważono przed i po teście zużycia ściernego na wadze w laboratorium o dokładności do 0,0001g. Ubytek objętości obliczono ze zmierzonej średniej gęstości warstwy napawanej i średniej utraty masy po ścieraniu, stosując poniższe równanie.

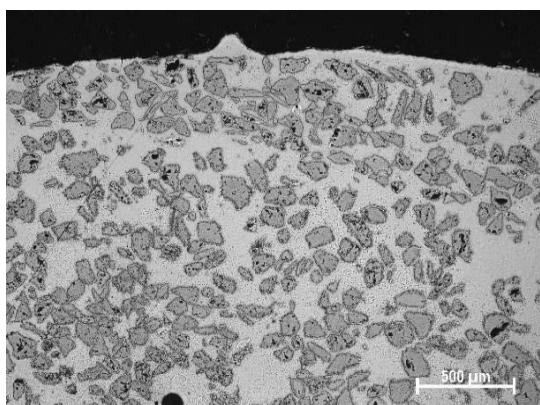
$$\text{Ubytek objętościowy [mm}^3\text{]} = \frac{\text{różnica masy próbki [g]}}{\text{gęstość materiału [\frac{g}{\text{cm}^3}]}} \times 1000$$

Pomiar gęstości warstwy napawanej wykonano z zastosowaniem metody Archimedesesa, zgodnie z normą ISO ASTM D792. Do pomiaru wykorzystano laboratoryjną wagę analityczną Radwag AS 220.R2 wraz z zestawem do pomiarów gęstości metodą Archimedesesa.

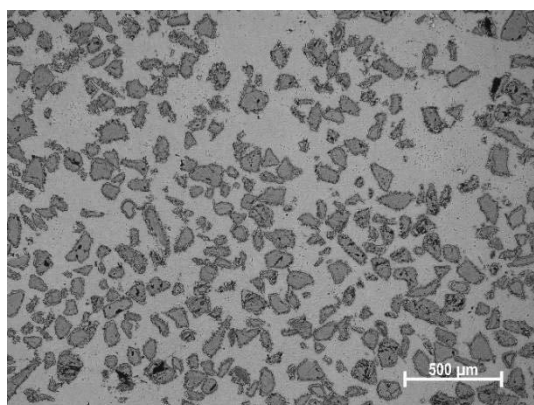
W celu określenia względnego zużycia ściernego warstwy napawanej wykonano badania odporności na ścieranie popularnej stali trudnościeralnej AR400 (Hardox 400) przyjmując ją jako materiał odniesienia.

3. WYNIKI BADAŃ

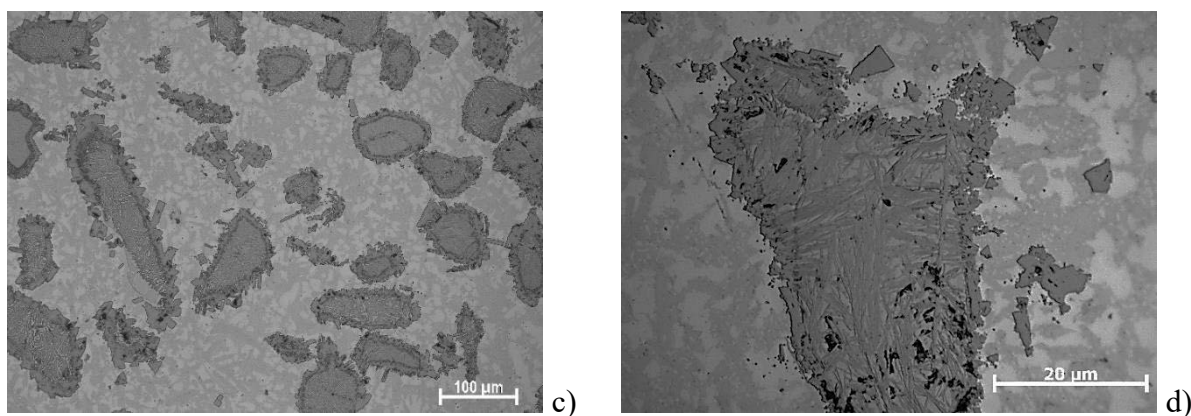
Na podstawie wyników badań mikroskopowych stwierdzono zróżnicowanie rozłożenia cząstek węglików w osnowie warstwy napawanej. W przypadku próbki 1 (110A) warstwa przypowierzchniowa jest bogata w cząstki ceramiczne – węgliki, dodatkowo zaobserwowano równomierne ich rozmieszczenie w całej objętości warstwy napawanej. W próbce 2 (150A) cząstki ceramiczne segregują w głąb materiału co powoduje ich nierównomierne rozłożenie w objętości napoiwy. Obserwowany w strefie przypowierzchniowej brak węglików jest wyjątkowo niekorzystnym zjawiskiem. Na zdjęciach wykonanych przy większych powiększeniach zaobserwowano zróżnicowaną strukturę samych węglików. Na granicach cząstek węglików uwidacznia się proces ich rozpuszczania w osnowie. Uwidacznia się również dendrytyczna struktura materiału osnowy. Wyniki badań mikroskopowych zostały przedstawione na rysunkach 3 i 4.



a)

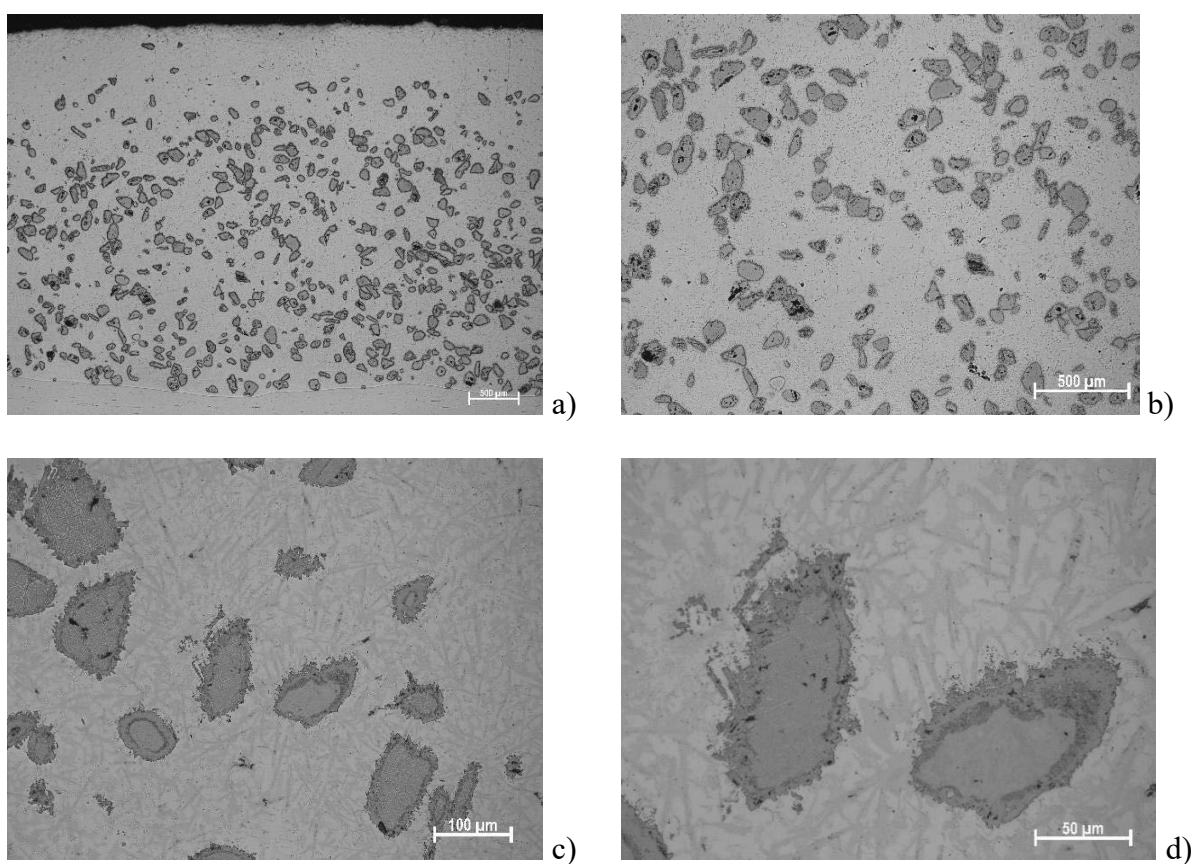


b)



Rysunek 3. Obrazy mikroskopowe napoiny Próbka 1 a), b) powiększenie 200x, c) powiększenie 500x, d) powiększenie 1000x

Figure 3. Microscopic images of padding weld Sample 1 a), b) 200x magnification, c) 500x magnification, d) 1000x magnification



Rysunek 4. Obrazy mikroskopowe napoiny Próbka 2 a) powiększenie 50x, b) powiększenie 100x, c) powiększenie 500x, d) powiększenie 1000x

Figure 4. Microscopic images of padding weld Sample 2 a) 50x magnification, b) 100x magnification, c) 500x magnification, d) 1000x magnification

Wyniki badań twardości zostały przedstawione w tabelicy 2. Na ich podstawie możemy stwierdzić, że węgliki w obu próbkach wykazują dużo wyższe twardości niż osnowa. Ponadto możemy zaobserwować, że zarówno węgliki jak i osnowa ma nieco wyższą twardość w przypadku Próbkki 1.

Tablica 2. Wyniki badań twardości

Table 2. Results of hardness examination test

Nr pomiaru	Próbka 1		Próbka 2	
	Twardość węglików [HV]	Twardość osnowy [HV]	Twardość węglików [HV]	Twardość osnowy [HV]
1	2376	600	2826	610
2	1813	633	2732	654
3	2643	667	2148	597
4	2401	573	2191	542
5	2352	479	2702	691
6	2732	594	2417	582
7	2586	567	2333	466
8	2589	457	2388	597
9	1880	509	2362	502
Średnia	2496	578	2375	564

Tablica 3 przedstawia wyniki odporności na zużycie ściernie, na podstawie których możemy stwierdzić, że badane napoiny wykazują się wyższą odpornością na zużycie ściernie w porównaniu ze stałą trudnościarną AR400 (Hardox 400). Porównując ze sobą odporność na zużycie ściernie Próbkki 1 i 2 możemy zauważyć, że lepszą ściernością charakteryzuje się Próbka 1.

Tablica 1 Wyniki badań odporności na zużycie ściernie metal-mineralne dotyczące osadzania warstwy wierzchniej (PPTAW) proszku kompozytowego NiSiB+60%WC na stali niskostopowej w porównaniu z odpornością na zużycie ściernie stali trudnościarną AR400 (Hardox 400)

Table 1 Results of the metal-mineral abrasive wear resistance tests concerning the surface layer (PPTAW) deposition of NiSiB+60%WC composite powder on low-alloy steel in comparison with the abrasive wear resistance of abrasion resistant steel AR400 (Hardox 400)

Próbka	Masa przed badaniem [g]	Masa po badaniu [g]	Ubytek masy [g]	Średnia utrata masy [g]	Gęstość materiału [g/cm ³]	Średni ubytek objętościowy [mm ³]	Względna odporność na zużycie ściernie
Warstwa napawana PPTAW (Ni-Si-B+60% WC)							
1	228.6697	228.3604	0.3093	0.3093	9.8274	31.4732	4.2119
2	231.6575	230.8754	0.7821	0.7821	9.8274	79.5836	1.6657

Materiał odniesienia – stal AR400 (Hardox 400)							
H1	104.6219	103.4971	1.1248	1.0318	7.7836	132.5607	1
H2	111.7377	110.7989	0.9388				

4. WNIOSKI

Napawanie plazmowe prozkowe jest metodą powlekania termicznego, która staje się coraz bardziej powszechną technologią wykorzystywaną we współczesnym przemyśle. Metoda ta stosowana jest głównie do tworzenia napoin odpornych na zużycie ścierne ale również na korozję. Badania wykonane w ustalonych warunkach pozwalają stwierdzić, że napoiny wytworzone przy mniejszym natężeniu prądu napawania (110A) charakteryzują się dobrą odpornością na zużycie ścierne co wynika z równomiernego rozłożenia fazy ceramicznej w osnowie. Dodatkowo na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że w tych warunkach zmierzono nieco większe wartości twardości zarówno dla materiału osnowy jaki i cząstek ceramicznych. Zwiększenie natężenia prądu napawania do 150A wpływa na rozpuszczanie ceramiki w materiale osnowy oraz segregację tych cząstek w objętości napoiny, co przyczynia się do zmniejszenia udziału objętościowego szczególnie niekorzystnego w warstwie wierzchniej - praktycznie brak węglików na powierzchni napoiny. Równomierne rozmieszczenie cząstek ceramicznych przy zachowaniu ich wyjściowych cech geometrycznych sprzyja zwiększonej odporności na ścieranie Próbki 1. Niższa twardość oraz odporność na zużycie ścierne Próbki 2 związana jest z rozpuszczeniem się cząstek ceramicznych oraz ich segregacją w osnowie, w wyniku czego udział objętościowy twardych węglików jest mniejszy.

PODZIĘKOWANIE

Badania częściowo sfinansowane w ramach III konkursu finansowania projektów studenckich kół naukowych (Program Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza) Politechniki Śląskiej

LITERATURA

1. Bober M. Composite coatings deposited by the plasma transferred arc—Characterization and coating formation. *Weld. Technol. Rev.* 2011, 83, 43–47.
2. Kulu P., Surzhenkov A., Tarbe R., Saarna M., Tarraste M., Viljus M. Hardfacings for Extreme Wear Applications. In *Proceedings of the XXVIII International Conference on Surface Modification Technologies*, Tampere, Finland, 16–18 June 2014.
3. Klimpel A. *Napawanie i natryskiwanie cieplne Technologie*. WNT, Warszawa, 2000.
4. Górka J., Czupryński A., Kik T., Melcer M. Przemysłowe aplikacje napawania plazmowego prozkowego. *Przegląd Spawalnictwa – Weld. Technol. Rev.* 2011, 83, 9, 87–94.
5. Brezinová J., Viňáš J., Guzanová A., Živčák J., Brezina J., Sailer H., Vojtko M., Džupon M., Volkov A., Kolařík L., et al. Selected Properties of Hardfacing Layers Created by PTA Technology. *Metals* 2021, 11, 134, doi:10.3390/met11010134.

6. Cherepova T., Dmitrieva G., Tisov G., Dukhota O., Kindrachuk M. Research on the properties of Co-TiC and Ni-TiC HIP-sintered alloys. *Acta Mech. Autom.* 2019, 13, 57–67.
7. Sobolev A., Mirzoev A. Structure and stability of (Cr, Fe)₇C₃ ternary carbides in solid and liquid state. *J. Alloys Compd.* 2019, 804, 566–572.
8. Bober M., Senkara J. Study of the structure of composite coatings Ni-WC deposited by plasma transferred arc. *Weld. Tech-nol. Rev.* 2016, 88, 67–70.
9. Katsich C., Badisch E. Effect of carbide degradation in a Ni-based hardfacing under abrasive and combined impact/abrasive conditions. *Surf. Coat. Technol.* 2011, 206, 1062–1068.
10. Bober M., Senkara J. Formation of nickel-based weld overlays strengthened with transition metal carbides. *Inst. Weld. Bull.* 2010, 54, 103–107.
11. Poloczek T., Czupryński A., Żuk M., Chruściel M. Structure and tribological properties of wear-resistant layers produced in process of plasma powder surfacing. *Weld. Technol. Rev.* 2019, 91, 35–41.
12. Czupryński A., Adamiak M., Bayraktar E., Wyględacz B. Comparison of tribological properties and structure of coatings produced in powder flame spraying process on grey cast iron. *Weld. Technol. Rev.* 2020, 93, 3, 7–21.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Wytwarzanie nanowłókien PVP/Eu₂O₃

B. Józwik^a, M. Zaborowska^a, W. Smok^a, W. Matysiak^a

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: wiktormatysiak@polsl.pl

Streszczenie: W artykule opisano metodę elektroprzędzenia nanowłókien kompozytowych tlenku europu w osnowie poliwinylpyrrolidonu oraz dokonano ich charakteryzacji za pomocą mikroskopu elektronowego, analizatora EDS oraz spektrofotometru UV-VIS.

Abstract: The aim of the study was the production of electrospun, composite nanofibers of europium oxide in the matrix of polyvinylpyrrolidone. The acquired material underwent further characterization with electron microscope, energy-dispersive X-ray spectroscopy and UV-VIS spectroscopy.

Słowa kluczowe: elektroprzędzenie, nanowłókna, tlenek europu, poliwinylpyrrolidon

WSTĘP

Lantanowce są przedmiotem uwagi badaczy na całym świecie ze względu na szeroki wachlarz możliwych zastosowań w magnesach, źródłach światła, katalizatorach i kontrastach medycznych ze względu na swoje własności optyczne, chemiczne i fizyczne [1]. Coraz częściej mówi się również o zastosowaniach w fotonice [2]. Większość materiałów na bazie metali ziem rzadkich produkuje się z tlenków, spośród których na szczególną uwagę zasługują perowskity wykazujące ferroelektryczność oraz własności nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego [3].

Europ jako lantanowiec wzbudza duże zainteresowanie naukowców i technologów z uwagi na występowanie jego dwóch stabilnych stopni utlenienia: Eu²⁺ oraz Eu³⁺. Tlenek europu (III) znalazł zastosowanie jako luminofor w ekranach kineskopowych oraz innych źródłach światła [3]. Obecnie jest jednym z najczęściej wykorzystywanych emiterów światła czerwonego i pomarańczowego dzięki przejściom energetycznym ⁵D₀ – ⁷F_X (X = 1, 2, 3, 4) [4]. Położeniem maksimum emisji można sterować poprzez kompleksowanie jonów europu różnymi ligandami organicznymi, które to wpływają na stan energetyczny elektronów walencyjnych poprzez oddziaływania elektrostatyczne, a także same często poszerzają zakres absorpcji promieniowania dzięki obecności sprzężonych wiązań wielokrotnych w cząsteczce ligandu [5].

Dużą wadą związków europu jest ich niska stabilność termiczna oraz słaba wytrzymałość mechaniczna, która skutkuje problemami podczas przetwórstwa, co znacznie ogranicza liczbę możliwych zastosowań. Sposobem na obejście tego problemu jest wytworzenie kompozytu

poprzez umieszczenie cząstek europu w polimerowej matrycy [6]. Metodą przydatną w wytworzeniu takiego kompozytu jest elektroprzędzenie (ang. electrospinning), które pozwala na otrzymanie włókien zbrojenia w osnowie polimerowej z dyspersji o odpowiedniej lepkości wystawionej na działanie pola elektrycznego. Tak powstała włóknista struktura charakteryzuje się dużym stosunkiem powierzchni do objętości oraz porowatością, którymi można swobodnie sterować dobierając odpowiednie parametry procesu.

Istotnym ograniczeniem elektroprzędzenia jest konieczność stosowania polimerowej osnowy tworzącej w polu elektrycznym tzw. stożek Taylora. Ograniczenie to można częściowo obejść degradując polimer w gotowym kompozycie poprzez kalcynację. Polimerem bardzo często wykorzystywanym przy elektroprzędzeniu jest poliwinylpirolidon (PVP). PVP to polimer syntetyczny zawierający w swojej cząsteczce węgiel, tlen, azot i wodór w powtarzającej się jednostce. Charakteryzuje się dobrą adsorpcją do cząstek wzmocnienia, niską toksycznością, hydrofilowością, dobrą biokompatybilnością oraz rozpuszczalnością w wodzie i szerokim zakresie rozpuszczalników organicznych, dlatego też jest szeroko stosowany w produkcji klejów, farb, detergentów, kosmetyków i leków. Kolejną istotną zaletą PVP jest brak absorpcji w szerokim zakresie UV-VIS [7].

MATERIAŁY I METODOLOGIA

Do wykonania roztworów przedzalniczych wykorzystano poliwinylpirolidon (PVP, dostarczony przez: Sigma Aldrich, o czystości 99% i masie cząsteczkowej 1 300 000 g/mol) i alkohol etylowy (EtOH, o czystości 99,8%). Fazą wzmacniającą był tlenek europu (III) (Eu_2O_3 , Sigma Aldrich, 99,5%, o deklarowanej wielkości cząstek <150 nm). Wykonano dwa roztwory, w których zawartość tlenku europu (III) względem polimeru PVP wynosiła odpowiednio 25 i 50 % wag. (0,56g : 1,68g oraz 1,12g : 1,12g), a zawartość rozpuszczalnika EtOH względem fazy stałej wynosiła w obu przypadkach 90% wag (20,2g/25ml). W pierwszej kolejności odważono cząstki tlenku europu, dodano alkohol i tak otrzymane zawiesiny poddano działaniu ultradźwięków (15W, przez 10 min) w celu rozproszenia cząstek wzmocnienia. Następnie dodano odważoną ilość proszku polimerowego i mieszano na mieszadle magnetycznym przez 24 h.

Tak otrzymane dyspersje wykorzystano w procesie elektroprzędzenia na urządzeniu FLOW – Nanotechnology Solutions Electrospinner 2.2.0–500 wykorzystując następujące parametry: szybkość przepływu 1 ml/h, odległość między dyszą i kolektorem 15 cm, różnica potencjałów między dyszą i kolektorem 15 kV.

Morfologię otrzymanych włókien zbadano na skaningowym mikroskopie elektronowym SEM, Zeiss Supra 35, zdjęcia z naniesioną skalą wykorzystano do pomiaru wielkości włókien w programie graficznym, wyniki przedstawiono na histogramie. Skład chemiczny włókien otrzymano poprzez analizę EDS, urządzeniem Trident XM4 firmy EDAX. Własności optyczne zbadano spektrofotometrem UV/VIS Evolution 220 firmy Thermo Scientific.

DYSKUSJA

Analiza wykorzystanego proszku wykazała, że miał on bardzo nieregularny kształt. Próba zmierzenia jego wymiarów wzdłużnych i poprzecznych nie wykazała żadnej wyraźnej tendencji. Średnia długość strzępków proszku wyniosła 713 ± 216 nm, a ich szerokość 228 ± 53 nm. Analiza EDS nie wykazała obecności zanieczyszczeń. Obecność palladu oraz złota jest wynikiem napylenia będącego elementem preparatyki próbek do analizy SEM.

Rysunek. 1. Obraz SEM proszku Eu₂O₃ przy powiększeniu 50 tys. razy (a), histogram przedstawiający rozkład wymiaru poprzecznego cząstek (b), badanie składu chemicznego EDS, (c) oraz histogram przedstawiający rozkład wymiaru wzdłużnego cząstek (d)

Figure 1. SEM image of Eu₂O₃ powder under magnification of 50 k x (a), histogram presenting the distribution of transversal dimensions of analyzed powder (b), result of EDS chemical composition analysis(c) and histogram presenting the distribution of longitudinal dimensions of analyzed powder (d)

Do analizy wielkości otrzymanych włókien PVP/Eu₂O₃ 50% wag. wykorzystano zdjęcie a) o powiększeniu 30 tys. razy. Pomiaru średnic dokonano 75 razy. Otrzymane wartości mieściły się w zakresie 65-164 nm przy czym największy udział (27% wszystkich wyników) przypadł na przedział 90-102 nm. Średnia wartość średnicy była równa 110±23 nm. Nie wszystkie cząstki proszku znalazły się wewnątrz osnowy, często tworząc zbite aglomeraty. Analiza EDS nie wykazała obecności azotu obecnego w cząsteczce monomeru poliwinylpiperolidonu, prawdopodobnie ze względu na dobranie wysokiego napięcia przyspieszającego odpowiedniego do badania pierwiastków ciężkich.

Rysunek. 2. Obraz SEM włókien PVP/Eu₂O₃ 50% wag. przy powiększeniu 30 tys. razy (a), obraz SEM włókien PVP/Eu₂O₃ 50% wag. przy powiększeniu 10 tys. razy (b), histogram przedstawiający rozkład średnicy włókien dla 75 zliczeń (c) oraz badanie składu chemicznego EDS (d)

Figure 2. SEM image of PVP/Eu₂O₃ fibers containing 50 wt.% of oxide powder under magnification of 30 k x (a), SEM image of PVP/Eu₂O₃ fibers containing 50 wt.% of oxide powder under magnification of 10 k x (b), histogram presenting the distribution of fibers' diameter for 75 counts (c) and the result of EDS chemical composition analysis (d)

Podczas obserwacji włókien PVP/Eu₂O₃ 25% wag. zaobserwowano różnice w morfologii w porównaniu z próbkami zawierającymi 50% wag. wzmocnienia. Pomiaru średnic dokonano przy tym samym powiększeniu. Otrzymane wyniki mieściły się w przedziale 71-509 nm. Dominującym przedziałem (33% wszystkich pomiarów) okazał się 126-181 nm. Średnia wartość średnicy włókien wyniosła jednak 222±99 nm. Również w tym przypadku zaobserwowano znaczną ilość aglomeratów. Analiza EDS podobnie jak wcześniej nie wykryła obecności azotu zawartego w PVP, jedynie złoto oraz pallad obecne w warstwie napyłonej.

Rysunek. 3 Obraz SEM włókien PVP/Eu₂O₃ 25% wag. przy powiększeniu 30 tys. razy (a), obraz SEM włókien PVP/Eu₂O₃ 25% wag. przy powiększeniu 10 tys. razy (b), histogram przedstawiający rozkład średnicy włókien dla 75 zliczeń (c) oraz badanie składu chemicznego EDS (d)

Figure 3. SEM image of PVP/Eu₂O₃ fibers containing 25 wt.% of oxide powder under magnification of 30 k x (a), SEM image of PVP/Eu₂O₃ fibers containing 50 wt.% of oxide powder under magnification of 10 k x (b), histogram presenting the distribution of fibers' diameter for 75 counts (c) and the result of EDS chemical composition analysis (d)

Badanie spektrofotometrem próbek kompozytów pozwoliło określić ich podstawowe parametry optyczne. Dla włókien o zawartości Eu_2O_3 50% otrzymano maksimum absorpcji dla długości fali 300 nm oraz krawędź absorpcji przypadającą na 340 nm. W przypadku Eu_2O_3 25% krawędź absorpcji nie uległa wyraźnej zmianie, jednakże zaobserwowano podwyższenie oraz przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku ultrafioletu do 294 nm.

Rysunek. 4. Charakterystyka absorpcji UV-VIS dla otrzymanych kompozytów PVP/ Eu_2O_3
Figure 4. UV-VIS absorption characteristics of acquired PVP/ Eu_2O_3 composites.

WNIOSKI I PODSUMOWANIE

W powyższej pracy opisano metodę otrzymywania nanowłókien kompozytowych tlenku europu (III) w osnowie poliwinylpirolidonu w stężeniach 25 i 50% wag. Dokonano ich charakteryzacji za pomocą mikroskopu skaningowego, analizy EDS oraz spektrofotometru UV-VIS. Pomiar średnicy włókien wykonany na zdjęciach ze skaningowego mikroskopu elektronowego wykazały odwrotnie proporcjonalny związek między zawartością cząstek tlenku a średnicą włókien. Dodatkowo stwierdzono, że większa zawartość cząstek przyczynia się do większego rozrzutu średnic włókien. Analiza EDS nie wykazała obecności azotu obecnego w monomerze poliwinylpirolidonu prawdopodobnie ze względu na wysoką wartość napięcia przyspieszającego odpowiednią do badania pierwiastków ciężkich. Pomiar absorpcji kompozytu wykazał niewielkie przesunięcie maksimum w stronę fal dłuższych wraz ze wzrostem zawartości tlenku europu (III), jednak nie zauważono wpływu domieszki na położenie krawędzi absorpcji.

LITERATURA

1. S. Kumar, R. Prakash, R. J. Choudhary, D. M. Phase, Resonant photoemission spectroscopic studies of Eu_2O_3 thin film, *Journal of Applied Physics* 120, 125309 (2016).

2. G. Bellocchi, G. Franzò, F. Iacona, S. Boninelli, M. Miritello, T. Cesca, F. Priolo, Eu³⁺ reduction and efficient light emission in Eu₂O₃ films deposited on Si substrates, *Opt. Express* 20, 5502 (2012).
3. S. Kumar, R. Prakash, V. K. Singh, Synthesis, Characterization, and Applications of Europium Oxide: A Review, *Reviews in Advanced Sciences and Engineering*, Vol. 4, pp. 247–257, 2015.
4. Bowen Zhanga, Haifeng Zoua, Yanhua Songa, Hongxia Guana, Xiuqing Zhoua, Zhan Shib and Ye Sheng, Electrospinning fabrication and Luminescence properties of Lu₂O₂S:Eu³⁺ fibers, *CrystEngComm*, 2017,19, 699-707
5. X. Zhang, S. Wen, S. Hu, L. Zhang, L. Liu, Electrospinning preparation and luminescence properties of Eu(TTA)₃phen/polystyrene composite nanofibers, *Journal of Rare Earths*, Vol. 28, No. 3, Jun. 2010, p. 333.
6. M. P. Dandekar, S. G. Itankar, S. B. Kondawar, D. V. Nandanwar, P. Koinkar, Photoluminescent electrospun europium complex Eu(TTA)₃phen embedded polymer blends nanofibers, *Optical Materials* 85 (2018) 483–490.
7. S. Chuangchote, T. Sagawa, S. Yoshikawa, Electrospinning of Poly(vinyl pyrrolidone): Effects of Solvents on Electrospinnability for the Fabrication of Poly(p-phenylene vinylene) and TiO₂ Nanofiber, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.114, 2777–2791 (2009).

Analiza danych metodą regresji wielokrotnej na przykładzie temperatury początku przemiany bainitycznej

N. Kos^a, J. Kozioł^a, P. Malkusch^a, J. Trzaska^b

^a Studentki Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny
email: paulmal043@student.polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: jacek.trzaska@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono równanie do obliczania temperatury początku przemiany bainitycznej B_s na podstawie składu chemicznego stali. Do opracowania równania zastosowano metodę regresji wielokrotnej. Opisano podstawowe etapy budowy modelu: przygotowanie danych do obliczeń, opracowanie równania oraz ocenę jego jakości. Zwrócono również uwagę na ocenę istotności współczynników równania.

Abstract: The article presents the equation to calculate the bainite start temperature B_s based on the chemical composition of the steel. Multiple regression methods were used to elaborate the equation. Basic stages of building a model were described: data preparation for calculations, elaboration of an equation and quality check. Attention was also paid into significance of equation coefficients.

Słowa kluczowe: obróbka cieplna, przemiany fazowe, stal, analiza danych, regresja wielokrotna.

1. WSTĘP

Temperatura początku przemiany bainitycznej (B_s) ma istotny wpływ na mikrostrukturę stali, która powstaje w wyniku chłodzenia z temperatury austenitowania. W wyższej temperaturze powstaje bainit górny, natomiast w niższej bainit dolny. Bainit górny cechuje mała odporność na rozprzestrzenianie się pęknięć, dlatego dąży się do ograniczenia jego występowania w mikrostrukturze stali, między innymi poprzez obniżenie temperatury B_s [1].

W literaturze publikowane są równania umożliwiające obliczenie temperatury B_s na podstawie składu chemicznego stali. Temperatura B_s definiowana jest jako maksymalna temperatura, w której możliwe jest wystąpienie przemiany bainitycznej w warunkach izotermicznych. Równania różnią się zakresem stosowania i postacią modelu oraz wartością współczynników. Liczne przykłady równań zebrano w pracach [2, 3].

Regresja, jest metodą modelowania, której celem jest estymacja wartości wyjściowej ciągłej zmiennej zależnej na podstawie wartości pewnych zmiennych wejściowych (zmiennych niezależnych). Model regresji opisany wzorem, w którym występuje więcej niż jedna zmienna niezależna jest nazywany regresją wielokrotną. Jej zaletą jest łatwość użycia oraz widoczny, opisany wartościami współczynników wpływ zmiennych objaśniających na wartość oczekiwaną zmiennej objaśnianej [4, 5].

W artykule przedstawiono przykład zastosowania analizy danych metodą regresji wielokrotnej. Opracowano równanie do obliczania temperatury Bs na podstawie składu chemicznego stali. Obliczenia wykonano w programie Excel z wykorzystaniem dodatku Analysis ToolPak.

2. DANE DO OBLICZEŃ I METODA

Bardzo duże znacznie w modelowaniu metodą regresji wielokrotnej ma przygotowanie reprezentatywnego zbioru danych. Przygotowanie zbioru danych rozpoczęto od wyboru zmiennych niezależnych. Wybór zmiennych wynikał z wiedzy o wpływie pierwiastków na temperaturę Bs oraz z dostępności danych. Jako zmienne niezależne równania wybrano stężenia masowe: C, Mn, Si, Cr, Ni, Mo, V. W kolejnym etapie zgromadzono, na podstawie literatury ponad 300 przykładów, które zawierały wartości wszystkich zmiennych niezależnych oraz wartość temperatury Bs. Następnym krokiem była ocena rozkładu wartości zmiennych. Wartości zmiennych niezależnych powinny równomiernie pokrywać całą dziedzinę aproksymowanej funkcji. Stopień trudności analizy rośnie wraz ze wzrostem liczby zmiennych niezależnych. W celu oceny rozkładu wartości zmiennych niezależnych przeprowadzono identyfikację obserwacji odstających, obliczono statystyki opisowe: wartości minimalne, maksymalne, średnie, odchylenie standardowe, skośność, kurtozę oraz wykonano wykresy rozrzutu dla par zmiennych niezależnych oraz histogramy.

Analiza danych obejmowała także współliniowość zmiennych niezależnych. Niekorzystny efekt współliniowości występuje, jeżeli zmienne niezależne są ze sobą skorelowane. Wpływ zmiennej niezależnej na zmienną zależną zawiera wtedy również wpływ wszystkich zmiennych niezależnych z nią skorelowanych. Współliniowość może powodować błędną ocenę istotności zmiennych niezależnych równania oraz zmianę znaku współczynnika regresji. Współliniowość oceniono na podstawie tablicy korelacji zmiennych niezależnych modelu. Przedstawione w tablicy 1 wyniki potwierdzają, że silny efekt współliniowości między zmiennymi niezależnymi nie występuje.

Tablica 1. Tablica korelacji zmiennych niezależnych

Table 1. The correlation table of independent variables

	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V
C	1						
Mn	-0,16	1					
Si	0,11	0,13	1				
Cr	0,06	-0,52	-0,09	1			
Ni	-0,22	-0,27	-0,15	0,13	1		
Mo	-0,05	-0,03	0,14	-0,02	0,07	1	
V	0,14	-0,11	-0,02	0,27	-0,09	0,10	1

Na podstawie przeprowadzonej analizy danych wybrano 274 wektory oraz określono zakres stężeń masowych pierwiastków, w którym równanie może być stosowane. Minimalne i maksymalne wartości przedstawiono w tabelicy 2. W tabelicy 2 zestawiono również wartości wybranych statystyk opisowych. Przykład wykresu rozrzutu wartości stężeń masowych węgla i manganu oraz histogram wykonany dla węgla przedstawiono na rysunku 1.

Tablica 2. Statystyki opisowe zmiennych niezależnych równania

Table 2. Descriptive statistics of the equation independent variables

	Stężenie masowe pierwiastka, %						
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V
Minimalne	0,11	0,22	0,12	0	0	0	0
Maksymalne	0,6	1,63	1,67	1,9	1,8	0,82	0,28
Średnie	0,36	0,90	0,44	0,72	0,41	0,21	0,03
Odchylenie standardowe	0,11	0,33	0,38	0,49	0,58	0,23	0,06
Skośność	-0,30	0,73	2,09	-0,09	1,21	1,01	2,33
Kurtoza	-0,27	-0,51	2,92	-0,99	-0,12	0,06	4,80

Rysunek 1. Przykład graficznej analizy rozkładu wartości zmiennych niezależnych:
a) wykres rozrzutu, b) histogram

Figure 1. The example of the graphical analysis of the distribution of independent variables values: a) scatterplot, b) histogram

Pracę nad równaniem rozpoczęto od przyjęcia jego postaci ogólnej (1). Założono, że równanie będzie miało postać liniową, a wpływ każdego pierwiastka będzie określony w całym zakresie stężeń przez jedną wartość współczynnika.

$$B_s = X_0 + X_1 \cdot C + X_2 \cdot Mn + X_3 \cdot Si + X_4 \cdot Cr + X_5 \cdot Ni + X_6 \cdot Mo + X_7 \cdot V \quad (1)$$

gdzie:

C, Mn, Si, Cr, Ni, Mo, V – stężenia masowe pierwiastków, %;

$X_0, X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7$ – współczynniki równania regresji.

Estymację współczynników regresji przeprowadzono metodą najmniejszych kwadratów. Oceny równania regresji dokonano na podstawie wartości: współczynnika korelacji,

współczynnika determinacji R^2 , skorygowanego współczynnika determinacji oraz średniego błędu bezwzględnego.

Wartość współczynnika determinacji R^2 pozwala oszacować, jaka część zmienności zmiennej objaśnianej jest wyjaśniona przez zmienne objaśniające. Wprowadzenie do modelu nowej zmiennej objaśniającej powoduje zwiększenie wartości R^2 , nawet jeżeli wprowadzona zmienna objaśniająca jest zmienną nieprzydatną w modelu. Dlatego, do oceny istotności zmiennych objaśniających stosowano również wartość skorygowanego współczynnika determinacji R^2 . Mniejsza wartość skorygowanego współczynnika determinacji od wartości R^2 wskazuje, że w modelu występuje zmienna objaśniająca statystycznie nieistotna.

Istotność współczynników regresji modelu badano weryfikując hipotezy dotyczące pojedynczych współczynników w postaci: hipotezy zerowej (nie można stwierdzić, że współczynnik regresji jest statystycznie istotny) oraz hipotezy alternatywnej. Hipotezę zerową odrzucano na podstawie obliczonej wartości-p, czyli najmniejszego poziomu istotności, przy którym można odrzucić hipotezę zerową. Na przykład, wartość-p równą 0,05 można interpretować: prawdopodobieństwo, że hipoteza zerowa jest prawdziwa wynosi 0,05. W obliczeniach przyjęto poziom istotności $\alpha=0,05$. Zgodnie z tym założeniem, wartość-p mniejsza od 0,05 dawała podstawę do odrzucenia hipotezy zerowej i uznania zmiennej za statystycznie istotną. Zmienne, których współczynniki były statystycznie nieistotne usuwano z równania. W takim przypadku współczynniki regresji dla pozostałych zmiennych obliczano ponownie.

Statystyczną istotność równania badano wykorzystując test F Fishera-Snedecora. Wartość statystyki testu F pozwala stwierdzić, czy zmienne niezależne istotnie wpływają na zmienną zależną. W badanej w pracy zależności na podstawie wartości statystyki testu F można ocenić, czy stężenia masowe uwzględnionych pierwiastków mają istotny wpływ na wartość temperatury Bs. Analiza uwzględnia jednocześnie wszystkie zmienne niezależne. Nie daje jednak odpowiedzi na pytanie, czy wszystkie zmienne są istotne. Przyjęto wartość poziomu istotności $\alpha=0,05$. W takim przypadku, wartość-p mniejsza od 0,05 wskazuje na statystyczną istotność zmiennych niezależnych.

Po obliczeniu współczynników regresji postaci ogólnej modelu opisanej równaniem (1) stwierdzono, że wartość-p dla wanadu jest równa 0,15. Wartość ta nie daje podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej, czyli stwierdzenia, że stężenie wanadu jest zmienną statystycznie istotną. Nie oznacza to, że wanad nie wpływa na temperaturę Bs. Można jednak stwierdzić, że zakres zmian stężeń masowych wanadu w wykorzystanym w analizie zbiorze danych nie daje istotnych informacji na temat wpływu tego pierwiastka na temperaturę Bs. Z równania usunięto wanad i ponownie obliczono współczynniki regresji.

Na podstawie wyniku testu F Fishera-Snedecora (wartość-p= $1,6 \cdot 10^{-62}$) potwierdzono, że istnieje istotny związek między stężeniem masowym uwzględnionych w modelu pierwiastków a temperaturą Bs. Stwierdzono również, że wszystkie uwzględnione w równaniu pierwiastki mają w badanym zakresie stężeń masowych istotny wpływ na temperaturę Bs. Wartości statystyk wykorzystanych do oceny istotności współczynników regresji przedstawiono w tabelicy 3. Na podstawie dolnej i górnej granicy przedziału ufności można z prawdopodobieństwem 0,95 określić zakres, w którym zawiera się wartość tego współczynnika.

Tablica 3. Współczynniki regresji i statystyki wykorzystane do oceny ich istotności

Table 3. Regression coefficients and statistics used to assess their significance

	Stała	Zmienna objaśniająca						
		C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	
Współczynnik równania	734,38	-182,68	-60,78	-28,79	-54,33	-23,87	-48,20	
Błąd standardowy	9,5	13,9	5,4	3,9	3,5	2,7	6,4	
Wartość-p*	-	0	0	0	0	0	0	
Granica przedziału ufności	dolna	715,6	-210	-71,3	-36,5	-61,2	-18,5	-35,5
	górną	753,1	-155,4	-50,2	-21,0	-47,5	-18,5	-35,5
* W przypadku, kiedy wartość-p była mniejsza od 0,0005 zapisano 0								

3. WYNIKI OBLICZEŃ

Stosując przedstawioną powyżej procedurę opracowano równanie (2), które umożliwia obliczenie temperatury początku przemiany bainitycznej B_s w zakresie stężeń masowych pierwiastków przedstawionych w tablicy 2.

$$B_s = 734 - 182,7 \cdot C - 60,8 \cdot Mn - 28,8 \cdot Si - 54,3 \cdot Cr - 23,9 \cdot Ni - 48,2 \cdot Mo \quad (2)$$

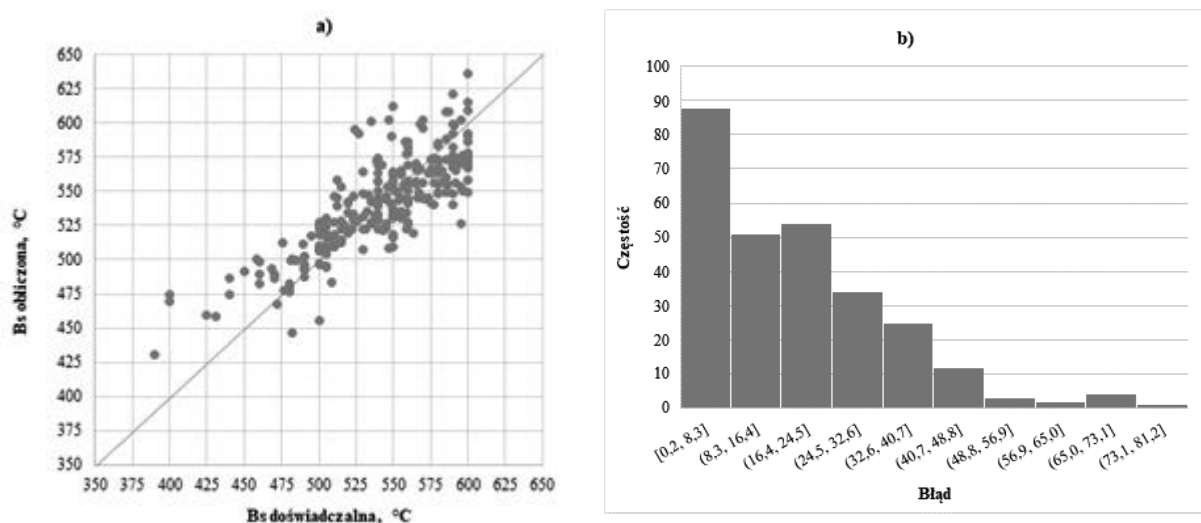
Wartości statystyk wykorzystanych do oceny równania przedstawiono w tablicy 4.

Tablica 4. Wartości statystyk wykorzystanych do oceny równania

Table 4. Values of the statistics used to evaluate the equation

Średni błąd bezwzględny, °C	18,2
Odchylenie standardowe błędu, °C	14,9
Współczynnik korelacji R	0,82
Współczynnik determinacji R^2	0,68
Skorygowany R^2	0,67

Na podstawie przedziału ufności obliczonego dla średniego błędu bezwzględnego stwierdzono, że jego wartość, z prawdopodobieństwem równym 0,95, jest zawarta w przedziale od 16,5°C do 20°C. Na rysunku 2 przedstawiono wykres rozrzutu temperatury B_s doświadczalnej i obliczonej oraz histogram średniego błędu bezwzględnego.



Rysunek 2. Graficzna ocena błędu szacowania temperatury B_s : a) wykres rozrzutu, b) histogram średniego błędu bezwzględnego

Figure 2. Graphical error evaluation of temperature B_s estimation: a) scatterplot, b) average absolute error histogram

4. PODSUMOWANIE

W artykule przedstawiono równanie, które może być wykorzystane do obliczania temperatury początku przemiany barytycznej na podstawie składu chemicznego stali w zakresie stężeń masowych pierwiastków opisanym w tabelicy 2. Do opracowania modelu zastosowano metodę regresji wielokrotnej. Zwrócono uwagę na najważniejsze etapy modelowania. Skupiono uwagę na przygotowaniu zbioru danych doświadczalnych, ocenie istotności zmiennych niezależnych oraz ocenie modelu.

Znane z literatury równania do obliczania temperatury przemian fazowych mogą być wykorzystane w szerokim zakresie stężeń pierwiastków lub są przeznaczone do określonych grup stali. Bardziej ogólne modele charakteryzują się zwykle większym błędem obliczeń. Dlatego warto zastosować przedstawioną w artykule metodę do opracowania równania, które może zostać zastosowane w zakresie wartości zmiennych niezależnych charakterystycznym dla rozwiązywanego problemu. Warunkiem, który musi być spełniony jest przygotowanie reprezentatywnego zbioru danych doświadczalnych.

LITERATURA

1. J. Pacyna, Projektowanie składów chemicznych stali. Wydawnictwo Wydziału Metalurgii i Inżynierii Materiałowej AGH, Kraków, 1997.
2. A.A. Gorni, Steel Forming And Heat Treating Handbook, http://gorni.eng.br/e/Gorni_SFHTHandbook.pdf, 2019.
3. J. Trzaska, Metodologia prognozowania anizotermicznych krzywych przemian fazowych stali konstrukcyjnych i maszynowych. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2017.
4. D.T. Larose, Metody i modele eksploracji danych, PWN, Warszawa, 2008.
5. B. Górecki, Ekonometria. Podstawy teorii i praktyki. Wydawnictwo Key Text, Warszawa, 2010.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Kluczowe kompetencje Inżyniera Przemysłu 4.0. oraz charakterystyka wybranych filarów P4.0

S. Kowolik^a, E. Waniek^a, A. Kiljan^b, E. Jonda^b, M. Spilka^b

^a Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

e-mail: anna.kiljan@polsl.pl

Streszczenie

W artykule scharakteryzowano sylwetkę Inżyniera 4.0 uwzględniając jego wszechstronność i otwartość na nowe technologie. Opisano 3 filary Przemysłu 4.0: autonomiczne roboty, technologie przyrostowe oraz obliczenia w chmurze. Celem niniejszego opracowania jest analiza możliwości ich aplikacji oraz korzyści z tego wynikających.

Abstract

The article describes the profile of Engineer 4.0, taking into account his versatility and openness to new technologies. There were described 3 pillars of Industry 4.0: autonomous robots, additive technologies and cloud computing. The purpose of this study is to analyze the possibilities of their application and the benefits resulting from it.

Słowa kluczowe: Przemysł 4.0, Inżynier 4.0, autonomiczne roboty, technologie przyrostowe, chmura obliczeniowa.

1. WSTĘP

Poprawa wydajności i jakości, a w konsekwencji wzrost zysków, stanowią jeden z głównych celów procesu produkcyjnego współczesnych przedsiębiorstw. Przekonanie, iż wprowadzenie rewolucji przemysłowej 4.0 przynosi wymierne korzyści, wpływając na wzrost efektywności, redukcję powstających błędów i niezgodności oraz pomagając wykreować pozytywny wizerunek przedsiębiorstwa, ma istotny wpływ na wzrost zainteresowania "czwartą rewolucją przemysłową". Spośród 9 filarów Przemysłu 4.0. możemy wyróżnić: roboty autonomiczne, metody przyrostowe oraz obliczenia w chmurze.

Autonomiczne roboty pomagają przede wszystkim w zoptymalizowaniu procesów produkcyjnych. Mogą zastąpić pracowników wykonując operacje magazynowe. Pracownicy hali magazynowej przemierzają wiele kilometrów kompletując potrzebne podzespoły i produkty, czy też wykonując inne czynności magazynowe, co jest czasochłonne i coraz bardziej kosztowne, dlatego zastosowanie robotów jest bardzo dobrym rozwiązaniem.

Techniki przyrostowe są jednym z najważniejszych filarów Przemysłu 4.0, ponieważ mimo posiadanych ograniczeń wykazują przewagę nad konwencjonalnymi metodami wytwarzania w szczególności w przypadku produktów skomplikowanych o niestandardowych kształtach i wymiarach. Dodatkowo, umożliwiają produkcję komponentów na żądanie i minimalizują ryzyko długich przestoju produkcyjnych.

Obliczenia w chmurze są usługą umożliwiającą przechowywanie informacji online i jednocześnie pozwalają na dostęp do danych wielu użytkownikom w dowolnym momencie. Dzięki tej technologii możliwe jest zmniejszenie kosztów oraz uproszczenie infrastruktury informatycznej poprzez zastąpienie standardowego oprogramowania aplikacjami internetowymi.

Rewolucja przemysłowa 4.0 wkracza już w coraz większym stopniu do przedsiębiorstw na całym świecie. Oferuje wiele metod i technik optymalizacji i poprawy efektywności procesów, które mogą wpłynąć na zyskanie większego uznania na rynku produkcyjnym. Inżynierowie Przemysłu 4.0 są otwarci na zmiany, dzięki czemu sprawnie wprowadzają nowe rozwiązania w stałe funkcjonowanie firmy przyczyniając się do jej stałego rozwoju.

2. INŻYNIER 4.0

Przemysł 4.0 integruje ludzi i sterowane cyfrowo maszyny z Internetem i technologiami informacyjnymi. Rewolucja technologiczna jest ogromnym wyzwaniem przede wszystkim dla ludzi współcześnie zajmujących się technologiami produkcji. Pracownicy zatrudnieni w przemyśle muszą posiadać ogromny zasób wiedzy i umiejętności z zakresu mechatroniki, automatyki, inżynierii produkcji oraz informatyki. Współcześni inżynierowie powinni mieć zapewniony dostęp do wiedzy oraz wszelkich szkoleń umożliwiających im zapoznanie się ze wszystkimi najnowszymi technikami Przemysłu 4.0. Kluczowe jest umożliwienie przyszłym specjalistom zdobycie wszelkich potrzebnych kwalifikacji zawodowych niezbędnych w fabrykach przyszłości [1-2].

Wśród podstawowych kompetencji jakimi powinien cechować się Inżynier 4.0 można wymienić [1-3]:

- umiejętność rozwiązywania problemów,
- chęć uczenia się i rozwoju,
- umiejętność współpracy z innymi pracownikami dla osiągnięcia wspólnego celu.

Ważną kompetencją jest również umiejętność wykorzystania dostępnych informacji korzystania z różnych źródeł. Inżynierowie oprócz wiedzy czysto technicznej muszą posiadać również umiejętności indywidualne wykraczające poza kompetencje typowo inżynierskie. Zestawienie kluczowych cech Inżyniera Przemysłu 4.0 przedstawiono na rysunku nr 1 [2-3].

Kompetencje miękkie są to cechy oraz umiejętności społeczne, związane z umiejętnością zarządzania samym sobą m.in. radzenie sobie ze stresem, zarządzanie czasem, asertywność czy kreatywność. Kompetencjami miękkimi odnoszonymi do funkcjonowania w społeczeństwie są np. umiejętność współpracy w zespole, wzajemne motywowanie się do działania i osiągnięcia jak najlepszego efektu pracy, wyrażanie własnego zdania oraz przekonanie do własnych racji a także rozwiązywanie sytuacji konfliktowych. Istotną i kluczową cechą jest otwartość. Inżynierowie Przemysłu 4.0 są otwarci na zmiany nie tylko w zakresie swojej specjalizacji, ale również w zespole, w którym pracują. Znaczenie ma też umiejętność komunikowania się w zespole lub poza nim np. z pracownikami innych oddziałów krajowych lub zagranicznych za pośrednictwem narzędzi wirtualnych. Rozwijanie kompetencji miękkich

nie jest łatwe, ale są one bardzo przydatne na każdym stanowisku pracy i mogą być istotnym czynnikiem decydującym o sukcesie w rozwoju zawodowym [4].

Umiejętności indywidualne	Umiejętności związane z danymi	Umiejętności społeczne	Umiejętności techniczne	Umiejętności specjalistyczne
<ul style="list-style-type: none"> • Komunikacja • Profesjonalizm • Inicjatywa • Elastyczność • Chęć rozwoju • Odpowiedzialność 	<ul style="list-style-type: none"> • Korzystanie ze źródeł • Umiejętności obliczeniowe • Korzystanie z technologii • Myślenie analityczne 	<ul style="list-style-type: none"> • Praca zespołowa • Dostrzeganie błędów • Zrozumienie potrzeb klientów • Planowanie i koordynacja pracy 	<ul style="list-style-type: none"> • Podstawowa wiedza inżyniera • Projektowanie • Konstrukcja • Produkcja • Zapewnienie jakości 	<ul style="list-style-type: none"> • Kompetencje określone przez specjalistów danego sektora przemysłowego

Rysunek 1. Kluczowe cechy Inżyniera Przemysłu 4.0 [2-3]

Figure 1. Key features of the Engineer Industry 4.0

3. AUTONOMICZNE ROBOTY

Roboty autonomiczne są bardzo dobrym rozwiązaniem i mogą stać się standardem w wielu branżach. Ich zastosowanie pozwoli na zredukowanie kosztów produkcji i budowanie przewagi konkurencyjnej przedsiębiorstw. Zaawansowane technologicznie roboty poruszają się po budynku na podstawie wgranych planów lub map tworzonych przez software. Robot jest w stanie rozpoznać otoczenie i wybrać najszybszą i najbardziej efektywną trasę do punktu docelowego [5].

Roboty autonomiczne obecnie znajdują zastosowanie w intralogistyce, na halach magazynowych, w centrach logistycznych, a także w laboratoriach lub w środowiskach stanowiących zagrożenie dla człowieka [5-6].

3.1. Zasada działania autonomicznych robotów

Uruchomienie robota mobilnego jest bardzo proste. Po pierwszym włączeniu robota należy podłączyć go do sieci WiFi za pomocą komputera, smartphona lub tabletu. Następnie robot skanuje pomieszczenie za pomocą wbudowanych laserów skanujących i tworzy mapę, po której będzie się poruszał. Użytkownik robota może zaznaczyć i zaplanować różne trasy na tej utworzonej na mapie. Kolejnym krokiem jest zaprogramowanie misji oraz zadań robota za pośrednictwem intuicyjnego interfejsu. Misje mogą zawierać wiele poleceń, a w przypadku korzystania z kilku robotów użytkownicy mogą regulować i sterować ruchem wszystkich robotów. Istnieje również możliwość podłączenia robotów do systemu ERP (systemy klasy ERP to systemy, które obejmują cały proces produkcyjny i dystrybucyjny, oparte są na rozbudowanej bazie danych, dzięki czemu integrują wszystkie obszary działalności przedsiębiorstwa).

co pozwala na zautomatyzowanie jeszcze większej ilości liczby procesów w przedsiębiorstwie. Zaawansowane technologicznie roboty omijają przeszkody oraz dynamicznie reagują na zmieniające się warunki na hali unikając przy tym kolizji z innymi maszynami i pracownikami hali [5-7].

3.2. Możliwości zastosowania robotów autonomicznych w przyszłości

Wielu przedsiębiorców wstrzymuje się przed podjęciem decyzji o wprowadzeniu do działalności firmy autonomicznych robotów mobilnych, wynika to bezpośrednio z niedostatecznej wiedzy dotyczącej korzyści finansowych wynikających z zastosowania takiego rozwiązania, w tym szybkości zwrotu kosztów inwestycyjnych. W perspektywie kilku lat sytuacja ta może ulec zmianie, a roboty mobilne mogą znaleźć zastosowanie w wielu obszarach gospodarki. Obszarami, w których roboty mogą znaleźć szerokie zastosowanie są [6,8]:

- szpitale,
- hotele,
- lotniska,
- hale sportowe,
- szkoły,
- sklepy wielkopowierzchniowe.

Ciekawym przyszłościowym zastosowaniem autonomicznej robotyki mobilnej jest parking obsługiwany przez autonomiczne roboty. Istota jego działania jest bardzo prosta. Należy przyjechać na lotnisko i zostawić samochód w specjalnym garażu skanując przy tym swoje dane za pomocą aplikacji. Następnie autonomiczny robot podniesie i przetransportuje samochód

na miejsce parkingowe. Odbiór samochodu odbywać ma się w analogiczny sposób, to znaczy, po zeskanowaniu danych robot przywiezie samochód do wyznaczonego garażu. Dzięki zastosowaniu robota na parkingu lotniska można lepiej zagospodarować i wykorzystać powierzchnię parkingową oraz zapewnić większe bezpieczeństwo ludziom, którzy nie muszą przemieszczać się po parkingu w poszukiwaniu wolnego miejsca do zaparkowania swojego samochodu [9]

Innymi przyszłościowymi przykładami zastosowania robotów autonomicznych są szpitale. W szpitalach roboty miałyby wykonywać takie zadania jak: dostarczanie posiłków i lekarstw, transport sprzętu oraz pacjentów, sprzątanie oraz dezynfekcja. Podobnie jak w szpitalach, podobne zadania mogą wykonywać w szkołach czy hotelach dodatkowo pełniąc funkcje transportowe oraz monitorujące. Mobilne roboty zastosowanie mogą znaleźć również w sklepach wielkopowierzchniowych wykonując takie zadania jak: zatowarowanie, szybka kontrola ilości produktów czy transport pomiędzy halą i magazynem [8].

3.3. Zalety autonomicznych robotów

Wśród zalet zastosowania robotów autonomicznych można wymienić [5-6, 8]:

- proste i szybkie uruchomienie robota,
- wysoka adaptowalność (szybka reakcja na zmieniające się procesy produkcyjne i przebrojenia linii montażowych),
- obniżenie kosztów produkcji,
- poprawa bezpieczeństwa i zapewnienie ciągłości dostaw,
- przewaga konkurencyjna.

4. TECHNOLOGIE PRZYROSTOWE

Technologie przyrostowe, czyli drukowanie 3D lub wytwarzanie addytywne to temat, który w ostatnich czasach cieszy się coraz większą popularnością. Są to technologie stosunkowo nowe, które kiedyś dla społeczeństwa wydawały się niemożliwe do zrealizowania. Pierwsza drukarka 3D wykorzystująca metodę SLA została stworzona ponad 30 lat wraz z formatem plików STL, który stosowany jest do dnia dzisiejszego, a przełomem, który napędził rozwój technologii przyrostowych było opracowanie w 1988 roku metody FDM. W kolejnych latach, w miarę postępu technologicznego, drukarki 3D stawały się coraz bardziej powszechne nie tylko dla przedsiębiorstw produkcyjnych, ale także dla ludzi, chcących je wykorzystywać w celach prywatnych. Przełomowe dla rozwoju wytwarzania addytywnego było ostatnie dziesięciolecie, w ciągu którego nastąpił dynamiczny wzrost zainteresowania tą tematyką, a coraz więcej jednostek stało się posiadaczami drukarek 3D. Aktualnie jest to jedna z najszybciej rozwijających się i obiecujących technologii, która znajduje zastosowanie w coraz większej ilości obszarów i branż [10-16].

Technologie przyrostowe to obszerne pojęcie obejmujące szereg metod wytwarzania różniących się m.in. wykorzystywanymi materiałami, dokładnością stworzonych elementów, ich rozmiarem lub szybkością samego procesu. Drukarki 3D są urządzeniami, które odwzorowują trójwymiarowy model w rzeczywistej przestrzeni poprzez nakładanie na siebie, spiekanie lub utwardzanie kolejnych warstw, aż do uzyskania kompletnego obiektu. Niezależnie od wybranej metody, wytwarzanie przyrostowe składa się z następujących etapów [11-12, 17-19]:

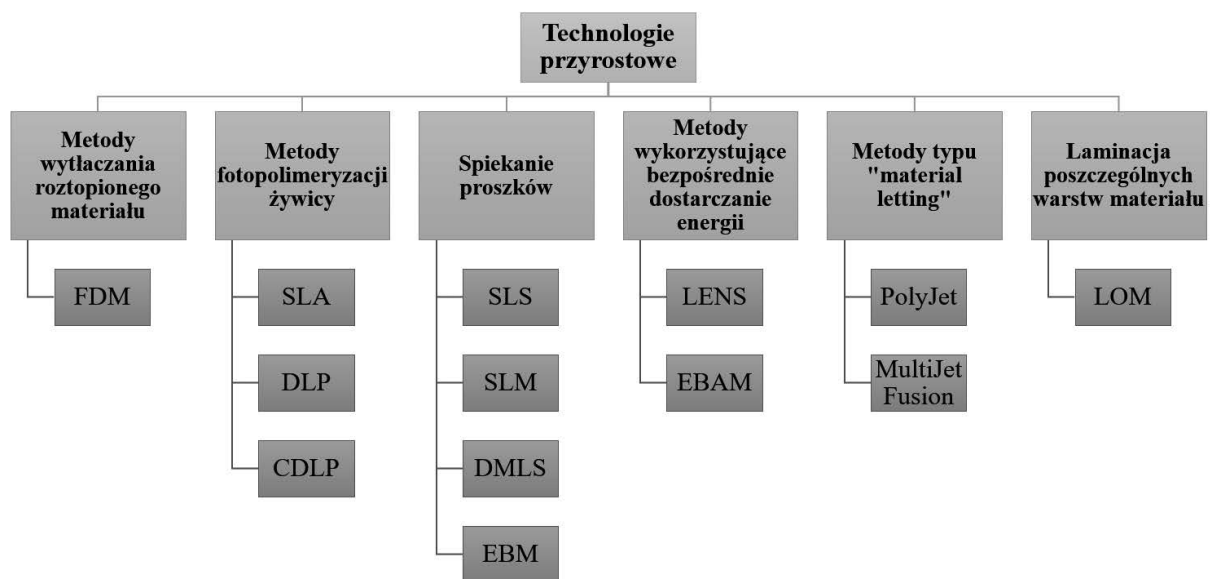
- zaprojektowanie modelu 3D, odwzorowującego element do wytworzenia, zwykle w programach typu CAD, który należy zapisać w pliku STL obsługiwanym przez drukarkę,
 - możliwe jest również pozyskanie gotowego modelu 3D,
- podzielenie zaprojektowanego modelu na warstwy, czyli dostosowanie pliku do odczytu drukarki 3D, w taki sposób, aby umożliwić przetworzenie wirtualnego modelu w fizyczny obiekt, poprzez nadawanie konkretnych współrzędnych poszczególnym warstwom,
- drukowanie przy uwzględnieniu wybranych parametrów wydruku do oczekiwanych cech obiektu, uwzględniając wybraną metodę, materiał, konstrukcję elementu, czy jego procent wypełnienia materiałem,
- obróbka końcowa, na którą składa się ściągnięcie wydrukowanego elementu ze stolika roboczego, usunięcie podpór zabezpieczających konstrukcję i ostatecznie wygładzenie powierzchni lub pomalowanie obiektu w zależności od wymagań.

4.1. Materiały i metody technologii przyrostowych

Dynamiczny rozwój technologii przyrostowych miał znaczny wpływ na powstanie wielu różnorodnych metod druku 3D, z których każda charakteryzuje się odmiennymi cechami procesu oraz wytwarzanego elementu. W zależności od zastosowania docelowego obiektu, można wybrać technikę wydruku, która najbardziej odpowiada określonym wymaganiom. Na możliwości drukowania przestrzennego wpływa przede wszystkim szeroka gama dostępnych filamentów, czyli materiałów, z których może zostać wytworzony dany element. Pierwsze opracowane metody bazowały głównie na polimerach, jednak z biegiem czasu baza dostępnych materiałów się powiększała. Nie ulega wątpliwości, że ciągle największą popularnością cieszą się związki takie jak: ABS i jego odmiany, PLA i jego pochodne, nylon, czy też różnego rodzaju poliamidy, jednak w miarę rozwoju technologii zaczęto już coraz

częściej stosować takie materiały jak: żywice, metale, kompozyty, ceramika, szkło lub beton. Ponadto, aktualnie można spotkać się nawet z drukowaniem żywności lub nawet badaniami nad zastosowaniem do druku komórek macierzystych w celu odtwarzania organów ludzkich [10-12, 14, 17-19].

Technologie przyrostowe obejmują ponad 30 technik z możliwością dostosowania parametrów konkretnego wydruku do potrzeb użytkownika. Różnią się one takimi aspektami jak: wykorzystywany materiał i jego postać, powierzchnia robocza drukarki 3D, temperatura pracy lub dokładność odwzorowania elementu, jednak najczęściej dokonuje się podziału metod addytywnych ze względu na sposób nanoszenia i spajania kolejnych warstw materiału. Klasyfikację technologii przyrostowych wraz przykładami najczęściej stosowanych technik przedstawiono na rysunku nr 2 [10, 12, 14, 17-18, 20-21].



Rysunek 2. Klasyfikacja technologii przyrostowych [10, 12, 14, 17-18, 20-21]:

Figure 2. Classification of additive technologies

4.2. Zastosowanie i zalety technologii przyrostowych

Drukarki 3D w dobie Przemysłu 4.0 znajdują coraz szersze grono zwolenników, przede wszystkim dzięki unikalnym cechom wytworzonych w ten sposób komponentów. Głównymi zaletami technologii przyrostowych są [12-13, 15, 18]:

- różnorodność materiałów dostosowanych do druku 3D,
- możliwość wytwarzania skomplikowanych geometrii z dużą precyzją wykonania,
- duża powtarzalność procesu wydruku przy uwzględnieniu konkretnych parametrów,
- możliwość personalizacji i dostosowania wytwarzanych komponentów pod konkretne rozwiązania,
- samodzielność w wykonaniu konkretnych obiektów,
- łatwość i szybkość nanoszenia zmian w modelu 3D,
- możliwość wytwarzania pojedynczych elementów,
- oszczędność materiałów w porównaniu z metodami ubytkowymi,

- możliwość wytwarzania gotowych kolorowych obiektów bez konieczności ich późniejszego malowania,
- innowacyjność i nowoczesność zapewniona przez stały rozwój metod addytywnych.

Zalety technologii przyrostowych przekładają się bezpośrednio na ich ogromną liczbę zastosowań w różnorodnych dziedzinach, takich jak [13-15, 16, 19]:

- konstruowanie spersonalizowanych implantów lub stawów biodrowych o wysokiej biogodności,
- odtwarzanie ludzkich kości i pobudzanie komórek ludzkich do odbudowy przy pomocy drukowanych form,
- tworzenie elementów na zamówienie, takich jak aparaty słuchowe,
- projektowanie implantów protetycznych, protez zębowych lub aparatów ortodontycznych dostosowanych w 100% do stanu uzębienia pacjenta,
- budowanie lżejszych elementów, wykorzystywanych m.in. w konstrukcji samolotu, samochodu, roweru czy satelity,
- konstruowanie komponentów poprawiających funkcjonalność samochodów,
- tworzenie trójwymiarowych makiet wykorzystywanych w architekturze,
- produkowanie biżuterii na zamówienie,
- projektowanie spersonalizowanej odzieży i obuwia w celu zwiększenia komfortu użytkownika,
- drukowanie żywności w niedostępnych miejscach lub warunkach, np. w kosmosie,
- budowanie domów przy użyciu maszyn nakładających materiał warstwa po warstwie.

Wykorzystanie drukarek 3D staje się coraz bardziej powszechne w zakładach produkcyjnych, gdzie znacząco może wpływać na optymalizację procesów i redukcję kosztów ich utrzymania. Przede wszystkim, technologie przyrostowe umożliwiają wytwarzanie prototypów zaprojektowanych elementów. Jest to niezwykle ważne w przypadku testów dotyczących funkcjonalności wyrobów i ich cech charakterystycznych. Wydrukowanie prototypu pozwala ocenić, czy dany komponent sprawdzi się w produkcji masowej, a w przypadku wystąpienia jakichkolwiek błędów umożliwia szybkie wprowadzenie poprawek do produkcji seryjnej. Dodatkowo, druk 3D pozwala na produkcję niestandardowych wyrobów o unikalnych właściwościach, poprzez możliwość wykorzystywania nowych materiałów. Jest to metoda, która pozwala w dużym stopniu obniżyć koszty produkcji pojedynczych elementów, dzięki braku konieczności uruchamiania całej linii produkcyjnej lub mało wydajnych maszyn. Poprzez szybkie prototypowanie skraca się nie tylko czas fazy projektowania wyrobu, a przy tym wprowadzenia go na rynek, ale także zmniejszają się koszty rozwoju produktu. Ponadto, wykorzystanie technologii przyrostowych w produkcji zdecydowanie ogranicza konieczność magazynowania komponentów dzięki wytwarzaniu wyrobów zgodnie z zapotrzebowaniem klientów, na które w ten sposób można odpowiedzieć możliwie jak najszybciej. Ograniczenie potrzeby dużych zapasów magazynowych może się przyczynić do poprawy wydajności procesów, a przy tym jakości produktów. Kolejnym ważnym aspektem druku 3D, jest możliwość wytwarzania całego komponentu w jednym procesie. Dzięki temu skraca się łańcuch dostaw, a przy tym eliminuje się zbędne koszty transportu i przechowywania podzespołów. Ma to również wpływ na postępową automatyzację procesów produkcyjnych. Dodatkowo, w przypadku awarii innych maszyn, możliwe jest szybkie wyprodukowanie części zamiennych obniżając ryzyko zaburzenia ciągłości linii produkcyjnej. Ze względu na stały

rozwój technologii przyrostowych, zwiększa się prestiż i konkurencyjność firm stosujących takie rozwiązanie [13-15, 16, 19].

5. OBLICZENIA W CHMURZE

Chmura obliczeniowa jest technologią, która kiedyś przysparzała jej użytkownikom wielu obaw głównie ze względu na bezpieczeństwo danych. Aktualnie ze względu na dynamiczny rozwój branży IT i stałe podnoszenie świadomości społeczeństwa w tej dziedzinie, zyskała uznanie i popularność na całym świecie, stając się jednym z najważniejszych trendów komputerowych. Jest to rozwiązanie wykorzystywane zarówno w życiu prywatnym, jak i biznesowym. Często użytkownicy chmury obliczeniowej nawet nie zdają sobie sprawy o jej wykorzystywaniu, a bez wątpienia jest to bardzo pomocna opcja [22-26].

Przetwarzanie w chmurze polega na dostarczaniu określonych usług jej użytkownikom poprzez łącze internetowe. Mogą być to m.in.: dostarczanie sieci, przestrzeń do zapisywania i przechowywania danych, oprogramowania, licencje, aplikacje oraz serwery. Ważne jest, że wszystkie zasoby chmury obliczeniowej są dostępne na żądanie przy minimalnym wysiłku ze strony jej dostawcy. Powstała poprzez połączenie ze sobą dwóch metod [22-27]:

- metody siatkowej, polegającej na równoległym przetwarzaniu danych przez serwery, które
- są ze sobą połączone, przez co uzyskiwana jest struktura o dużej mocy obliczeniowej, która jest sumą wszystkich wykorzystywanych serwerów,
- metody usługowej, skupiającej się na łączeniu dostępnych zasobów i ich wirtualizacji, przez co eliminuje się potrzebę posiadania fizycznego sprzętu tworząc foldery zawierające określoną moc obliczeniową, przepustowość, przestrzeń dyskową, a w przypadku konieczności umożliwia utworzenie wirtualnej maszyny.

Obliczenia w chmurze nie są nowo powstałą technologią, jest to inna forma rozwiązania wykonywania tych samych czynności informatycznych. Charakteryzuje się następującymi cechami: dostępem do zasobów poprzez sieć internetową, elastycznym zarządzaniem zasobami oraz możliwością ich współdzielenia z innymi użytkownikami. Oferowane przez chmurę usługi dostarczane są przez zewnętrzne serwery, dzięki czemu jej użytkownicy nie są uzależnieni od fizycznego sprzętu. Może obejmować takie elementy jak: portal dla administratora danych i użytkowników, system monitorowania i zarządzania chmurą, katalog oferowanych usług, system dostarczania wirtualnych serwerów oraz rozliczeń za korzystanie z usług [22-26, 28-29].

5.1. Rodzaje i cechy chmur obliczeniowych

Głównym kryterium pozwalającym na dokonanie podziału chmur obliczeniowych jest ich architektura, a przy tym kierunek świadczenia usług. W ten sposób można wyróżnić 3 podstawowe rodzaje chmur [22-26]:

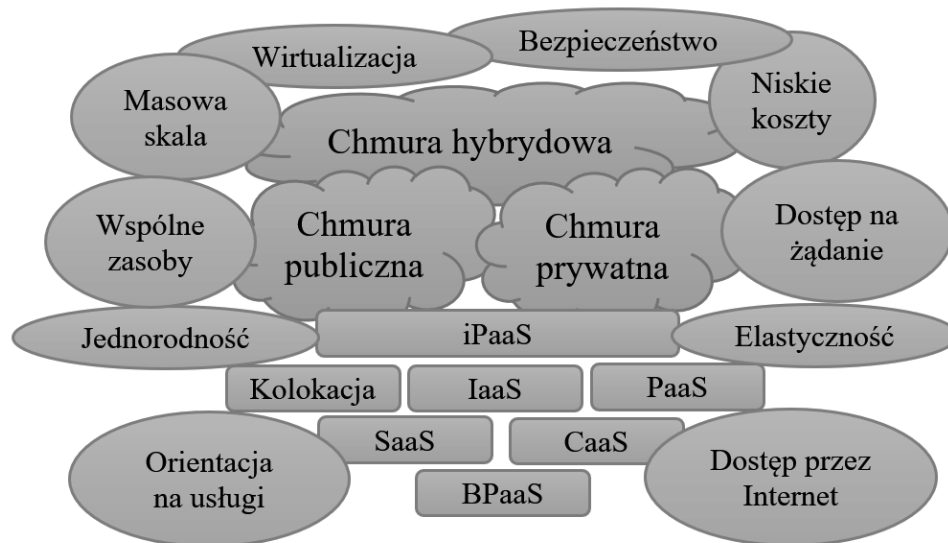
1. Chmura publiczna, której usługi są ogólnodostępne przez nieograniczoną liczbę użytkowników, infrastrukturą informatyczną zarządza firma zewnętrzna (np. Microsoft, Google lub Amazon), a klient w każdym momencie może określić, jakie zasoby chmury i w jakiej ilości są mu potrzebne.
2. Chmura prywatna przydzielona do jednej, konkretnej organizacji, do jej wyłącznego zastosowania przy użyciu wewnętrznej sieci internetowej, może być zarządzana zarówno przez dział IT konkretnego przedsiębiorstwa, jak i zewnętrznego dostawcę chmury obliczeniowej.

3. Chmura hybrydowa łącząca ze sobą więcej chmur różnego typu, które ciągle pozostają odrębnymi jednostkami, umożliwiając w ten sposób przesyłanie informacji między nimi.

Kolejny podział, który można wyróżnić, jest zależny od funkcjonalności chmury obliczeniowej i jej kluczowej koncepcji. W ten sposób określono następujące modele chmury obliczeniowej [22-26, 30-31]:

1. Kolokacja, będąca pierwszą usługą chmury obliczeniowej, polegającą na zapewnieniu użytkownikowi niezbędnego pomieszczenia serwerowni z dostępem do prądu, klimatyzacji oraz Internetu, w którym klient mógł ulokować swój sprzęt informatyczny,
2. IaaS (ang. *Infrastructure as a Service*, infrastruktura jako usługa), w którym dostawca ma za zadanie zapewnić klientowi całą infrastrukturę informatyczną, łącznie z pełnym wyposażeniem sprzętowym zawierającym określoną moc obliczeniową, powierzchnię dyskową i procesory, na dostarczonym sprzęcie możliwe jest wgrywanie własnego oprogramowania lub aplikacji.
3. PaaS (ang. *Platform as a Service*, platforma jako usługa), zapewniający przy pomocy łączności internetowej dostęp do konkretnej platformy informatycznej z kompletem określonych aplikacji i możliwością pisania własnych, do których klient ma dostęp przez interfejs, to rozwiązanie nie wymaga od użytkownika zakupu sprzętu, wszystkie operacje wykonywane są na serwerach dostawcy.
4. SaaS (ang. *Software as a Service*, oprogramowanie jako usługa), udostępniający odbiorcy dostęp do oprogramowania i określonych aplikacji bez konieczności zakupu licencji, dodatkowo ten model niweluje problem związany z brakiem kompatybilności między programami, a środowiskiem systemowym i redukuje proces instalacji przez całkowite zwirtualizowanie oprogramowania.
5. CaaS (ang. *Communication as a Service*, komunikacja jako usługa), czyli zapewnienie przez dostawcę wszelkich zasobów przeznaczonych do przekazu informacji, w skład tego modelu wchodzi pełna platforma komunikacyjna, czyli np: poczta elektroniczna, komunikatory, połączenie głosowe i wideo oraz sprzęt taki jak: serwery, słuchawki, telefony, kamery internetowe.
6. iPaaS (ang. *Integration Platform as a Service*, integracyjna platforma jako usługa), czyli rozwiązanie integrujące wszystkie powyższe modele w jeden.
7. BPaaS (ang. *Business Process as a Service*, procesy biznesowe jako usługa), ostatni model chmury obliczeniowej dostarczający przedsiębiorstwom rozwiązania, które kompleksowo rozwiązują procesy biznesowe, bez wkładu własnych zasobów IT i rozwiązań informatycznych.

Bez względu na wybrany rodzaj chmury obliczeniowej, powinna się ona charakteryzować następującymi cechami: niskimi kosztami oprogramowania, dostępnością na żądanie, elastycznością rozwiązań, współdzieleniem zasobów, wysokim bezpieczeństwem, jednorodnością oprogramowania oraz wirtualizacją zasobów. Strukturę chmury obliczeniowej przedstawiono na rysunku nr 3 [22-26].



Rysunek 3. Struktura chmury obliczeniowej [25, 32]

Figure 3. Structure of cloud computing

5.2. Zalety chmury obliczeniowej

Chmury obliczeniowe wykorzystywane są w każdej dziedzinie życia, od prywatnych zastosowań, takich jak: przesyłanie danych, obsługa poczty elektronicznej, czy tworzenie kopii zapasowych plików, po szereg zastosowań biznesowych. Nie tylko ułatwiają komunikację i przesyłanie informacji między poszczególnymi jednostkami firmy i znacząco minimalizują koszty związane z utrzymaniem infrastruktury informatycznej, ale także pozwalają przedsiębiorcom skupić się na bardziej znaczących procesach funkcjonujących w firmie, takich jak: dostarczanie klientowi dóbr i usług, optymalizację działań, czy zapewnienie wysokich standardów jakościowych. Dodatkowo, w aspekcie zarządzania organizacją i nie tylko, przetwarzanie w chmurze daje szereg następujących korzyści [27, 33-34]:

- niskie koszty utrzymania, gdyż klient płaci tylko za usługi, które rzeczywiście wykorzystuje, a ponadto nie ponosi kosztów utrzymania sprzętu,
- oszczędności, związane z czasem poświęconym na rozwiązywanie potencjalnych problemów i reagowanie na awarie,
- bezpieczeństwo danych, zapewnione przez dostawcę usług, który gwarantuje stałe nadzorowanie systemu, aktualizację usługi, zapasową infrastrukturę oraz różnorodność w kwestii lokalizacji serwerowni,
- dostępność zasobów z każdego miejsca, w którym możliwe jest połączenie z Internetem,
- łatwość wdrożenia, czyli otrzymanie od dostawcy usług gotowych rozwiązań informatycznych,
- wydajność, pozwalająca na wykorzystywanie nieograniczonej mocy obliczeniowej i powierzchni dyskowej,
- optymalizacja wykorzystywanych zasobów, związana z wdrażaniem nowych rozwiązań informatycznych w stałe funkcjonowanie przedsiębiorstwa,
- możliwość oszacowania rzeczywistych kosztów związanych z utrzymaniem chmury obliczeniowej, ustalonymi z jej dostawcą,

- wzmocnienie działalności marketingowej, polegające na wykorzystywaniu mediów zlokalizowanych w chmurze obliczeniowej,
- lepsza komunikacja z partnerami biznesowymi, dzięki integracji i automatyzacji procesów zachodzących w chmurze obliczeniowej,
- nowe formy zatrudnienia, czyli umożliwienie pracownikom, np. pracy zdalnej w wirtualnym środowisku przedsiębiorstwa,
- samoobsługa na żądanie związana z możliwością dostosowania zakresu chmury obliczeniowej w każdym momencie jej użytkowania,
- ułatwienie procesów zarządzania zasobami organizacji przez ich stałe monitorowanie.

6. PODSUMOWANIE

Koncepcja Przemysłu 4.0 opiera się na nowych i innowacyjnych technologiach, a przy tym integracji i współdziałaniu pracowników z zautomatyzowaną infrastrukturą. Daje to możliwość na budowanie innego, lepszego środowiska pracy, zarówno w kwestii optymalizacji wewnętrznych procesów przedsiębiorstwa, jak i relacji z jednostkami zewnętrznymi, takimi jak klienci lub dostawcy, a nawet poprawy wizerunku i konkurencyjności na rynku. Zaimplementowanie koncepcji Przemysłu 4.0 wpływa nie tylko na produkt końcowy i jego jakość, ale również na cały łańcuch wartości firmy, stosowane procesy oraz ich otoczenie.

Zaletami działania i prowadzenia działalności zgodnie z rewolucją przemysłową 4.0 jest m.in. rozwój kompetencji jednostkowych i zwiększenie autonomii działania pracowników. Daje to możliwości rozwoju osobistego, poprzez poczucie realnego wpływu na procesy działające w firmie. Ponadto, jedną z korzyści jest także elastyczne reagowanie na indywidualne potrzeby klientów oraz wymagania rynkowe. Pozwalają na to poprawnie działające filary Przemysłu 4.0, które pomagają w sprawnym przesyłaniu informacji między poszczególnymi jednostkami w firmie oraz dają możliwość dynamicznego wprowadzania zmian w kwestii optymalizacji i poprawy procesu.

Omówione w niniejszym artykule technologie, czyli autonomiczne roboty, metody wytwarzania przyrostowego oraz obliczenia w chmurze, to tylko część z filarów Przemysłu 4.0. Wdrożenie na stałe tych rozwiązań do funkcjonowania przedsiębiorstwa niesie ze sobą wiele korzyści, takich jak: usprawnienie łańcucha dostaw, minimalizowanie błędów ludzkich, możliwość szybkiej poprawy cech charakterystycznych wyrobu, projektowanie i wprowadzanie na rynek innowacyjnych rozwiązań, czy udoskonalenie komunikacji i przekazu danych w firmie. Nie ulega wątpliwości, że działanie w myśl koncepcji Przemysłu 4.0 w aktualnych czasach jest ogromnym krokiem rozwojowym dla przedsiębiorstw produkcyjnych, który za niedługo będzie niezbędny w celu utrzymania pozycji na rynku.

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu w ramach kształcenia zorientowanego projektowo - PBL, w konkursie IV w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, Politechnika Śląska.

LITERATURA

- [1]. Kiraga, Przemysł 4.0: Rewolucja przemysłowa według Festo, Logistyka 12/2016
- [2]. J. Bendkowski, Zmiany w pracy produkcyjnej w perspektywie koncepcji “Przemysł 4.0” Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej 2017,
- [3]. Portret Inżyniera 4.0 <https://portalprzemyslowy.pl/automatyka-robotyka/automatyka-robotyka-iiot-przemysl-40/portret-inzyniera/> (dostęp: 25.05.2021)
- [4]. M. Gorustowicz, Kompetencje miękkie, a wyzwania przedsiębiorców 4.0, Akademia Zarządzania -3(3)/2019, Politechnika Białostocka
- [5]. R. Redlaski, A. Grono, M. Dąbkowski, Roboty mobilne z autonomiczną nawigacją-stan obecny i perspektywy na najbliższe lata. Zeszyty Naukowe Wydziału Elektrotechniki i Automatyki Politechniki Gdańskiej Nr 20
- [6]. Współpracujące roboty autonomiczne, <https://www.controlengineering.pl/autonomiczna-droga-do-przemyslu-4-0-wspolpracujace-roboty-mobilne/> (dostęp: 25.05.2021)
- [7]. A. Dudziak, M. Stoma, L. Rydzak, Narzędzia klasy erp w strategii zarządzania systemem produkcyjnym, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria: Organizacja I Zarządzanie z. 113, nr kol. 1992, 2017
- [8]. Możliwości zastosowań robotów autonomicznych, <https://versabox.eu/pl/przemysl-4-0-pl/amr-pl/autonomiczne-roboty-mobilne-w-intralogistyce-trendy-i-mozliwosci-zastosowan-2/> (dostęp: 25.05.2021)
- [9]. Parking obsługiwany przez roboty autonomiczne, <https://www.geekweek.pl/news/2019-01-26/parking-obslugiwany-przez-autonomiczne-roboty-rewolucja-na-lotnisku-gatwick/> (dostęp: 24.0.2021)
- [10]. J. Tatarczak, Z. Krzysiak, W. Samociuk, Z. Kaliniewicz, L. Krzywonos, Przegląd nowoczesnych technologii druku 3D obiektów metalowych, Mechanik nr 7/2017, 612-614
- [11]. F. Ludwikowski, Technologie druku 3D, Elektronika Praktyczna 4/2017, 65-67
- [12]. P. Szyndler, Wybrane aspekty technologii druku 3D, Zeszyty Naukowe WSP nr 3/2017, 59-70
- [13]. OMNI3D Sp. z o.o., Materiały w przemysłowym druku 3D, Materiały Kompozytowe 4/2019, 28-29
- [14]. B. Szafrąński, Druk 3D w prototypowaniu i produkcji, Główny Mechanik, Maj-Czerwiec 2017, 17-23
- [15]. I. Hager, Rewolucja technologiczne w budownictwie - druk 3D budynków i obiektów inżynierskich, 15-25
- [16]. M. Attaran, The ride of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing, Business Horizons, Elsevier, 2017
- [17]. M. Cader, M. Trojnacki, Analiza możliwości zastosowania technologii przyrostowych do wytwarzania elementów konstrukcji robotów mobilnych, Pomiary Automatyka Robotyka nr 2/2013, 200-207
- [18]. ABC drukowania 3D v1.1 opracowane przez propox, http://www.store.propox.com/download/abc_drukowania_i3B.pdf
- [19]. A. Kumar, Effect of Growing 3D Printing Industry around Our Society: Advantages and Disadvantages, IJSRD - International Journal for Scientific Research & Development, Vol. 7, Issue 05, 2019, 798-800
- [20]. J. Caban, M. Szala, J. Kęsik, Ł. Czuba, Wykorzystanie druku 3D w zastosowaniach automotive, Autobusy, 6/2017 573-579

- [21]. paramid3d.com, Metody druku 3D przegląd, <https://docplayer.pl/67864190-Paramid3d-com-metody-druku-3d-przeglad.html> (dostęp: 25.05.2021)
- [22]. A. Chojka, Przetwarzanie w chmurze jako trend rozwoju infrastruktur danych przestrzennych, Polskie Towarzystwo Informatyki, Roczniki Geomatyki 2012, Tom X, Zeszyt 2 (52)
- [23]. M. Wyskwarski, Przetwarzanie w chmurze z punktu widzenia małych przedsiębiorstw, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej 2014, Organizacja i Zarządzanie z.74, nr kol. 1921, 641-652
- [24]. K. Hanke, Model przetwarzania w chmurze obliczeniowej w jednostkach administracji publicznej, Ekonomiczne Problemy Usług nr 123, 2016, 121-136
- [25]. K. Bartczak, Wykorzystywanie chmury obliczeniowej w przedsiębiorstwach, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Szczecińskiego nr 878, Studia Informatica nr 38, 2015
- [26]. <https://www.chmuramicrosoft.pl/co-to-jest-chmura-obliczeniowa/> (dostęp: 23.05.2021)
- [27]. K. Łapiński, B. Wyżnikiewicz, Cloud computing. Nowy impuls dla gospodarki, Raport. Cloud computing: elastyczność, efektywność, bezpieczeństwo, Instytut Badań nad Gospodarką Rynkową, Warszawa, 2011
- [28]. Ekspertyza badawcza w przedmiocie możliwości wykorzystania usług przetwarzania w chmurze obliczeniowej (cloud computing) w sektorze administracji publicznej (z uwzględnieniem JST) w Polsce. Raport główny, 2014
- [29]. M. Stryga: Pierwszy krok w chmurach, IIC Magazin, nr I, 2012
- [30]. T. Parys, Cloud Computing – korzyści i bariery wdrożenia oraz ich przejawy w ocenie użytkowników, Konferencja „Innowacje w Zarządzaniu i Inżynierii Produkcji”, Zakopane, 2015
- [31]. J. Łagowski, Cloud Computing – co to jest ? , XVI Konferencja PLOUG, Kościelisko, 2010
- [32]. L. Ziora, Rola technologii cloud computing w zarządzaniu przedsiębiorstwem, Gospodarka elektroniczna. Wyzwania rozwojowe. t. 1, red. J. Buko, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Szczecińskiego, Szczecin, 2012
- [33]. R. Kucęba, Model Cloud Computing. Taksonomia pojęć i własności, Technologie informacyjne w funkcjonowaniu organizacji. Zarządzanie z wykorzystaniem multimedialnych, red. (13) L. Kiełtyka, Towarzystwo Naukowe Organizacji i Kierownictwa, Stowarzyszenie Wyższej Użyteczności Dom Organizatora, Toruń, 2013, s. 203–212
- [34]. L. Kiełtyka, Towarzystwo Naukowe Organizacji i Kierownictwa, Stowarzyszenie Wyższej Użyteczności Dom Organizatora, Toruń, 2013, s. 203–212



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Vplyv kvality vápna na technologický proces výroby ocele

D. Kuchariková Kováčová^a, L. Kuchariková^a, E. Tillova^a, M. Bonek^b

^aŽilinská Univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská Republika
email: kucharikova_kov@stud.uniza.sk; lenka.kucharikova@fstroj.uniza.sk

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: mirosław.bonek@polsl.pl

Zhrnutie: Článok popisuje techniky aplikácie vápna v jednotlivých procesoch výroby ocele z pohľadu kvality vápna. Prezentované sú kvalitatívne parametre vápna - chemické zloženie vápna, stupeň kalcinácie, reaktivita, aktivita, veľkosť zrna a uniformita vápna. Jednotlivé činnosti, ktoré boli vykonávané, zahrňovali aplikáciu vápna v peciach použitím najlepších dostupných techník pre efektivitu využitia a výstupnú kvalitu ocele. Realizovali sa techniky na spracovanie vápna, injektáž vápna, spracovanie prachu vápna za účelom zvýšenia efektivity využitia vápna pri výrobe ocele v rôznych peciach - pre aglomeračné zariadenie, zariadenie pre odsírenie surového železa, elektrickú oblúkovú pec, kyslíkový konvertor a v procese sekundárnej metalurgie. Získané boli informácie o konkrétnych procesoch výroby a použitia vápna v peciach pri výrobe ocele, o alternatívnych technikách použitia vápna a informácie o „novovo vznikajúcich technikách“ injektáže vápna v procesoch výroby ocele. V závere sú prezentované výhody a odporúčania pre najlepšie dostupné techniky použitia a výroby vápna v jednotlivých metalurgických uzloch (zariadeniach).

Abstract: The article describes the techniques of lime application in individual processes of steel production from the point of view of lime quality. Qualitative parameters of lime are presented - chemical composition of lime, degree of calcination, reactivity, activity, grain size and uniformity of lime. The individual activities that were carried out included the application of lime in the kilns using the best available techniques for the efficiency of use and the output quality of the steel. Techniques for lime processing, lime injection, lime dust processing were implemented in order to increase the efficiency of lime use in steel production in various steelmaking equipment - for sinter plants, in processes of desulphurization of molten iron, in electric arc furnace, in oxygen converter and in secondary metallurgy. Information was obtained on specific processes of production and use of lime in kilns in steel production, on alternative techniques of lime use and information on new emerging techniques such as lime injection in steel production processes. Finally, the advantages and recommendations for the best available techniques for the use and production of lime in individual metallurgical plants are presented.

Kľúčové slová: vápenec, tepelný rozklad vápenca, kalcinácia, vápno, kvalitatívne parametre vápna, troska, troskotvorné prísady, EAF - elektrická oblúčková pec, BOF - kyslíkový konvertor.

1. ÚVOD

Oceliarsky priemysel patrí k veľkým spotrebiteľom vápna. Suroviny vrátane železnej rudy, uhlia a šrotu sú typickými zdrojmi nežiaducich prvkov, ako sú síra, fosfor, kremík a rôzne oxidy. Vápno do istej miery pomáha odstrániť tieto nečistoty. Čas, efektívnosť a účinnosť reakcií závisí od kvality vápna a množstva iných faktorov [1-2].

Priemyselná výroba vápna v súčasnosti umožňuje dosiahnuť kvalitu, ktorá je prispôbená pre rôzne spôsoby použitia ocele. Aj keď náklady na vápno majú relatívne malý vplyv na cenu ocele, kvalita vápna môže mať osobitý a významný vplyv na kvalitu ocele, jej metalurgické vlastnosti, produktivitu a celkové náklady na výrobu [1-2]. Oceliarsky priemysel používa globálne 150 až 170 miliónov ton vápna. Výroba vápna v EÚ28 sa odhaduje na približne 35 miliónov ton, z čoho sa približne 12 miliónov ton spotrebuje v oceliarskom priemysle. Čína produkuje približne 300 miliónov ton vápna a odhadovaný objem použitý v oceliarskom priemysle je 100 miliónov ton. USA produkujú 18 miliónov ton, z čoho približne 7 miliónov ton je použitých pri výrobe ocele [2].

Hlavnou surovinou pre výrobu vápna je vápenec. Z chemického hľadiska sa jedná o uhličitan vápenatý CaCO_3 , ktorý sa vyskytuje v prírode s rôznym obsahom prímiesí. Vápno je potom produkt kalcinácie vápenca extrahovaného z lomov. Kvalita vápenca a spôsob jeho spracovania je potom kľúčom k tomu, aby bolo možné vyrábať kvalitné vápno, ktoré je vhodné pre priemyselné odvetvia [2]. Vápence sa preto rozdeľujú (Tab. 1) na vysoko percentné s obsahom CaCO_3 nad 98 %, mierne znečistené s 90 až 98 %, stredne znečistené s 80 až 90 % a veľmi znečistené pod 80 % CaCO_3 .

Tabuľka 1 Rozdelenie vápencov podľa kvality [1]

Table 1 Classification of limestones by quality [1]

Rozdelenie vápencov podľa kvality	Obsah CaCO_3 v %
Vysokopercentné	> 98
Mierne znečistené	90 - 98
Stredne znečistené	80 - 90
Veľmi znečistené	< 80

Najobvyklejšie znečisťujúce zložky, ktoré sprevádzajú CaCO_3 , sú oxid kremičitý (najčastejšie vo forme kremeňa) a zlúčeniny železa a hliníka. Samostatnú skupinu tvorí oxid horečnatý, ktorý síce nie je radený medzi nečistoty, ale je zložkou, ktorá CaCO_3 sprevádza obyčajne ako izomorfná prímes. Podiel obsahu oxidu horečnatého rozdeľuje potom vápence na horečnatý vápenec, dolomitický vápenec a potom dolomit, kedy sa jedná o ekvimolárnu zmes CaCO_3 a MgCO_3 [1].

Okrem tejto prírodnej suroviny môžeme vápno v malej miere vyrábať aj z odpadného vápenca chemického priemyslu, presnejšie zo zrazeného uhličitanu vápenatého, ktorý vzniká odpadá pri rôznych chemických výrobách. Pred pálením je nutné túto surovinu technologicky upraviť, pretože obyčajne sa jedná o veľmi jemnú kryštalickú látku vo forme kalu. Kvalita

výsledného vápna je ovplyvnená čistotou suroviny a jej kryštalickou jemnosťou. Surovinami pre hydraulické vápna sú menej čisté vápence, obsahujúce íly, hliny a piesky [3].

Na základe uvedených skutočností sa práca zaoberá kvalitatívnymi parametrami vápna využívaného v rôznych etapách technologického procesu výroby ocele.

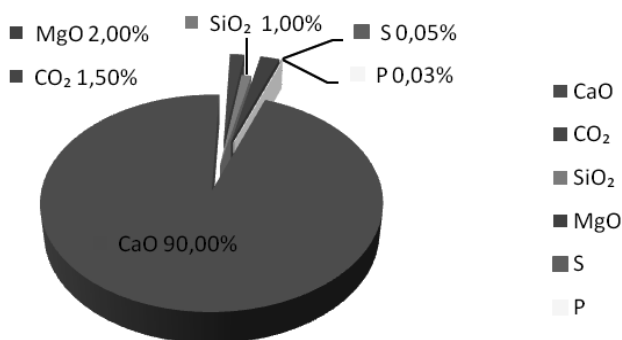
2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Vápnó používané v procese výroby, spracovania surového železa a ocele sa skutočne používa v rôznych formách. Vápnó sa používa do aglomeračnej vsádzky, na vyrovnanie kyslosti a ako súčasť odsírenia surového železa, ale najväčšia časť objemu je používaná ako troskotvorná prísada v kyslíkovom konvertore (BOF), alebo v elektrickej oblúkovej peci (EAF) a počas procesu sekundárnej metalurgie, rafinácie v medzipanve (LF). Produkty na báze vápna poskytujú tiež významnú škálu riešení na spracovanie zvyškového kalu a pevného odpadu. Vápnó je prvým nevyhnutným krokom na odstránenie rozpustených kovov z odpadovej vody a neutralizuje voľné kyseliny vo vode. Úprava vody je nevyhnutná, pred vypustením z továrni na výrobu železa a ocele, s prihliadnutím na environmentálne požiadavky. Hydratované vápnó vo forme vápennej kaše sa používa napríklad aj na konečné umývanie oceľových výrobkov, aby sa zabránilo usadzovaniu uhličitanov [4-5].

Pri kvalifikovaní vápna v procese výroby ocele sú najdôležitejšími vlastnosťami: Chemické zloženie, Stupeň kalcinácie (tepelný rozklad), Reaktivita, Aktivita, Veľkosť zrna a Uniformita (rovnomernosť).

2.1. Kvalitatívne parametre vápna

Každý z chemických prvkov (Obr. 1) obsiahnutých vo vápne má vplyv na procesy výroby železa a ocele v metalurgickom priemysle.



Obrázok 1 Zloženie vápna [6]

Figure 1 Chemical composition of lime [6]

Obsah oxidu vápenatého CaO vo vápne má byť čo najvyšší, pretože čím kvalitnejšie vápnó, tým nižšia spotreba vápna a vyššia produktivita oceliarní. Obsah oxidu horečnatého MgO vo vápne má priaznivý vplyv na životnosť žiaruvzdornej výmurovky konvertora. Naopak oxid kremičitý SiO₂ vo vápne je kyslý oxid a má výrazný korozívny vplyv na žiaruvzdornú výmurovku, a z toho dôvodu má byť jeho obsah vo vápne čo najnižší. Obsah síry S vo vápne

limituje odsírovanie v konvertore. Za určitých podmienok môže obsah síry vo vápne viesť k prechodu síry z vápna do ocele. Jeho obsah má byť redukovaný.

Stupeň kalcinácie kvalitatívne ovplyvňuje vápno, pretože vplýva na výsledné chemické zloženie vápna. Vápenec (Obr. 2) a výsledná chemická analýza vápna po kalcinácii v peci (Obr. 3) deklaruje, že kalcinácia ovplyvňuje najmä zvyškový obsah oxidu uhličitého CO_2 , spôsobený neúplnou kalcináciou (zvyškový CaCO_3), obsah síry S pochádzajúcej hlavne z paliva a ostatné nečistoty ako oxid kremičitý SiO_2 , oxid hlinitý Al_2O_3 , oxid železitý Fe_2O_3 .

Obrázok 2 Chemické zloženie vápenca v % [7]
Figure 1 Chemical composition of limestone in % [7]

Obrázok 3 Výsledné chemické zloženie vápna po kalcinácii v peci v % [7]
Figure 3 Chemical composition of lime after calcination in furnace in % [7]

Výsledkom kalcinácie je zvýšená koncentrácia nečistôt z dôvodu uvoľňovania CO_2 z pôvodného vápenca. Obsah S sa zvyšuje, pravdepodobne v dôsledku používaného paliva. Obsah SiO_2 by mal byť čo najnižší, pretože sa môže kombinovať s CaO za vzniku nerozpustných minerálov. Zápalné straty obsahujúce CO_2 a H_2O musia byť čo najnižšie. Hydratované časti vápna znižujú jeho reaktivitu a môžu zvyšovať riziko inklúzií vodíka v oceli.

Ďalším dôležitým parametrom vápna je *reaktivita*. Rozdelenie charakteristík vápna a ich vplyv na reaktivitu popisuje tabuľka 2.

Tabuľka 2 Charakteristiky reaktívneho vápna [6]
Table 2 Characteristics of reactive lime [6]

Charakteristiky vápna zvyšujúce jeho reaktivitu	Charakteristiky vápna znižujúce jeho reaktivitu
Malá zrnitosť	Nadmerná kalcinácia vápna
Vysoká pórovitosť	
Homogenita zložiek	Hygroskopické vlastnosti vápna
Rovnomerné zahrievanie	

Dobre reaktívne vápno má zrnitosť malej veľkosti a vysokú pórovitosť. Prepaľovanie vápna ovplyvňuje pórovitosť vápna. Nadmernou kalcináciou sa póry uzavrujú a dochádza k strate reaktivity. Vysoká pórovitosť vápna spôsobuje vysoko hygroskopickú povahu, čím stráca vápno reaktivitu, a preto je najlepšie ho spotrebovať v čo najkratšom čase po jeho výrobe. Na dosiahnutie vysokej reaktivity a nízkeho obsahu CO_2 majú vplyv aj veľkosť zrna, a teda homogenita posypových zložiek, posuv do pece a podobne aj rovnomerné zahrievanie.

Aktivita vápna sleduje uvoľnené teplo, za súčasného priebehu hasenia vápna v dôsledku premeny CaO na Ca(OH)_2 . Na aktivitu vápna vplýva čistota vápenca, a preto platí, že

s poklesom nečistôt dochádza k nárastu aktivity, a naopak. Nízky obsah nečistôt je zodpovedný rovnako aj za to, že vápno sa neprepaľuje. Samozrejme na aktivitu vápna vplyvajú aj iné parametre, ako napríklad teplota a doba výpalu.

Granulometria vápna je rôzna pre jednotlivé metalurgické uzly. Požiadavky na frakciu vápna sú rôzne (Tbuľka 3). Pre aglomeračné úpravne je ideálna jemná frakcia vápenca (0 - 3 mm) a pálené vápno s vysokým obsahom CaO. Pre činnosť BOF a EAF je vyhovujúca veľkosť frakcie vápna (10 - 50 mm) predovšetkým pre proces tavenia ocele, pretože sa tým zabraňuje, aby sa jemné častice nasávali cez systém odsávania plynov. Na sekundárnej metalurgickej stanici sa vyžaduje veľkosť granulometrie vápna medzi (5 - 20 mm).

Tabuľka 3 Kvalitatívne parametre granulometrie vápna [8]

Tabuľka 3 Quantitative parameters of granulated lime [8]

Metalurgické uzly	Granulometria vápna
Aglomeračná úpravňa	0 - 3 mm
Odsírenie surového železa	práškové vápno <90 mikrónov
Kyslíkový konvertor BOF	5 - 50mm
	vápno na injektovanie <12 mm
Elektrická oblúčková pec EAF	5 - 50mm
	vápno na injektovanie 0 - 12 mm
Sekundárnu metalurgiu	5-20 mm
	vápno na injektovanie

Väčšina oceliarní sa postupne preorientováva smerom k injektovaniu vápna do BOF a EAF, pretože to prináša obrovské benefity pre životné prostredie, úspory na spotrebe vápna a významné riadenia a kontroly postupov pre výrobu trosky.

Uniformita v kvalite vápna je dôležitá, pretože zmeny v kvalite vápna vedú k nadmernému dávkovaniu a zhoršovaniu chemicko-fyzikálnych podmienok, ale tiež narúšajú kontrolu procesu rafinácie, teda odstraňovania nežiaducich prímiesí.

3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z hľadiska vyššie uvedených dôležitých vlastností vápna je možné stanoviť základné kvalitatívne parametre vápna pre jednotlivé metalografické uzly [8, 9].

Do aglomeračného procesu sa pridáva vápno s frakciou (0 - 3 mm) na zdokonalenie produktivity, spotreby paliva, priepustnosti a sily nízkoteplotného spekania [12]. Kvalita vápna a granulometria sú rozhodujúce pre spekanie a produktivitu, pretože tvorba rovnomerného miešania ovplyvňuje priepustnosť vsádzky a s tým súvisiace podmienky horenia a prenosu tepla počas spekania. Pálené vápno v porovnaní s vápencom zlepšuje prenos tepla v spekanej vrstve. Dávkovanie vápna počas aglomerácie by potenciálne mohlo zvýšiť produktivitu spekania o 20 % a tým zredukovať spätné spekanie.

Na odstránenie síry počas odsírenia surového železa sa používa vysoko kalcinované vápno. Odsírenie sa zvyšuje so zvyšovaním koncentrácie oxidu vápenatého, až kým nedosiahne hranicu nasýtenia. V súčasnosti sa používa ako najúčinnější spôsob odstránenia síry injektovanie práškového vápna a horčička pomocou rafinačnej stanice Kanbara. Rýchlosť vstrekovania prášku, doba zotrvania prášku v oblaku a veľkosť častíc sú rozhodujúce parametre ovplyvňujúce intenzitu odsírenia, kvalitu trosky a výtazku horúceho kovu [11].

V procese BOF je najviac využívané mäkké pálené vápno, ktoré má veľký špecifický povrch a dobrú reaktivitu, podporuje defosforizáciu a odsírenie. Vápno vyššej kvality umožňuje nižšiu spotrebu vápna a zvýšenie produktivity oceliarní. Vápno ako troskotvorné činidlo sa používa na odstránenie škodlivých inklúzií v tekutom kúpeli. Zatiaľ čo privádzanie kyslíka uľahčuje odstraňovanie uhlíka z kúpeľa ako CO, oxidujú sa ďalšie prvky vrátane Si, Mn a P (nečistoty) a sú absorbované v troskovej vrstve, ktorá sa vytvára pomocou kalcinovaného vápna. Pridávanie vápna do kyslíkového konvertora BOF je taktiež dôležité na ochranu žiaruvzdornej výmurovky a udržiavanie zásaditosti, ktorá pomáha pri defosforizácii [12].

Výhody zavádzania vápna do EAF sa popisujú hlavné znížením korozívneho účinku trosky na opotrebenie obloženia metalurgickej nádoby a zvýšili jeho životnosť, pretože troska obsahuje vápno, ktoré zvyšuje jej bazicitu. Rovnako je dôležité práve napenenie troskovej vrstvy v EAF, pretože penivá troska stabilizuje oblúk, chráni žiaruvzdorné materiály pred oblúkom, chráni kov pred atmosférou, znižuje straty spôsobené vyžarovaním na stenu pece a vedie k úspore energie. Samozrejme je dôležité nasýtiť trosku pomocou MgO, čím znižujeme korozívne účinky na obloženie [13].

Pre procesy sekundárnej metalurgie sú charakteristické biele trosky s vysokou zásaditosťou a nízkym obsahom kyslíka. A práve správna granulometria a chemické zloženie vápna pomáhajú pri vzniku bielej trosky, čo umožňuje produkciu čistejšej ocele. Biele trosky sú schopné absorbovať nečistoty a tvoriť garnisáž na žiaruvzdorných stenách. Vysoký obsah CaO vo vápne zlepšuje sulfidickú kapacitu trosky a znižuje obsah síry v oceli. Kontrolované pridávanie vápna v sekundárnej metalurgii optimalizuje vytvorenie trosky, ktorá zaisťuje vysokú kvalitu ocele pre plynulé odlievanie bez inklúzií [12].

4. ZÁVER

Surovinami na výrobu vápna sú predovšetkým vápenca a dolomity. Práve kvalita vápenca má výrazný vplyv na kvalitu finálneho vápna. Kvalita vápna je taktiež ovplyvnená technologickým procesom výroby vápna. Pre metalurgický priemysel sa využíva pálené vápno, ktoré sa získava spaľovaním kusového vápenca (CaCO_3) pri vysokej teplote, kde vzniká vápno s vysokým obsahom oxidu vápenatého (CaO) a oxid uhličitý (CO_2). Tento proces sa nazýva kalcinačný proces, resp. tepelný rozklad a nastáva v priemyselných peciach za kontrolovaných podmienok a s prispôbenou technológiou. Tepelný proces prípravy vápna má rozhodujúci a výrazný vplyv na jeho konečné vlastnosti. Na výrobu vápna sa využívajú vertikálne pece a rotačné horizontálne pece.

Najväčšia časť objemu vápna sa používa ako troskotvorná prísada v kyslíkovom konvertore (BOF), alebo v elektrickej oblúkovej peci (EAF) a počas procesu sekundárnej metalurgie, rafinácie v medzipanve (LF). Využitie nájdeme aj v aglomeračnej vsádzke, na vyrovnanie kyslosti a ako súčasť odsírenia surového železa. Pri kvalifikovaní vápna pre metalurgický priemysel je nevyhnutné vymedziť vlastnosti vápna. Medzi základné a dôležité parametre vápna patria: Chemické zloženie, Stupeň kalcinácie (tepelný rozklad), Reaktivita, Aktivita, Veľkosť zrna a Uniformita (rovnomernosť).

Charakteristiky a požiadavky na vápno sa líšia pre jednotlivé kroky spracovania výroby železa a ocele. Kusové vápno alebo injekčné vápno pomáha udržiavať zásaditosť a odstraňovanie fosforu počas procesu v BOF a injektovanie vápna podporuje počas celého procesu konzistentne dobrú penovú trosku. Vápno s vysokým obsahom vápnika s nízkou horľavosťou a s najnižšou možnou hladinou nečistôt potenciálne zvyšuje produktivitu (čas spracovania a životnosť žiaruvzdorných materiálov), znižuje náklady (znížená spotreba vápna),

zlepšuje výťažok kovu (redukcia objemov trosky), čistí oceľ (menej nečistôt), zvyšuje bezpečnosť a poskytuje lepšie prostredie v oceliarni.

POĎAKOVANIE

Dielo vzniklo ako súčasť projektovo orientovaného vzdelávania - PBL, v súťaži IV v rámci programu Iniciatíva excelentnosti – Politechnika Śląska, Gliwice

LITERATÚRA

1. F. VAN LOO, J.-F. DOUCE, et al. Improved Sinter Mix Preparation While Using Challenging Raw Materials (IMSIMI)—Final Report; Research Fund for Coal and Steel (European Commission EUR 27901 EN); European Commission: Brussels, Belgium, 2014.
2. C.A. DA SILVA, I.A. DA SILVA et al. A kinetic model applied to pig iron desulfurization in the Kanbara reactor. CHAPTER 03 Kinetics Transport Phenomena and Process Simulation, 2009, p. 737 - 749.
3. B. KRATOCHVÍL, V. ŠVORČÍK, D. VOJTĚCH. Úvod do studia materiálů. 1 vydanie. Vysoká škola chemicko-technologická v Prahe. Praha 2005, IBN 80-7080-568-4.
4. H.GAYE,; P.V. RIBOUD, Lime in oxygen steelmaking. Prospects of its consumption and quality requirements. Rev. Met. Paris 1983, 80, 475-482.
5. T. DENG, Study on the Dissolution of Lime and Dolomite in Converter Slag. Ph.D. Thesis, Division of Micro Modeling Department of Material Science and Engineering Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Sweden, 2012.
6. A. MOROPOULOU, A. BAKOLAS, E. AGGELAKOPOULOU, The effects of limestone characteristics and calcination temperature to the reactivity of the quicklime. Cem. Concr. Res. 2001, 31, 633-639.
7. J.A.H. OATES, Lime and Limestone Chemistry and Technology, Production and Uses; Wiley VCH Verlag, GmbH: Weinem, Germany, 1998.S. Manocha, F. Ponchon, Management of lime in steel. Metals 8, 2018, 686-702.
8. R.J. FRUEHAN, The Making, Shaping and Treating of Steel, Steelmaking and Refining Volume, 11th ed.; The AISE Steel Foundation: Pittsburgh, PA, USA, 1998
9. N. DI GIORGIO, D. BRACE, A. BENNETT A K. WIJEKULASuriya, BlueScope Steel Australia New Zealand Steel Manufacturing Business. Reengineering Bluescope Steel's port kembla sinter plant for high productivity and reduced steelworks greenhouse emissions. In Proceedings of the Engineering a Better World, Sydney Hilton Hotel, NSW, Australia, 18-21 September 2011.
10. F.N.H. SCHRAMA, E.M. BEUNDER, B. VAN DEN BERG, Y. YANG, R. BOOM, Sulphur removal in ironmaking and oxygen steelmaking. Ironmak. Steelmak. Process. Prod. Appl. 2017, 44, 333-343.
11. K.F. BEHRENS, J. KOENITZER, T. KOOTZ, J. MACNAMARA, The Effects of Lime Properties on Basic Oxygen Steelmaking. JOM 1965, 17, 776
12. S.K. SARNA, Quality of Lime for Steelmaking in Converter. [Online] 2015. [Dátum: 03. február 2020.] <https://www.ispatguru.com/quality-of-lime-for-steelmaking-in-converter/>.
13. Carmeuse steel making. Lime injection in eaf. [Online] 2017. [Dátum: 16. Janurár 2020.] <http://www.carmeuse-steel.com/your-applications/lime-injection-eaf>.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Czwarta rewolucja przemysłowa, charakterystyka rozszerzonej rzeczywistości, cyberbezpieczeństwa oraz symulacji

I. Kujawińska^a, P. Górecka^a, A. Kiljan^{b,*}, M. Spilka^b, E. Jonda^b

^a Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych,

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

*e-mail: anna.kiljan@polsl.pl

Streszczenie: W artykule opisano historię i rozwój czwartej rewolucji przemysłowej. Przedstawiono również wybrane filary Przemysłu 4.0 wraz z ich charakterystyką i praktycznymi przykładami zastosowania.

Abstract: The article describes the history and development of the fourth industrial revolution. Here we have also presented more important pillars of Industry 4.0 with their description and practical examples.

Słowa kluczowe: Przemysł 4.0, filary Przemysłu 4.0, cyberbezpieczeństwo, symulacje, rozszerzona rzeczywistość.

1. WSTĘP

Na naszych oczach, każdego dnia dokonuje się rewolucja przemysłowa. W związku z tym osoby, które pracują nad współczesnymi technologiami produkcyjnymi stają przed wielkim wyzwaniem jakim jest wymóg posiadania sporego zasobu umiejętności i wiedzy w tym zakresie. Wraz z nastaniem Przemysłu 4.0 zakończył się czas jednej specjalizacji. Do ciągłego rozwoju rynek potrzebuje pracowników łączących wiele umiejętności jednocześnie. Określenie Przemysł 4.0 oznacza inny poziom organizacji pracy przedsiębiorstwa oraz kontroli cyklu życia produktów. Cykl skupia się na indywidualnych potrzebach klientów i obejmuje zarówno początkową koncepcję rozwoju zlecenia, wykonanie oraz transport wyrobów jak również recykling. Przemysł 4.0 zapewnia dostęp do ważnych informacji z każdego procesu, w czasie rzeczywistym przy użyciu sieci. To innowacyjne rozwiązanie pozwala na zidentyfikowanie kluczowych informacji w każdym momencie. Samoistnie organizująca się sieć w połączeniu z ludźmi i systemami pozwala na ciągłe monitorowanie danych kluczowych dla firm, które w późniejszym etapie mogą zostać zoptymalizowane według dowolnych kryteriów, takich jak kontrola zużycia energii oraz zasobów, koszty czy dostępność urządzeń oraz środków produkcji. Przemysł 4.0 jest fundamentalną zmianą w obrębie świata produkcji. Jest kolejnym krokiem

w temacie ewolucji technologii. Technologie komunikacyjne oraz informacyjne mają na celu wprowadzenie do świata produkcji systemów cyfrowych do tych powszechnie używanych w przemysłowych procesach produkcyjnych. Istotną zmianą jest fakt, że to dany przedmiot w czasie rzeczywistym decyduje jakie procesy będą potrzebne do jego produkcji, a kolejność ich wykonywania nie jest organizowana przez inżynierów produkcji [1]. Na podstawie dostępnych badań można wnioskować, że czas wdrażania Przemysłu 4.0 do przedsiębiorstwa zależy od sektora oraz kraju. Narzędziem przynoszącym efekty do osiągnięcia większej innowacyjności by wyróżnić się na rynku jest model dojrzałości składający się z trzech modułów (technologie, procesy, organizacja). W skład przemysłu 4.0 zalicza się 12 filarów, do których należą [2]:

- Łączność
- Automatyzacja
- Autonomizacja
- Inteligentny produkt
- Przywództwo
- Pracownicy
- Strategia
- Współpraca i projekty
- Standaryzacja
- Integracja z otoczeniem
- Integracja cyklu życia produktu
- Integracja wewnętrzna

1.1. Historia przemysłu

Na przestrzeni lat technologie diametralnie zmieniały się. Pierwsza rewolucja przemysłowa miała miejsce w XVIII wieku a zapoczątkowana była odkryciem mocy pary oraz mechanizacji produkcji. Dzięki temu nici, które ówczesnie produkowano na krosnach, przy użyciu mechanizacji można było wyprodukować aż osiem razy szybciej. Wykorzystanie pary w przemyśle jest uznawane za największy przełom w obrębie produkcji ludzkiej. Od tego odkrycia ludzkie mięśnie zastąpiono silnikami parowymi. Wynalazki takie jak parowiec i parowóz miały wpływ na efektywniejszy i dynamiczniejszy rozwój cywilizacji przez utworzenie możliwości transportowania wyrobów na znaczne dystanse w znacznie krótszym czasie. Rewolucję tą nazwano mechanizacją przemysłu. W XIX wieku zapoczątkowano drugą rewolucję przemysłową przez wynalezienie elektryczności oraz linii montażowej. Ford Henry zapożyczył wtedy pomysł produkcji podczas wizyty w rzeźni. Wtedy to zaobserwował, że na przenośniku zawieszano zwierzęta a pracownik krok, po kroku wykonywał tylko jedno polecenie. Ford postanowił stworzyć organizację na podobieństwo tej z Chicago przy produkcji aut. Przyczyniło się to do zapoczątkowania radykalnej zmiany w świecie motoryzacji. Przed tym zabiegiem cały samochód tworzone na jednym stanowisku, po wprowadzeniu nowej organizacji produkcji auta produkowane były etapami co zwiększyło wydajność produkcji. Erę tą nazwano elektryfikacją przemysłu. W latach 70-tych XX wieku przez wdrożenie częściowej automatyzacji procesów produkcyjnych przy użyciu sterowników programowalnych nastąpiła trzecia rewolucja przemysłowa. Od czasu wprowadzenia tej technologii ludzkość pozyskała sposobność automatyzacji produkcji a w konsekwencji proces ten może odbywać się bez ingerencji człowieka. Popularnym przykładem wykorzystania tego podejścia jest użycie robotów, które wykonują sekwencje bez interwencji ludzkiej. Przemysł 3.0

nazwano cyfryzacją [3]. Pozwoliło to na sterowanie urządzeniami produkcyjnymi przez co zwiększono wydajność oraz dokładność procesów produkcyjnych. Ostatnią rewolucyjną zmianą było zapoczątkowanie Przemysłu 4.0 oznaczającego integrację inteligentnych maszyn z systemami, a następnie zastosowanie potrzebnych zmian w procesach produkcyjnych [4]. Koncepcję Przemysłu 4.0 po raz pierwszy przedstawiono na Międzynarodowych Targach Przemysłowych w Hanowerze w 2011 roku. Pomysł od razu zwrócił uwagę osób uczestniczących w wydarzeniu a wizja niemieckiej polityki gospodarczej, która opierała się na użyciu innowacyjnej technologii znalazła swoich zwolenników także w rządzie federalnym, który podjął decyzję o dodaniu tej śmiałej koncepcji do projektu "High-Tech Strategy 2020 for Germany". Niedługo po tym pojęcie Przemysłu 4.0 znane i używane było w całej Europie. Przemysł 4.0 jest znany również w Stanach Zjednoczonych i Azji. Używa się tam jednak określeń "inteligentna produkcja" czy "inteligentna fabryka". Niezależnie od terminologii oznacza to zmianę produkcji ze zautomatyzowanej do inteligentnej [5].

1.2. Rozszerzona rzeczywistość

Rozszerzona rzeczywistość z ang. Augmented Reality (AR) związana jest z badaniami naukowymi z obszaru informatyki, który zajmuje się próbą łączenia obrazu ze świata rzeczywistego z pewnymi składowymi, które zostały stworzone przy użyciu technologii z dziedziny informatyki. Rozszerzona rzeczywistość w przeciwieństwie do wirtualnej rzeczywistości nie wytwarza świata 3D a jedynie uzupełnia oraz rozszerza świat rzeczywisty, ten który znamy. Większość badań z obszaru rozszerzonej rzeczywistości nastawionych jest na nakładanie wirtualnych elementów, grafik, które, wygenerował komputer. Jako element bardziej zaawansowanych badań dotyczących AR zalicza się detekcję ruchu czy identyfikowanie markerów o niezwykle nieregularnych kształtach oraz takich konstrukcji środowiskowych, które pracują z dowolną liczbą sensorów. Do współpracy w systemach AR używa się mowę oraz sygnały niesłowne takie jak gesty czy wzrok. Wykorzystuje się je, aby komunikacja została usprawniona i aby przebiegała w łatwy sposób. W znacznej części przypadków znaczącą rolę stanowi środowisko, świat rzeczywisty oraz obiekty rzeczywiste. Szczególnie widoczne jest to podczas zadań mających na celu tworzenie lub podczas współpracy przestrzennej. Przedmioty znajdujące się w świecie rzeczywistym znacząco ułatwiają współpracę za sprawą ich cech charakterystycznych, które posiada dany obiekt. Do tych cech zalicza się właściwości przedmiotu, jego wygląd zewnętrzny, zależności przestrzenne czy ogólną zdolność do przykuwania uwagi użytkownika. Przedmioty rzeczywiste są również więcej niż jedynie źródłem dostarczającym potrzebnych informacji, ponieważ zalicza się je jako część współpracy oraz źródło wytwarzania punktu widzenia w komunikacji. Mają one zdolność do zmiany dynamiki interakcji szczególnie w sytuacji, gdy mowa o interakcji wielu użytkowników. Wszystko wskazuje na to, że technologia rozszerzonej rzeczywistości jest jednym z najważniejszych przyszłościowych trendów. Do tego, aby móc uzyskać rozszerzoną rzeczywistość oprócz odpowiedniego systemu niezbędny jest pewnego rodzaju komputer taki jak smartfon, tablet czy wbudowany w okulary chip oraz wyświetlacz. W kwestii tego ostatniego pojawiło się mnóstwo koncepcji - do najlepszych należą niezmiennie okulary Google Glass oraz będące ciągle w fazie projektowej soczewki [6].

Do ciekawych obszarów, które poddaje się nieustannej próbie wykorzystania rozszerzonej rzeczywistości jest rozrywka. Nie od dziś dostępnych jest wiele gier miejskich czy aplikacji, w których miejsca rzeczywiste w danym środowisku są tłem dla przedstawianej na ekranie komputera czy smartfona fabuły. W 2016 roku na rynku mobilnym zawrzało w związku

z premierą nowej gry Pokemon Go. Jest to jeden z najbardziej znanych przykładów wykorzystania AR gdyż trudno jest znaleźć użytkownika, który nie słyszał o tej grze [7].

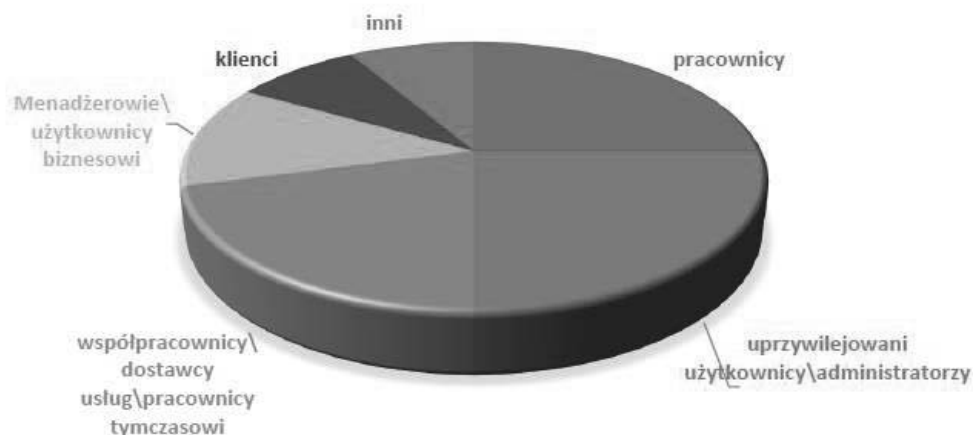
Wraz z rozwojem rozszerzonej rzeczywistości w obszarze przemysłowym możliwe jest innowacyjne podejście do takiej tematyki jak przeglądy maszyn, ich serwisowanie czy utrzymanie ruchu. Jako przykład podać można wyświetlanie instrukcji serwisowych urządzeń na fizycznym urządzeniu. Instrukcje wirtualne nakładane na obraz rzeczywisty przyczyniają się do znacznej poprawy wydajności serwisowania oraz zmniejszenia prawdopodobieństwa wystąpienia błędu przez serwisanta. Pracownik ma też możliwość zeskanowania kodu znajdującego się na części zamiennej, a następnie zweryfikowania czy poprawnie ją montuje. Możliwe jest też zobaczenie wizualizacji systemu docelowego. Tego typu serwis do swojej firmy wprowadziła firma BOSH, która dzięki temu zastosowaniu odnotowała o spadek liczby błędów serwisowych o 15%. Rozszerzona rzeczywistość wykorzystywana jest również przy organizacji szkoleń. Przedsiębiorstwa przemysłowe korzystają z tego innowacyjnego rozwiązania związanego z odpowiednim przygotowaniem pracowników do serwisowania oraz montażu urządzeń. Pracownicy, którzy biorą udział w szkoleniu widzą jakie kroki powinni podjąć na danym etapie dzięki nakładaniu na obraz rzeczywisty modeli wirtualnych przy użyciu dostępnych urządzeń AR. Bezpośrednio podczas trwania szkolenia, wszystkie podejmowane kroki są omawiane a pracownik dostaje natychmiastową informację dotyczącą zagrożeń płynących z niewykonania procedury [8].

1.3. Cyberbezpieczeństwo

Wraz z postępowaniem we wdrażaniu filozofii Przemysłu 4.0 przedsiębiorstwa produkcyjne stają się atrakcyjnym celem dla potencjalnych napastników, którzy z łatwością mogą poruszać się w obrębie sieci produkcyjnych poszukując tym samym możliwości zastosowania szkodliwych działań. Jedynym sposobem zapobiegania takim działaniom jest posiadanie odpowiedniego zabezpieczenia przed kradzieżą własności intelektualnej, sabotażu produkcyjnego, czy też wycieku poufnych danych przedsiębiorstwa. Właśnie te aspekty stanowią niewątpliwie dużą wadę czwartej rewolucji przemysłowej, dlatego cyberbezpieczeństwo należy do jednych z ważniejszych jej filarów [9]. Cyberbezpieczeństwo to nie tylko ochrona sieci i danych informatycznych, ale także umiejętność odpowiedniego zaplanowania, wdrożenia i utrzymania bezpiecznego systemu produkcyjnego. Dzięki temu systemy informatyczne będą odporne na wszelkie działania chcące naruszyć prywatność firmy. Pierwszy cyberatak miał miejsce w 2010 roku. W tym czasie pojawił się wirus Stuxnet zastosowany wówczas do wnikienia do irańskiego programu zbrojeń atomowych. Stuxnet to wirus działający w systemie Windows – był pierwszym znanym programem używanym do szpiegowania instalacji przemysłowych. Analiza działań organizacji, które stały się ofiarami wirusa pozwoliła na pozyskanie cennych informacji na temat szkodliwego działania oprogramowania oraz zabezpieczenie się przed podobnymi atakami w przyszłości [10].

Wśród źródeł będących powodem cyberataków można wymienić wiele czynników. Do najczęstszych z nich należą: przypadkowe działania wyrządzające szkodę dla przedsiębiorstwa oraz celowe ataki cyberprzestępców, które mogą prowadzić do zapoczątkowania masowych akcji. Na rysunku 1 przedstawiono źródła zagrożeń wewnętrznych dla bezpieczeństwa przedsiębiorstwa.

ŹRÓDŁA ZAGROZEŃ WEWNĘTRZNYCH DLA BEZPIECZEŃSTWA PRZEDSIĘBIORSTWA



Rysunek 1 Źródła zagrożeń wewnętrznych dla bezpieczeństwa przedsiębiorstwa - opracowanie własne

Figure 1 Sources of internal threats to the company's security - own study based on [3]

Oprócz tego, bardzo duży wpływ na możliwość powstania niebezpieczeństwa mają osoby z najbliższego środowiska przedsiębiorstwa – zarządzające systemami produkcyjnymi lub współpracujące z danym przedsiębiorstwem produkcyjnym [11].

Wśród popularnych przykładów obrony przed cyberatakami są różnego rodzaju pograby antywirusowe. Na uwagę zasługują m.in. firma Splunk – amerykańska korporacja, której przypisuje się utworzenie specjalnego oprogramowania antywirusowego, które umożliwia wyszukiwanie zagrożeń w sieci. Przedsiębiorstwo to skupia największą uwagę na budowaniu aplikacji, które pozwalają na analizę bardzo dużych zbiorów danych. Z powodzeniem współpracuje z największymi korporacjami na świecie, jak np. Microsoft. Oczywisty jest fakt, iż takie działania niosą ze sobą dosyć spore koszty. Właśnie dlatego plany zwiększenia bezpieczeństwa należy rozpocząć od opracowania harmonogramu zmniejszenia ryzyka. Dzięki temu znane jest aktualne zagrożenie, a na tej podstawie można trafnie dobrać odpowiednie narzędzia [12].

Znaczna popularyzacja Internetu w ostatnim czasie spowodowała bardzo duży wzrost przestępczości w zakresie cyberbezpieczeństwa. W związku z tym stałe tworzenie zabezpieczeń stało się koniecznością nie tylko dla zakładów produkcyjnych, ale także dla rządów, międzynarodowych korporacji, czy banków. Stawką jest nie tylko utrata danych lub prywatności, ale także zniszczenia materialne i szkody dla społeczeństwa [13].

1.4. Symulacje

Podstawą czwartej rewolucji przemysłowej jest wdrożenie automatyzacji oraz zastosowanie nowoczesnych technologii wytwarzania wyrobów w przedsiębiorstwach. Dzięki temu systemy zyskują bardzo dużą elastyczność, a zastosowanie symulacji pozwoli na pozyskanie potężnych narzędzi wspomagających procesy. Symulacje wykorzystują dane do odzwierciedlenia świata rzeczywistego w modelu wirtualnym, obejmującym np. maszyny. Dzięki temu możliwe jest wcześniejsze przetestowanie urządzeń oraz ich optymalizacja przed rozpoczęciem produkcji. Procentuje to zwiększeniem jakości wytwarzanych wyrobów w wyniku większej świadomości

wpływu parametrów pracy urządzeń na charakterystyki wyrobu oraz skróceniem czasu poświęconego na optymalizację ich pracy [14].

Obecnie wiele firm decyduje się na nowatorskie rozwiązania w dziedzinie automatyzacji i symulacji procesów produkcyjnych. Jednym z nich jest „*Process Simulate*” – nowatorskie urządzenie cyfrowe. Służy ono do weryfikacji procesów produkcyjnych w świecie 3D. Dzięki temu możliwe jest zaprojektowanie nawet całych obszarów produkcyjnych takich, jak linie produkcyjne, czy poszczególne stacje robocze. System ten pozwala na realne odwzorowanie poszczególnych operacji wykonywanych na hali produkcyjnej, a także ich optymalizację. Rozwiązanie to pozwala na zredukowanie czasu potrzebnego na planowanie nowych uruchomień. Poprzez wyprodukowanie prototypów z wstępnie zaprojektowanej linii, otrzymuje się informację na temat poprawności zastosowanych rozwiązań. W przypadku problemów lub mało satysfakcjonujących rezultatów, bardzo łatwo ponownie zweryfikować proces i zmienić wstępne ustawienia [15].

Kolejnym rozwiązaniem może być „*Process Designer*” - narzędzie pozwalające na ocenę alternatywnych scenariuszy produkcyjnych oraz szacowania kosztów już na etapie wstępnego planowania procesu. W ramach proponowanego rozwiązania możliwe jest zaprojektowanie linii produkcyjnej, a następnie analiza kolejności poszczególnych operacji montażu wyrobu gotowego. Podobnie, jak w poprzednim rozwiązaniu, pozwala ono na optymalizację już istniejącego sposobu produkcji. W konsekwencji, sam proces zarządzania procesami staje się dużo łatwiejszy, co w przyszłości może prowadzić do zwiększenia wydajności i poprawy jakości produkowanych wyrobów [15].

PODSUMOWANIE

Przemysł 4.0 to obszar, który z jednej strony niesie ze sobą wiele korzyści, ale także i zagrożeń. Wiąże się to z ogromną złożonością systemów produkcyjnych i informatycznych, które bezpośrednio sterują produkcją. Mimo to, pozwalają one na ciągłe doskonalenie przedsiębiorstwa, przy tym w znacznym stopniu ograniczając wkład czynnika ludzkiego. Mimo ryzyka wiążącego się z unowocześnianiem przedsiębiorstwa, obecnie jest ono bardzo popularne. Na rynku można zauważyć mnóstwo innowacyjnych pomysłów i technologii. Daje to bardzo dużą możliwość rozwoju pracowników, dlatego cieszą się one dużą popularnością. We współczesnych przedsiębiorstwach dzięki zastosowaniu takich rozwiązań wzrasta efektywność produkcji, co wiąże się z polepszeniem wizerunku przedsiębiorstwa, a w konsekwencji prowadzi to do zadowolenia klienta.

Wbrew pozorom czwarta rewolucja wnosi ze sobą dużo zmian. Zanim firmy zdecydują się na przyjęcie tej ideologii, muszą dogłębnie poznać aktualną sytuację przedsiębiorstwa oraz być świadomi wystąpienia potencjalnego ryzyka. Wspomniane aspekty nie blokują jednak koncernów przemysłowych przed ciągłym rozwojem, co w przyszłości przyniesie wymierne korzyści.

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu w ramach kształcenia zorientowanego projektowo - PBL, w konkursie IV w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, Politechnika Śląska.

LITERATURA

- [1] Kiraga K. „Przemysł 4.0 Rewolucja przemysłowa według Festo”, Raszyn, 2016
- [2] <https://przemysl-40.pl/wp-content/uploads/2019-Badanie-dojrzalosci-firm.pdf> (dostęp dnia: 25.05.2021r.)
- [3] <https://www.desouttertools.pl/przemysl-4-0/wiadomosci/606/rewolucja-przemyslowa-od-przemyslu-1-0-do-przemyslu-4-0> (dostęp dnia: 25.05.2021r.)
- [4] <https://przemysl-40.pl/index.php/2017/03/22/czym-jest-przemysl-4-0/> (dostęp dnia: 25.05.2021r.)
- [5] <https://przemysl-40.pl/index.php/2017/05/03/czym-jest-przemysl-4-0-czesc-2/> (dostęp dnia: 25.05.2021r.)
- [6] Pardel P. „Przegląd ważniejszych zagadnień rozszerzonej rzeczywistości”, Politechnika Śląska, 2009
- [7] <https://antyweb.pl/android-duckduckgo-polska/> (dostęp dnia: 25.05.2021r.)
- [8] <https://przemysl-40.pl/index.php/2017/05/23/rzeczywistosc-rozszerzona-w-przemysle/> (dostęp dnia: 25.05.2021r.)
- [9] „Industry 4.0 and cybersecurity” - Managing risk in an age of connected production, *Deloitte University Press*
- [10] <https://www.csoonline.com/article/3218104/what-is-stuxnet-who-created-it-and-how-does-it-work.html> (dostęp 24.05.2021r.)
- [11] <https://inseqr.pl/index.php/artykuly/42-bezpieczenstwo-informacji-jako-priorytet-kazdej-organizacji> (dostęp 24.05.2021r.)
- [12] M. Aiman, K. Bahrin, M.F. Othman, N.H. N. Azli, M.H. Talib „Industry 4.0: A review on industrial automation and robotic”, *J. Teknologi*, **2016**
- [13] <https://www.mbank.pl/mbank-news/swiat-inwestycji/cyberbezpieczenstwo-najwieksze-firmy-kontra-zagrozenia-w-sieci.html> (dostęp 24.05.2021r.)
- [14] T. Chlebus, „ Modelowanie symulacyjne linii produkcyjnej oraz optymalizacja produkcji”
- [15] <https://www.nxcad.pl/nx-cam/rozwiązania-dla-robotyki-industry-4-0-camdivision> (dostęp 23.05.2021r.)
- [16] <https://www.sap.com/poland/insights/what-is-industry-4-0.html> (dostęp: 22.03.2021r.).



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Wytwarzanie nanostruktur CeO₂ metodą elektroprzędzenia

M. Makselon^a, W. Smok^a, M. Zaborowska^a, W. Matysiak^a

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: wiktormatysiak@polsl.pl, weronika.smok@polsl.pl, marta.zaborowska@polsl.pl

Streszczenie: Celem niniejszego artykułu było wytworzenie nanowłókien kompozytowych PVP/CeO₂ wykorzystując technikę elektroprzędzenia. Morfologię otrzymanych nanowłókien scharakteryzowano za pomocą skaningowego elektronowego mikroskopu (SEM). Analizy własności optycznych dokonano metodą UV-Vis. Analiza zdjęć SEM wykazała, że powierzchnia włókien kompozytowych była gładka, a nanowłókna charakteryzowały się zbliżoną wielkością średnicy.

Abstract: Electrospinning technique was used to produce composite PVP/CeO₂ nanofibers. The obtained nanofibers were characterized by means of a scanning electron microscope (SEM) and UV-Vis method. SEM images showed that the surface of the composite fibers was smooth with not much difference in the diameter of the nanofibers.

Słowa kluczowe: nanowłókna, elektroprzędzenie, nanotechnologia

1. WSTĘP

Na całym świecie obserwowane jest dążenie do miniaturyzacji systemów technologicznych oraz materiałów, dzięki czemu nastąpił intensywny rozwój nanotechnologii [1]. Nanomateriały cechują się doskonałymi właściwościami optycznymi, akustycznymi, elektrycznymi, magnetycznymi, termicznymi i mechanicznymi, a zatem mogą być stosowane zarówno jako interkonekty, jak i komponenty funkcjonalne w wytwarzaniu nanoskalowych urządzeń elektronicznych i optoelektronicznych [2].

1.1. Elektroprzędzenie

Jedną z wielu możliwych metod wytwarzania nanomateriałów jest metoda elektroprzędzenia. Wykorzystuje się ją do produkcji włókien w skali nano oraz mikro. Opiera ona się na wykorzystaniu ładunku elektrycznego – różnicy potencjałów między końcówką igły na podłożu, w celu wyciągnięcia włókien z płynnego roztworu, który poddawany jest przez dyszę (igłę) a następnie osadzany na podłożu. Podczas przędzenia następuje odparowanie

rozpuszczalnika zawartego w roztworze. Metodą tą można wytwarzać na przykład nanowłókna CeO_2 [2-3].

1.2. Nanowłókna CeO_2

Tlenek ceru (IV), znany również jako dwutlenek ceru, jest tlenkiem ceru metali ziem rzadkich. Jest to bladożółto-biały proszek o wzorze chemicznym CeO_2 [4]. Nanomateriał tlenku jest jednym z wielofunkcyjnych materiałów półprzewodnikowych typu n, są zwykle wytwarzane w postaci nanocząstek, cienkich warstw a w szczególności jako nanodruty czy nanowłókna. Nanowłókna CeO_2 posiadają doskonałe działania katalityczne, właściwości optyczne, pojemność magazynowania tlenu oraz właściwości magnetyczne. Dlatego jest szeroko stosowany w dziedzinie katalizatora, fotokatalizatora, ogniw paliwowych, dozymetry radiacji gamma, pompy tlenowej i materiałów luminescencyjnych, również jako czujniki gazu do monitorowania środowiska, takich jak CO, CH_4 , O_2 , NO_2 , dwusiarczek węgla i wilgotność [5-6].

2. MATERIAŁY I METODYKA

2.1. Materiały

W celu wytworzenia materiału do badań zastosowano następujące odczynniki: polimer poliwinylpirolidon (PVP), sześciowodny azotan ceru, dostarczone przez Sigma-Aldrich.

Zol kompozytowy PVP/ CeO_2 przygotowano poprzez odmierzenie na wadze analitycznej 11,5573 g PVP w zlewce, do której następnie wlewo 10 ml H_2O i zaczęto proces mieszania na mieszadle magnetycznym. Następnie dodano 4,1022g prekursora CeO_2 . Po upływie 30 min dodano do roztworu 25ml wody destylowanej. Roztwór mieszano przez 7 dni. Przed rozpoczęciem procesu przędzenia, rozcieńczono go poprzez dodanie 15ml wody destylowanej.

2.2. Metodyka

Otrzymany roztwór poddano procesowi elektroprzędzenia stosując stałe parametry: dystans i napięcie między dyszą i kolektorem wynoszące odpowiednio 15 cm i 19 kV oraz przepływ 0.7 ml/h. Nanowłókna kalcynowano w temperaturze 600 °C w celu usunięcia polimeru i otrzymania nanostruktur CeO_2 .

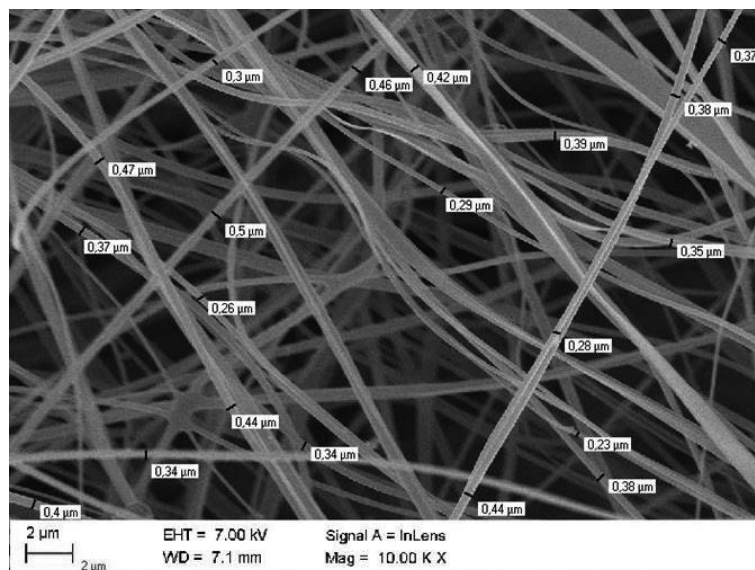
Uzyskane jednowymiarowe nanostruktury poddano analizie morfologii w Skaningowym Mikroskopie Elektronowym (SEM), dokonano również pomiaru średnicy nanowłókien za pomocą programu Digital Micrograph. Skład chemiczny potwierdzono wykonując analizę spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS). Wykorzystując spektrofotometr UV-Vis przeprowadzono analizę własności optycznych materiałów.

3. WYNIK BADAŃ I DYSKUSJA

3.1. Analiza morfologii SEM

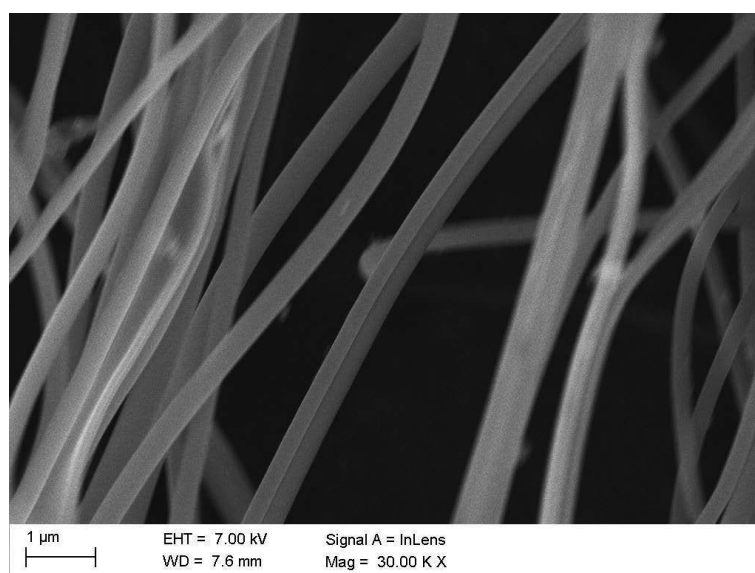
Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono zdjęcia z skaningowego mikroskopu elektronowego nanowłókien kompozytowych PVP/ CeO_2 wytworzonych metodą elektroprzędzenia, przed poddaniem ich kalcynacji. Można zauważyć, że charakteryzują się gładką powierzchnią i jednorodną średnicą. Ich średnia średnica wynosi około 370,5 nm a odchylenie standardowe

wynosi 73,3 nm. Na rys. 5 przedstawiono ilość zliczeń dla danego przedziału średnic nanowłókien. Można zauważyć, że dominują włókna o większej średnicy.



Rysunek 1 Obraz SEM w powiększeniu x10K nanowłókien przed kalcynacją oraz pomiary ich średnicy

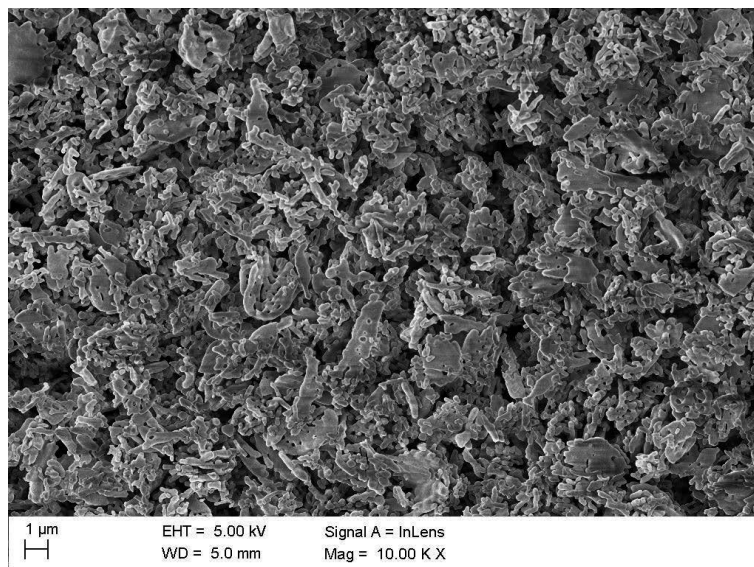
Figure 1 SEM image mag. x10 K nanofibers before calcination and diameter measurements



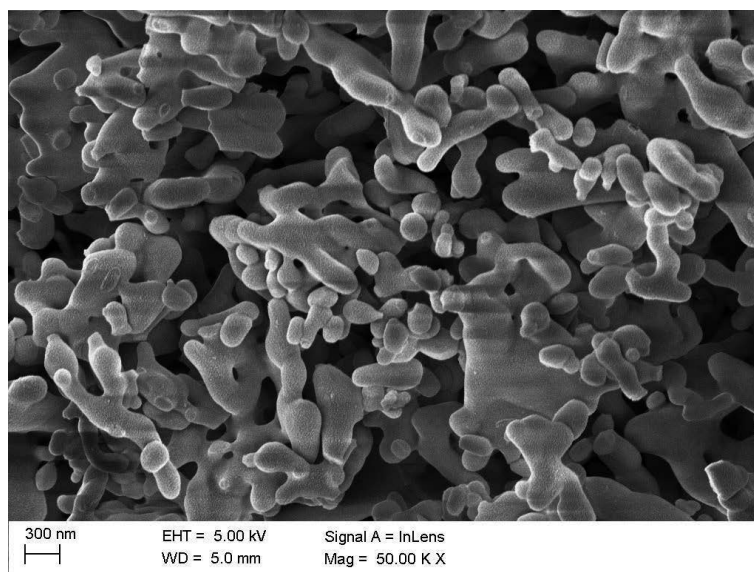
Rysunek 2 Obraz SEM w powiększeniu 30K nanowłókien przed kalcynacją

Figure 2 SEM image mag. 30 K nanofibers before calcination

Na rysunku 3 oraz 4 widoczne są nanowłókna poddane procesowi kalcynacji. Po obróbce materiału początkowego poprzez kalcynowanie utworzyły się struktury o nieregularnym kształcie przypominające rafę, wynika to z zastosowanej temperatury, która spowodowała nadtopienie i zniekształcenie nanowłókien a także odparowanie polimeru.

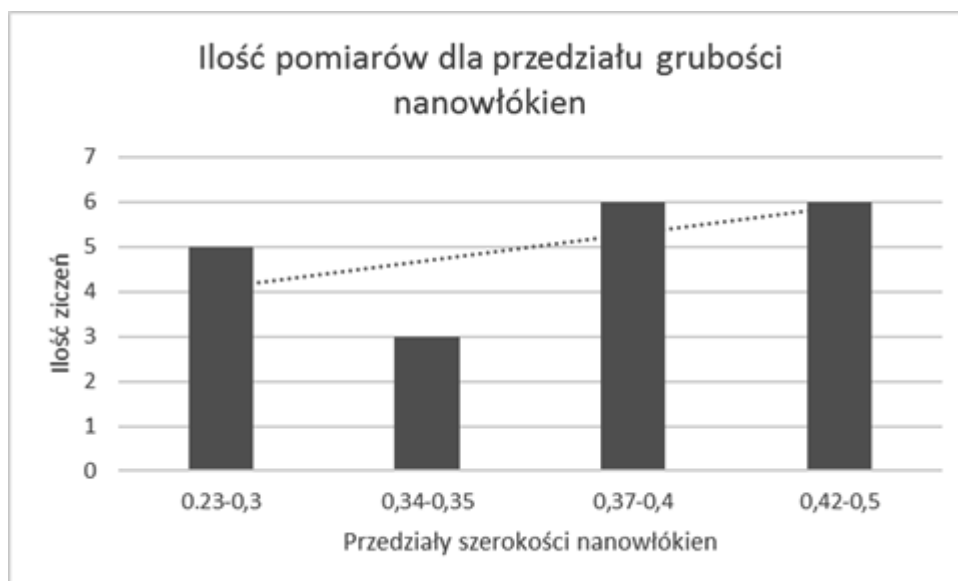


Rysunek 3 Obraz SEM w powiększeniu x10K nanowłókien poddanych kalcynacji.
Figure 3 SEM image mag. x10 K calcined nanofibers.



Rysunek 4 Obraz SEM w powiększenie x50K nanowłókien poddanych kalcynacji
Figure 4 SEM image mag. x50 K calcined nanofibers

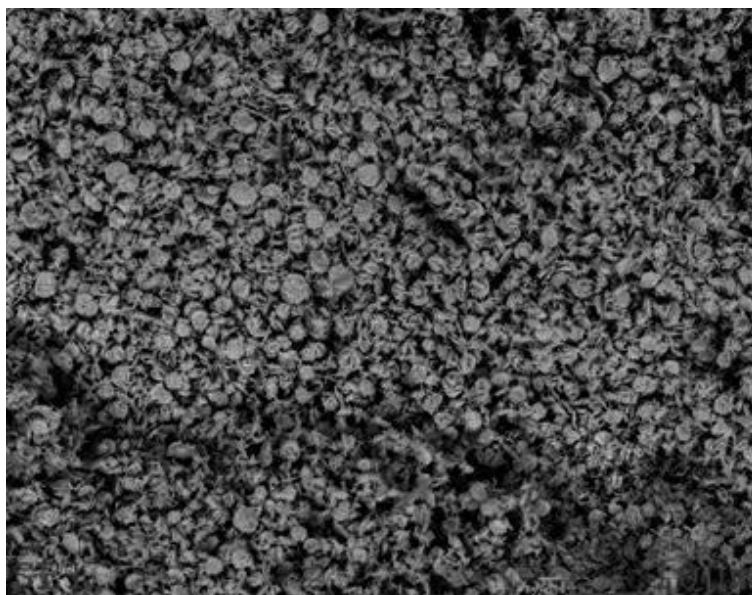
Przeprowadzony pomiar średnic nanowłókien wykazał, że dominowały nanowłókna o średnicy z zakresu 370-500 nm (Rys. 5).



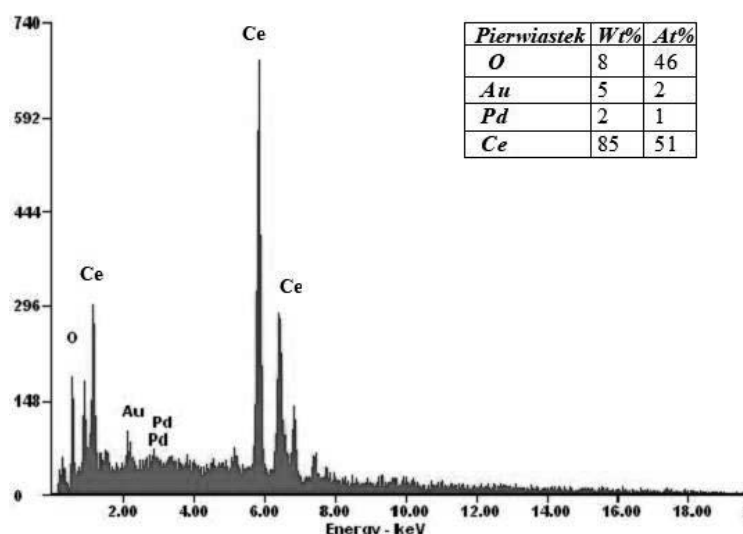
Rysunek 5 Wykres słupkowy ilość zliczeń dla danego przedziału grubości nanowłókien
Figure 5 Bar chart - the number of counts for a given nanofiber thickness range

3.2. Analiza składu chemicznego EDS

Poniżej przedstawiono wyniki analizy EDS, które potwierdzają, że otrzymano niezanieczyszczone nanostruktury CeO₂ (Rys.6, 7). Na widmie zaobserwowano także Au oraz Pd, które były składnikami powłoki naniesionej na nanostruktury CeO₂ w celu umożliwienia przeprowadzenia ich obserwacji w SEM.



Rysunek 6 Zdjęcie SEM analizowanego obszaru EDS
Figure 6 SEM image of the EDS area analyzed



Rysunek 7 Widmo analizy EDS - zawartość pierwiastków w nanowłóknach
 Figure 7 Spectrum of EDS analysis - content of elements in nanofibers

3.3. Analiza widm UV-Vis

Na zarejestrowanym widmie UV-Vis (Rys. 8) wykonanym na nanowłóknach CeO_2 wyraźnie widoczna jest krawędź absorpcji znajdująca się w okolicach długości fali wynoszącej 300-330 nm. Oznacza to, iż poniżej długości fali 330 absorpcja wzrasta z poziomu 0,3 do 2,45, czyli nanowłókna CeO_2 absorbują światło w zakresie ultrafioletu.



Rysunek 8 Widmo UV-Vis nanowłókien CeO_2
 Figure 8 UV-Vis spectrum of CeO_2 nanofibers

4. WNIOSKI

Nanowłókna kompozytowe PVP/CeO₂ wytworzone metodą elektroprzędzenia charakteryzują się gładką powierzchnią o średniej średnicy 370 nm. Otrzymany nanomateriał po kalcynacji nanowłókien przybrał postać nanocząstek o nieregularnym kształcie, które mogą być wykorzystane jako katalizatory. Analiza widma UV-Vis nanowłókien dwutlenku ceru przedstawiła wyraźną krawędź absorpcji dla fali w zakresie od 300 do 330 nm. Co świadczy, że w nanowłóknach CeO₂ największa absorpcja zachodzi w zakresie ultrafioletu.

LITERATURA

1. P. Dębek, A. Feliczak-Guzik, I. Nowak, Nanostruktury – ogólne informacje. Zastosowanie nanoobjektów w medycynie i kosmetologii, Postepy Hig Dosw, 2017.
2. Q. Cui, X. Dong, J. Wang, M. Li, Direction fabrication of cerium oxide hollow nanofibers by electrospinning, Journal of Rare Earths, 26 (2014) 664-669.
3. <http://zasoby.open.agh.edu.pl/~11sashot/stronaf29b.html?t=pm&h=nw&v=>, [dostęp z dnia 01.06.2020].
4. K. Reinhardt, H. Winkler, Cerium Mischmetal, Cerium Alloys, and Cerium Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
5. Y. Li, X. Dong, J. Gao, D. Hei, X. Zhou, H. Zhang, A highly sensitive γ -radiation dosimeter based on the CeO₂ nanowires, Physica E, 41, (2019) 1550-1553.
6. Z. Li, X. Niu, Z. Lin, N. Wang, H. Shen, W. Liu, K. Sun, Y. Qing Fu, Z. Wang, Hydrothermally synthesized CeO₂ nanowires for H₂S sensing at room temperature, Journal of Alloys and Compounds, 682 (2016), 647-653.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Charakteristika moderných postupov chemicko-tepelného spracovania – cementovanie a nitridovanie

M. Maťus^{a*}, J. Belan^a, D. Medvecká^a, E. Tillova^a, M. Bonek^b

^a Žilinská univerzita v Žiline. Strojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva, Univerzitná 8215/1, 012 26 Žilina.
email: matus15@stud.uniza.sk

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: mirosław.bonek@polsl.pl

Zhrnutie: Chemicko-tepelné spracovanie konštrukčných materiálov je po dekády známy a používaný spôsob zvyšovania povrchových úžitkových vlastností materiálov. Medzi najpoužívanejšie a technologicky najlepšie zvládnuté spôsoby patria cementovanie a nitridovanie konštrukčných ocelí. Cieľom článku je sumarizácia poznatkov o rôznych spôsoboch chemicko-tepelného spracovania a zhrnutie výhod a nevýhod jednotlivých postupov vyplývajúce pre technickú prax. Hlavný dôraz je kladený na moderné postupy cementovania a nitridovanie ocelí ako sú cementovanie v plazme a plazmová nitridácia.

Abstract: The chemical-thermal treatment of construction materials has been known and used for decades to increase the surface performance of materials. Carburization and nitriding of structural steels are among the most used and technologically best mastered methods. The aim of the article is to summarize the knowledge about different methods of the chemical-thermal treatment and a summary the advantages and disadvantages of individual procedures resulting from technical practice. The main emphasis is on modern methods of carburizing and nitriding steels such as plasma cementing and plasma nitriding.

Kľúčové slová: Chemicko-tepelné spracovanie, difúzia, cementovanie, nitridovanie, plazmová nitridácia, nitrocementovanie, karbonitridovanie.

1. ÚVOD

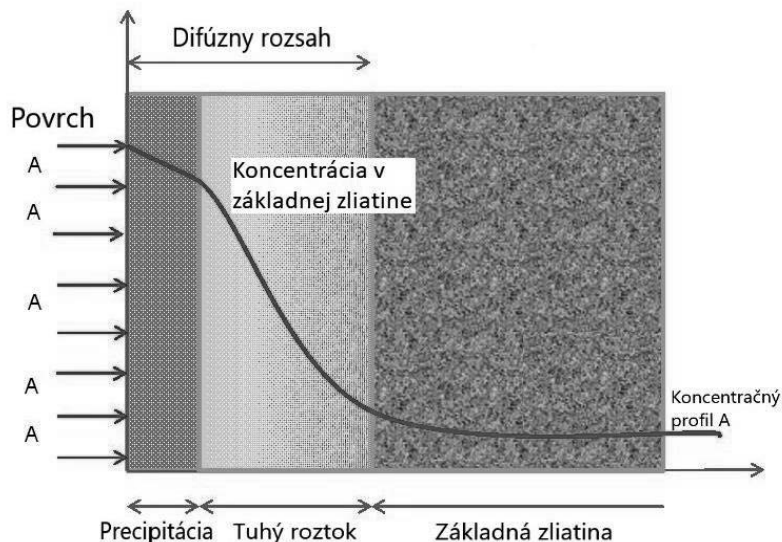
Technologický rozvoj v oblasti materiálov kladie na materiálových inžinierov vysoké požiadavky, kedy musia riešiť problémy nových materiálov a zvyšovanie úžitkových vlastností stávajúcich konštrukčných materiálov. Jedným zo základných postupov zvyšovania efektivity využitia bežne používaných materiálov je chemicko-tepelné spracovanie. Postupy chemicko-tepelného spracovania sú v súčasnosti chápané, ako bežné technologické operácie využívané v

priemyselných odvetviach za účelom zvýšenia úžitkových vlastností, ako sú tvrdosť, oteruvzdornosť, žiarupevnosť a žiaruvzdornosť, chemická stabilita a korózna odolnosť konštrukčných ocelí. Vďaka týmto postupom je možné používať bežné konštrukčné materiály, hlavne ocele, v podmienkach kde by sa v minulosti museli použiť finančne náročnejšie neželezné zliatiny ako napr. zliatiny titánu, zliatiny a superzliatiny niklu a kobaltu. Samozrejme postupy chemicko-tepelného spracovania je možné použiť aj v prípade materiálov vyrobených aditívnymi technológiami (práškovou metalurgiou) a neželezných zliatin, kde sa ich aplikáciou predlžuje životnosť komponentov pracujúcich v najťažších prevádzkových podmienkach, napr. rezných nástrojov a rezných platničiek, komponentov stacionárnych turbín elektrární, resp. súčiastok leteckého motora, kde sa vhodne zvolenou povrchovou úpravou zvyšuje životnosť a aj pracovné teploty turbíny. Je len zřejmé, že povrchové úpravy majú v súčasnej dobe náročných požiadaviek na vlastnosti materiálu veľký význam.

2. CHEMICKO-TEPELNÉ SPRACOVANIE

2.1 Definícia a význam chemicko-tepelného spracovania

Povrchové inžinierstvo predstavuje technicky príťažlivú a ekonomicky realizovateľnú metódu zameranú na zlepšenie povrchovej vrstvy materiálov. Pretože povrch materiálu riadi životnosť v mnohých aplikáciách, cieľom je vyvinúť širokú škálu funkčných vlastností, ktoré sa líšia od základného substrátu, vrátane fyzikálnych, chemických, elektrických, elektronických, magnetických alebo mechanických. Ako súčasť povrchového inžinierstva sa pri chemicko-tepelnom spracovaní využíva tepelná difúzia na začlenenie nekovových alebo kovových atómov do povrchového materiálu na modifikáciu jeho chemického zloženia a mikroštruktúry (Obrázok 1.). Mechanizmus chemicko-tepelného spracovania zahŕňa vo väčšine prípadov rozpad tuhých, kvapalných alebo plynných častíc, štiepenie plynných molekúl na atómy, absorpciu a difúziu atómov do kovovej mriežky a reakcie v základnej štruktúre za účelom modifikácie existujúcich alebo vytvorenia nových fáz. Zatiaľ čo v priemyselných procesoch je celá časť vystavená vysokým teplotám, povrchová difúzia sa spája so zmenami v objeme materiálu, ktoré pri niektorých spracovaniach môžu zahŕňať fázové premeny. Proces sa uskutočňuje v pevnom, kvapalnom alebo plynnom médiu s jedným alebo niekoľkými súčasne aktívnymi chemickými prvkami [1,2].



Obrázok 1. Všeobecný graf koncentrácie difundujúceho prvku v základnej zliatine [1]
 Figure 1. General graph of the concentration of the diffusing element in the base alloy

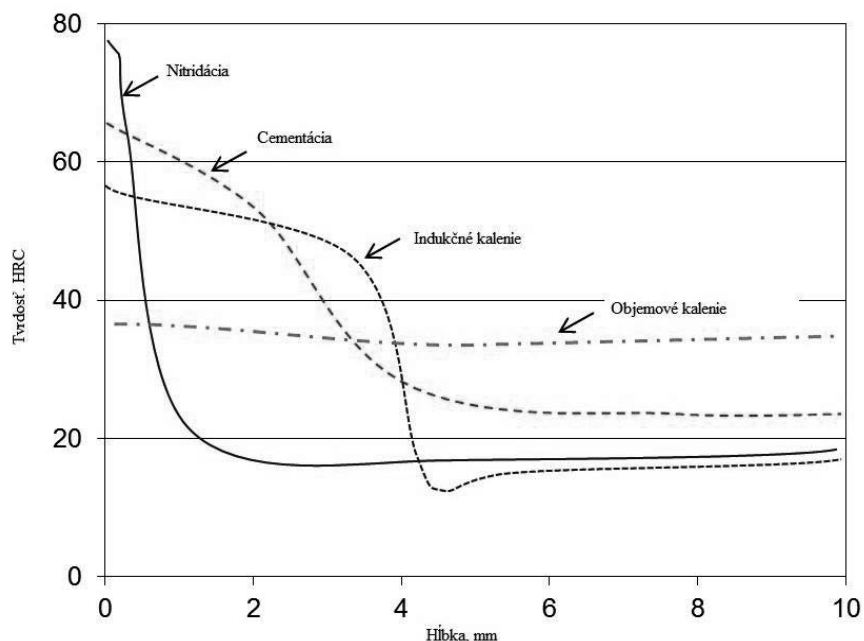
2.2 Rozdelenie metód chemicko-tepelného spracovania

Rozdelenie metód chemicko-tepelného spracovania závisí od toho, aké difundujúce prvky sú pri procese použité. Využívané sú prvky, ktoré majú schopnosť vytvárať v kryštalickej mriežke materiálu chemické zlúčeniny – substitučné tuhé roztoky (Al, Cr, Si a ďalšie), alebo intersticiálne tuhé roztoky (C, N, B, H). Táto vlastnosť im umožňuje prenikať do kryštalografickej štruktúry základného materiálu. Podľa použitého prvku rozlišujeme niekoľko metód chemicko-tepelného spracovania. Tieto metódy sú [2]:

- cementovanie (uhlík),
- nitridovanie (dusík),
- nitrocementovanie a karbonitridovanie (dusík a uhlík),
- sulfonitridovanie (síra a dusík),
- boridovanie (bór),
- difúzne kremikovanie (kremík),
- alitovanie (hliník),
- difúzne chrómovanie (chróm) a ďalšie metódy.

Ďalej môžeme postupy chemicko-tepelného spracovania rozdeliť z hľadiska potreby následného tepelného spracovania:

- postupy, pri ktorých sa výsledné vlastnosti povrchovej vrstvy dosiahnu následným tepelným spracovaním (napr. cementovanie, nitrocementovanie),
- postupy, pri ktorých sa výsledné vlastnosti povrchovej vrstvy dosiahnu už v procese nasycovania, vytvárania vrstvy (napr. nitridovanie, alitovanie a boridovanie)



Obrázok 2. Porovnanie tvrdosti a hĺbky povrchovej vrstvy za použitia rôznych metód [1]
 Figure 2. Comparison of hardness and depth of surface layer using different methods

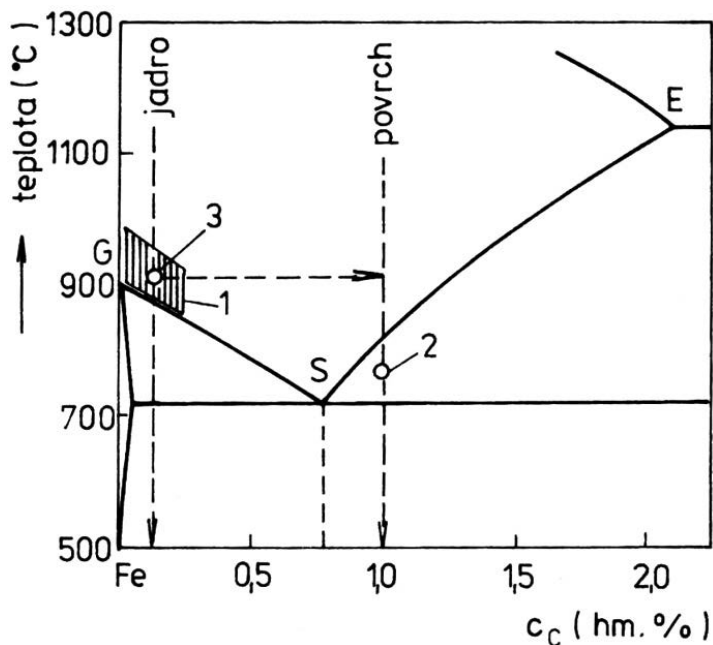
Hlavnými aspektmi, pri voľbe metódy chemicko-tepelného spracovania, sú požadované vlastnosti povrchu po spracovaní a následné využitie súčiastky v praxi. Každá metóda chemicko-tepelného spracovania má určitý priebeh a špecifické vlastnosti difúznej vrstvy. Ďalej sa vyznačujú rôznymi typmi aktívneho prostredia, teplotami, pri ktorých prebieha proces spracovania, rýchlosťou ochladzovania a následným tepelným spracovaním [3]. Každý spôsob chemicko-tepelného spracovania je charakteristický inými vlastnosťami vytvorenej difúznej vrstvy. Cementácia, nitridácia a nitrocementácia sú najpoužívanejšie metódy. Pri chemicko-tepelnom spracovaní dochádza v kryštalografickej štruktúre povrchu k tvorbe tuhých roztokov, chemických zlúčenín, alebo k fázovým premenám. Počas ochladzovania môžu vzniknúť v difúznej vrstve zmesi fáz [4].

3. CEMENTOVANIE

Cementovanie je najstarší spôsob chemicko-tepelného spracovania, ktoré sa vykonávalo už v staroveku a dodnes patrí medzi najpoužívanejšie metódy chemicko-tepelného spracovania. Pri cementovaní dochádza k difúznemu nasycovaniu povrchu ocele uhlíkom. Proces cementovania prebieha nad teplotou A_{c3} , teda pri teplotách 910 - 930 °C v plynnom, kvapalnom alebo pevnom prostredí. Výsledné vlastnosti súčiastky sa však získavajú až následným tepelným spracovaním. Cementovaná vrstva sa vyznačuje vysokou povrchovou tvrdosťou (až 800 HV), taktiež zvýšenou odolnosťou proti únave, oteru a opotrebovaniu [3,5].

Hĺbka difúznej vrstvy sa odvíja od použitia, konštrukcie a spôsobu namáhania súčiastky, obvykle dosahuje hodnoty 0,5 – 1,5 mm. Koncentrácia uhlíka v povrchovej vrstve sa pohybuje od 0,75 do 1,1 %. Cementujú sa väčšinou konštrukčné, uhlíkové a zliatinové ocele. Oceľ by mala mať vysokú húževnatosť jadra, aby bola schopná uniesť tvrdú povrchovú vrstvu, aby nedochádzalo k deformácii pri pôsobení mechanickej záťaže. Najčastejšie cementované

súčiastky sú ozubené kolesá, reťazové kolesá, puzdrá, vodítka, hriadele, čapy a vačky. Po cementovaní je nutné vykonať tepelné spracovanie súčiastky [4].

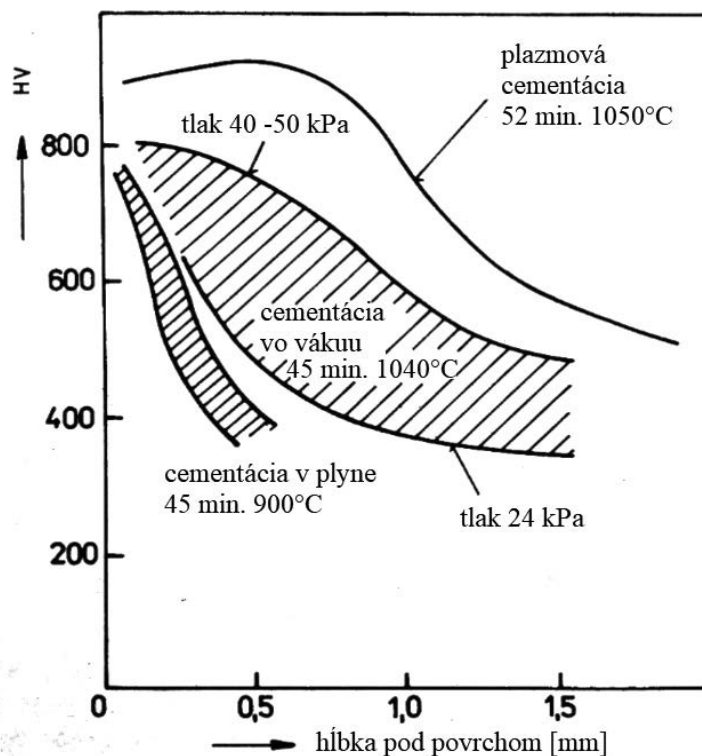


Obrázok 3. Schéma cementácie v diagrame Fe-Fe₃C [5]

Figure 3. The carburization scheme in Fe-Fe₃C diagram

3.1 Plazmová cementácia

Plazmová cementácia je proces využívajúci technológiu tlejúceho výboja pre zavedenie iónov nesúcich uhlík do povrchu ocele a následnú difúziu uhlíka pod povrch. Tento proces prebieha takmer vo vákuu (0,1 – 2,7 kPa). Efektívne zvyšuje rýchlosť cementovania, sýtenie prebieha veľmi rýchlo, približne 50 minút, pretože obchádza niekoľko krokov v procese disociácie, ktorý produkuje aktívny uhlík. Napr. aktívny uhlík pre adsorpciu môže byť vytvorený priamo z metánu v dôsledku ionizujúceho účinku plazmy. Okrem čistého metánu sa používa aj metán zriedený vodíkom a tiež zmes propánu s argónom zriedená vodíkom. Výhody tohto procesu sú podobné ako u vákuovej cementácie a plazmová cementácia zároveň prekonáva hlavné problémy vákuovej cementácie spojené predovšetkým s kontrolou rovnomernosti nauhličenej vrstvy a vznikom sadzí. [5, 6].



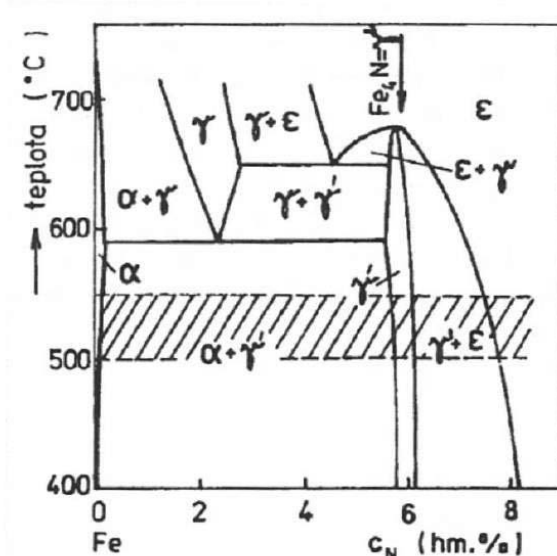
Obrázok 4. Priebeh tvrdosti cementačnej vrstvy po cementovaní v plynnom prostredí, vo vákuu a plazmovej cementácii [9]

Figure 4. The course of hardness of the cementation layer after cementation in gaseous environment, vacuum and plasma cementation

4. NITRIDOVANIE

Nitridovanie je nasycovanie povrchovej vrstvy ocele dusíkom v kvapalnom alebo plynnom prostredí. Vytvárané vrstvy sú tenšie ako pri cementovaní, dosahujú hrúbku 0,05 až 0,5 mm, majú však vyššiu tvrdosť (> 1000 HV). Ocele vhodné na nitridovanie obsahujú hliník, vanád, volfrám a molybdén, ktoré vytvárajú stabilné precipitáty dusíka, a tak spevňujú povrch až do hĺbky 500 mikrónov. Teplota nitridovania ($500 - 600$ °C) je nižšia ako pri cementovaní, nespôsobuje menšie deformácie a povrch nevyžaduje ďalšie tepelné spracovanie (napr. pri cementovaní) na dosiahnutie požadovanej tvrdosti. Nitridovaním možno získať vysoké tvrdosti povrchu existujúce aj pri vysokých teplotách, zvýšenú odolnosť proti opotrebeniu, zvýšenie únavových vlastností a zvýšenie odolnosti proti korózii. Nitridovanie v plyne trvá zvyčajne 12 až 60 hodín [7]. Pri nitridovaní v plynnom prostredí je zdrojom dusíka čpavok, ktorý sa v styku s povrchom súčiastky rozkladá podľa rovnice (1):





Obrázok 5. Časť rovnovážneho diagramu Fe-N s vyšrafovanou oblasťou nitridácie [3]
 Figure 5. Part of the Fe-N equilibrium diagram with the nitridation region hatched

4.1 Plazmová nitridácia

Je to modernejšia metóda nitridácie, ktorá je v dnešnej praxi najviac využívaná. Iónová nitridácia prebieha v plynnej atmosfére (NH_3 , $\text{NH}_3 + \text{N}_2$, $\text{N}_2 + \text{H}_2$) pri zníženom tlaku (0,1 – 1,5 kPa) za pôsobenia elektrického poľa [4].

Plazmová nitridácia, tiež známa ako iónová nitridácia alebo nitridácia elektrickým výbojom, je nitridačný proces zosilnený plazmovým výbojom na časti, ktoré sa majú nitridovať. Plazma je plyn, ktorý je pri vystavení elektrickému potenciálu vysoko ionizovaný a žiari. Časti, ktoré sa majú nitridovať, sú spojené ako katóda a steny pece sú anódou. Sú dodávané s potenciálom medzi 0,3 a 1 kV [8].

Nitridovaná vrstva po iónovej nitridácii nemá vždy rovnaké zloženie a odvíja sa od použitia nitridačného plynu nitridovanej ocele. Ak je povrch súčiastky vystavený plynu, ktorý neobsahuje žiadny uhlík, na povrchu sa vytvorí slabá tzv. biela vrstva. Tá je tvorená nitridom železa Fe_4N s kubickou mriežkou, plošne centrovanou (γ' fáza). Biela vrstva má hĺbku len niekoľko desiatok milimetra, ale na druhú stranu vykazuje vysokú tvrdosť (1300 HV) a odolnosť proti opotrebovaniu. Pri vystavení povrchu súčiastky plynu, ktorý obsahuje uhlík (vo forme metánu), vytvorí sa na povrchu vrstva ϵ fáza, ktorá sa skladá z nitridu železa $\text{Fe}_2\text{-}_3\text{N}$. Táto vrstva sa vyznačuje veľmi dobrými antikoroznymi vlastnosťami a má vyššiu odolnosť proti zadieraniu [9].

5. ZÁVER

Počas procesu cementovania dochádza k difúznemu nasycovaniu povrchu ocele uhlíkom, čím sa dosiahne zvýšenie tvrdosti, odolnosti proti opotrebovaniu a únavovému namáhaniu. Najčastejšie využívanou formou cementovania je cementovanie v plynnom prostredí, prípadne v plynnom prostredí so zníženým tlakom. Finálne vlastnosti povrchu ocele sa dosiahnu

tepelným spracovaním po cementácii. Ocele vhodné na cementáciu sú nízkouhlíkové ocele. Ide najmä o ocele triedy 12, 14 a 16. Medzi najčastejšie cementované súčiastky patria ozubené kolesá, hriadele, čapy, kladky, reťazové kolesá, tanierová bicykle, bicykle diferenciálu a podobne. Ocele, ktoré sú zaťažované pri vyšších teplotách, nie sú vhodné na cementovanie, pretože pri 200 °C stráca povrchová vrstva svoju tvrdosť

Nitridovanie je proces, počas ktorého nastáva nasycovanie povrchu ocele dusíkom. Proces prebieha pri nižších teplotách než u cementovania a je časovo náročnejší. V súčasnosti najpoužívanejšími formami nitridovania sú nitridovanie v regulovateľných plynných atmosférach a plazmová nitridácia. Výsledná vrstva po nitridovaní sa vyznačuje vysokou povrchovou tvrdosťou, odolnosťou proti opotrebovaniu, únave a korózii. Povrch si zachováva svoju vysokú tvrdosť aj pri vyšších teplotách. Z toho dôvodu sa je vhodná na nitridovanie široká škála ocelí (ocеле triedy 12 - 17). Jednou z najväčších výhod nitridovania je možnosť ovplyvnenia štruktúry a vlastností povrchu pomocou regulácie atmosféry. V dnešnej dobe sa nitriduje veľké množstvo súčiastok a komponentov, akými sú napríklad ozubené kolesá, kľukové hriadele, rezné nástroje, nástroje pre tvárnenie, skrutky, čapy, hriadele, súčasti pracujúce vo vyšších teplotách a ďalšie.

Pri nitro cementovaní a karbonitridovaní dochádza k nasýteniu povrchu dusíkom aj uhlíkom. Priebeh tejto metódy je v porovnaní s cementovaním rýchlejší (dusík urýchľuje difúziu uhlíka) a prebieha pri nižších teplotách. Touto metódou sú spracovávané ozubené kolesá, hriadele, nástroje pre tvárnenie atď. Sulfonitridovanie je metóda, ktorá sa volí, keď je potrebné doceliť vysokú odolnosť proti zadieraniu a dobré klzné vlastnosti danej súčiastky. Ide najmä o klzné puzdrá, rezacie nástroje alebo piestne krúžky spaľovacích benzínových motorov. Boridovaný povrch súčiastok je charakteristický vysokou tvrdosťou a žiaruvzdornosťou. Boridujú sa súčiastky pracujúce za veľmi vysokých teplôt. Súčiastky a komponenty, vystavené agresívnemu prostrediu, akým môže byť morská voda a kyseliny sa spravidla spracúvajú difúznym kremíkováním, vzniknutá vrstva je charakteristická vysokou odolnosťou voči korózii. Alitovanie je proces nasycovanie povrchu súčiastky hliníkom. Súčiastky majú po alitovaní vysokú žiaruvzdornosť a žiarupevnosť, ale nízku tvrdosť. Matrice, kalibre a súčiastky vystavené treniu je vhodné difúzne chrómovanie. Difúzna vrstva po chrómovaní má vysokú odolnosť proti oteru a korózii. Obvykle upravovanými ocelami pochrómovaním sú nízkouhlíkové a austenitické ocele.

POĎAKOVANIE

Dielo vzniklo ako súčasť projektovo orientovaného vzdelávania - PBL, v súťaži IV v rámci programu Iniciatíva excelentnosti – Politechnika Śląska, Gliwice

LITERATÚRA

- [1] Thermochemical Treatment of Metals. [online]. 2012 [cit. 2020-1-13]. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/heat-treatment-conventional-and-novel-applications/thermochemical-treatment-of-metals>.
- [2] MICHNA, Š., TRPČEVSKÁ, J., NOVÁ, I., 2010. Strojnírenská technologie. 1. vyd. Ústí nad Labem: Univerzita J.E. Purkyně v Ústí nad Labem, 2012, 337 s. ISBN 978-80-7414-501-8.

- [3] PTÁČEK, L., 1999. Nauka o materiálu II. Brno: CERM, ISBN 80-7204-130-4.
- [4] MIHALIKOVÁ, M., 2014. Štruktúra a vlastnosti materiálov. 1. vyd. Košice: Technická Univerzita v Košiciach, 2014, ISBN 978-80-553-1641-3.
- [5] PIŠEK, D. 2015 [cit. 2020-02-06]. Chemicko-tepelné zpracování ocelí: Bakalárska práca. Brno, VUT, 2015.
- [6] JAWORKOVÁ, M. 2019 [cit. 2020-02-15]. Analýza příčin porušení ozubeného kola z oceli 18CrNiMo7-6: Diplomová práca. Ostrava, VŠB-TU, 2019. Dostupné z https://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/136542/JAW0011_FMT_N3923_3911T036_2019.pdf?sequence=1&isAllowed=y.
- [7] Nitridovanie. [online]. 2006 [cit. 2020-1-13]. Dostupné z: <http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=1090>.
- [8] BERNAL, Andreas. 2006 [cit. 2019-12-30]. Investigation on nitriding with emphasis in plasma nitriding process, current technology and equipment: Recenzný článok. Štokholm, KTH Royal Institute of Technology, 2016.
- [9] HRUBÝ, V., HOLEMÁŘ, A., 1991 Katalog technologických listů iontové nitridace. Brno: STROJTECH.



STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Výroba hliníkových zliatin pre rôzne technické aplikácie

M. Mikolajčík^a, L. Kuchariková^a, E. Tillova^a, M. Bonek^b

^a Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina.
email: Mikolajcik5@fstroj.uniza.sk.

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: mirosław.bonek@polsl.pl

Abstrakt: Článok sa zaoberá teoretickým prehľadom súčasne známych hliníkových zliatin, rozborom poznatkov o hliníkových zliatinách na tvárnenie a zlievarenských hliníkových zliatinách a výrobou penového hliníka práškovou metalurgiou.

Abstract: The article deals with a theoretical overview of currently known aluminum alloys, the analysis of knowledge about aluminum alloys for forming and foundry aluminum alloys and the production of aluminum foam by powder metallurgy.

Kľúčové slová: hliníkové zliatiny, výroba hliníkových zliatin, aplikácie hliníkových zliatin.

1. ÚVOD

Hliník je tretím najrozšírenejším prvkom na Zemi, jeho obsah v zemskej kôre je až 8,13 %. Zlúčeniny, ktoré tvorí s ostatnými prvkami sa významnou mierou podieľajú na stavbe zemskej kôry. Jedná sa o biely lesklý kov, ktorý kryštalizuje v mriežke K12. Kvôli svojej silnej afinite ku kyslíku sa v prírode v kovovej forme nevyskytuje [9].

V ekonomicky vyspelých krajinách sú spomedzi všetkých druhov kovových materiálov hliníkové zliatiny druhé najpoužívanejšie. Jediným materiálom, ktorý ich v danom smere prekonáva, a teda sa používa vo väčšej miere je oceľ. Hlavným dôvodom, prečo je oceľ stále využívanjšia, je jej nižšia cena, ktorá je vo väčšine aplikácií rozhodujúcim faktorom. Hliníkové zliatiny však majú oproti oceliam viacero výhod, vďaka ktorým ich v mnohých prípadoch nahrádzajú. Jedná sa najmä o neporovnateľne vyššiu odolnosť proti korózii, lepšiu tvárnosť a elasticosť. Najvýznamnejšou je však nízka hustota hliníka, ktorá je až trojnásobne nižšia ako pri železe, čím získavajú hliníkové zliatiny vynikajúci pomer pevnosti a hmotnosti, ktorý umožňuje ich použitie v aplikáciách, kde je použitie oceli nemožné [10].

Rovnako dôležitým faktorom je ekonomickosť výroby a používania hliníkových zliatin. Táto vlastnosť je značne vylepšovaná vynikajúcou recyklovateľnosťou hliníka. Odhaduje sa, že

až 75 % hliníka, ktorý bol už vyrobený sa dodnes používa. Tento fakt je dôležitý nielen kvôli zníženiu finančných požiadaviek na jeho výrobu, ale aj z ekologického hľadiska. Vďaka schopnosti hliníka vytvárať väzby s viacerými kovovými prvkami existuje viacero druhov zliatin hliníka, ktoré majú prispôbené vlastnosti podľa ich použitia. Práve tejto téme a výrobe penového hliníka sa venuje tento článok.

2. PREHĽAD POUŽÍVANÝCH HLINÍKOVÝCH ZLIATIN

Za účelom ovplyvnenia vlastností daného materiálu sa do hliníkových zliatin pridávajú prísadové prvky - legúry, ktoré rozdeľujeme do štyroch skupín (Tab. 1). Najviac využívanými prísadami v hliníkových zliatinách sú horčík, meď, mangán, kremík, zinok a lítium. Tieto prísadové prvky v reakcii s hliníkom tvoria za ich obmedzenej rozpustnosti substitučný tuhý roztok. Každý prvok má na vlastnosti danej hliníkovej zliatiny iný vplyv. Meď zhoršuje tvárnosť a odolnosť proti korózii, ale naopak zlepšuje tvrdosť a pevnostné vlastnosti. Pridaním horčíka sa zlepšuje odolnosť proti korózii, pevnosť a vytvrditeľnosť zliatin. Mangán zvyšuje tvárnosť, pevnosť, húževnatosť a odolnosť proti korózii. Prítomnosť kremíka má pozitívny vplyv na pevnosť aj odolnosť proti korózii. Lítium zvyšuje pevnosť, odolnosť voči únave a taktiež umožňuje vytvrdzovanie danej zliatiny. Prísada zinku má negatívny vplyv na odolnosť proti korózii, ale zvyšuje pevnosť. Nikel zvyšuje húževnatosť, pevnosť a odolnosť proti korózii. Vplyvom prítomnosti železa dosahujú hliníkové zliatiny vyššiu pevnosť a zlievateľnosť, ale znižuje sa ich tvárnosť a odolnosť proti korózii. Okrem už spomenutých legúr sa menej často v hliníkových zliatinách vyskytujú iné prvky (titán, vanád, chróm), za účelom ovplyvnenia mikroštruktúry, väčšinou zjemnenia zrna danej zliatiny [5] [11].

Tab. 1 Prehľad legúr používaných v hliníkových zliatinách [12].
Table 1 Overview of additive elements used in aluminum alloys.

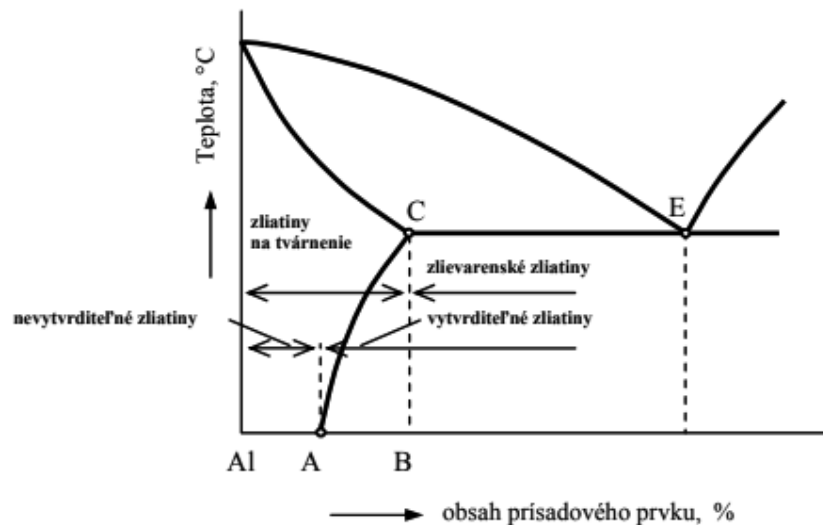
Kategória legúr	Legujúce prvky
Majoritné prvky	Si, Cu, Mg
Minoritné prvky	Ni, Sn
Prvky ovplyvňujúce mikroštruktúru	Ti, B, Sr, P, Be, Mn, Cr
Nečistoty	Fe, Zn

Z hľadiska množstva legúr a technologického procesu výroby produktov je možné hliníkové zliatiny rozdeliť na zlievarenské zliatiny a zliatiny na tvárnenie. Zliatiny na tvárnenie sa podľa možnosti vylepšenia ich mechanických vlastností vytvrdzovaním rozdeľujú na vytvrditeľné a nevytvrditeľné zliatiny (Obr. 1). Vo všeobecnosti platí, že vyšší obsah prísadového prvku, prípadne kombinácia viacerých prísad podporuje vytvrditeľnosť hliníkových zliatin [13].

1.1. Hliníkové zliatiny na tvárnenie

Zliatiny hliníka, ktoré sú určené na tvárnenie majú taký obsah legúr, aby pri tuhnutí vznikal len tuhý roztok, pričom množstvo prísady spravidla nepresahuje koncentráciu maximálnej rozpustnosti (Obr. 2, bod C). Percentuálna hodnota hranice maximálnej rozpustnosti je individuálna v závislosti od typu danej zliatiny. Hlavnou požiadavkou na zliatiny na tvárnenie

je ich dobrá tvárnosť za tepla aj za studena. Vďaka technologickému pokroku sú dnes dobre tvárnosť aj zliatiny, ktoré boli v minulosti využívané výlučne na výrobu odliatok.



Obr. 1. Schéma rozdelenia zliatin hliníka [8]

Figure 1. Aluminum alloy distribution scheme [8]

Nevytvrditeľné zliatiny na tvárnenie sú veľmi dobre tvárne za tepla aj za studena, pretože vplyvom menšieho obsahu prísad majú aj pri teplote okolia jednofázovú štruktúru. Najbežnejšími príkladmi takýchto zliatin sú zliatiny typov Al-Mn a Al-Mg. Nevytvrditeľnosť zliatin Al-Mn je spôsobená malou rozpustnosťou mangánu vo fáze α , čo je tuhý roztok daného hlavného zliatinového prvku v hliníku. Tieto zliatiny sú dobre zvarateľné a odolné proti korózii. Rozpustnosť horčíka vo fáze je síce podstatne vyššia ako mangánu, napriek tomu sa zliatiny Al-Mg nevytvrdzujú, pretože malé zvýšenie pevnosti by bolo sprevádzané veľkým znížením ťažnosti. Zvýšenie pevnosti je možné pri niektorých zliatinách Al-Mg aj Al-Mn dosiahnuť tvárnením za studena.



1 - fáza α 2 - $Al_{12}SiFe_3$ 3 - Mg_2Si

Obr. 2. Mikroštruktúra tvárnenej vytvrditeľnej hliníkovej zliatiny AA4147 [14]

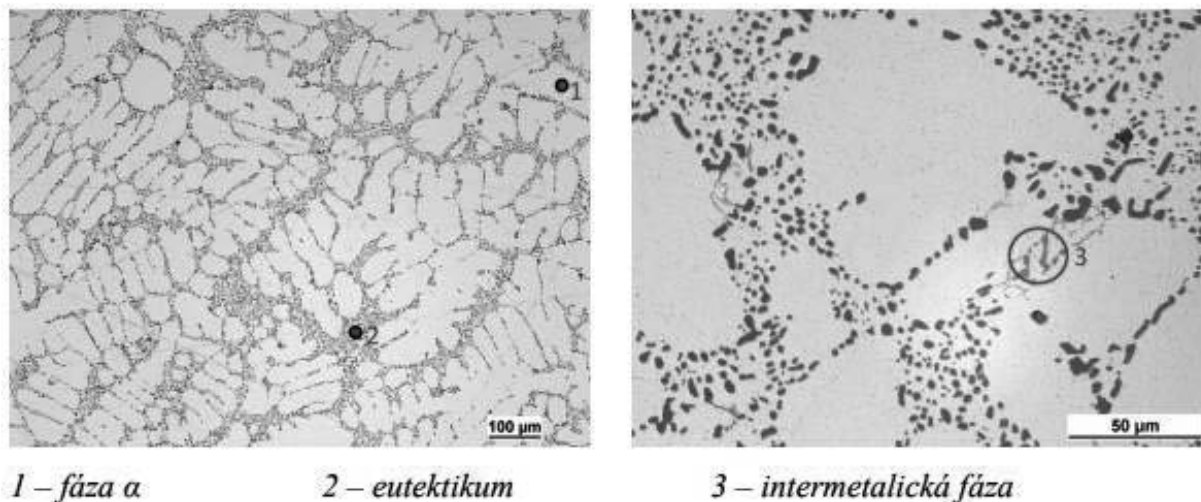
Figure 2. Microstructure of wrought hardenable aluminum alloy AA4147 [14]

Do kategórie vytvrditeľných zliatin na tvárnenie (Obr. 2) spadá viacero typov hliníkových zliatin. Základnou skupinou takýchto zliatin sú zliatiny Al-Cu-Mg, pričom najpoužívanejšou zlatinou tohto typu je zliatina AlCu4Mg, čiže dural, ktorá okrem približne 4 % medi obsahuje asi 0,5 % horčíka a mangánu. Dural je dobre obrábatel'ný, tvárny za tepla aj za studena, ale má nižšiu odolnosť proti korózii. Jeho pevnostné vlastnosti sa zlepšujú so stúpajúcim obsahom Mn a Mg. Zliatiny Al-Cu-Ni majú oproti duralom zvýšený obsah horčíka (do 1,8 %) a prísadu niklu (do 2 %).

Najvyššie hodnoty pevnosti v ťahu spomedzi vytvrditeľných zliatin dosahujú zliatiny Al-Zn-Mg. Tieto zliatiny obsahujú okrem základných prísad aj malé množstvo medi, prípadne titánu a chrómu. Nižšiu pevnosť majú v porovnaní s ostatnými typmi vytvrditeľných zliatin zliatiny Al-Mg-Si, ktoré však majú vyššiu húževnatosť a odolnosť proti korózii. Ich pevnosť je možné zvýšiť tvárnením za studena. V leteckom priemysle sú využívané vytvrditeľné zliatiny Al-Li, ktoré majú vďaka nízkej hustote l'itia veľmi malú špecifickú hmotnosť, ktorá je v danej aplikácii vyžadovaná [13].

1.2. Hliníkové zliatiny na odliatky

V porovnaní s hliníkovými zlatinami na tvárnenie majú zlievarenské hliníkové zliatiny viacero podobných vlastností. Hlavnou požiadavkou na tieto zliatiny je jednoduchosť odliavania, ale takisto pevnosť a kvalita povrchu. Oproti zlatinám na tvárnenie majú zlievarenské zliatiny vyšší obsah prísad, pretože najlepšie zlievarenské vlastnosti dosahujú tie zliatiny, ktoré majú eutektické zloženie. Eutektický bod (Obr. 1, bod E) má individuálnu hodnotu koncentrácie prísadového prvku pre každý typ zliatin. Mikroštruktúra hliníkových zliatin na odliatky je typická prítomnosťou eutektika (Obr. 3). Zlievarenské hliníkové zliatiny podľa obsahu danej legury rozdeľujeme na podeutektické, eutektické a nadeutektické, pričom eutektické hliníkové zliatiny majú približne eutektické zloženie [5] [13].



Obr. 3. Mikroštruktúra silumínu A356 [6]

Figure 3. Microstructure of silumin A356 [6]

Najvýznamnejšou skupinou hliníkových zlievarenských zliatin sú zliatiny typu Al-Si, nazývané aj silumíny, ktoré vynikajú svojimi skvelými zlievarenskými vlastnosťami, najmä malou zmrštivosťou, dobrou zabiehavosťou a malou náchylnosťou na praskanie. Okrem toho

majú nízku hustotu a sú dobre odolné proti korózii. Podľa možnosti získania lepších pevnostných vlastností vytvrdzovaním sa silumíny delia na vytvrditeľné a nevytvrditeľné. Vytvrditeľné hliníkové zliatiny typu Al-Si obsahujú okrem hlavnej prísady - kremíka aj prísadu medi alebo horčíka, ktoré zabezpečia vylučovanie fáz Al_2Cu , resp. Mg_2Si , vďaka ktorým sa dosahuje vytvrdzovací účinok. Kombináciou viacerých metód zvýšenia pevnosti je pri niektorých silumínoch možné dosiahnuť pevnosť v ťahu takmer 300 MPa. Čo sa týka nevytvrditeľných silumínov, okrem kremíka (5 - 20 %) obsahujú aj ďalšie prísady, najmä mangán, ktorého prítomnosťou je eliminovaný nepriaznivý vplyv železa na zlievarenské, ale aj iné vlastnosti silumínov. Prísada železa sa nachádza takmer vo všetkých hliníkových zliatinách, pretože je obsiahnuté už vo východiskových surovinách pre výrobu hliníka a jeho odstránenie je veľmi náročné. Taktiež je ako vedľajšia prísada v nevytvrditeľných silumínoch často využívaná meď, ktorá síce zhoršuje koróznú odolnosť danej zliatiny, ale naopak zvyšuje medzu únavy. Pri silumínoch za eutektické silumíny považujeme tie zliatiny, ktoré obsahujú 10 - 13 % kremíka. Tieto silumíny majú teda najlepšie zlievarenské vlastnosti [4] [13].

1.3. Zlepšovanie vlastností hliníkových zliatin

Najčastejším spôsobom zvyšovania vlastností hliníkových zliatin je vytvrdzovanie, čo je druh tepelného spracovania, ktorý vo všeobecnosti pozostáva z rozpúšťacieho žihania, rýchleho ochladenia a následnej umelej alebo prirodzenej precipitácie. Pri vytvrdzovaní silumínov sa spravidla žiha pri teplotách 520 - 540 °C a teplota vytvrdzovania sa volí z intervalu od 150 do 220 °C, v závislosti od použitých legúr.

Okrem vytvrdzovania sa na zlepšenie pevnostných vlastností niektorých hliníkových zliatin využíva očkovanie rôznymi prvkami, napríklad titánom, prípadne modifikovanie, ktorým sa upravuje tvar eutektického kremíka [13].

3. VÝROBA PENOVÉHO HLINÍKA PRÁŠKOVOU METALURGIU

Za účelom výroby hliníkových pien z práškov sa na výrobu produktu používajú procesy práškovej metalurgie. Kovové peny sú veľmi ľahké materiály, používané v rôznych priemyselných odvetviach. Najrozšírenejšie sú práve hliníkové peny, ktoré majú potenciál využitia najmä v oblasti dopravy ako tlmiace a absorbujúce štruktúry. Ich veľmi nízka špecifická hmotnosť sa dosahuje vďaka veľkej pórovitosti. Póry tvoria pri hliníkových penách až dve tretiny ich objemu [2] [15].

Postupy výroby penového hliníka sa delia na priame a nepriame metódy. Základom pre priame metódy je roztavený kov, v ktorom sú rovnomerne rozptýlené keramické častice, do ktorých sú priamo vstrekané bubliny plynu. Namiesto vstrekovania môže byť pri niektorých postupoch plyn vytváraný pomocou nadúvadiel. Rozšírená je taktiež metóda, pri ktorej sa zráža plyn, ktorý bol pred začatím procesu vplyvom teploty a tlaku v tavenine rozpustený [2].

Viac rozšírené sú nepriame metódy výroby penového hliníka, teda jeho výroba práškovou metalurgiou. Pri tomto postupe je základnou surovinou hliníkový prášok. Kovové prášky sa vo všeobecnosti líšia viacerými vlastnosťami, najmä čistotou, toxicnosťou, schopnosťou samovznietenia, tvarom a veľkosťou častíc a inými. Čo sa týka vlastností hliníkového prášku, je ľahký, prudko horľavý a reaktívny, a rýchlo oxidujúci. Za účelom zníženia miery oxidácie povrchu bývajú niektoré prášky ošetrované rôznymi látkami. Veľkosť a tvar častíc hliníkového prášku závisí od spôsobu jeho výroby. Nasledujúcimi operáciami sú homogenizácia a zhutňovanie prášku, ktoré sa väčšinou vykonáva jednosmerným zápustkovým lisovaním.

Výlisok je potom spekaný a pripravený na použitie. V niektorých prípadoch sa môžu vykonávať ďalšie potrebné operácie, najmä rôzne obrábacie postupy a kalibrovanie. Polotovár je následne vystavený vysokým teplotám, ktorých vplyvom sa v dôsledku tepelného rozpadu spevňovadla uvoľňuje vodík, čoho dôsledkom je vznik pórov vo vnútri výrobku. Po stuhnutí tekutej peny tak vzniká produkt, ktorý má súvislú povrchovú vrstvu a zároveň veľmi pórovitú vnútornú štruktúru. Konečná operácia, teda vypeňovanie prebieha vypeňovaním priamo vo forme alebo nízkotlakým liatím tekutej peny. Pre zlepšenie pevnosti súčiastok sa ich povrch v niektorých prípadoch ošetruje použitím mriežok a sieťok, pomocou ktorých je potom prenášané ťahové napätie, čím sa materiál značne odľahčuje [1] [3].



Obr. 4. Akustický panel vyrobený z penového hliníka [7]
Figure 4. Acoustic panel made of aluminum foam [7]

4. ZÁVER

Zliatiny hliníka sú dnes vo veľkej miere využívané v mnohých priemyselných odvetviach, najmä v oblasti dopravy. Vo väčšine technických aplikácií sa podiel hliníkových zliatin v porovnaní s inými materiálmi stále zvyšuje a tento stabilný nárast bude podľa odhadov pokračovať aj v ďalších rokoch. Za súčasný aj predpokladaný stúpajúci trend použiteľnosti hliníkových zliatin vďaka tieto materiály nielen svojim výborným vlastnostiam vo viacerých smeroch, ale taktiež neustálemu vývoju nových zliatin hliníka s vylepšenými vlastnosťami, ktoré vytvárajú ďalšie možnosti ich aplikácií. Čo sa týka znižovania špecifickej hmotnosti, dosahuje sa kombináciou hliníka s kovmi, ktorých hustota je ešte nižšia. Za týmto účelom sú vytvárané nové zliatiny hliníka ako napríklad zliatiny pre letecký priemysel Al-Li. Deficit pevnostných vlastností je u nich odstraňovaný spevňujúcimi prvkami ako skandium a yterbium, ktorého použitie je v porovnaní so skandiom ekonomicky podstatne výhodnejšie.

Špecifickou podskupinou materiálov na báze hliníka, ktoré majú veľkú perspektívu nárastu používania sú hliníkové peny, ktoré sa vyznačujú veľmi nízkou hustotou a schopnosťou dobre absorbovať zvuk a deformačnú energiu, ale aj inými dobrými vlastnosťami.

Vďaka neustálemu vývoju hliníkových materiálov je možné povedať, že aj dnes, viac ako sto rokov od vynájdenia spôsobov získavania kovového hliníka, je hliník stále materiálom budúcnosti, ktorý umožní značný pokrok v mnohých odvetviach priemyslu.

POĎAKOVANIE

Dielo vzniklo ako súčasť projektovo orientovaného vzdelávania - PBL, v súťaži IV v rámci programu Iniciatíva excelentnosti – Politechnika Śląska, Gliwice

LITERATÚRA

1. ČAVOJSKÝ, P., 2010. Vplyv tepelného spracovania na výsledné mechanické vlastnosti Al zliatiny vyrobenej cestou práškovej metalurgie. Bakalárska práca.
2. DUARTE, I. - OLIVEIRA, M., 2012. Aluminium Alloy Foams: Production and Properties. Dostupné [online] dňa 30.5.2021 na https://cdn.intechopen.com/pdfs/28437/InTech-Aluminium_alloy_foams_production_and_properties.pdf
3. JERZ, J.: Výroba penového hliníka práškovou metalurgiou. Matnet. 2006. Dostupné [online] dňa 30.5.2021 na <http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=129>
4. MIHALIKOVÁ, M., 2014. Štruktúra a vlastnosti materiálov. Košice. ISBN 978-80-553-1641-3.
5. MICHNA, Š. - LUKÁČ, I. - OČENÁŠEK, V. - KOŘENÝ, R. - DRÁPALA, J. - SCHNEIDER, H. - MIŠKUFOVÁ, A. a kol., 2005. Encyklopedie hliníku. Prešov: Adin, s. r. o.. ISBN 80-89041-88-4
6. MIKOLAJČÍK, M., 2019. Metalografická analýzy vzoriek grafitickej liatiny T17 a silumínu A356 26DX-4. Semestrálny projekt
7. ROUSH, W.: Aluminum Foam. Technology Review. 2006. Dostupné [online] dňa 30.5.2021 na <https://www.technologyreview.com/2006/07/10/228653/aluminum-foam>
8. Zliatiny hliníka - teória. 2010. Dostupné [online] dňa 30.5.2021 na http://kmi2.uniza.sk/wp-content/uploads/2010/02/Zliatiny-hlin%C3%ADka_teor%C3%ADa.pdf
9. HRDLIČKA, L.: Hliník a jeho všestranné použitie. Veda na dosah. 2016. Dostupné [online] dňa 30.5.2021 na <https://vedanadosah.cvtisr.sk/hlinik-ako-sucast-nasho-kazdodenneho-zivota>
10. HORNbacher, A.: Steel versus aluminum weight, strength, cost, malleability comparison. Wenzel Metal Spinning. Dostupné [online] dňa 30.5.2021 na <https://www.wenzelmetalspinning.com/steel-vs-aluminum.html>
11. KOPELIOVICH, D.: Effects of alloying elements on properties of aluminum alloys. Subtech. 2012. Dostupné [online] dňa 30.5.2021 na https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=effects_of_alloying_elements_on_properties_of_aluminum_alloys
12. APELIAN, D., 2009. Aluminum Cast Alloys: Enabling Tools for Improved Performance. Wheeling, Illinois: NADCA. Dostupné [online] dňa 30.5.2021 na http://www.aimme.es/archivosbd/observatorio_oportunidades/AluminumCastAlloys.pdf
13. SKOČOVSKÝ, P. - BOKŮVKA, O. - KONEČNÁ, R. - TILLOVÁ, E., 2014. Náuka o materiáli. Žilina: EDIS-vydavateľstvo Žilinskej univerzity. ISBN 978-80-554-0871-2.
14. ÅNMARK, N., 2012. A calorimetric analysis and solid-solubility examination of aluminum alloys containing low-melting-point elements. [online]. Stockholm, Sweden: Royal institute of technology. Dostupné dňa 30.5.2021 z https://www.researchgate.net/publication/273776571_A_calorimetric_analysis_and_solid-solubility_examination_of_aluminium_alloys_containing_low-melting-point_element
15. VESTENICKÝ, T., 2010. Nové zlievarenské technológie a materiály pre automobilový priemysel. Bakalárska práca.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Kwantifikácia štruktúrnych parametrov v závislosti od hrúbky steny odliatku

B. Mišudíková^a, L. Kucháriková^a, E. Tillova^a, M. Bonek^b

^a Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina.
email: Misudikova1@stud.uniza.sk

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: mirosław.bonek@polsl.pl

Abstrakt: Článok sa zaoberá kvantifikáciou štruktúrnych parametrov stupňovitého odliatku zo zliatiny AlSi6Cu4. Prezentované sú jednotlivé metódy kvantitatívneho hodnotenia štruktúry, ako aj výsledky hodnotenia v plyvu hrúbky steny na štruktúrne parametre.

Abstract: The article deals with the quantification of structural parameters of a step casting from AlSi6Cu4 alloy. The individual methods of quantitative evaluation of the structure are presented, as well as results of evaluation of the influence of wall thickness on structural parameters.

Kľúčové slová: hrúbka steny, zliatiny AlSi6Cu4, kvantitatívna analýza, štruktúrne parametre

1. ÚVOD

Zliatiny hliníka majú obrovský priemyselný význam, hlavne kvôli ich vynikajúcej kombinácii mechanických, fyzikálnych a tribologických vlastností v porovnaní s ostatnými zliatinami. Medzi tieto vlastnosti patria vyššia pevnosť, tuhosť, odolnosť proti opotrebeniu a zadieraniu, regulovaný koeficient tepelnej rozťažnosti a pod. Z tohto hľadiska sú používané na výrobu veľkého množstva komponentov automobilov, ale aj iných dopravných prostriedkov. Tieto komponenty majú často zložitý tvar a tým i rôznu hrúbku steny [1].

U zliatin Al-Si je známe, že pri rôznej rýchlosti ochladzovania, vznikajú rôzne podmienky kryštalizácie, t.j. mení sa veľkosť a morfológia častíc kremíka, dendritickosť (DAS, resp. SDAS faktor), počet defektov (pórovitosť, naplynenie a pod.), tvar, veľkosť a množstvo intermetalických fáz. Všetky tieto štruktúrne parametre ovplyvňujú nielen výslednú mikroštruktúru ale aj úžitkové vlastnosti zliatin typu Al-Si [2].

Rýchlosť ochladzovania závisí od spôsobu odliovania, od použitej formy, ale taktiež od hrúbky steny daného komponentu. Cieľom práce bolo štúdium vplyvu hrúbky steny odliatku na

mikroštruktúru stupňovitých hliníkových výrobkov odliavaných z hliníkovej zliatiny AlSi6Cu4 do pieskových foriem, použitím metód kvantitatívneho hodnotenia [3].

Silumíny typu Al-Si-Cu sú zliatiny hliníka so zníženým obsahom kremíka a prísadou medi. Prítomnosť Cu zlepšuje vlastnosti hlavne pri zvýšených teplotách, naopak ich nevýhodou je, že med' zhoršuje ich odolnosť proti korózii a obrábateľnosť.

Z hľadiska mikroštruktúry delíme zliatiny Al-Si na pondeutektické ($\alpha + E$), eutektické (E) a nadeutektické (E + primárny Si). Fáza α je substitučným tuhým roztokom Si v Al s maximálnou rozpustnosťou 1,65 % Si pri eutektickej teplote 577 °C a 0,05 až 0,1 % Si pri teplote 200 °C. Eutektikum (E) predstavuje v binárnych sústavách Al-Si zmes substitučného tuhého roztoku α a kryštálov takmer čistého eutektického kremíka (β -fáza), vznikajúcu priamo z taveniny pri eutektickej premene. Najlepšie zlievarenské vlastnosti majú zliatiny eutektického zloženia, s obsahom Si v okolí eutektickej koncentrácie (cca 11,5 - 12,6 % Si) [4 - 5].

V eutektických zliatinách Al-Si sa prídavok Cu pohybuje do 5 %. V tuhom roztoku α má med' obmedzenú rozpustnosť, takže už pri obsahu okolo 1 % Cu sa v štruktúre objavuje ternárne eutektikum Al-Al₂Cu-Si s rovnovážnou teplotou tuhnutia 525 °C. To umožňuje zvýšenie pevnosti vytvrdením prostredníctvom fázy Al₂Cu, ktorá má väčšiu účinnosť ako fáza Mg₂Si. Okrem ternárneho eutektika a fázy Al₂Cu, sa v modifikovaných zliatinách môže vyskytovať aj fáza Al₅Mg₈Cu₂Si [6].

Systémy Al-Si-Cu zvyčajne obsahujú aj určité množstvo Fe, Mg, Mn a Zn. Tieto prvky sa pridávajú alebo zámerne za účelom poskytnutia špeciálnych vlastností alebo sú to nečistoty. Železo sa zámerne pridáva do zliatin pre tlakové liatie do kokíl, pretože zvyšuje zabíhavosť, pevnosť a žiarupevnosť; pri obsahu 0,3 - 0,5 hm. % zamedzuje privareniu odliatkov na kovové formy, inak je Fe škodlivým prvkom. Železo je vysoko rozpustné v tekutom hliníku a zliatinách hliníka, no v tuhom roztoku α je rozpustnosť železa veľmi malá. Preto železo tvorí intermetalické fázy, ako je napr. fáza Al₅FeSi. Táto fáza je tenká, krehká a vyskytuje sa v tvare dosiek, ktoré v rovine rezu pozorujeme ako rôzne orientované „ihlice“. Ihlicovitý tvar Fe-fáz je nežiaduci, pretože tieto fázy zhoršujú mechanické vlastnosti, hlavne tvárnosť odliatkov.

Škodlivý účinok fáz Al₅FeSi sa môže znížiť zvýšením rýchlosti ochladzovania, prehriatím roztaveného kovu alebo pridaním vhodného „neutralizátora“, ako je napr. Mn, Co, Cr, Ni, V, Mo a Be. Prídavok Mn redukuje množstvo fáz Al₅FeSi a tým znižuje ich nežiaduci účinok a tiež podporuje vznik kompaktnejších fáz Al₁₅(FeMn)₃Si₂ v tvare „čínskeho písma“ alebo v „kostrovitom tvare“.

Intermetalické fázy, predovšetkým na báze Fe, majú vplyv na mechanické a únavové vlastnosti (v závislosti od ich veľkosti, morfológie a objemu) [7].

Hodnotenie štruktúry a povrchov odliatkov hliníka je dôležité z hľadiska využitia výrobkov z daných materiálov, napr. v automobilovom, alebo leteckom priemysle. Východiskom pre optimálne využívanie týchto odliatkov sú závislosti medzi vlastnosťami a štruktúrou materiálov, preto je dôležité kvantifikovať nielen vlastnosti, ktoré sa bežne merajú a vyjadrujú v číselných hodnotách, ale aj štruktúru materiálov.

Na kvantitatívne hodnotenie štruktúry materiálov sa v súčasnosti využíva tzv. kvantitatívna metalografia, ktorá zahŕňa tieto metódy štúdia štruktúry:

- hodnotenie pomocou etalónov,
- meranie štruktúrnych parametrov
- automatická analýza obrazu [8].

2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

2.1 Experimentálny materiál

Ako experimentálny materiál bola použitá podeutektická zliatina AlSi6Cu4 dodaná firmou Confal a.s. Experimentálny materiál bol dodaný vo forme ingotov, s chemickým zložením a mechanickými vlastnosťami podľa dodacieho listu, ktoré sú uvedené v tab. 1. a tab. 2.

Tabuľka 1. Chemické zloženie experimentálneho materiálu v hm. %

Table 1. Chemical composition of experimental material in wt. %

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Ti	Cr	Pb	Al
6,49	0,46	3,52	0,51	0,22	0,031	0,62	0,19	0,022	0,091	Zvyšok

Tabuľka 2. Všeobecné mechanické vlastnosti AlSi6Cu4

Table 2. General mechanical properties of AlSi6Cu4

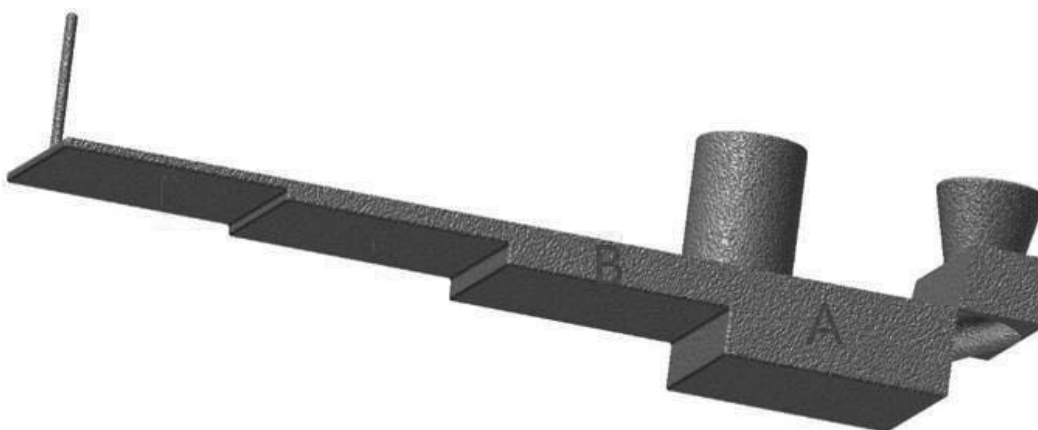
R_m - pevnosť v ťahu (MPa)	150 - 170
R_{p0,2} - dohovorená medza klzu (MPa)	90 - 100
A - ťažnosť (%)	1
Tvrdosť podľa Brinella (HBW)	60 - 75

Z dodaných ingotov boli v spolupráci s Katedrou technologického inžinierstva, SjF, UNIZA odliate do pieskovej formy stupňovité odliatky (obr. 1).

Tavenie vsádzky bolo realizované v elektrickej odporovej peci, v grafitickom tégliku natretom ochranným náterom a následne vysušenom. Teplota roztaveného kovu bola meraná teplomerom DMT 1550 s použitím NiCr-Ni termočlánku.

Pred odlievaním sa tavenina rafinovala rafinačnou soľou AlCuAB6 pri teplote $760\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, a to v množstve 2 % z hmotnosti vsádzky. Po roztavení vsádzky sa teplota stabilizovala na $740\text{ }^{\circ}\text{C}$, čo bola aj teplota liatia. Roztavený kov bol odliaty do pripravenej pieskovej formy.

Zo stupňovitých odliatkov boli následne rezaním odobrané vzorky pre kvantitatívnu analýzu.



Obr. 1. Model stupňovitého odliatku z experimentálneho materiálu

Figure 1. Model of step casting from experimental material

2.2 Príprava metalografických vzoriek

Z každého stupňa A až D (obr. 1) boli odobrané vzorky na metalografické a kvantitatívne hodnotenie. Prípravu vzoriek tvorili: odber a preparácia, brúsenie, leštenie a leptanie.

Odber a preparácia zabezpečí ľahšiu manipuláciu so vzorkami. Vzorky boli odobrané zo stredných častí jednotlivých stupňov daného odliatku pomocou automatickej píly MICRON 3000. Pri odbere sa musela zabezpečiť optimálna rýchlosť rezania a prívod chladiacej kvapaliny, aby nedošlo k tepelnému a mechanickému poškodeniu materiálu. Odrezané vzorky boli zalisované do zmesi bakelitu a dentacrylu na zalisovávacom stroji od firmy Struers. Pre lepšiu identifikáciu boli vzorky vhodne označené (t.j. A, B, C a D podľa hrúbky jednotlivých stupňov odliatku - obr. 1).

Brúsenie zabezpečí dosiahnutie minimálnej povrchovej nerovnosti. Vzorky boli brúsené na prístroji od firmy Struers (TegraPol - 15) za mokra, po dobu troch minút. Pri brúsení na hrubo boli použité magnetické disky s brúsnym papierom SiC so zrnitosťou 500. Pre jemné brúsenie boli zvolené papiere SiC so zrnitosťou 1200. Vzorky boli po brúsení umyté vodou, etanolom a osušené horúcim vzduchom.

Leštením dosahujeme rovinný povrch so zrkadlovým leskom. Vzorky boli leštené na prístroji od firmy Struers (TegraPol - 15). Na hrubé leštenie boli použité magnetické disky s leštiacim papierom MD Mol, pre leštenie bola použitá leštiaca emulzia Mol. Pre jemné leštenie sa použili magnetické disky s leštiacimi papiermi, na doleštenie bola aplikovaná leštiaca emulzia s komerčným označením OP-S. Vzorky boli po leštení umyté vodou, etanolom a boli osušené horúcim vzduchom.

Leptaním dosahujeme na povrchu výbrusu priestorový reliéf. Vzorky boli leptané podľa STN 42 0491 leptadlom Dix-Keller. Vzorky boli pri leptaní ponorené do leptadla na dobu približne 5 sekúnd. Po naleptaní boli vzorky oplachované vodou, etanolom a potom dôkladne osušené horúcim vzduchom. Následne boli pozorované a dokumentované na optickom mikroskope Neophot 32.

2.3 Kvantitatívna analýza

2.3.1 Hodnotenie pomocou etalónov

Hodnotenie prebiehalo na základe porovnania obrazu v okulári mikroskopu s príslušným etalónom danej normy, podľa ktorej sa hodnotia zliatiny typu Al-Si na odliatky. Všetky podmienky hodnotenia stanovuje norma STN 42 0491 [9].

Podľa normy (STN 42 0491) boli postupne hodnotené:

- obsah dendritov α -fázy = D (D 0 - D 75), ktorý predstavuje percento plochy, ktoré zaberajú dendrity v rovine výbrusu;
- jemnosť dendritov α -fázy = T (T 1 - T 9), ktorá vyjadruje priemernú dĺžku vetví dendritov v μm v rovine výbrusu.

Dendrity α -fázy sa hodnotili pri zväčšení 100 x [9].

Eutektický kremík bol hodnotený pri zväčšení 100x až 1000x a boli hodnotené:

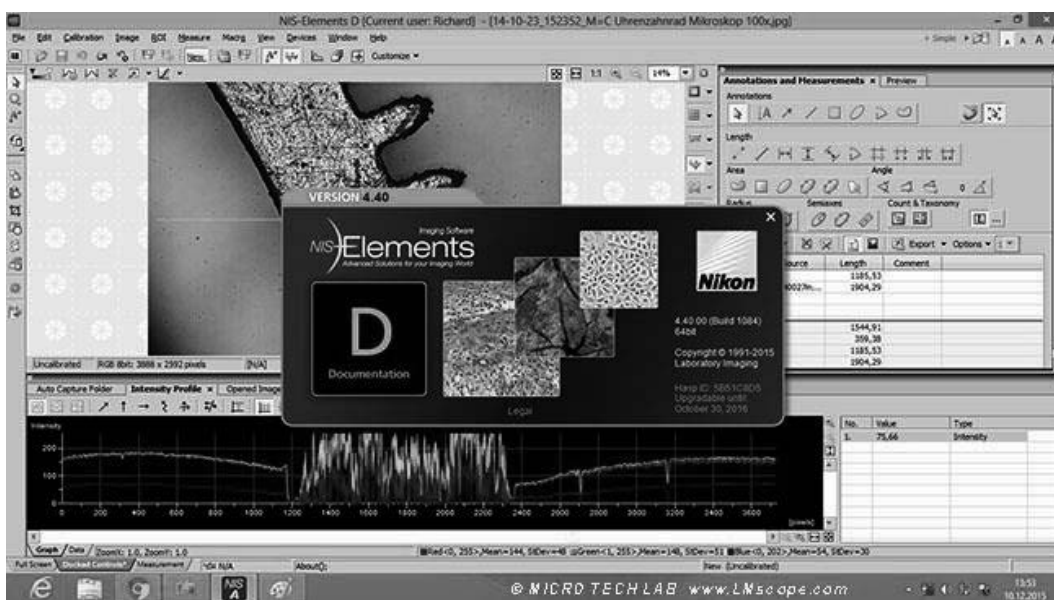
- tvar kremíka (I - ihlice, II - nedokonale oblé zrná, III - dokonale oblé zrná, IV - zhrubnuté zrná, V - hranaté zrná);
- rozloženie ihlíc kremíka (A - vejárovito orientované priame, B - vejárovito orientované lomené, C - neorientované) [9].

Intermetalické fázy boli hodnotené pri zväčšení 100x až 1000x a boli hodnotené:

- tvar intermetalických fáz (1 - ihlice, 2 - oblé zrná, 3 - hranaté zrná, 4 - kostry, 5 - vyduté útvary);
- rozloženie intermetalických fáz (a - primárne, b - v eutektiku, c - jednotlivé útvary v segregáčnych oblastiach, d - nespojité sieťové s segregáčnych oblastiach, e - spojité sieťové v segregáčnych oblastiach) [9].

2.3.2 Hodnotenie pomocou automatickej analýzy obrazu

Aplikovaná bola obrazová analýza Nis-Elements 5.2. Mikroštruktúra bola nasnímaná pomocou svetelného mikroskopu Neophot 32 spojeného s digitálnou kamerou, do počítača. Nasnímaný obraz bol zmrazený, teda sa prerušili expozície kamery a zobrazil sa posledný zachytený snímok. Po nasnímaní sa uskutočňovali rôzne iné úpravy obrazu, ako je napr. zmena morfológie, kde patrí zvýšenie kontrastu detailov, ktoré sa málo líšia od ostatných objektov; alebo sa niektoré objekty vymazali, resp. oddelili pomocou funkcií (Vyčistiť), (Separácia) v softvéri NIS Elements: [10], [11].



Obr. 2. Príklad nástrojov merania v programe NIS-Elements

Figure 2. Example of measurement tools in NIS-Elements

Týmto spôsobom boli postupne hodnotené:

- Veľkosť a jemnosť dendritov α -fázy s využitím automatických nástrojov merania (umiestnených na pravo v programe). V danej ponukovej lište sa vybral druh merania vzdialeností (obr. 2). Po výbere sa kliklo na objekt, ktorý sa mal zmerať a systém automaticky vyhodnotil na danej fotografii mikroštruktúry danú vzdialenosť v μm .
- Plošný podiel eutektického kremíka na základe využitia automatického merania a to v krokoch: Zobrazit' > Ovládacie prvky analýzy > Prahovanie, pomocou ktorého sa vyberali objekty, ktoré sa mali merať. Vyberalo sa tlačidlo jednobodový prahovací nástroj, následne sa ním kliklo na objekt, aby sa definovalo prahovanie, objekt sa zafarbil. Pri opakovaní sa hodnoty prahu upravovali tak, aby všetky vyberané pixely boli súčasťou binárnej vrstvy [11].

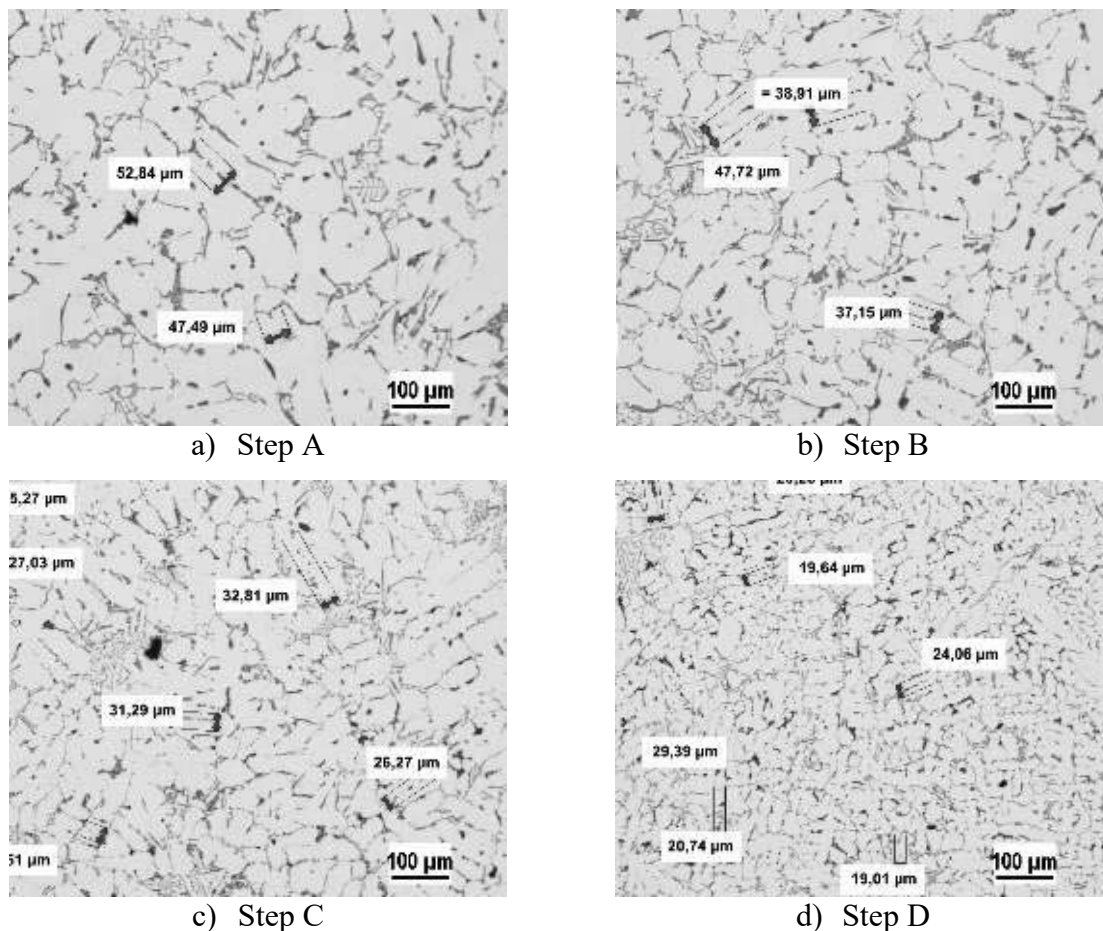
3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

3.1 Kvantifikácia vybraných štruktúrnych parametrov

3.1.1 Matrica (α -fáza)

Výsledky pre jednotlivé hrúbky steny odliatku preukázali, že u najhrubšieho stupňa odliatku označovaného ako A, bol pomocou normy stanovený obsah dendritov D75, t.j. dendrity α -fázy tvoria 75 % plochy výbrusu. Jemnosť dendritov bola T5, čo znamená, že hrúbka sekundárnych výbežkov dendritov sa pohybovala medzi 34 až 51 μm . S využitím automatickej analýzy obrazu bola stanovená priemerná vzdialenosť sekundárnych osí dendritov 55,86 μm , (obr. 3a).

Pre stupeň odliatku označovaný B bol pomocou normy stanovený obsah dendritov D75, t.j. dendrity α -fázy tvorili 75 % plochy výbrusu. Jemnosť dendritu bola T6, t.j. hrúbka sekundárnych výbežkov dendritov bola od 22 do 34 μm . S využitím automatickej analýzy obrazu bola stanovená priemerná vzdialenosť sekundárnych osí dendritov 45,27 μm (obr. 3b).



Obr. 3. Hodnotenie jemnosti dendritov α -fázy pomocou automatickej analýzy obrazu
 Figure 3. Evaluation of fineness of α -phase dendrites using automatic image analysis

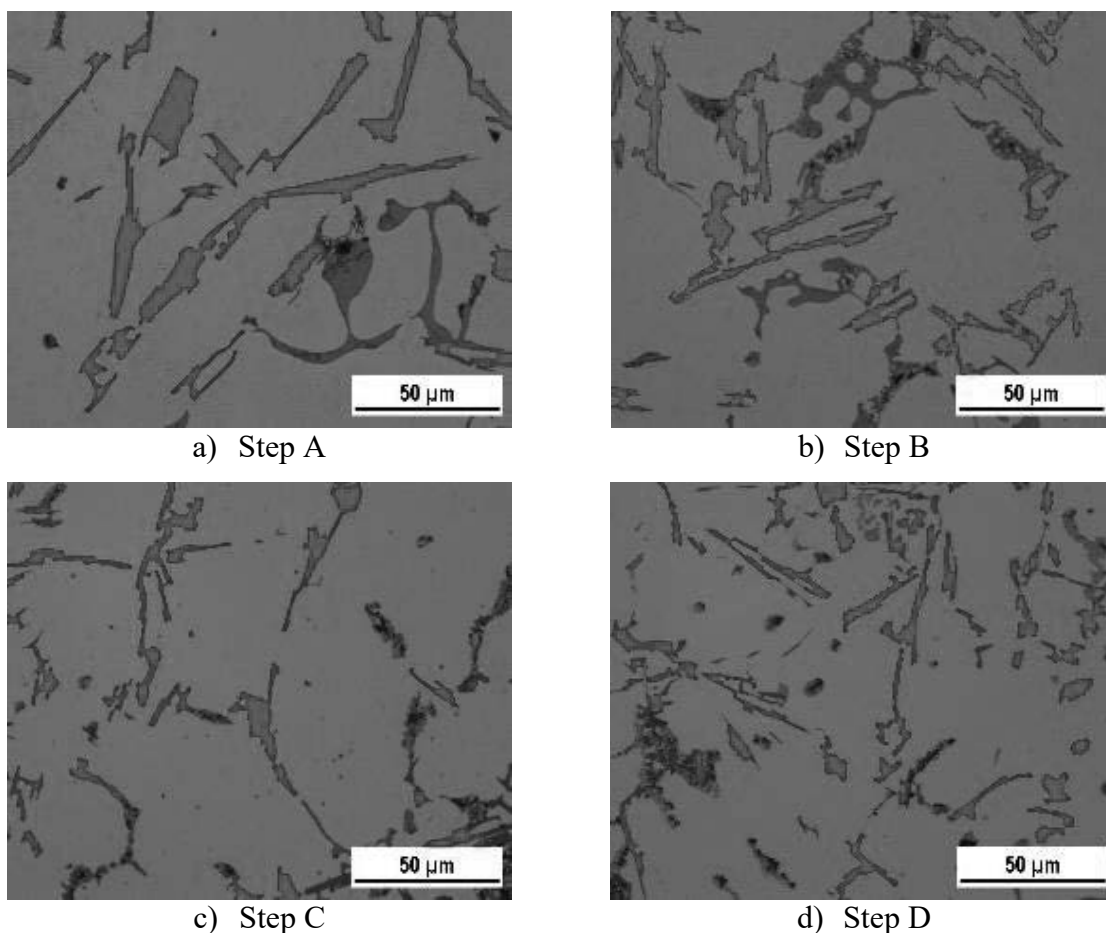
Stupeň odliatku C mal pomocou normy stanovený obsah dendritov D75, t.j. dendrity α -fázy tvorili 75 % plochy výbrusu. Jemnosť dendritu bola T7, t.j. hrúbka sekundárnych výbežkov

dendritov sa menila od 15 do 22 μm . S využitím automatickej analýzy obrazu bola stanovená priemerná vzdialenosť sekundárnych osí dendritov 30,03 μm (obr. 3c).

U stupňa D bol pomocou normy stanovený obsah dendritov D75, t.j. dendrity α - fázy tvorili 75 % plochy výbrusu. Jemnosť dendritu bola T8, čo znamená, že hrúbka výbežkov dendritov bola medzi 10 až 15 μm . S využitím automatickej analýzy obrazu bola stanovená priemerná vzdialenosť sekundárnych osí dendritov 24,41 μm (obr. 3d).

3.1.2 Eutektický kremík

Hodnotenie tvaru eutektického kremíka pomocou normy preukázalo, že vo všetkých stupňoch odliatku sa eutektický kremík vylučoval v tvare ihlíc (I), ktorých rozloženie bolo prevažne neorientované (C). Rozdiel bol viditeľný však v ich veľkosti (obr. 4.).



Obr. 4. Kvantifikácia eutektického kremíka pomocou automatickej analýzy obrazu
Figure 4. Quantification of eutectic silicon using automatic image analysis

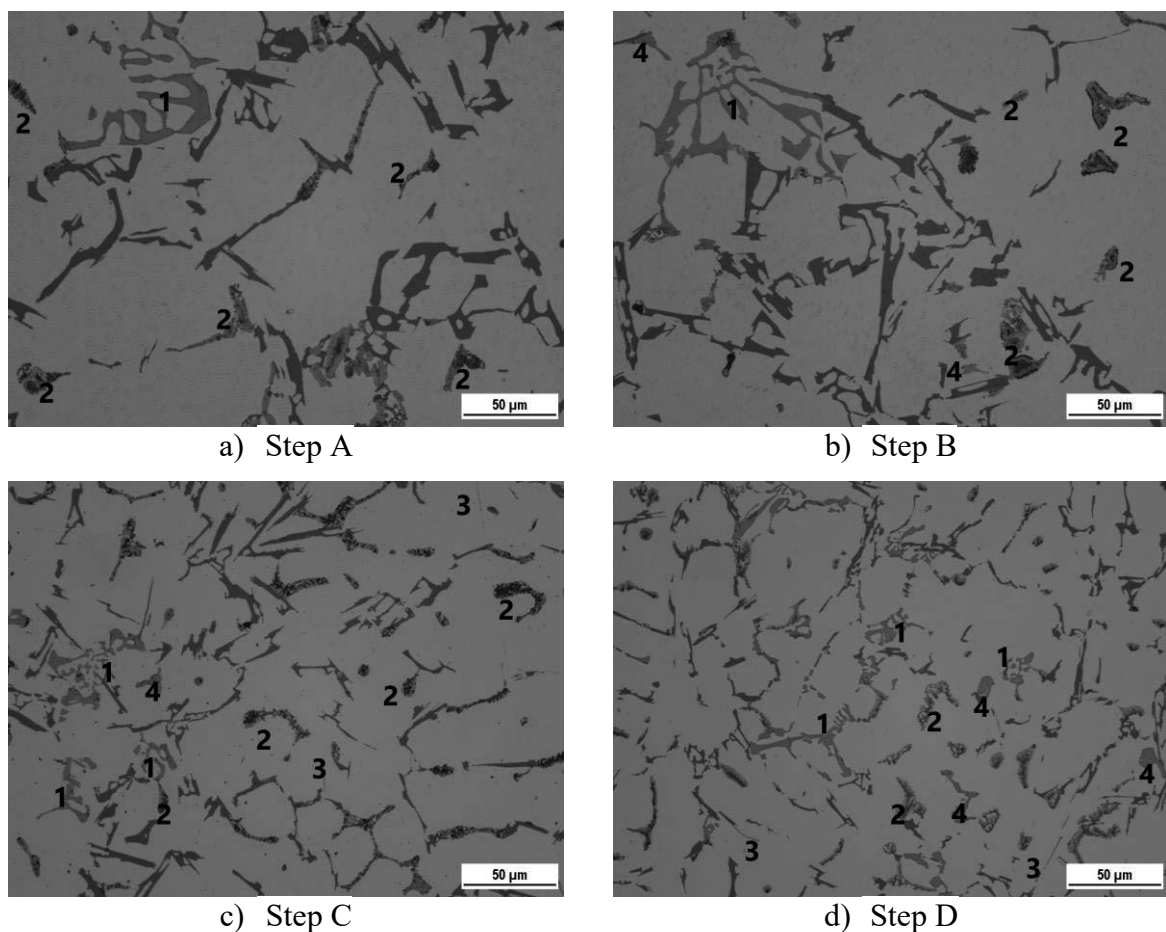
Tabuľka 3. Meranie plošného podielu eutektického Si
Table 3. Measurement of area fraction of eutectic Si

Meranie plošného podielu eutektického kremíka				
Hrúbka steny	A	B	C	D
Podiel Si v %	10	10,7	6,7	7,8

Najhrubší stupeň odliatku A obsahoval eutektický kremík vylúčený v tvare veľkých, hrubých doskovitých kremíkových častíc (v reze - ihlice). Postupným zmenšovaním sa hrúbky steny odliatku dochádzalo k zmenšovaniu týchto Si- ihlíc a aj k ich menšiemu vetveniu. V najmenšom stupni D má eutektický kremík veľmi malú veľkosť a v niektorých prípadoch možno pozorovať postupné zaoblňovanie koncov Si častíc (obr. 4d). Hodnotenie automatickou analýzou obrazu preukázalo, že plošný podiel eutektického kremíka (obr. 4.) s klesajúcou hrúbkou steny odliatku klesá, čo je v súlade s metalografickým hodnotením (tab. 3).

3.1.1 Intermetalické fázy

Hodnotenie intermetalických fáz pomocou normy preukázalo, že v štruktúre všetkých stupňov odliatku experimentálneho materiálu sa vylučujú fázy v tvare oblých zŕn (pravdepodobne fázy obsahujúce meď - Al_2Cu [12]) a Fe-fázy v tvare kostrovitých útvarov, resp. v tvare čínskeho písma (napr. $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ [6]) (obr. 5). Tak ako u eutektického kremíka bol rozdiel pozorovaný hlavne v dôsledku vylučovania väčších útvarov intermetalických fáz v najhrubšom stupni odliatku (obr. 5a) a následne najjemnejších a najmenších útvarov fáz v najmenšom stupni odliatku (obr. 5d).



Obr. 5. Intermetalické fázy v experimentálnom materiáli: 1 - čínske písmo/kostry; 2 - fázy obsahujúce Cu; 3 - Fe- ihlice; 4 - masívne častice; vyduté útvary, lept. Dix-Keller

Figure 5. Intermetallic phases in experimental material: 1 - chinese script/skeletons; 2 - phases containing Cu; 3 - Fe-needles; 4 - solid particles; concave formations, lech. Dix-Keller

4. ZÁVER

Predložená práca sa zaoberala vplyvom hrúbky steny stupňovitého odliatku zo zliatiny AlSi6Cu4 (stupne A, B, C, D) na štruktúrne parametre. Štruktúrne parametre boli hodnotené štandardne pomocou normy STN 42 0491 a s využitím automatickej analýzy obrazu v programe Nis-Elements 5.2.

Z realizovaných experimentov vyplýva, že:

- Hodnotenie pomocou normy nepreukázalo zmenu obsahu dendritov α -fázy s rastúcou hrúbkou steny odliatku; vo všetkých hodnotených stupňoch bol stanovený obsah 75 %. Na druhej strane, hrúbka steny odliatku má vplyv jemnosť dendritov; s rastúcou hrúbkou steny odliatku sa jemnosť dendritov menila od T8 (10 do 15 μm) pri najtenšom stupni D po T5 (34 do 51 μm) pri najhrubšom stupni A. Pri porovnaní hodnotenia pomocou normy a s využitím obrazovej analýzy, sa výsledky mierne líšili. Potvrdilo sa, že hodnotenie pomocou normy je hodnotenie subjektívne, kvantitatívne hodnotenie využívajúce meranie parametrov predpokladá presnejšie výsledky.
- Hrúbka steny odliatku mala vplyv na tvar a veľkosť eutektického kremíka; pri najväčšej hrúbke steny bol eutektický kremík vylúčený prevažne vo forme veľkých, hrubých ihlicovitých útvarov a so zmenšujúcou sa hrúbkou steny sa eutektický kremík postupne zmenšoval. S týmito zisteniami korelovalo aj meranie plošného podielu eutektického Si; s narastajúcou hrúbkou steny sa plošný podiel Si zvyšoval zo 7,8 % Si v najtenšom stupni D na 10 % pri najhrubšom stupni A.
- Hrúbka steny nemala vplyv na typ intermetalických fáz. Vo všetkých stupňoch boli pozorované fázy Al₂Cu (oblé zrná) a Fe-fázy v tvare ihlic (Al₅FeSi), kostier, resp. čínskeho písma (Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂). Rozdiely boli pozorované len vo veľkosti týchto fáz, v najtenšom stupni D boli fázy jemné a drobné, v najhrubšom stupni A boli vylúčené väčšie útvary intermetalických fáz.

POĎAKOVANIE

Dielo vzniklo ako súčasť projektovo orientovaného vzdelávania - PBL, v súťaži IV v rámci programu Iniciatíva excelentnosti – Politechnika Śląska, Gliwice

LITERATÚRA

1. KANG, S. B., ZHANG, J., WANG, S., CHO, J. a STETSENKO, V. U. 2010. Effect of Cooling Rate on Microstructure and Mechanical Properties in Al-Si Alloys. Proceedings of the 12th International Conference of aluminium alloys, s 675-680.
2. RANA, R. S., PUROHIT, R. a DAS, S. 2012. Reviews on the Influences of Alloying elements on the Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Alloys and Aluminum Alloy Composites. International Journal of Scientific and Research Publications. vol. 2, 7 s. ISSN 2250-3153.
3. Aluminium Pressure Die Casting. [online]. [cit. 2020-03-15]. Dostupné z: <http://www.idiecasting.com/Aluminum-Pressure-Die-Casting/>.
4. DAVIS, R. J. 2001. Aluminum and Aluminum Alloys. 416 s. DOI 10.1361/autb2001p351.

5. SKOČOVSKÝ, P., BOKŮVKA, O., KONEČNÁ, R. a TILLOVÁ, E. 2014. *Náuka o materiáli*. Žilina: EDIS, 349 s. ISBN 978-80-554-0871-2.
6. TILLOVÁ, E. a CHALUPOVÁ, M. 2001. Využitie hlbokého leptania pri štúdiu morfológie eutektického kremíka. *Scientific papers of the university of pardubice*. [online]. [cit. 2020 04-17]. Dostupné z: <https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/32049/CL268.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
7. KASALA, J., PERNIS, R., PERNIS, I. a LIČKOVÁ, M. 2011. *Chem. Listy*. vol. 105, 629 s. [online]. [cit. 2020-02-25] ISSN 0009-2770.
8. BELAN, J., HURTALOVÁ, L. a TILLOVÁ, E. 2013. *Konštrukčné materiály: návody na cvičenia*. Žilina: EDIS, 106 s. ISBN 9788055407876.
9. STN 42 0491. Zliatiny typu Al-Si na odliatky. Hodnotenie metalografickej štruktúry.
10. NIS-Elements AR verze 3.2x: užívateľská príručka. 2010. Laboratory Imaging s.r.o.
11. Nikon NIS-Elements - Imaging Software. [online]. [cit. 2020-03-12]. Dostupné z: https://www.lmscope.com/en/Nikon_NIS_elements_imaging_software_en.html.
12. MICHNA, Š., LUKÁČ, I., OČENÁŠEK, V. a kol. 2005. *Encyklopedie hliníku*. Prešov: Adin, s.r.o., 722 s. ISBN 80-89041-88-4.
13. MOLINA, R., AMALBERTO, P. a ROSSO, M. 2011. Mechanical characterization of aluminium alloys for high temperature applications. *Metallurgical Science and Technology*. vol. 29, 15s.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Zastosowanie regresji wielokrotnej do obliczania hartowności stali

W. Niechoj^a, J. Trzaska^b, W. Sitek^c

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny
email: wojciech.niechoj@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: jacek.trzaska@polsl.pl

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: wojciech.sitek@polsl.pl

Streszczenie: W pracy przedstawiono równania do obliczania twardości stali w wybranych sześciu odległościach od czoła próbki Jominy'ego. Zmiennymi wejściowymi modelu były stężenia masowe pierwiastków. Model opracowano metodą regresji wielokrotnej.

Abstract: The paper presents the equations for calculating the hardness of steel at selected six distances from the Jominy end-quench test. The input variables of the model were the mass concentrations of the elements. The model was developed using the multiple regression method.

Słowa kluczowe: analiza danych, regresja wielokrotna, hartowność, twardość, próba Jominy

1. WSTĘP

Hartowność jest jednym z podstawowych kryteriów doboru stali na elementy maszyn ulepszanych cieplnie. Najczęściej stosowaną metodą określenia hartowności stali jest próba Jominy'ego. W metodzie Jominy'ego próbka jest nagrzewana do temperatury austenitzowania, po czym jest chłodzona czołowo strumieniem wody [1,2].

W pracy przedstawiono model twardości dla odległości od czoła próbki Jominy'ego równej: 1,5; 3; 5; 7; 9 i 11 mm. Równania opracowano metodą regresji wielokrotnej. W modelowaniu wykorzystano zbiór danych empirycznych zawierający składy chemiczne stali oraz wyniki pomiaru twardości w wymienionych odległościach od czoła próbki.

2. DANE I METODYKA OBLICZEŃ

Zbiór danych, który wykorzystano w pracy, zawierał wyniki 300 prób hartowności wykonanych metodą Jominy'ego. Dane poddano analizie statystycznej, której celem było sprawdzenie, czy na podstawie tego zbioru można opracować modele twardości oraz określenie zakresu stężeń masowych pierwiastków, w którym model może być stosowany. Przeanalizowano rozkład zmiennych niezależnych. Badano, czy nie występują obserwacje odstające oraz czy rozkład wartości zmiennych niezależnych modelu obejmuje równomiernie całą dziedzinę aproksymowanej funkcji twardości. Do tego celu zastosowano: statystyki opisowe, histogramy oraz wykresy rozrzutu zmiennych niezależnych. Analizowano również, czy dla zmiennych niezależnych nie występuje niekorzystny efekt współliniowości. Do tego celu wykorzystano tablicę korelacji. [3, 4] Nie stwierdzono występowania silnego efektu współliniowości zmiennych niezależnych modelu. Na podstawie wyników analizy danych stwierdzono, że zbiór danych jest reprezentatywny i może być wykorzystany do obliczenia parametrów modelu.

W tabelicy 1 przedstawiono statystyki opisowe stężeń masowych pierwiastków w zbiorze wejściowym, wraz z minimalnymi i maksymalnymi stężeniami, w zakresie których można stosować model.

Tablica 1. Wybrane statystyki opisowe zmiennych niezależnych równania
Table 1. Selected descriptive statistics of the independent variables of the equation

	Stężenie masowe pierwiastka, %				
	C	Mn	Cr	Ni	Mo
Minimum	0,15	0,50	0,16	0,05	0,01
Maksimum	0,50	1,40	1,30	1,44	0,28
Średnia	0,28	0,88	0,96	0,29	0,13
Odchylenie standardowe	0,10	0,25	0,22	0,35	0,08
Mediana	0,22	0,82	1,02	0,17	0,16
Skośność	0,37	0,25	-1,61	2,38	0,25
Kurtoza	-1,60	-1,42	2,21	4,34	-1,24

3. MODEL TWARDOŚCI

Współczynniki równania regresji obliczono metodą najmniejszych kwadratów. Do oceny istotności równania regresji zastosowano test F Fishera-Snedecora, a do określenia istotności poszczególnych zmiennych niezależnych test t-Studenta przyjmując poziom istotności $\alpha=0,05$. Wyniki testu F potwierdziły związek między twardością a stężeniami masowymi pierwiastków, które zostały wykorzystane jako zmienne niezależne modelu. Ocena istotności zmiennych niezależnych w poszczególnych równaniach potwierdziła ich wpływ na zmienną zależną (twardość stali). We wszystkich przypadkach uzyskano wartość-p mniejszą od założonego poziomu istotności α , co można interpretować: prawdopodobieństwo, że zmienna niezależna nie ma wpływu na twardość jest bliskie zeru (mniejsze od 0,05).

Model twardości dla sześciu odległości od czoła próbki przedstawiają równania (2) – (7).

$$\text{HRC}_{1,5}=32,87+56,75 \cdot C+1,01 \cdot \text{Mn}+1,46 \cdot \text{Cr}+0,76 \cdot \text{Ni}+1,81 \cdot \text{Mo} \quad (2)$$

$$\text{HRC}_3=28,07+57,64 \cdot C+1,88 \cdot \text{Mn}+3,07 \cdot \text{Cr}+1,31 \cdot \text{Ni}+4,07 \cdot \text{Mo} \quad (3)$$

$$\text{HRC}_5=9,24+66,42 \cdot C+4,08 \cdot \text{Mn}+13,75 \cdot \text{Cr}+4,31 \cdot \text{Ni}+15,37 \cdot \text{Mo} \quad (4)$$

$$\text{HRC}_7=-9,44+81,47 \cdot C+7,07 \cdot \text{Mn}+21,28 \cdot \text{Cr}+7,05 \cdot \text{Ni}+23,06 \cdot \text{Mo} \quad (5)$$

$$\text{HRC}_9=-22,15+93,84 \cdot C+10,57 \cdot \text{Mn}+23,64 \cdot \text{Cr}+8,94 \cdot \text{Ni}+28,97 \cdot \text{Mo} \quad (6)$$

$$\text{HRC}_{11}=-28,97+97,78 \cdot C+12,72 \cdot \text{Mn}+24,27 \cdot \text{Cr}+10,68 \cdot \text{Ni}+32,90 \cdot \text{Mo} \quad (7)$$

gdzie:

C, Mn, Cr, Ni, Mo – stężenia masowe pierwiastków, %.

W tabelicy 2 zestawiono średni błąd bezwzględny, odchylenie standardowe błędów oraz iloraz odchyleń standardowych obliczony dla średniego błędów bezwzględnych i zmiennej zależnej. Iloraz odchyleń standardowych obliczono jako iloraz odchylenia standardowego średniego błędów bezwzględnych i odchylenia standardowego zmiennej zależnej. Ta statystyka pozwala na odniesienie wartości błędów modelu do zakresu wartości zmiennej zależnej. Wyniki obliczeń twardości stali powinny być obarczone mniejszym błędem niż proste oszacowanie nieznannej wartości twardości polegające np. na obliczeniu wartości średniej z twardości i przedstawianiu jej jako wyniku obliczeń dla innych wartości zmiennych niezależnych. W tym przypadku błąd średni byłby zbliżony do odchylenia standardowego zmiennej zależnej, natomiast iloraz odchyleń standardowych byłby w przybliżeniu równy jeden. Im mniejsze odchylenie standardowe średniego błędów bezwzględnych modelu, tym iloraz odchyleń standardowych przyjmuje mniejsze wartości i osiąga wartość zero w przypadku, kiedy odchylenie standardowe średniego błędów bezwzględnych jest równe zero. W tabelicy 2 przedstawiono również współczynnik korelacji R, współczynnik determinacji R² oraz skorygowany współczynnik determinacji. Wartość skorygowanego współczynnika determinacji mniejsza od wartości R² pokazuje, że w równaniu występuje zmienna (zmienne) niezależna statystycznie nieistotna.

Tabela 2. Wartości statystyk wykorzystanych do oceny równań regresji

Table 2. Values of the statistics used to evaluate the regression equations

Odległość od czoła próbki, mm	1,5	3	5	7	9	11
Średni błąd bezwzględny HRC	0,7	0,8	1,4	1,8	1,9	1,9
Odchylenie standardowe błędów HRC	0,7	0,7	1,6	1,5	1,4	1,5
Iloraz odchyleń standardowych	0,11	0,12	0,23	0,18	0,15	0,15
	0,98	0,9829	0,9474	0,9574	0,96	0,97
	0,97	0,97	0,90	0,92	0,93	0,93
	0,97	0,97	0,90	0,91	0,93	0,93

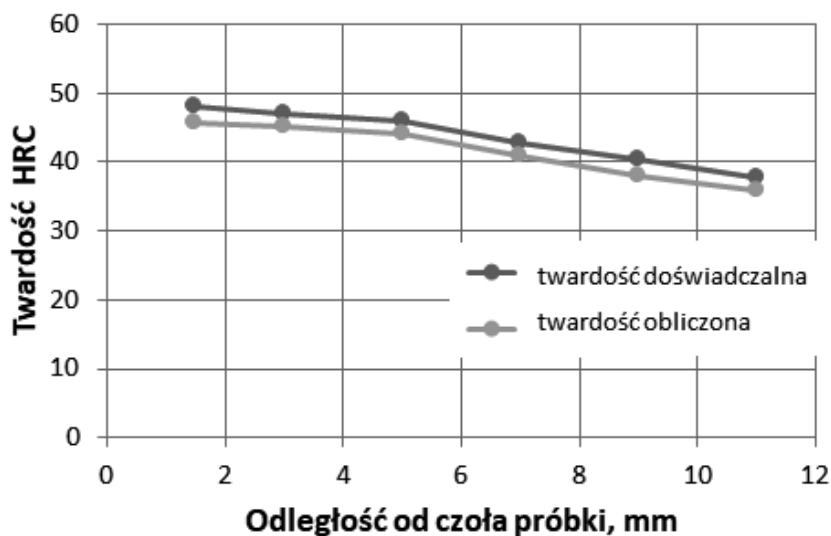
4. APLIKACJA MODELU TWARDOŚCI

Opracowany model został zaimplementowany w aplikacji komputerowej. Kod programu napisano w środowisku *Borland C++ Builder*. Poza wyświetleniem wyliczonych wartości twardości aplikacja pozwala na eksport wyników do pliku. Na rysunku 1 przedstawiono

główne okno programu. Na rysunku 2 przedstawiono przykład obliczeń weryfikacyjnych wykonany dla zbioru danych, który nie był wykorzystany do obliczania współczynników regresji. Na wykresie porównano twardość doświadczalną oraz obliczoną. Ślad chemiczny stali z rysunku 2 odpowiada składowi chemicznemu przedstawionemu w oknie programu komputerowego na rysunku 1

The screenshot shows a software window titled "Proba Jominy". It is divided into two main sections. The left section, titled "Stężenie masowe pierwiastków" (Mass percentages of elements), contains input fields for the following elements and their values: C (0,19), Mn (0,96), Si (0,26), Cr (1,01), Ni (0,18), Mo (0,23), and Cu (0,15). Below these fields are two buttons: "Oblicz" (Calculate) and "Wyczyść" (Clear). The right section, titled "Twardość po hartowaniu" (Hardness after quenching), contains output fields for hardness values at different distances from the quenched end: 1,5 (45,66), 3 (45,10), 5 (43,97), 7 (40,90), 9 (37,98), and 11 (35,81).

Rysunek 1. Okno główne programu z wynikami obliczeń
Figure 1. Main app window with calculations results



Rysunek 2. Porównanie krzywej twardości doświadczalnej i obliczonej metodą regresji wielokrotnej
Figure 2. Comparison of the experimental hardness curve with the values calculated using the multiple regression model

4. PODSUMOWANIE

Opracowane metodą regresji wielokrotnej równania umożliwiają oszacowanie twardości w wybranych odległościach od czoła próbki na podstawie składu chemicznego stali. Model jest ograniczony do zakresu stężeń masowych pierwiastków, który został przedstawiony w tabelicy 1. Zgodnie z przyjętym założeniem, ze względu na ograniczony zbiór danych doświadczalnych oraz uproszczenia przyjęte podczas modelowania, opracowane w pracy równania oraz program komputerowy mogą znaleźć zastosowanie w dydaktyce.

LITERATURA

1. L.A. Dobrzański, Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2006.
2. J. Trzaska, W.Sitek, L.A. Dobrzański, Selection method of steel grade with required hardenability, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 17 (2006) 289-292.
3. D.T. Larose, Metody i modele eksploracji danych, PWN, Warszawa, 2008.
4. A. Stanisław, Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem STATISTICA na przykładach z medycyny. Tom 2. Modele liniowe i nieliniowe, StatSoft Polska, Kraków, 2007.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Przyczepność powłok do podłoża jako główny czynnik determinujący ich własności użytkowe

M. Olszowska^a, J. Pałachniak^b, M. Staszuk^c

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny
email: magdols407@student.polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Biomedycznej
email: jakupa1523@student.polsl.pl

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: marcin.staszuk@polsl.pl

Streszczenie: W artykule opisano charakterystykę i budowę powłok na podstawie aktualnej literatury. Następnie dokonano charakterystyki zjawiska przyczepności powłok do podłoża z uwzględnieniem warstw przejściowych pomiędzy powłoką a podłożem. Opisano metody poprawiające przyczepność powłok do podłoża oraz metody badania siły adhezji osadzanych powłok na podstawie badań opisanych w najnowszej literaturze.

Abstract: The article describes characteristics of the coatings and their structure based on the applicable literature. Then, the phenomenon of adhesion of coatings to the substrate was characterized, taking into account the transition layers between the coating and the substrate. Methods improving the adhesion of coatings to the substrate and methods of testing the adhesion strength of deposited coatings based on the tests described in the latest literature are described.

Słowa kluczowe: warstwy wierzchnie, powłoki, przyczepność, PVD, ALD, adhezja, badania adhezji, scratch test

1. WSTĘP

Powłoki znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Stosowane są w celu nadania odpowiednich własności materiałom, na których są osadzane. Można wyróżnić powłoki zapewniające odpowiednie własności trybologiczne, poprawiające własności antykorozyjne materiału oraz powłoki dekoracyjne zapewniające atrakcyjny wygląd komponentów. Istnieje wiele rozmaitych metod nanoszenia powłok począwszy od bardzo prostych jak np. malowanie, po nowoczesne technologie, wymagające zaawansowanej aparatury, pozwalające na osadzanie powłok grubości pojedynczych atomów np. technika osadzania warstw atomowych (ALD).

Zapewnienie odpowiednich własności powłok jest ściśle związane z ich przyczepnością do podłoża. W przypadku narzędzi skrawających przyczepność powłok odgrywa kluczową rolę i jest jednym z czynników determinujących ich własności użytkowe [16,17].

Poszukiwania rozwiązań poprawiających przyczepność spowodowały wzrost popularności powłok hybrydowych, które łączą własności powłok osadzanych różniącymi się od siebie technikami.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie aktualnego stanu wiedzy, na podstawie przeglądu piśmiennictwa, dotyczącego struktury powłok, mechanizmu przyczepności powłok do podłoża, technik jej poprawy oraz metod badania siły przyczepności.

2. PRZYCZEPNOŚĆ POWŁOK DO PODŁOŻA

Przyczepność powłok do podłoża określana siłą potrzebną do oderwania powłoki od podłoża, ma charakter głównie adhezyjny i tylko dla niektórych powłok adhezyjno-dyfuzyjny lub bardzo rzadko dyfuzyjny [5].

Przyczepność powłoki do podłoża zależna jest głównie od jej połączenia z podłożem, które może być mechaniczne, elektrostatyczne lub chemiczne. Na połączenie powłoki z podłożem wpływ ma przede wszystkim czystość powierzchni podłoża, a w mniejszym stopniu proces wytwarzania powłoki. Czystość powierzchni przedstawiana jest jako brak na podłożu tłuszczów, pyłów i innych zanieczyszczeń, ale również jako usunięcie z podłoża wszelkich zaadsorbowanych związków i warstw o charakterze niemetalicznym: tlenków, siarczków i innych produktów korozji [5].

Powłoka nawet o najbardziej korzystnej strukturze i składzie chemicznym staje się bezużyteczną, jeżeli jej przyczepność do podłoża jest niewystarczająca. Szczególne wymagania co do siły adhezji powłoki do podłoża mogą być stawiane, np. ostrzom skrawającym, które w przypadku niewystarczającej przyczepności, niemal natychmiast tracą właściwości w obszarach oddziaływania na nie wióra i przedmiotu obrabianego, a powłoka zostaje niemal natychmiast zerwana z ostrza [4,16].

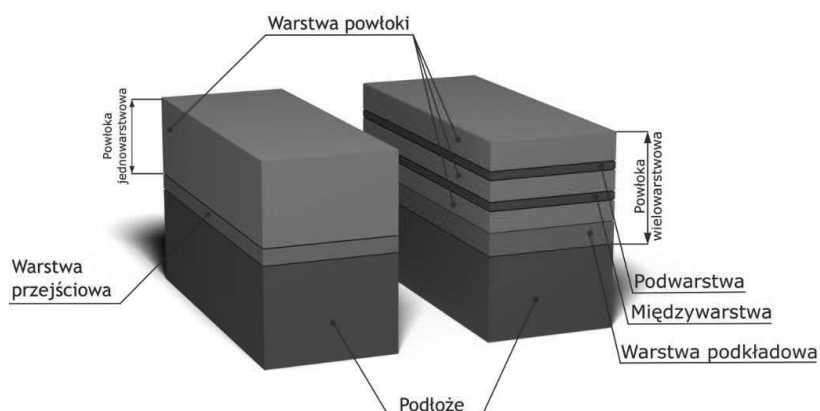
Rodzaj przyczepności powłok do podłoża może zależeć od technologii osadzania, temperatury procesu, czy zastosowanych materiałów. W przypadku ostrzy skrawających adhezja powłoki do podłoża jest głównym czynnikiem determinującym jakość użytkową narzędzia [16].

2.1 Budowa powłoki

Definicję powłoki przedstawić można jako warstwę materiału wytworzoną w sposób naturalny lub sztuczny albo nałożoną sztucznie na powierzchnię przedmiotu wykonanego z innego materiału w celu uzyskania określonych właściwości technicznych lub dekoracyjnych [5].

Budowę powłoki trudno przedstawić jednoznacznie ze względu na mnogość technologii wytwarzania i materiałów, z których powłoka może zostać wykonana. Przyjąć można, że niemal każda powłoka ma budowę warstwową. Przykładowy schemat budowy powłoki lakierowej został przedstawiony na

Rysunek 1. Podział powłok ze względu na uwarunkowania technologiczne przedstawiono w Tabelicy 1 [5].



Rysunek 1. Schemat budowy produkcyjnej powłoki lakierowej [5]

Figure 1. A scheme for the construction of a production varnished coating [5]

Tablica 1. Klasyfikacja powłok ze względu na uwarunkowania technologiczne [1]

Table 1. Classification of coatings due to technological condition [1]

Klasyfikacja powłok według budowy oraz ze względu na uwarunkowania technologiczne		
Przemiany fazowe warstwy wierzchniej podłoża	Zmiana składu chemicznego warstwy wierzchniej	Procesy fizyczne na powierzchni podłoża
Jednowarstwowa	Wielofazowa	Amorficzna
Wielowarstwowa	Gradientowa	Nanokrystaliczna
Multiwarstwowa	Kompozytowa	Hybrydowa

2.2 Warstwa przejściowa

Wartości siły adhezji pomiędzy powłoką a podłożem zależy w znacznym stopniu od mikrostruktury warstwy przejściowej. W analizie adhezji uwaga powinna być skierowana na całościową naturę warstwy przejściowej [4]. Istnieje również możliwość powstania złożonych warstw przejściowych, będących kombinacją kilku warstw przedstawionych na Rysunku 2.

Rysunek 2. Podział rodzajów warstw przejściowych [4]

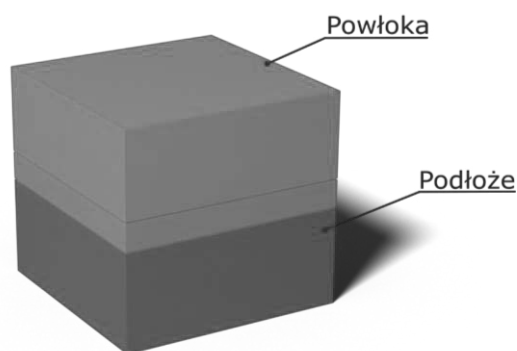
Figure 2. Division of types of transition layers [4]

Mechaniczna warstwa przejściowa tworzy się na podłożach chropowatych i porowatych. Materiał powłoki, wypełniając pory lub inne morfologicznie korzystne miejsca podłoża, kształtuje mechaniczne zakotwiczenie. W tym typie warstwy przejściowej zachodzą sporadyczne reakcje chemiczne, a siła wiązania zależy głównie od mechanicznego zakotwiczenia powłoki na nierównościach powierzchni podłoża. Adhezja w tym przypadku zależy od właściwości mechanicznych (szczególnie od wytrzymałości na ścinanie i plastyczności) przylegających do siebie materiałów [4].

Związkowa warstwa przejściowa powstaje, gdy atomy materiałów powłoki i podłoża reagują ze sobą, tworząc związki chemiczne lub związki międzymetaliczne. Związki tworzone w takim obszarze przejściowym są zwykle materiałami kruchymi. W warstwie przejściowej tego typu mogą występować nagłe fizyczne i chemiczne nieciągłości związane ze skokową granicą faz. Podczas tworzenia międzywarstwy związkowej często dochodzi do segregacji zanieczyszczeń na granicy faz oraz powstania naprężeń na skutek niedopasowania sieci krystalicznych [4].

Rysunek 3. Schemat mechanicznej warstwy przejściowej [4]

Figure 3. Diagram of the mechanical transition layer [4]



Rysunek 4. Schemat związkowej warstwy przejściowej [4]

Figure 4. Diagram of the union transition layer [4]

Skokowa warstwa przejściowa charakteryzuje się nagłym przejściem od materiału powłoki do materiału podłoża. Warstwa przejściowa ma grubość $2\div 5 \times 10^{-7}$ mm. Warstwy przejściowe tego typu tworzą się, gdy pomiędzy materiałami powłoki i podłoża sporadycznie zachodzą reakcje chemiczne oraz wtedy, gdy nie zachodzi dyfuzja na skutek braku wzajemnej rozpuszczalności materiałów lub obecności na powierzchni podłoża zanieczyszczeń. Powstaniu skokowej warstwy przejściowej sprzyja również zwarta i gładka powierzchnia podłoża [4].

Dyfuzyjna warstwa przejściowa powstaje głównie w warunkach wysokiej temperatury podłoża w czasie nanoszenia warstwy przy znacznej wzajemnej rozpuszczalności materiałów powłoki i podłoża. Obszar ten charakteryzuje się stopniową zmianą składu chemicznego, naprężeń i stałej sieci. Warstwa dyfuzyjna ma korzystną charakterystykę jako przejściowa warstwa pomiędzy bardzo różnymi materiałami, gdyż powoduje m.in. zredukowanie naprężeń wynikających z dysproporcji pomiędzy wartościami współczynnika rozszerzalności cieplnej materiałów powłoki i podłoża [4].

Pseudodyfuzyjna warstwa przejściowa może być tworzona przez implantację wysokoenergetycznych cząstek lub poprzez rozpylanie i platerowanie jonowe materiału podłoża z jednoczesną kondensacją materiału powłoki, a także w procesie powlekania detonacyjnego. Ten typ warstwy przejściowej ma równie korzystną charakterystykę jak dyfuzyjna warstwa przejściowa, ale w odróżnieniu od niej może powstać z materiałów, które nie dyfundują wzajemnie. Zwiększenie „rozpuszczalności” w warstwie przejściowej można osiągnąć przez wytworzenie większej koncentracji defektów gradientu naprężeń na skutek jonowego bombardowania powierzchni podłoża przed procesem powlekania [4].

Rysunek 5. Schemat skokowej warstwy przejściowej [4]

Figure 5. Diagram of an abrupt transition layer [4]

Rysunek 6. Schemat dyfuzyjnej warstwy przejściowej [4]

Figure 6.. Diagram of the diffusion transition layer [4]

Rysunek 7. Schemat pseudodyfuzyjnej warstwy przejściowej [4]

Figure 7. Diagram of a pseudo-diffusion transition layer [4]

2.3 Czynniki wywierające wpływ na przyczepność powłok do podłoża

Wiele badań wykonanych na przestrzeni lat wykazało, że przyczepność powłok do podłoża jest jedną z najważniejszych własności powłok wytwarzanych w procesach technologicznych [16]. Czynniki wpływające na adhezję cienkich warstw przedstawiono na Rysunku 8 [1].

Rysunek 8. Czynniki wpływające na przyczepność powłok do podłoża [1]

Figure 8. Factors influencing the adhesion of coatings to the substrate [1]

Czystość powierzchni podłoża jest jednym z decydujących czynników wpływających na przyczepność osadzonej powłoki. Oczyszczanie powierzchni przed osadzeniem powłoki ma na celu usunięcie pozostałości po procesie szlifowania i polerowania, tłuszczu oraz innych znajdujących się na materiale zanieczyszczeń [1]. Proces oczyszczenia powinien składać się z dwóch opisanych poniżej etapów [1]:

- **chemicznego przygotowania powierzchni (oczyszczenia zgrubnego)**, w celu usunięcia z niej wszelkiego rodzaju tłuszczów, smarów konserwujących oraz innych zanieczyszczeń mechanicznych, jak również cienkich warstw powierzchniowych (tlenków, siarczków, produktów korozji),
- **jonowego przygotowania powierzchni**, które jest operacją bezpośrednio poprzedzającą proces nanoszenia powłok i ma na celu dokładne oczyszczenie powierzchni, aktywowanie jej i podgrzanie elementu do żądanej temperatury – proces ten realizuje się przez trawienie jonowe.

2.4 Metody poprawiające przyczepność powłok do podłoża

Przyczepność powłok do podłoża jest jednym z głównych czynników determinujących ich własności użytkowe. Zwiększając przyczepność powłok jesteśmy w stanie uzyskać znaczne wydłużenie trwałości powłoki, co jest szczególnie ważne w przypadku płytek do narzędzi skrawających, które zużywają się podczas pracy generując koszty. Powłoka o zwiększonej przyczepności do podłoża jest bardziej odporna na ścieranie, a co za tym idzie zwiększa trwałość powleczanego komponentu [17].

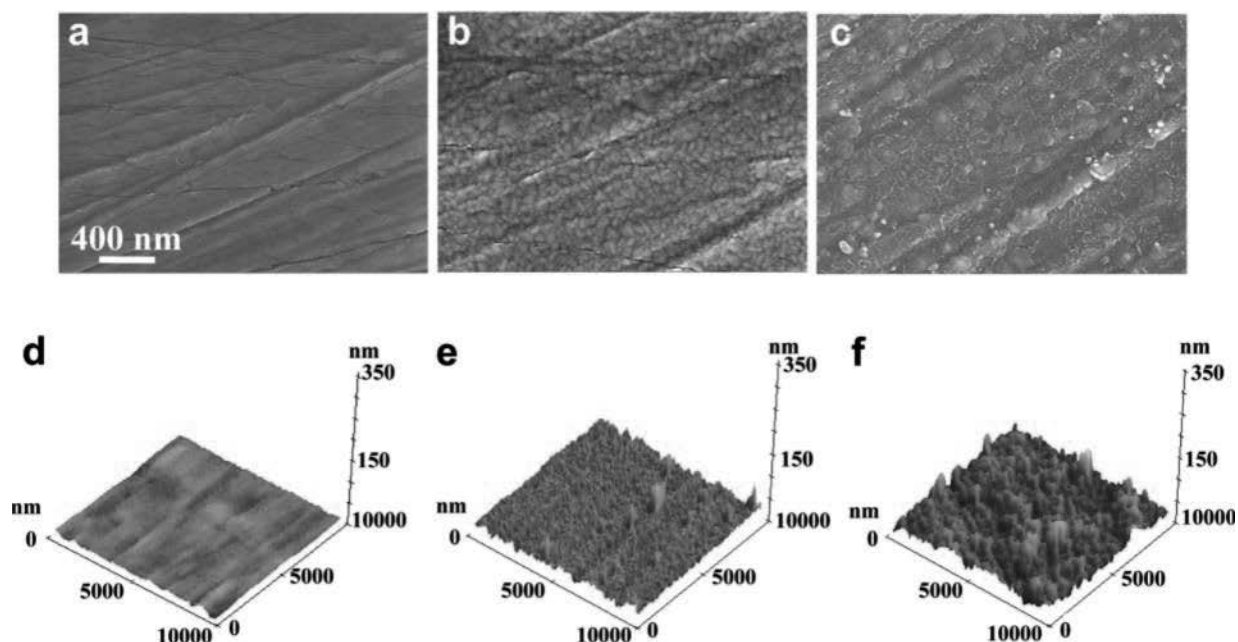
Obecnie prowadzonych jest wiele badań nad metodami poprawiającymi przyczepność powłok do podłoża [6-9]. Różnią się one od siebie w zależności od zastosowanego materiału rodzimego, lub materiału powłoki oraz od zastosowanej technologii osadzania.

- **Wytrawianie plazmowe**

W punkcie 2.3 zostały wymienione czynniki, które wywierają wpływ na przyczepność powłok do podłoża. Obecnie prowadzi się badania nad technikami oczyszczania powierzchni, aby polepszyć ich skuteczność, która przełoży się na finalne zwiększenie przyczepności. Jedną z nich jest wytrawianie plazmowe Ar + H₂ [7].

W publikacji [7] opisano wpływ czyszczenia plazmowego Ar + H₂ na modyfikację powierzchni podłoża ze stali miękkiej (MS), które skutecznie usuwa tlenki i inne zanieczyszczenia z powierzchni podłoża, prowadząc do lepszej przyczepności powłok naparowanych metodą PVD. Zastosowane w badaniu powłoki TiAlN miały grubość około 1,1–1,3 μm.

Wyniki badań po przeprowadzonym procesie czyszczenia plazmowego pokazały, że wstępna obróbka plazmą Ar + H₂ prowadzi do znacznego wytrawienia podłoża (Rysunek 9). Widoczne jest również, że podłoże stalowe czyszczone plazmowo wykazywało powierzchnię bardziej rozwiniętą o większej chropowatości w porównaniu do powierzchni czyszczonej tylko plazmą Ar (Rysunek 9(b)), gdzie efekt wytrawienia jest mniejszy [7].



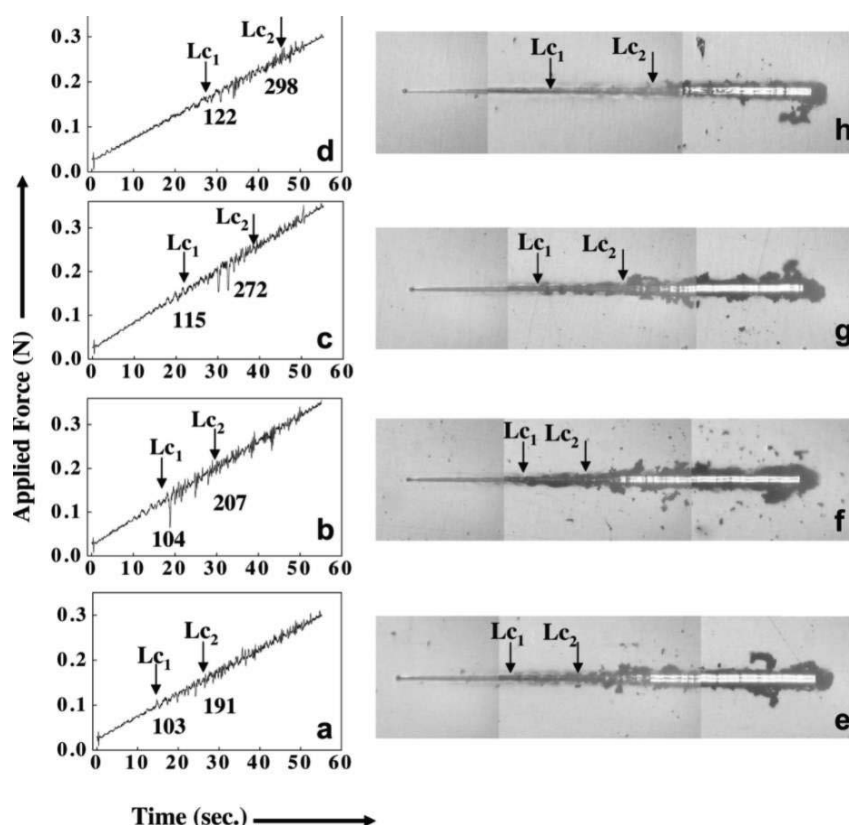
Rysunek 9. Obrazy o wysokiej rozdzielczości FESEM morfologii powierzchni (A) - (C), trójwymiarowe obrazy AFM niepotraktowanych, potraktowanych Ar, potraktowanych Ar + H₂ na powierzchni podłoża stali MS (d) - (f) [7]

Figure 9. High-resolution FESEM images of surface morphology (a)–(c), three-dimensional AFM images of the untreated, Ar treated and Ar + H₂ treated MS substrate surfaces (d)–(f) [7]

Siła adhezji osadzonych powłok TiAlN poddanych wcześniejszej obróbce plazmowej Ar + H₂ została zbadana za pomocą testera Nano Scratch Testu (maksymalne przyłożone obciążenie wynosiło 350 mN) [7].

Wyniki FESEM i AFM (Rysunek 9) wykazały zmiany w morfologii powierzchni i wzrost chropowatości podłoża w wyniku wytrawiania.

Wykazano, że usunięcie tlenków i zanieczyszczeń oraz zwiększona chropowatość powierzchni podłoża w wyniku trawienia plazmowego Ar + H₂ ułatwiają dobre mechaniczne zazębienie na powierzchni podłoża, prowadząc do lepszej przyczepności osadzonych powłok PVD [7].



Rysunek 10. Typowe profile nanozarysowań: (a) Próbką 1, (b) Próbką 2, (c) Próbką 3 i (d) Próbką 4 i ich odpowiednie mikrografie optyczne: (e), (f), (g) i (h) [7]

Figure 10. Typical nanoscratch profiles of: (a) Sample 1, (b) Sample 2, (c) Sample 3 and (d) Sample 4 and their respective optical micrographs are shown in (e), (f), (g) and (h) [7]

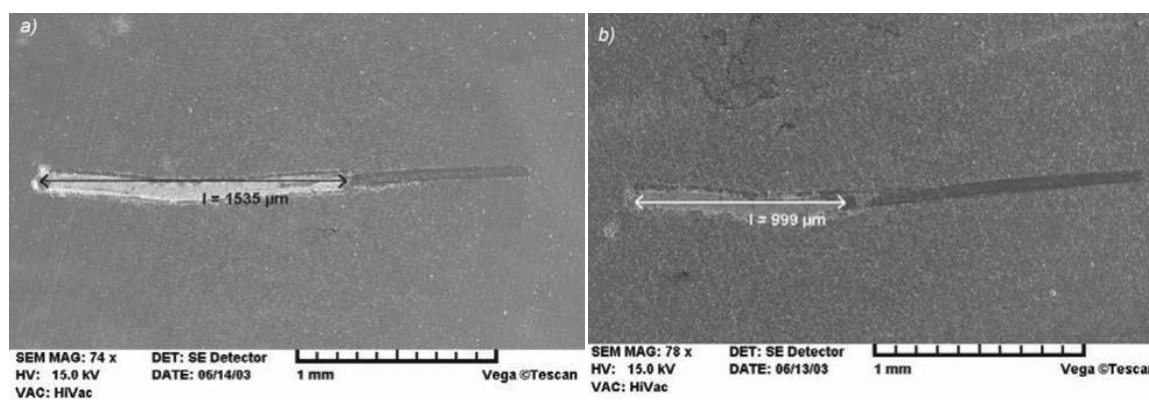
• Nagrzewanie laserowe

Kolejną metodą poprawiającą przyczepność powłok do podłoża jest nagrzewanie laserowe. Kupczyk [8] opisał możliwość zwiększenia siły adhezji twardych powłok do ostrzy skrawających z węglików spiekanych poprzez ich nagrzewanie laserowe. Do wykonania badań zostały zastosowane wymienne płytki skrawające z węglików spiekanych H20S (M10-M25, K05-K25), powleczonych twardą dwuwarstwową powłoką TiC + TiN z wykorzystaniem techniki CVD. Zastosowany rodzaj płytek stosowany jest do obróbki zgrubnej i kształtującej żeliw oraz do obróbki stali żaroodpornych, żarowytrzymałych, a także do obróbki stopów lekkich i tworzyw sztucznych. Opisane ostrza skrawające zostały poddane nagrzewaniu laserowemu za pomocą lasera technologicznego CO₂ TLF 2600T przy zastosowaniu odpowiednich parametrów wymienionych w badaniu.

W pracy przedstawiono następujące wyniki badań siły adhezji, czyli wartości obciążenia krytycznego mierzonego w teście na zarysowanie (Tablica 2). Następnie, aby potwierdzić otrzymane wyniki badań siły adhezji zostały wykonane obserwacje zarysowań za pomocą m.in. mikroskopii skaningowej (Rysunek 11).

Tablica 2. Wyniki badań przyczepności powłok TiC+TiN – nienagrzewanych i nagrzewanych laserowo – do podłoży z węglików spiekanych H2OS (wartości średnie z pięciu pomiarów) [8]
 Table 2. Results of tests of adhesion of TiC + TiN coatings - unheated and heated by laser - to H2OS cemented carbide substrates (average values from five measurements) [8]

Warunki nagrzewania (% maksymalnej mocy lasera)	Wartość obciążenia krytycznego Lc, N
0	34,5 ±4,9
15	40,7 ±6,3
20	75,1 ±8,0
25	Pęknięcia powierzchniowe płytek
30	Pęknięcia powierzchniowe lub dekohezja płytek
40	Dekohezja płytek (pęknięcie na wskroś)



Rysunek 11. Przykładowy obraz SE zarysowania powłoki TiC+TiN osadzonej na węgliku spiekany H2OS: a) nienagrzewanej laserowo, b) nagrzewanej laserowo (P1 = 15% maksymalnej mocy lasera) [8]

Figure 11. An exemplary SE image of a scratch of a TiC+TiN coating deposited on a cemented H2OS carbide: a) not laser-heated, b) laser-heated (P1 = 15% of the maximum laser power) [8]

Obserwacje dokonane z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej zarysowanych powłok jednoznacznie potwierdzają, że zmierzona wartość obciążenia krytycznego (Tablica 2.) odpowiada odłączeniu się powłoki TiC+TiN od podłoża [8].

Na podstawie badań siły adhezji dwuwarstwowej powłoki wytworzonej metodą CVD na płytkach skrawających wykazano znaczny wzrost przyczepności zastosowanej powłoki do podłoża z węgliku spiekane po nagrzewaniu laserowym do zastosowanej 20% maksymalnej mocy lasera. Nagrzewanie na poziomie 25, 30 i 40% maksymalnej mocy lasera doprowadziło do powstania pęknięć powierzchniowych lub dekohezji płytki skrawającej na wskroś [8].

• Hybrydowe osadzanie powłok (ALD+PVD)

Osadzanie powłok metodą PVD jest ściśle związane ze zjawiskiem polaryzacji podłoża podczas procesu powlekania. Na podłożach z materiałów przewodzących zapewnienie odpowiedniej przyczepności nie stanowi problemu, natomiast w przypadku podłoża będącego izolatorem osadzenie powłoki tą metodą nie zapewni odpowiedniej przyczepności [6].

Zaproponowano rozwiązanie problemu braku polaryzacji podłoża osadzając na materiale

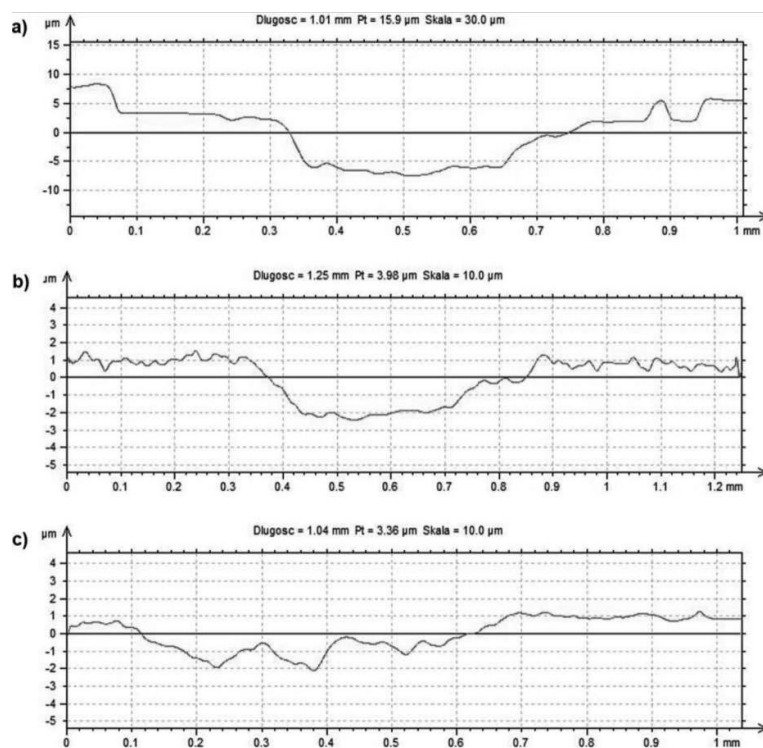
rodzonym, który stanowiła ceramika sialonowa, przewodzącą warstwę ZnO za pomocą techniki ALD. Na warstwę przewodzącą zostały naniesione powłoki TiAlN oraz AlTiN osadzone w procesie PVD [6].

Badania [6] zostały przeprowadzone na wielostrzowych płytach skrawających, które były niepowlekane, powlekane metodą PVD oraz powlekane metodą hybrydową ALD+PVD. Zbadano obciążenie krytyczne za pomocą testu zarysowania i wraz z wynikami grubości powłok, mikrotwardości i śladu zużycia przedstawiono w Tabelicy 3.

Tablica 3. Średnie wartości grubości, mikrotwardości, obciążenia krytycznego, uziarnienia i skrawalności badanych próbek [6]

Table 3. Mean values of thickness, microhardness, critical load, grain size and cutting ability of investigated samples [6]

Powłoka	Grubość, μm	Mikrotwardość, HV	Obciążenie krytyczne, L_c, N	Objętość śladu zużycia, mm^3
Niepowlekane	-	2035	-	-
(Ti, Al) N	5,0	2961	20	0,096
(Al, Ti) N	3,0	3600	110	0,038
(Ti, Al) N hybryda	4,0	3120	65	0,034



Rysunek 12 Profil zużycia po teście „ball-on-plate” dla: a) (Ti, Al) N, b) (Al, Ti) N, c) (Ti, Al) N-hybryda [6]

Figure 12. Wear profile after the “ball-on-plate” test for: a) (Ti,Al)N, b) (Al,Ti)N, c) (Ti,Al)N-hybrid [6]

W wyniku badań [6] stwierdzono, że powłoka (Ti,Al.)N ma niską przyczepność do podłoża sialonowego ($L_c=21 \text{ N}$), ta sama powłoka wykonana w procesie hybrydowym ALD+PVD

charakteryzuje się dobrą przyczepnością do podłoża ($L_c = 65$ N), a najlepszą przyczepność wykazała powłoka (AL,Ti)N ($L_c = 112$ N).

Dokonano pomiaru profilu zużycia (**Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**), z którego wynika, że objętość zużycia powłoki (Ti,Al)N jest trzykrotnie większa niż dla powłoki (Ti,Al)N osadzonej metodą hybrydową.

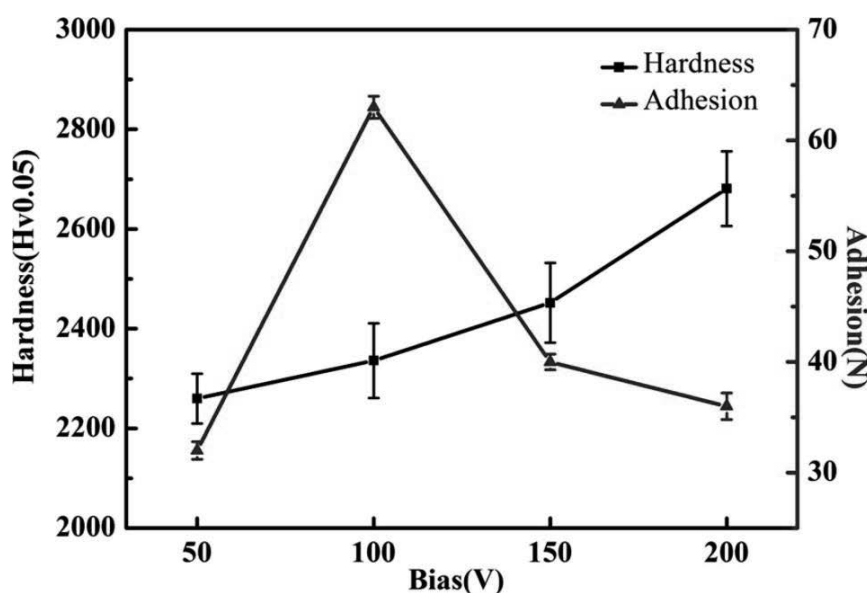
W podsumowaniu pracy [6] potwierdzono, że zapewnienie przewodności elektrycznej umożliwiło polaryzację powłoki do podłoża w procesie PVD, a osadzona powłoka hybrydowa ma lepsze właściwości eksploatacyjne, w szczególności znacznie lepszą przyczepność do podłoża oraz wyższą odporność na ścieranie niż powłoki bez międzywarstwy przewodzącej.

• Łukowe platerowanie jonowe

Poprawę przyczepności powłok osadzanych metodą PVD do podłoża ceramicznego może również zapewnić technika łukowego platerowania jonowego (ang. *arch ion plating*), która ma na celu zapewnienie ujemnej polaryzacji podłoża [9].

Zastosowano technikę platerowania jonowego metodą multi-arc opartą na PVD do osadzenia powłok TiAlN na powierzchni komercyjnych narzędzi skrawających z azotku krzemu.

Dokonano pomiaru twardości powlekanych narzędzi. Twardość ceramicznych narzędzi z azotku krzemu pokrytych TiAlN stopniowo wzrastała wraz ze wzrostem ujemnego napięcia polaryzacji. (Rysunek 13). Dla napięcia polaryzacji wynoszącego -200 V twardość powierzchni osiągnęła najwyższą wartość (2681 ± 75 HV) [9].



Rysunek 13. Twardość i przyczepność powłoki do podłoża ceramicznych narzędzi skrawających z azotku krzemu pokrytych TiAlN, które zostały przygotowane przy różnych napięciach polaryzacyjnych podłoża [9]

Figure 13. Hardness and coating-substrate adhesion of the TiAlN-coated silicon nitride ceramic cutting tools that were prepared with different bias voltages [9]

Przedstawiono wartość obciążenia krytycznego będącego miarą przyczepności powłoki do podłoża zależącej od ujemnego napięcia polaryzacji (Rysunek 13). Można zaobserwować, że

gdy napięcie wzrosło z -50 V do -100 V to siła adhezji między powłoką TiAlN a ceramicznym narzędziem z azotku krzemu wzrosła z 32N do 63N. Natomiast dalszy wzrost napięcia polaryzacji podłoża do -200V zmniejszył siłę przyczepności do 36N. Adhezja powłoki do podłoża była stosunkowo słaba, gdy napięcie polaryzacji wynosiło -50V i wzrosła gdy napięcie wzrosło do -100V, stwierdzono że miał na to wpływ efekt samonagrzewania się powierzchni podłoża, podczas którego ciągle bombardowanie podłoża jonami metali w komorze AIP doprowadziło do dyfuzji pomiędzy materiałem powłoki a materiałem podłoża, powodując wyeliminowanie szczelin między powłoką a podłożem, zwiększając w ten sposób siłę przyczepności [9]

3. METODY BADANIA PRZYZCZEPNOŚCI POWŁOK

Proste, powtarzalne i niezawodne metody jej badania są konieczne aby unikać drogich testów polegających na długotrwałej obserwacji pracujących elementów pokrytych powłokami. Doskonałe, idealistyczne badanie pozwalałoby pominąć cechy inne niż przyczepność tak, że nie wpływałby one na wynik badania. Oprócz tego idealny test powinien charakteryzować się następującymi cechami [10, 16]:

- Możliwość testowania realnego, końcowego elementu lub narzędzia, np. bezpośrednio wiertła czy noża, a nie specjalnie przygotowanej próbki.
- Nieniszczenie próbki i powłoki.
- Możliwość testowania próbek, które są skomplikowane geometrycznie, gdyż w niektórych metodach osadzania powłok występują różnice w przyczepności zależnie od kształtu i miejsca osadzania.
- Prostota wykonania oraz interpretacji wyników.
- Test jest szybki. W najgorszym wypadku testy należy wykonać na każdym wyprodukowanym produkcie.
- Możliwość elektronicznego zapisu wyników w celu automatyzacji procesu.

3.1 Metody mechaniczne

Metody mechaniczne łączy to, że w jakiś sposób powłoka zostaje oderwana od podłoża. Można je podzielić na metody, w których siła przykładana jest prostopadle do powłoki oraz metody, w których siła przykładana jest równolegle czyli bocznie. Mierzona jest maksymalna siła lub wprowadzane jest inne kryterium jak np. powierzchnia oderwania aby określić przyczepność.

Oprócz metod mechanicznych istnieją także metody polegające na obserwacji procesu formowania się powłoki, w których bada się ją w skali atomowej [11]. Te metody nie biorą jednak pod uwagę innych oddziaływań, które wpływają na przyczepność powłoki w trakcie jej pracy, przez co nie znajdują szerokiego zastosowania w praktyce i nie będą szerzej omawiane w niniejszym opracowaniu.

3.2 Metoda pull-off

Metoda pull off polega na przyłączeniu elementu do powłoki (np. mosiężnego pręta) poprzez sklejenie bądź lutowanie, a następnie przyłożeniu prostopadłej siły, a więc "pociągnięcie" przy użyciu maszyny mierzącej przyłożoną siłę. Problemy sprawia prostopadłe

ułożenie przyklejonego pręta oraz prostopadłe przyłożenie sił. Jascobsson i Kruse [11] zaproponowali zmodyfikowaną wersję badania (Rysunek 16), w której identyczne cylindryczne pręty są przyklejane do powłoki, a także po drugiej stronie badanego podłoża. Pozwala to zminimalizować możliwość nieprawidłowego przyłożenia siły.

Rysunek 14. Schemat metody pull-off [10]

Figure 16. Diagram of pull-off method [10]

Miarą przyczepności powłoki w tej metodzie jest siła konieczna do jej oderwania, przez co ograniczeniem tego testu może być dostępność odpowiednio silnych klejów. Istnieje możliwość, że użycie kleju bądź lutu wpłynie na właściwości powłok bądź podłoża.

3.3 Metody oparte na sile odśrodkowej (ang. *ultracentrifugal method*)

W tej metodzie brak konieczność użycia kleju, który może wpływać na wyniki badania. Metoda ta polega na umieszczeniu próbki w specjalnej wirówce, która jest w stanie osiągać bardzo duże prędkości (nawet 80 000 obrotów na sekundę) zapewniające siłę odśrodkową konieczną do oderwania powłoki (Rysunek 18). W tej metodzie miarą przyczepności jest prędkość konieczna do oderwania powłoki i wynikająca z niej siła odśrodkowa [11].

Rysunek 15 Schemat metody opartej o siłę odśrodkową [11]

Figure 18. Diagram of the ultracentrifugal method [11]

3.4 Metoda taśmy klejącej

Metoda taśmy klejącej (ang. *scotch tape method*) to dość stara i bardzo prosta metoda. Polega ona na wykonaniu nacięć w kształcie litery X lub prostopadłych do siebie, przyklejeniu

kawałka samoprzylepnej taśmy do powłoki, odczekaniu odpowiednio długo, a następnie oderwaniu taśmy (Rysunek 19). Test ten jest testem jakościowym i pozwala odróżnić przypadki słabej przyczepności od przypadków dobrej przyczepności. Miarą przyczepności w tym teście są powstałe uszkodzenia powłoki, które porównuje się do wzorców w tablicach, co umożliwia klasyfikację powłoki pod względem przyczepności [11].

Rysunek 16. Schemat metody taśmy klejącej
Figure 19. Diagram of scotch tape method

Modyfikacją tej metody jest tzw. test odrywania (Rysunek 20). Główną zmianą jest użycie maszyny, która przykłada odpowiednią siłę do końca taśmy. Siła może być przykładana pod kątem 90 lub 180 stopni względem powłoki. Zaletą względem metody taśmy klejącej jest fakt, że otrzymujemy wartości liczbowe, dzięki zastosowaniu urządzenia, które przykłada siłę. Siła ta jest mierzona i stanowi miarę przyczepności powłoki. Wadą jest fakt, że aby wyniki były miarodajne, cała powłoka musi zostać oderwana od podłoża. To ogranicza użycie tej metody do powłok o stosunkowo słabej przyczepności [11, 21].

Rysunek 17. Schemat metody odrywania
Figure 20. Diagram of peel test method

3.5 Lap shear method - metoda “na zakładkę”

Zasada działania tej metody jest podobna do poprzedniej. Zamiast taśmy, występuje jednak specjalna płytka, którą przykleja się do powłoki. Drugą stroną podłoża unieruchamia się za

pomocą szczęk imadła urządzenia testującego. Następnie siła zostaje przyłożona do płytki przyklejonej do powłoki, co powoduje powstanie sił ścinających na powłoce (Rysunek 21). Wartość siły koniecznej do oderwania powłoki stanowi miarę jej przyczepności. Badania powłok ze złota, miedzi i aluminium o grubości od 0,05 do 40 μm wykonanych na szkle wykazały, że klej oparty o cyjanoakrylan zapewniał najlepsze wyniki, a także największą wygodę przeprowadzania badań. Co więcej nie wykazano penetracji powłoki przez klej [11].

Rysunek 18. Schemat metody “na zakładkę”

Figure 21. Diagram of lap shear method

Problemem tej metody są kierunki przykładania siły. Niezależnie od grubości podłoża kierunki te nie pokrywają się. Takie przyłożenie siły powoduje powstanie sił prostopadłych do powłoki oraz powstanie zjawiska wyginania w miejscu działania kleju (Rysunek 22) [22].

Rysunek 19 Zniekształcenie wywołane różnymi kierunkami przykładanych sił [13]

Figure 22. Lap shear bending caused by eccentricity in the force application path [13]

Podczas testowania podłoży warstwowych może wystąpić zjawisko rozwarstwiania, które spowodowane jest wspomnianymi wyżej siłami (Rysunek 23) [22].



Rysunek 20 Zjawisko rozwarstwienia podczas testu “single lap shear” [13]

Figure 23. Delamination during single lap shear test [13]

Rozwiązaniem tego problemu jest modyfikacja testu o nazwie block shear test. W odróżnieniu od metody lap shear, w metodzie block shear siły przykładane są za pomocą kompresji, przy pomocy specjalnej aparatury (Rysunek 24). Szczegółowe porównanie obu metod przeprowadzili Redmann, Damodaran, Tischer, Prabhakar i Osswald [13].

Rysunek 21. Schemat metody block shear
Figure 24. Diagram of block shear method

3.6 Scratch test

Scratch test to używana od wielu lat metoda badania przyczepności powłok. W typowym badaniu diamentowy rysik przeciągany jest po podłożu pokrytym powłoką z coraz większym naciskiem, aż do oderwania powłoki. Siłę, przy której nastąpi oderwanie powłoki często nazywa się obciążeniem krytycznym. Podczas przeprowadzania tego badania możliwe jest do zaobserwowania wiele zjawisk innych niż oderwanie powłoki, np. pękanie w głąb powłoki, odkształcenie plastyczne, czy pęknięcia materiału pokrytego. Występowanie wielu różnych typów uszkodzeń powłoki w tym samym czasie może utrudniać ocenę wyników badania [15,16,19, 20].

Sposób w jaki powstają uszkodzenia podczas przeprowadzania scratch testu zależy od wielu czynników, jednak można określić dominujący rodzaj uszkodzeń w zależności od twardości powłoki i podłoża, co przedstawia wykres [20] (Rysunek 25).

Rysunek 22. Rodzaj dominujących uszkodzeń w zależności od twardości powłoki i podłoża [14]
Figure 25. Diagram of the various scratch test failure modes which dominate as a function of coating and substrate hardness [14]

W przypadku typowego penetratora (końcówki rysika) Rockwell "C", którym jest diamentowy stożek o kącie 120 stopni przy testowaniu miękkich powłok na miękkich podłożach przeważają odkształcenia plastyczne, pęknięcia są bardzo niewielkie lub nie

występują wcale, chyba że obciążenie jest bardzo duże. Test twardej powłoki na miękkich podłożach powoduje odkształcenie plastyczne podłoża, powłoka wtedy może być zniekształcona lub może pękać pod wpływem wciskania jej w powstały w materiale ślad. Miękkie powłoki na twardszych podłożach mają tendencję do odkształceń plastycznych, może wystąpić także powstawanie “wiórów” z powłoki. Twarde powłoki na twardych podłożach charakteryzują się minimalnymi odkształceniami plastycznymi, występują natomiast silne pęknięcia oraz odłamki [14,17]. Schemat metody pokazano na Rysunku 26.

Rysunek 23. Schemat metody zarysowania (ang. *scratch test*)

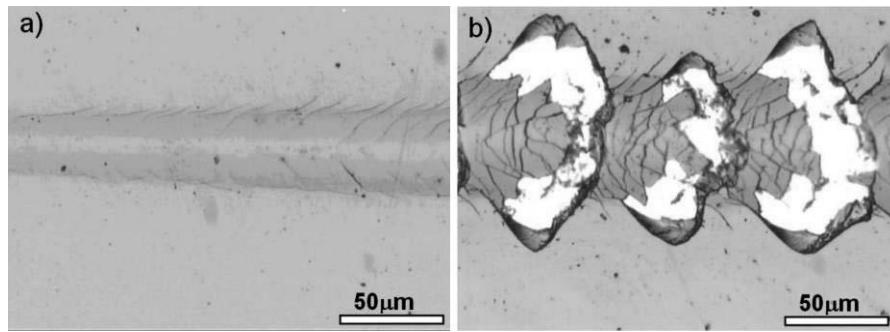
Figure 26. Diagram of the scratch test method.

Zwiększanie ostrości węgelnika powoduje zmniejszenie odkształceń plastycznych podłoża powłoki, co ułatwia analizę otrzymanych wyników. Niemniej jednak zwiększanie ostrości węgelnika powoduje, że zużywa się on znacznie bardziej podczas przeprowadzania testu. Wybranie odpowiedniego węgelnika powinno być rozsądnym wyborem między tempem jego zużywania, a ułatwieniem w analizie danych. W przemyśle, dla twardych powłok o grubości powyżej 1µm wspomniany wyżej węgelnik Rockwell C sprawdza się dobrze, jednak dla cienkich powłok węgelnik powinien być mniejszy [14].

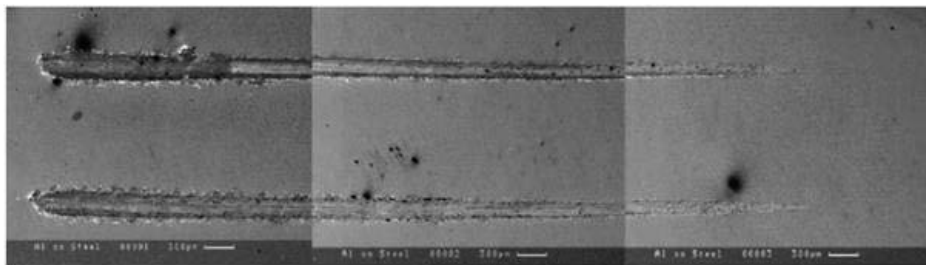
W czasie testu obciążenie węgelnika wzrasta ze stałą prędkością lub skokowo. Próbka porusza się z prędkością 0,4-20 mm/min. Wzrastające obciążenie powoduje powstanie naprężeń oraz odkształceń, które przyjmują pewne charakterystyczne formy. Zniszczenia mogą mieć charakter kohezyjny (Rysunek 27a) lub adhezyjny (Rysunek 27b). Zniszczenia na tle kohezyjnym charakteryzują się pęknięciami powłoki prostopadle do kierunku ruchu węgelnika, spowodowane jest to siłą tarcia, która powoduje powstanie sił ściskających przed węgelnikiem i sił rozciągających za nim (Rysunek 27a). Zniszczenia na tle adhezyjnym przejawiają się jako miejscowe delaminacje np. przez kurczenie i odrywanie powłoki jak pokazano na Rysunku 27b [15,17,19].

Analiza rysy i emisji akustycznej, a także pomiary geometryczne rysy dostarczają informacji nie tylko na temat adhezji, ale również na temat wytrzymałości powłoki czy jej odporności na pękanie [18].

Analiza mikroskopowa oraz wykres tarcia w zależności od odległości przedstawiony jest na Rysunku 28 i 29.



Rysunek 24. Pęknięcia powłoki a) kohezyjna, b) adhezyjne [15]
 Figure 27. Cracks on coating a) cohesive, b) adhesive [15]



Rysunek 25. Obraz rysy z mikroskopu skaningowego w 100 nm powłóce z aluminium na stali nierdzewnej 304, widoczne oderwanie powłoki pod obciążeniem krytycznym z nagłym przejściem (górną rysa) i ze stopniowym przejściem spowodowanym coraz cieńszą warstwą powłoki. (dolna rysa) [14]

Figure. 28 Scanning electron micrographs (backscattered image) of scratch tracks in a 100 nm aluminium coating on 304 stainless steel showing the stripping of the coating at the critical load with a sharp change (top scratch) and a more gradual change as the aluminium coating is thinned (lower scratch) [14]

Rysunek 26. Uzyskany wykres tarcia w zależności od odległości. Widoczne nagłe oderwanie powłoki i odpowiadający mu nagły wzrost tarcia [14]

Figure 29. Associated friction traces showing a sharp and gradual transition in the friction coefficient [14]

PODSUMOWANIE

Na przyczepność powłok do podłoża wpływa wiele czynników, które determinują ich trwałość. W celu wyprodukowania powłoki o wysokich własnościach użytkowych należy zwrócić szczególną uwagę na czystość komponentu przed procesem jej osadzania, na zastosowanie technologii adekwatnej do własności materiału podłoża oraz na techniki pozwalające poprawić przyczepność powłoki jak, w niektórych przypadkach, hybrydowy proces osadzania powłok czy wytrawianie plazmowe powierzchni.

Z pewnością nie istnieje jedna idealna metoda badania przyczepności powłok. Metodę dobrać należy w zależności od rodzaju powłoki oraz zastosowania. Twarde i dobrze przyczepne powłoki, które pracować będą na elementach maszyn lub narzędziach warto testować tzw. scratch testem, gdyż dobrze odwzorowuje on naturę pracy tych powłok [16,17]. Ograniczeniem tego testu jest jednak grubość powłoki oraz fakt powstania rysy, a więc zniszczenia powłoki. Metody taśmy klejącej dobrze sprawdzą się przy wszelkiego rodzaju powłokach dekoracyjnych o stosunkowo słabej przyczepności np. farbach, gdyż są proste, tanie oraz dostarczają intuicyjnego w interpretacji wyniku, sprawdzą się tam, gdzie nie jest potrzebna duża dokładność, a bardziej jakościowe określenie przyczepności. Metody pull-off sprawdzą się dobrze w przypadku powłok, których zbadanie za pomocą taśmy klejącej nie byłoby możliwe, ze względu na ich dobrą przyczepność do podłoża, jednak wciąż ograniczeniem jest siła użytego kleju. Dodatkowym plusem jest wynik badania w postaci wartości liczbowej. Wadą jest konieczność wykonania nacięć dookoła badanej powierzchni, co nie zawsze może być możliwe. Kolejną wadą metod pull-off oraz metod taśmy klejącej jest konieczność użycia kleju lub innego spoiwa, które może wpłynąć na właściwości powłoki.

PODZIEKOWANIE

Publikacja współfinansowana przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach projektu „Politechnika Śląska jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje” nr POWR-03.05.00-00-Z098/17/00.

LITERATURA

1. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, L.A. Dobrzański, Kształtowanie struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013.
2. J.A. Młynarczyk, Obróbka powierzchniowa i powłoki ochronne, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 1998.
3. M. Blicharski, Inżynieria Powierzchni, PWN, Warszawa, 2020.
4. M. Kupczyk, Inżynieria Powierzchni, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2004.
5. T. Burakowski, T. Wierzchoń, Inżynieria powierzchni metali, WNT, Warszawa, 1995.
6. M. Staszuk, D. Pakuła, G. Chladek, M. Pawlyta, M. Pancielejko, P. Czaja, Investigation of the structure and properties of PVD coatings and ALD + PVD hybrid coatings deposited on sialon tool ceramics, *Vacuum* 154 (2018) 272-284. DOI:10.1016/j.vacuum.2018.04.032

7. H.C. Barshilia, A. Ananth, J. Khan, G. Srinivas, Ar + H₂ plasma etching for improved adhesion of PVD coatings on steel substrates, *Vacuum* 86/8 (2012) 1165-1173. DOI:10.1016/j.vacuum.2011.10.028
8. M. J. Kupczyk, Estimation of possibilities of increase of adhesion of hard coatings to cutting edges by its laser heating, *Mechanik* 91/8-9 (2018) 680-682. DOI:10.17814/mechanik.2018.8-9.106
9. W. Liu, Q. Chu, R. He, M. Huang, H. Wu, Q. Jiang, J. Chen, X. Deng, S. Wu, Preparation and properties of TiAlN coatings on silicon nitride ceramic cutting tools, *Ceramics International* 44/2 (2018) 2209-2215. DOI:10.1016/j.ceramint.2017.10.177
10. Valli, J. A review of adhesion test methods for thin hard coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4/6, (1986). 3007-3014. DOI:10.1116/1.573616
11. K.L. Mittal, Adhesion Measurement of Thin Films, *Active and Passive Electronic Components* 3 (1976), 21-42. DOI:10.1155/APEC.3.21
12. P. Dechasi, W. Trakarnpruk, Ni electroless plating of ABS polymer by palladium and tin-free process. *J. Metals Mater. Miner.* 21/2 (2011) 19-27 Corpus ID: 52243360.
13. Redmann, A.; Damodaran, V.; Tischer, F.; Prabhakar, P.; Osswald, T.A. Evaluation of Single-Lap and Block Shear Test Methods in Adhesively Bonded Composite Joints. *J. Compos. Sci* 5/1 (2021) 27-40. DOI:10.3390/jcs5010027
14. Bull, S. J., & Berasetegui, E. G. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. *Tribology International* 39/2 (2006) 99-114. DOI:10.1016/j.triboint.2005.04.013
15. K. Chronowska-Przywara, M. Kot, S. Zimowski, Techniki badawcze w analizie właściwości mechanicznych i tribologicznych cienkich warstw i powłok. *Zeszyty naukowe Politechniki Śląskiej*, Nr kol. 1904, 2014.
16. M. Kupczyk, Analiza teoretycznych modeli testu adhezji na zarysowania, *Komisja budowy maszyn PAN – Oddział w Poznaniu*, Vol. 20 nr 2, 167-179, 2000.
17. M.Kupczyk, Identyfikacja uszkodzeń i utraty przyczepności powłok przeciwzuzyciowych do ostrzy skrawających w teście adhezji na zarysowanie, *Komisja budowy maszyn PAN – Oddział w Poznaniu*, 21/2 (2001) 231-240.
18. M.Kupczyk, W. Mislak, Porównawcza ocena adhezji powłok z azotku boru z użyciem sygnału drganiowego oraz mikroskopii skaningowej i mikroanalizy rentgenowskiej, *Komisja budowy maszyn PAN – Oddział w Poznaniu* 21/2 (2001) 241-251.
19. H. Sharifi, M. Aliofkhazraei, G. B. Darband, S. Shrestha, A review on adhesion strength of PEO coatings by scratch test method, *Surface Review and Letters* 25/3 (2018) 1830004. DOI:10.1142/s0218625x18300046
20. X. Zhang, X.-B. Tian, Z.-W. Zhao, J.-B. Gao, Y.-W.-Zhou, P. Gao, Y.-Y. Guo, Z. Lv, Evaluation of the adhesion and failure mechanism of the hard CrN coatings on different substrates. *Surface and Coatings Technology* 364 (2019) 135-143. DOI:10.1016/j.surfcoat.2019.01.059
21. S.Seok, H.-D. Park, J. Kim, Characterization and Analysis of Metal Adhesion to Parylene Polymer Substrate Using Scotch Tape Test for Peripheral Neural Probe, *Micromachines* 11/6 (2020) 605. DOI:10.3390/mi11060605
22. Y. Wang, X. Yang, G. Nian, & Z. Suo, Strength and toughness of adhesion of soft materials measured in lap shear, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 143 (2020) 103988. DOI :10.1016/j.jmps.2020.103988

Ocena własności cieczy magnetoreologicznych

S. Orawski, M. Kciuk^a, S. Kciuk^b

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Mechaniki Teoretycznej i stosowanej

email: monika.kciuk@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono charakterystykę cieczy magnetoreologicznych, reprezentujących grupę materiałów inteligentnych, zmieniających swoje właściwości w kontrolowany sposób pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego, w celu uzyskania pożądanych właściwości użytkowych. Omówiono również przykłady ich zastosowania w wybranych gałęziach przemysłu.

Abstract: The article presents the characteristics of magnetorheological fluids representing a group of intelligent materials that change their properties in a controlled manner under the influence of an external magnetic field, in order to obtain desired functional properties. Examples of their application in selected industries are also discussed.

Słowa kluczowe: ciecze magnetoreologiczne, żelazo karbonylkowe, tłumiki MR, sprzęgła MR,

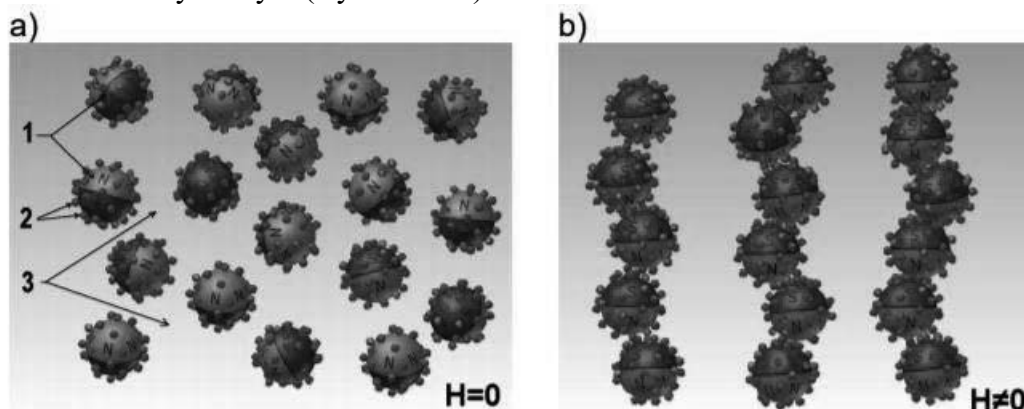
1. WSTĘP

Pierwsze ciecze magnetoreologiczne wytworzone zostały w latach 40-tych XX wieku przez Jakoba Rabinowa w Stanach Zjednoczonych. Mimo upływu wielu lat od pierwszego zastosowania w dalszym ciągu są przedmiotem zaawansowanych badań w wielu ośrodkach naukowych, a dzięki swym unikalnym właściwościom znajdują coraz szersze praktyczne zastosowanie w konstrukcjach inżynierskich [1].

Klasyczne ciecze magnetoreologiczne (MRF) są reostabilnymi płynami nienewtonowskimi, składającymi się z trzech podstawowych składników: niemagnetycznej cieczy nośnej - osnowy, cząstek ferromagnetycznych oraz ochronnej powłoki powierzchniowej – surfaktanta (Rysunek 1a.) [2, 3].

Najważniejszym składnikiem cieczy MRF, mającym kluczowy wpływ na jej właściwości są cząstki ferromagnetyczne o wielkości rzędu $0,5 \div 0,8 \mu\text{m}$ i udziale procentowym dochodzącym do 80%. Głównymi ich parametrami są kształt, rozmiar, gęstość, nasycenie magnetyczne i pole koercji [4]. Każda taka cząstka jest pojedynczą domeną magnetyczną, która w wyniku

oddziaływania zewnętrznego pola magnetycznego zaczyna ustawiać się wzdłuż linii sił tego pola, tworząc łańcuchy (Rysunek 1b.) [2,5]. Powoduje to wzrost lepkości pozornej cieczy MRF. Do cząstek ferromagnetycznych zaliczyć można m.in. proszki żelaza lub jego stopów z kobaltem lub niklem [5, 6]. Najczęściej jednak stosowanym materiałem do wytwarzania cieczy MRF jest wysokiej czystości proszek żelaza, otrzymywany z rozkładu związku $\text{Fe}(\text{CO})_5$, zwany żelazem karbonylkowym (Rysunek 2a.).



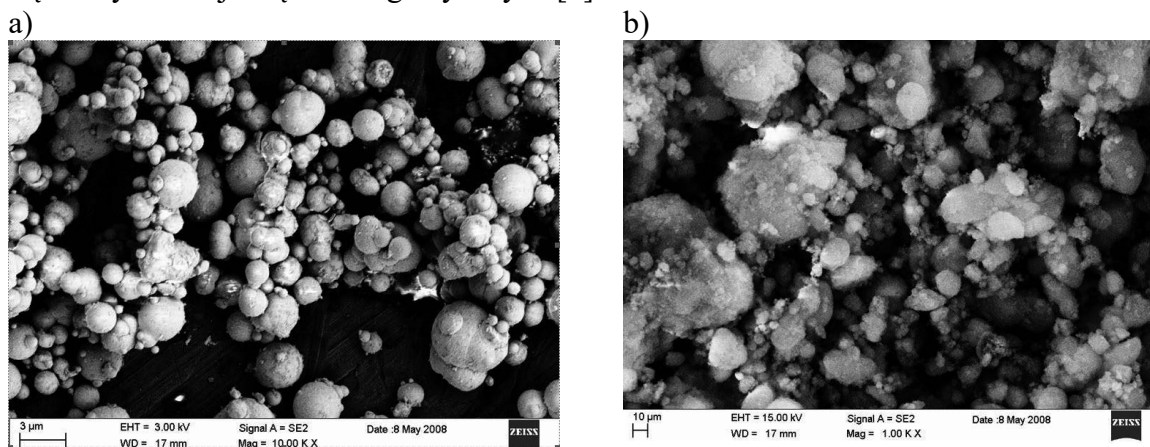
Rysunek 1. a) Ciecz MRF bez pola magnetycznego 1- cząstki ferromagnetyczne, 2 – surfaktant, 3 – ciecz nośna, b) Ciecz MRFw zewnętrznym polu magnetycznym [2]

Figure 1.a) MRF liquid without magnetic field 1- ferromagnetic particles, 2 - surfactant, 3 - carrier liquid, b) MRF liquid in an external magnetic field [2]

Niewielkie wymiary cząstek zapewniają możliwość zmiany własności MRF takich jak np. lepkość lub tłumienie, w bardzo krótkim czasie rzędu milisekund, przez stymulację zewnętrznym polem magnetycznym. Efekt ten jest całkowicie odwracalny.

Ze względu na specyficzną budowę czeczcy MRF, jako osnowę – ciecz nośną stosuje się olej syntetyczny lub mineralny o niskiej zdolności parowania. Osnową mogą być również węglowodory, estry, diestry, woda czy też polifeniloetery [7].

Do cieczy magnetoreologicznych dodawane są np. substancje antykorozyjne, stabilizujące (np. krzemionka – Rysunek 2b.), środki powierzchniowo czynne (np. wyższe kwasy tłuszczowe), pokrywające cząstki magnetyczne których zadaniem jest ograniczenie oddziaływań międzycząsteczkowych sił van der Waalsa oraz niedopuszczanie do grupowania się i sedymentacji cząstek magnetycznych [7].



Rysunek 2. a) Cząstki żelaza karbonylkowego b) Krzemionka – Aerosil 200

Figure 2.a) Carbonyl iron particles b) Silica - Aerosil 200

Wszystkie te składniki wraz z cieczą nośną decydują łącznie o własnościach cieczy MRF oraz jej ewentualnej przydatności do określonych zastosowań.

Ciecze magnetoreologiczne przeznaczone do zastosowań profesjonalnych (komercyjne urządzenia i produkty) muszą cechować się określonymi własnościami. Do najważniejszych z nich należy zaliczyć: małą lepkość przy braku pola magnetycznego, wysoką granicę plastyczności w warunkach oddziaływania pola magnetycznego (szczególnie dla obciążeń zmiennych), krótki czas reakcji, możliwość pracy w szerokim zakresie temperatur, minimalny efekt sedymentacji, a w przypadku jego wystąpienia – łatwość rozmieszania i ponownego ujednorodnienia [8]. Główne własności cieczy MRF przedstawione zostały w tabelicy 1 [9].

Tablica 1. Podstawowe właściwości cieczy magnetoreologicznych [9]

Table 1. Basic properties of magnetorheological fluids [9]

Parametr	Wartość
Wielkość magnetycznych cząstek	średnica: 0,5 – 0,8 μm
Zawartość cząstek w cieczy	$\approx 80\%$ wagowo
Gęstość	3 – 4 g/cm^3
Temperatura pracy	Od -40 do +150°C (w zależności od cieczy nośnej)
Lepkość przy braku pola	0,1 – 1,0 Pa s
Pole magnesujące	250 kA/m (ograniczenie nasyceniem)
Maksymalne naprężenie, granica płynięcia	50 – 250 kPa
Maksymalna gęstość energii	0,1 J/cm^3
Czas reakcji	Kilka milisekund

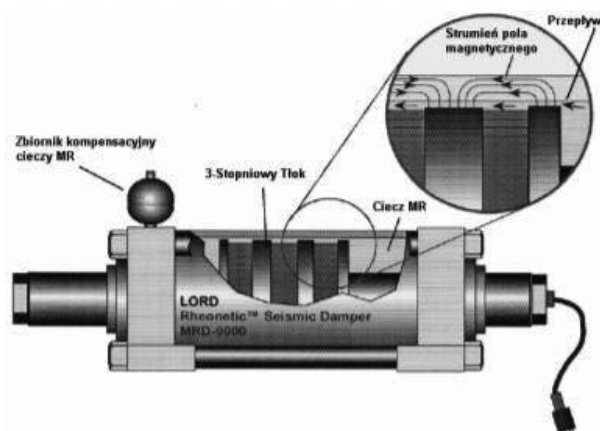
2. ZASTOSOWANIE CIECZY MAGNETOREOLOGICZNYCH

Dzięki swoim unikatowym własnościom, ciecze magnetoreologiczne znalazły szerokie zastosowanie w wielu rozwiązaniach inżynierskich. Przemysł motoryzacyjny, budownictwo, przemysł militarny, medycyna (protezy, leczenie nowotworów), to tylko niektóre obszary potencjalnych wdrożeń cieczy MRF.

Jednym z najważniejszych zastosowań cieczy MRF są półaktywne, liniowe i obrotowe tłumiki – ogólnie, układy dyssypacji energii. Ich zaletą jest możliwość adaptacyjnego sterowania wartością siły tłumienia.

Tłumiki z cieczami MRF mogą być wykorzystywane m.in. do tłumienia sejsmicznych drgań budynków. Amortyzator firmy Lord Corporation jest najczęstszym przykładem rozwiązania konstrukcyjnego stosowanego w celu ograniczenia drgań sejsmicznych, który może uzyskiwać siły rzędu 2000 kN (Rysunek 3.) [10]. Umożliwia on rozpraszanie energii wstrząsów

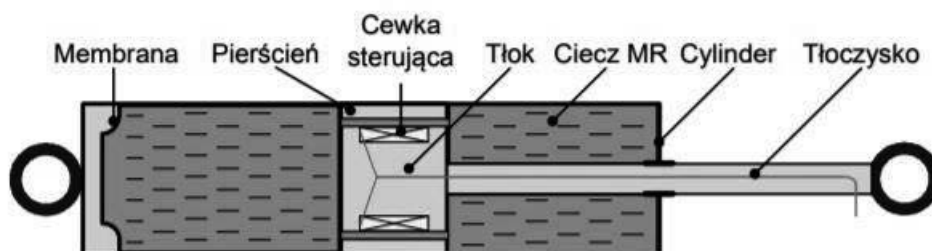
sejsmicznych, zarówno pierwotnych jak i wtórnych, zwiększając tym samym stabilność budynków w rejonach podatnych na trzęsienia ziemi [11].



Rysunek 3. Sejsmiczny tłumik MR [11]

Figure 3. The seismic MR damper [11]

Tłumik typu RD 1005-3 firmy Lord Corporation jest przykładem wykorzystania cieczy magnetoreologicznych w elementach mechanicznych, w którym tłoczek wykonuje ruch prostoliniowy. Składa się on z cylindra z poruszającym się w nim tłokiem, akumulatora gazowego oraz cieczy MR, wypełniającej przestrzeń cylindra. Znajdująca się cewka wewnątrz tłoka generuje pole magnetyczne przez co cząstki ferromagnetyczne tworzą łańcuchy ustawione wzdłuż linii sił pola magnetycznego, utrudniając przepływ cieczy przez kanał (Rysunek 4.) [12]. Tłumiki tego typu wykorzystywane są jako eliminatory drgań w konstrukcji układów tłumienia i kontroli sztywności w siedzeniach samochodów ciężarowych, autobusów, traktorów rolniczych, maszyn roboczych, jak również w układach zawieszenia pojazdów kołowych (Rysunek 5.) [13].



Rysunek 4. Liniowy tłumik MR [12]

Figure 4. Linear MR damper [12]

Nowatorskim obszarem zastosowania cieczy magnetoreologicznych jest medycyna. Sterowalne cząstki magnetyczne mogą być wykorzystywane jako transportery leków i trafiać bezpośrednio w miejsca chorobowo zmienione.

Cząsteczki magnetyczne mogą być także wykorzystywane w terapii nowotworowej. Doprowadzone do miejsca w pobliżu komórek nowotworowych mogłyby pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego utworzyć barierę – szczelną opaskę, uniemożliwiającą tym samym dostarczenie do nowotworu tlenu i pożywienia oraz usuwania produktów przemiany materii. Spowodowałyby to miejscowe obumarcie chorych komórek. Następnie magnetyczne

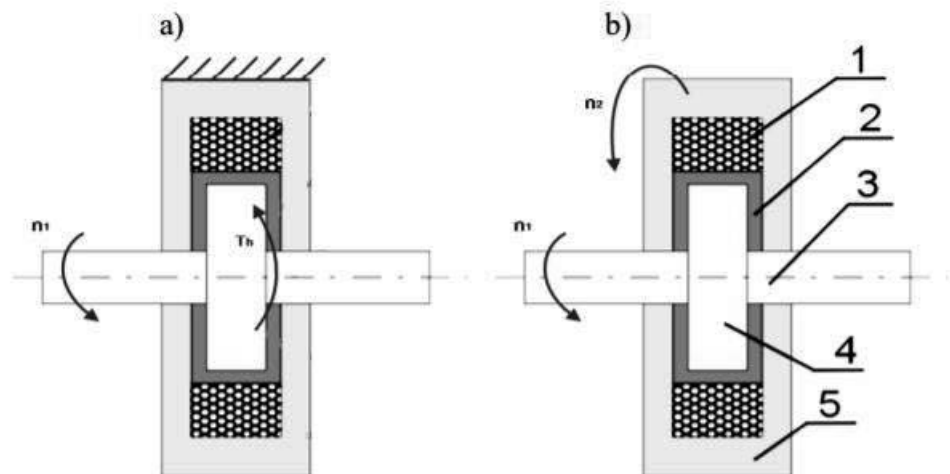
cząstki zostałyby wyprowadzone na zewnątrz organizmu, bez dalszej dla niego szkody. Terapia taka jest szczególnie istotna w przypadku nowotworów chirurgicznie nieoperacyjnych [14,15].



Rysunek 5. Fotel kierowcy z systemem tłumienia drgań wykorzystującym technologię cieczy MR [13]

Figure 5. Driver seat with vibration damping system using MR fluid technology [13]

Ciecze magnetoreologiczne znalazły również zastosowanie w konstrukcjach sprzęgieł i hamulców obrotowych. Ich budowa jest podobna i umożliwia wypełnienie cieczą MRF przestrzeni pomiędzy wirnikiem a obudową. Hamulce MR, zasilane przez pierścienie ślizgowe bądź przez transformator obrotowy, mogą być wykorzystywane jako sprzęgła magnetoreologiczne (Rysunek 6.) [16].



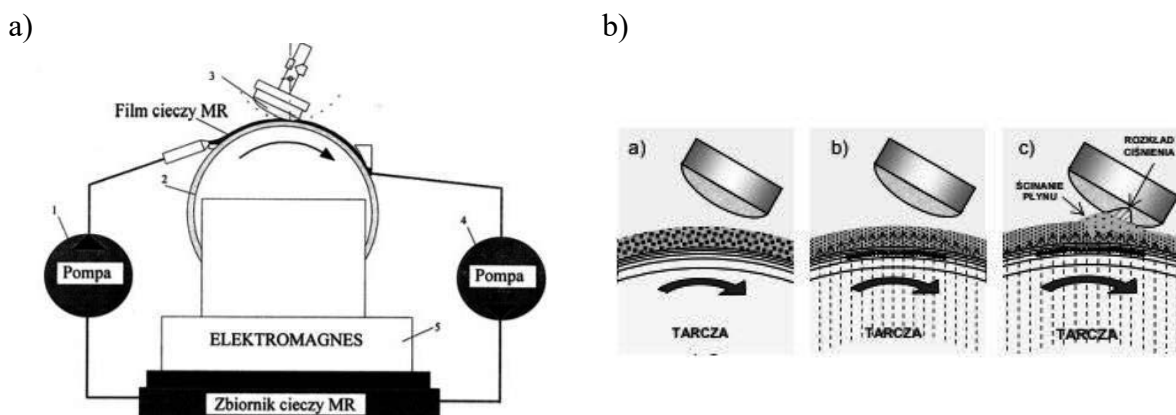
Rysunek 6. Hamulec obrotowy z cieczą MR (a) oraz sprzęgło z cieczą MR (b): 1 – cewka, 2 – ciecz MR, 3 – wał, 4 – wirnik, 5 – obudowa [16]

Figure 6. Brake with MR fluid (a) and clutch with MR fluid (b): 1 – coil, 2 – MR fluid, 3 – shaft, 4 – rotor, 5 – housing [16]

Cewka jest źródłem pola magnetycznego powodującego zmianę lepkości cieczy znajdującej się w szczelinie, zwiększając w ten sposób moment hamujący/sprzęgający.

Sprzęgła magnetoreologiczne odznaczają się wieloma pożądanymi właściwościami. Zaliczyć można do nich m.in.: prostą budowę i zminimalizowaną liczbę części mechanicznych ulegających zużyciu w stosunku do klasycznej przekładni z tarczą cierną, dużą niezawodność działania, dobre tłumienie drgań, małą moc sterującą. Zasadniczą wadą tych sprzęgieł są duże wymiary oraz nagrzewanie się czynnika roboczego, co może prowadzić do pogorszenia własności cieczy MRF, a tym samym sprawności układu [16].

Kolejną dziedziną w której cieczy MRF znalazły zastosowanie jest obróbka wykończeniowa precyzyjnych elementów optycznych (Rysunek 7.). Obróbka polega wyłącznie na mikrościeraniu (mikroskrawaniu), bez udziału efektów termicznych, obecnych podczas klasycznego procesu polerowania. Bieżnia ścierna na tarczy roboczej, utworzona przez ciecz magnetoreologiczną, jest stabilnym geometrycznie narzędziem polerskim, gdyż nie ulega zużyciu [17]. W wyniku przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego zmieniają się właściwości cieczy, a poprzez regulację prędkości przesuwu podłoża oraz nacisku na obrabiany element możliwe jest uzyskanie chropowatości poniżej $1\mu\text{m}$. Konieczna jest jednak modyfikacja cieczy MRF poprzez wprowadzenie np. tlenku glinu Al_2O_3 jako składnika ściernego [11].



Rysunek 7. a) Stanowisko do polerowania soczewek [11]; b) Wpływu pola elektromagnetycznego na medium magnetoreologiczne odpowiednio: przed włączeniem pola, po włączeniu pola oraz po zetknięciu z elementem obrabianym – soczewką [17]

Figure 7. a) Lens polishing station [11]; b) the influence of the electromagnetic field on the magneto-rheological medium, respectively: before switching on the field, after switching on and after contact with the workpiece - the lens [17]

3. PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury można stwierdzić, że cieczy magnetoreologiczne, ze względu na swe unikatowe właściwości, znajdują liczne zastosowania we współczesnej inżynierii. Jak wykazano w niniejszym artykule intensywny rozwój konstrukcji oraz urządzeń wykorzystujących w działaniu cieczy magnetoreologiczne w przemyśle doprowadził do sytuacji, w której obserwuje się tendencję do adoptowania już istniejących rozwiązań celem implementacji w nowych dziedzinach techniki.

Wdrażane rozwiązania pozwalają w wymierny sposób zwiększać niezawodność nowoczesnych systemów inżynierskich, zwiększają możliwości personalizacji produktu oraz wpływają na komfort ich użytkowania.

LITERATURA

1. J. Kromulski, H. Kaźmierczak, Tłumienie drgań z wykorzystaniem układów z cieczą magnetoreologiczną, *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*, , Vol. 51(3), (2006), 47-49
2. <https://winntbg.bg.agh.edu.pl/rozprawy2/10456/full10456.pdf>
3. S. E. Premalatha , 2, R. Chokkalingam, M. Mahendran, Magneto Mechanical Properties of Iron Based MR Fluids; *American Journal of Polymer Science*, 2(4), (2012) 50-55.
4. M. Aslam, Y. Xiong-liang, D. Zhong-chao, Review of magneterorheological (MR) fluids and its application in vibration control, *Journal of Marine Science and Application*, Vol.5, No.3, (2006), 17-29.
5. A.G. Olabi, A. Grunwald, Design and application of magneto-rheological fluid, *Materials and Design* 28 (2007) 2658-2664.
6. X. Biao, L. Yiping, R. Hongjuan, Review on magneto-rheological fluid and its application, *American Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2(4), (2014) 70-74.
7. J. Kozłowska, M. Leonowicz, Ł. Wierzbicki, K. Olszewska, D. Zielińska, M. Struszczyk, Ciecze magnetoreologiczne, ich charakterystyka reologiczna i możliwość aplikacji w pancerzach ochronnych, *Inżynieria materiałowa*, NR 2 (192), (2013), 62-70.
8. A. Kęsy, Z. Kęsy, I. Musiałek, M. Migus, Ocena właściwości cieczy elektroteologicznych i magnetoreologicznych pod kątem zastosowań praktycznych, *Problemy eksploatacji*, 3, (2007), 95-112
9. J. D. Carlson, M. R. Jolly, MR fluid, foam and elastomer devices, *Mechatronics*, 10 (2000), 555-569
10. G. Yang, B.F. Spencer Jr, J.D. Carlson, M.K.Sain, Large-scale MR fluid dampers: modeling and dynamic performance considerations, *Engineering Structures*, Vol. 24, Issue 2, (2002), 309-323.
11. A. Muc, M. Barski, Ciecze magnetoreologiczne i ich zastosowania praktyczne, *Czasopismo Techniczne Politechniki Krakowskiej z. 1-M/2007*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej (2007).
12. <https://winntbg.bg.agh.edu.pl/rozprawy2/10857/full10857.pdf>
13. T. Bik, Zastosowanie cieczy magnetoreologicznych w przemyśle motoryzacyjnym, *Mechanik*, 7, (2016), 581-585
14. U.O. Häfeli, Magnetically modulated therapeutic systems, *International Journal of Pharmaceutics* 277 (2004) 19-24.
15. R. Sheng, G.A. Flores, J. Liu, In vitro investigation of a novel cancer therapeutic method using embolizing properties of magnetorheological fluids, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 194 (1999) 167-175.
16. J. Bajkowski, Stanowisko badawczo-dydaktyczne do wyznaczania parametrów przekładni ze sprzęgłem i hamulcem magnetoreologicznym, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, TRANSPORT z. 82*, (2014), 9-17.
17. L. Kudła, Problemy konstrukcji głowic do polerowania magneto-reologicznego, *Mechanik*, 9, (2014), 242-244.

Analysis of force interaction between puncheon's working tool and metal fittings at the stage of deformation of puncheon's last conic part

O. Polishchuk ^a, A. Polishchuk ^a, M. Bonek ^b

^a Khmelnytskyi National University, Faculty of Engineering Mechanics, Khmelnytskyi, Ukraine
email: opolishchuk71@gmail.com

^b Silesian University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Engineering Materials and Biomaterials, Gliwice, Poland
email: mirosław.bonek@polsl.pl

Abstract: The article deals with force interaction between puncheon working tool and metal fittings at the stage of deformation of puncheon's last conic part. Eyelet's deformation stages have been studied, components of eyelet's stress-strain state have been analyzed, and eyelet's deformation effort with puncheon's conic surfaces has been calculated. A series of experiments to prove validity of the obtained mathematical model has been conducted. The obtained dependencies can be used to achieve approximate calculation of maximum efforts of metal eyelet's deformation with puncheon's conic surfaces.

Słowa kluczowe: eyelet, fitting, deformation effort, puncheon

1. INTRODUCTION

Calculation of deformation force parameters is rather useful when tackling a number of practical tasks. It allows to predict tool's solidity, equipment's capacity and wear resistance. Information about force parameters enables to define the final effort of eyelet's pressing to the base, which totally defines quality of the device. Analysis of previous research showed that calculation of stress-strain state of such constructions has been studied partially [1, 2]. Tackling of the task of metal fittings deformation with puncheon's shape-generating surfaces has not been previously studied. This is why it is rather urgent to define eyelet's deformation effort in the function of puncheon's motion. Tackling of this task is the content of further research. Obtaining of analytical correlations of this dependency will allow to study the influence of puncheon's geometrics and, as a result, to control deformation force mode.

2. THEORETICAL PART

2.1. Stages of eyelet's deformation

Analysis of geometrical forma of puncheon's shape-generating surface will allow to define three stages of deformation with various character of interaction between puncheon and eyelet, each of which requires respective calculation algorithm. Schematically, these stages are shown in Figure 1 [1, 3].

The first stage is deformation with puncheon's curvilinear surface, which is arch-shaped having the radius of $r = 0.0022$ m (Figure 1a). Eyelet deformation is done with a part of this surface from the section of initial contact with the eyelet, which has the radius of r_3 to upper point of the surface. Given the fact that the length of the surface, on which deformation takes place, is small, the surface can be construed as a cone.

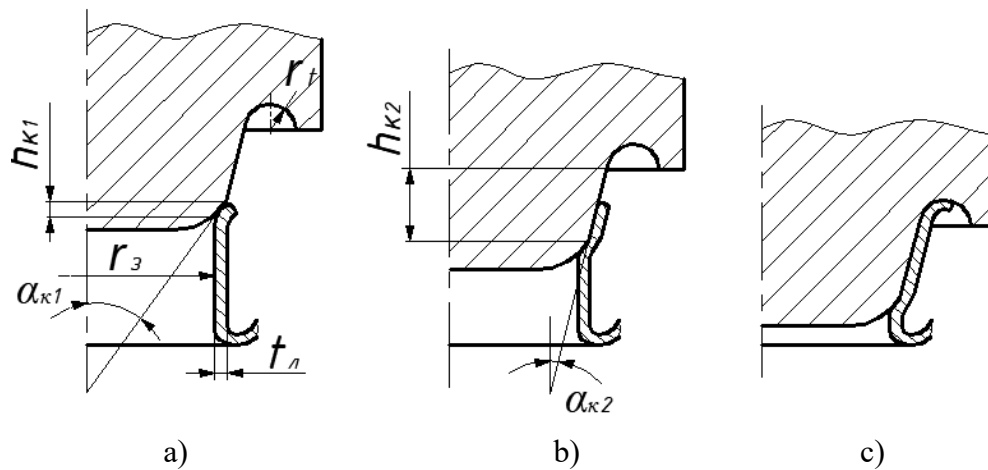


Figure 1. Diagram of characteristic stages of eyelet's deformation: a) first; b) second; c) third; r_3 - eyelet's internal radius; t_n - eyelet's thickness; r_t - radius of puncheon's toroidal part

The height of this part of the puncheon is marked as h_{k1} , while angle of inclination towards the axis is α_{k1} . The surface at the second stage of deformation is also conic having the length of h_{k2} and angle of inclination towards the axis α_{k2} (Figure 1b). The third stage if eyelet deformation with toroidal part of puncheon's surface. The radius of this surface is marked as r_t (Figure 1c). The surface is continuation of the conic part; however, angles on inclination of adjacent surfaces differ.

This article deals with force interaction between working tool and metal fitting at the first two stages.

2.2. Analysis of components of eyelet's stress-strain state

Radius of internal surface of this element is marked as ρ , while external one as $\rho + \partial\rho$ (Figure 2b), on horizontal planes of which normal meridional tensions are in effect σ_ρ , $\sigma_\rho + \partial\sigma_\rho$, which are distributed over its upper and lower verges, are changeable in height, and are tangential or circumferential σ_θ , which do not change along the circle. The element receives meridional ξ_ρ and circumferential ξ_θ deformations. Thickness of the element that has been cut out is marked

as t_n . We shall consider it as small. This means that movable and normal in regards to surface tension is unavailable, while areas, on which they are in effect $\sigma_\rho, \sigma_\theta$, are primary.

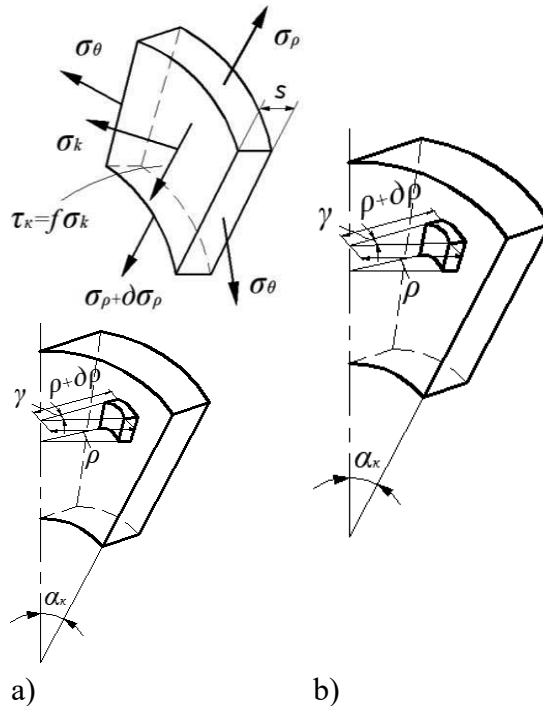


Figure 2. Components of stress-strain state: a) cut out element; b) elements geometrical dimensions; γ - angle between meridional planes turned to each other

For this case (small thickness of the element), contact load σ_k , which is in effect along the internal surface, is considered as pressed to element's middle plane. Tangent friction tensions α_k will be in effect there, volume of which shall be defined by Coulomb's law:

$$\tau_k = f \cdot \sigma_k \tag{1}$$

in which f - friction coefficient.

Conic surface, from which the element has been cut out, is inclined towards the axis at an angle that is marked as α_k . Based on these assumptions we will reveal distribution of tensions along eyelet's height depending on puncheon's motion, which will allow to solve the given task [1].

2.3. Calculation of eyelet's deformation effort with puncheon's conic surfaces

Solution will be obtained on the basis of differential equilibrium equation given in the paper [4]. It is as follows:

$$\rho \cdot \frac{d\sigma_\rho}{d\rho} + \sigma_\rho - \sigma_\theta \cdot (1 + f \cdot \text{ctg} \alpha_k) = 0 \tag{2}$$

Solution of this equation along with plasticity condition:

$$\sigma_\theta - \sigma_\rho = \sigma_s \tag{3}$$

in which σ_s - fluctuation tension at a single-axis trained state, gives the following correlation

$$\rho \cdot \frac{d\sigma_\rho}{d\rho} - \sigma_\rho \cdot f \cdot \text{ctg}\alpha_K - \sigma_s \cdot (1 + f \cdot \text{ctg}\alpha_K) = 0 \tag{4}$$

After integration the equation is brought to the following:

$$\frac{\ln[\sigma_\rho \cdot f \cdot \text{ctg}\alpha_K + \sigma_s \cdot (1 + f \cdot \text{ctg}\alpha_K)]}{f \cdot \text{ctg}\alpha_K} = \ln \rho + c \tag{5}$$

Integration constant c can be defined if meridional tensions σ_ρ equal 0 on eyelet's upper edge, the radius of which is marked as R_k (Figure 3) [1]. Given this, integration constant will equal:

$$c = \frac{\ln[\sigma_s \cdot (1 + f \cdot \text{ctg}\alpha_K)]}{f \cdot \text{ctg}\alpha_K} - \ln R_k \tag{6}$$

After substitution of the obtained value into the previous equation, we receive the following:

$$\sigma_\rho = -\sigma_s \cdot \left(1 + \frac{\text{tg}\alpha_K}{f}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{\rho}{R_k}\right)^{\frac{f}{\text{tg}\alpha_K}}\right] \tag{7}$$

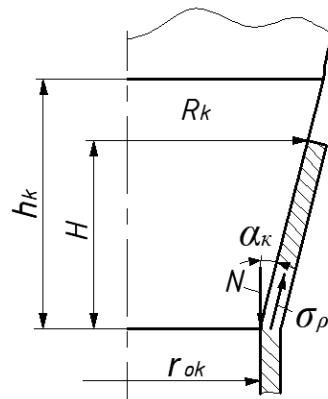


Figure 3. Generalized diagram of cylindrical workpiece deformation with puncheon's conic surface

Now, we will find value of radius R_k as puncheon's H motion function:

$$R_k = r_{0k} + H \cdot \text{tg}\alpha_K \tag{8}$$

in which r_{0k} is radius of conic surface in lower section.

Given this, (7) is as follows:

$$\sigma_\rho = -\sigma_s \cdot \left(1 + \frac{\text{tg}\alpha_K}{f}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{\rho}{r_{0k} + H \cdot \text{tg}\alpha_K}\right)^{\frac{f}{\text{tg}\alpha_K}}\right] \tag{9}$$

Resultant of these tensions N_ρ will equal:

$$N_\rho = 6,28\sigma_\rho \cdot \rho \cdot t_\Gamma \quad (10)$$

Analyzing equation (9), it can be seen that the value of meridional tensions increases with decreasing radius ρ (Figure 3). In this case, they gain biggest values in cone's lower part at $\rho = r_{0k}$:

$$\sigma_{\rho_{k0}} = -\sigma_s \cdot \left(1 + \frac{tg\alpha_K}{f}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r_{0k}}{r_{0k} + H \cdot tg\alpha_K}\right) \frac{f}{tg\alpha_K}\right] \quad (11)$$

Respective value of resultant of these tensions equals:

$$N_{k\rho} = -\sigma_s \cdot \left(1 + \frac{tg\alpha_K}{f}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r_{0k}}{r_{0k} + H \cdot tg\alpha_K}\right) \frac{f}{tg\alpha_K}\right] \cdot 6,28 \cdot r_{0k} \cdot t_\Gamma \quad (12)$$

Given the fact that the value of this resultant is a projection of cone's N_k deformation projection we see that deformation effort equals:

$$N_k = \frac{-\sigma_s \cdot \left(1 + \frac{tg\alpha_K}{f}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r_{0k}}{r_{0k} + H \cdot tg\alpha_K}\right) \frac{f}{tg\alpha_K}\right] \cdot 6,28 \cdot r_{0k} \cdot t_\Gamma}{\cos\alpha_K} \quad (13)$$

The biggest deformation on the cone is gained at contact with the puncheon along the entire conic surface, i.e. at $H = h_k$ [1]:

$$N_{kH} = \frac{-\sigma_s \cdot \left(1 + \frac{tg\alpha_K}{f}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r_{0k}}{r_{0k} + h_k \cdot tg\alpha_K}\right) \frac{f}{tg\alpha_K}\right] \cdot 6,28 \cdot r_{0k} \cdot t_\Gamma}{\cos\alpha_K} \quad (14)$$

In this case, puncheon's eyelet deformation has two conic surfaces with different angles of inclination and radiuses of lower butt (Figure 4).

These values will be marked the following way: angles of inclination of lower and upper cones as α_{k1} , α_{k2} , smallest radiuses as r_{0k1} and r_{0k2} . We will calculate these values in a specific case. For lower cone $r_{0k1} = r_3$, while the value of angle of inclination in radians will be defined according to puncheon's drawings $\alpha_{k1} = arctg(0.0008/h_{k1}) = 0.8 \text{ rad}$. By analogy, for the second

cone $r_{ok2}=0.003+0.0022=0.0052$ m, while angle $\alpha_{k2}=26^\circ=0.47$ rad.

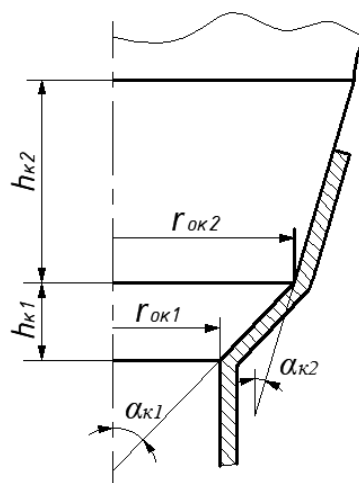


Figure 4. Diagram of eyelet deformation with puncheon's conic surfaces

Given the revealed parameters of correlation, (13, 14) for the first and second cone will be as follows.

For the first cone:

$$N_{k1} = \frac{6,28 \cdot r_3 \cdot t_{\pi}}{\cos \alpha_{k1}} \cdot \left[1 - \left(\frac{r_3}{r_3 + H \cdot \operatorname{tg} \alpha_{k1}} \right)^{\frac{f}{\operatorname{tg} \alpha_{k1}}} \right] \cdot \left(1 + \frac{\operatorname{tg} \alpha_{k1}}{f} \right) \cdot (-\sigma_s) \quad (15)$$

while its biggest value at $H = h_{k1}$

$$N_{HK1} = \frac{6,28 \cdot r_3 \cdot t_{\pi}}{\cos \alpha_{k1}} \cdot \left[1 - \left(\frac{r_3}{r_3 + h_{k1} \cdot \operatorname{tg} \alpha_{k1}} \right)^{\frac{f}{\operatorname{tg} \alpha_{k1}}} \right] \cdot \left(1 + \frac{\operatorname{tg} \alpha_{k1}}{f} \right) \cdot (-\sigma_s) \quad (16)$$

For the second:

$$N_{k2} = \frac{-\sigma_s \cdot \left(1 + \frac{\operatorname{tg} \alpha_{k2}}{f} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r_{ok2}}{r_{ok2} + (H - h_{k1}) \cdot \operatorname{tg} \alpha_{k2}} \right)^{\frac{f}{\operatorname{tg} \alpha_{k2}}} \right] \cdot 6,28 \cdot r_{ok2} \cdot t_{\pi}}{\cos \alpha_{k2}} + \frac{-\sigma_s \cdot \left(1 + \frac{\operatorname{tg} \alpha_{k1}}{f} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r_3}{r_3 + h_{k1} \cdot \operatorname{tg} \alpha_{k1}} \right)^{\frac{f}{\operatorname{tg} \alpha_{k1}}} \right] \cdot 6,28 \cdot r_3 \cdot t_{\pi}}{\cos \alpha_{k1}} \quad (17)$$

The biggest effort on the second conic area N_{HK2} is gained at $H = h_{k2} + h_{k1}$, the value of which

equals [1]:

$$N_{Hk2} = \frac{-\sigma_s \cdot \left(1 + \frac{tg\alpha_{k2}}{f}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r_{0k2}}{r_{0k2} + h_{k2} \cdot tg\alpha_{k2}}\right)^{\frac{f}{tg\alpha_{k2}}}\right] \cdot 6,28r_{0k2} \cdot t_{\pi}}{\cos\alpha_{k2}} + \frac{-\sigma_s \cdot \left(1 + \frac{tg\alpha_{k1}}{f}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r_{0k1}}{r_3 + h_{k1} \cdot tg\alpha_{k1}}\right)^{\frac{f}{tg\alpha_{k1}}}\right] \cdot 6,28r_3 \cdot t_{\pi}}{\cos\alpha_{k1}} \quad (18)$$

It should be noted that the obtained correlations can be applied in certain limits of puncheon's motion. Correlations (15, 16) within $0 \leq H \leq h_{k1}$, while (17, 18) - at $h_{k1} \leq H \leq h_{k1} + h_{k2}$.

3. RESULTS AND DISCUSSION

To prove validity of the obtained mathematical model (18) of eyelet's N deformation total effort dependency on puncheon's H motion, the process of eyelet's deformation with puncheon's conic surfaces has been experimentally studied. With the help of measuring system, diagrams of eyelet's N deformation technological effort dependency and puncheon's N motion have been taken.

Comparison of values deformation effort obtained in the same way as experimental results is given in Figure 5.

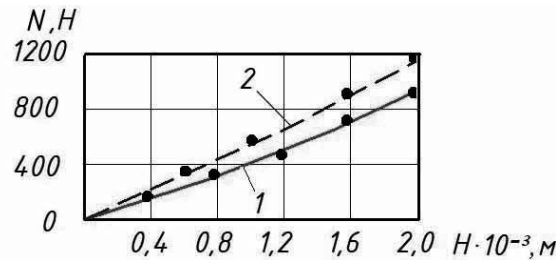


Figure 5. Eyelet's deformation total effort on both conic parts dependency on puncheon's motion: 1) calculation values; 2) experimental

4. CONCLUSION

Having analyzed the obtained results we may conclude that the shape of working surfaces and puncheon's geometrics have significant influence on technological effort N . The biggest influence have: conicity angles α_{k1} , α_{k2} , radiuses of conic parts r_{0k1} and r_{0k2} and height of conic part H .

The error between calculation and experimental values fastening N effort is around 20%, which is permissible. Thus, formula (18) can be used for approximate calculation of maximum effort of metal eyelets deformation with puncheon's N conic surfaces [5].

ACKNOWLEDGEMENTS

The publication is result of cooperation within the Visegrad Scholarship Program 2020/2021.

•
• Visegrad Fund
• •

REFERENCES

1. Polishchuk O.S.: Electric and mechanical pressing equipment at enterprises of light industry: monograph, Khmelnytskyi. PolyLux publishers, 2018, 285 p. (in Ukrainian).
2. Komissarov A.I., Zhukov V.V., Nikiforov V.M., Storozhev V.V.: Design and calculation of machines for sewing and footwear production, Mashinostroenie, Moscow, 1978, 431 p (in Russian).
3. Chumakova S.V.: Analytical review of the methods and equipment for installation of metal fittings into light industry products, Journal of Kyiv National University of Technology and Design 2(5), 2010, pp. 142-148 (in Ukrainian).
4. Popov Ye.A.: Fundamentals of the theory of sheet-metal stamping, Mashinostroenie, Moscow, 1968, 283p. (in Russian).
5. Chumakova S.V.: Study of the process of fixation of metal eyelets in light industry products in quasistatic mode, Journal of National University, Technical sciences № 2, 2013, pp. 147-153 (in Ukrainian)



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Analiza wpływu zastosowania barwników syntetycznych i naturalnych na własności fotowoltaiczne barwnikowych ogniw słonecznych

L. Poniewiera^a, K. Ksionsyk^a, D. Sudak^a, T. Janczak^a, W. Barczyk^a, A. Zdonek^b, A. Zarychta^c, S. Leszc^c, A. Drygała^c

^a student, Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, kierunek Zarządzanie i Inżynieria Produkcji

^b uczeń I Liceum Ogólnokształcącego w Gliwicach

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

email: aleksandra.drygala@polsl.pl

Streszczenie: Działanie barwnikowego ogniwa słonecznego w dużej mierze zależy od zastosowanego w nim barwnika, który jest odpowiedzialny za efektywne pochłanianie promieniowania słonecznego z zakresu widzialnego. W ramach niniejszej pracy określono wpływ zastosowania wybranych barwników syntetycznych i naturalnych na własności fotowoltaiczne barwnikowych ogniw fotowoltaicznych.

Abstract: The operation of a dye-sensitized solar cell depends on the dye used in it, which is responsible for effective absorption of solar radiation in the visible range. As part of this study, the impact of the use of selected synthetic and natural dyes on the photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells was determined.

Słowa kluczowe: promieniowanie słoneczne, fotowoltaika, ogniwa słoneczne, barwniki naturalne, barwniki syntetyczne

1. WSTĘP

Słońce jest podstawowym źródłem energii na Ziemi. Wysyłane przez nie promieniowanie elektromagnetyczne umożliwia życie wszystkich organizmów i stanowi siłę napędową ich ewolucji. Przed milionami lat energia Słońca została uwięziona w węglu, ropie naftowej, gazie ziemnym. Słońcu zawdzięczamy energię jaką niesie ze sobą wiatr (powstający w wyniku różnicy ciśnień wywołaną różną szybkością nagrzewania się lądu oraz mórz i oceanów) czy fale morskie (będące wynikiem oddziaływania grawitacyjnego Księżyca i Słońca oraz wiatru) [1,2].

Promieniowanie słoneczne jest to strumień energii emitowany przez Słońce równomiernie we wszystkich kierunkach jednak nie dociera ono z takim samym natężeniem i intensywnością do każdego fragmentu Ziemi, a dzieje się to za sprawą między innymi

eliptycznego kształtu planety. Oświetlenie zmienia się również w zależności od szerokości geograficznej, pory roku i dnia. Większość energii promieniowania słonecznego przypada na światło widzialne, zaś pozostała na bliską podczerwień, a w mniejszym stopniu na promieniowanie ultrafioletowe. Około 30% promieniowania słonecznego jest odbijana od atmosfery, 20% jest przez nią pochłaniane, a tylko 50% energii dociera do powierzchni Ziemi. W promieniowaniu słonecznym docierającym do powierzchni Ziemi wyróżnia się trzy składowe promieniowania [2,3]:

- bezpośrednie, które pochodzi od widocznej tarczy słonecznej,
- rozproszone będące wynikiem wielokrotnego załamania na składnikach atmosfery,
- odbite powstające wskutek odbić od elementów krajobrazu i otoczenia.

Ilość energii słonecznej docierającej do powierzchni Ziemi przekracza 10 000 razy obecne zapotrzebowanie ludzkości na energię. W związku z tym, w obliczu kończących się zasobów nieodnawialnych źródeł energii, energia promieniowania słonecznego i metody jej zamiany na inne formy nabierają ogromnego znaczenia - szczególnie, że jej pozyskiwanie nie powoduje żadnych efektów ubocznych, szkodliwych emisji, czy zubożenia zasobów naturalnych, a instalowanie urządzeń głównie na obiektach architektonicznych, nie wpływa w dużej mierze na krajobraz [1-4].

Stosunkowo niedawno zaczęto bezpośrednio wykorzystywać energię słoneczną do produkcji energii elektrycznej z wykorzystaniem ogniw fotowoltaicznych. Związane to było z kilkoma ważnymi odkryciami dokonanymi przez [5]:

- A.C. Becquerela w 1839 r., który po raz pierwszy zaobserwował efekt fotowoltaiczny w obwodzie oświetlonych elektrod umieszczonych w elektrolicie,
- W.G. Adamsa i R.E. Day'a w 1876 r.- wytworzenie impulsu elektrycznego w trakcie ekspozycji na światło materiałów wykonanych z selenu,
- A. Einsteina – w 1904 r opisał naturę światła i efekt fotowoltaiczny; wykazał, że światło jest strumieniem fotonów, a każdy z nich zawiera kwant energii,
- J. Czochralskiego – twórca metody wytwarzania monokryształów krzemu (1916 r.), będących obecnie podstawowym materiałem do produkcji ogniw fotowoltaicznych,
- G. Pearsona, D. Chapina i C. Fullera w 1954 r, którzy wytworzyli pierwsze krzemowe ogniwo słoneczne o sprawności 6%.

W 1958 r. po raz pierwszy wykorzystano fotoogniwa przez armię amerykańską jako źródło zasilania satelity Vanguard I (pracowały przez 6 lat) [6]. Obecnie krzemowe ogniwa słoneczne są powszechnie stosowane, a ich sprawność w skali laboratoryjnej wynosi około 26 % [7,8].

Naukowcy na całym świecie poszukują nowych technologii i pracują nad oryginalnymi rozwiązaniami. W 1988 roku Brian O'Regan i Michael Grätzel wynaleźli barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne DSSCs (ang. dye-sensitized solar cells) bazujące na odwracalnym procesie fotochemicznym, w którym absorberem jest barwnik [8,9]. Urządzenia te reprezentują III generację ogniw słonecznych w których nie ma klasycznego złącza typu p-n. Obecnie w warunkach laboratoryjnych sprawność tych ogniw wynosi 15% [10]. Uzyskana wydajność jest porównywalna z dostępnymi na rynku ogniwami II generacji, ale niższa niż sprawność ogniw I generacji. W porównaniu do krzemowych ogniw słonecznych, ich konkurencyjność i potencjał rozwoju tkwi między innymi w niskich kosztach zastosowanych materiałów i technologii produkcji, dużo wyższej estetyce, mniejszym spadkiem wydajności w niesprzyjających warunkach nasłonecznienia, wysokiej transparentności, możliwości doboru koloru, małym spadku mocy przy dużym kącie padania promieni słonecznych. Te zalety znacznie poszerzają obszar ich zastosowań w szczególności w technologii BIPV (ang. Building

Integrated Photovoltaics). Można je stosować zarówno jako materiały budowlane jak i elementy architektoniczne np. jako szklane fasady, zadaszenia, okna, witraże itp. [11-14]

2. BARWNIKI STOSOWANE W DSSCs

Głównym komponentem DSSCs jest półprzewodząca warstwa nanocząstek TiO_2 z zaadsorbowanym na niej barwnikiem, który jest odpowiedzialny za efektywne pochłanianie promieniowania słonecznego z zakresu widzialnego. Działanie fotogniwa jest ściśle związane z odpowiednim dopasowaniem poziomów energetycznych poszczególnych elementów urządzenia, które ułatwia transport elektronów oraz własnościami optycznymi materiałów, czyli ich zdolnością do efektywnego absorbowania promieniowania słonecznego. Właściwy dobór barwnika determinuje w dużym stopniu efektywność barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego. Barwniki powinny charakteryzować się szerokim widmem absorpcji promieniowania słonecznego, wyższą energią wzbudzenia barwnika niż krawędź pasma przewodnictwa półprzewodnika, bardziej dodatnim poziomem stanu utlenionego niż potencjał redoksy elektrolitu zapewniając regenerację barwnika, stabilnością termiczną i elektrochemiczną, odpornością na fotodegradację [15]. Budowa strukturalna barwnika powinna zapewniać bardzo krótki czas wstrzykiwania elektronu z barwnika do półprzewodnika, na którym jest zaadsorbowany, aby ograniczyć do minimum straty ładunku elektrycznego wywołane rekombinacją [13-15].

Wykorzystywanymi substancjami uczulającymi DSSCs są barwniki organiczne, metaloorganiczne oraz nieorganiczne. Jednak obecnie najwyższe sprawności uzyskują ogniwa słoneczne, które w swej budowie wykorzystują barwnik syntetyczny z kompleksem rutenu oznaczany jako N719 (di-tetrabutylamoniowy cis-bis (izotiocyjanato) bis (2,2'-bipyridylo-4,4'-dikarboksylato) ruten (II)). Ponadto stosuje się kompleksy osmu, miedzi, irydu, żelaza, a także porfiryny i ftalocyjaniany. Ze względu na wysoki koszt, toksyczność, brak zdolności całkowitej biodegradacji podejmuje się badania nad zastosowaniem naturalnych barwników, które znajdują się w kwiatach, liściach czy owocach (np. sok z jagód, ekstrakt z liści hibiskusa) [16-20].

W ramach niniejszej pracy dokonano analizy wpływu zastosowania wybranych syntetycznych i naturalnych barwników na własności fotowoltaiczne barwnikowych ogniw słonecznych. Wyznaczono widma absorpcji światła dla uczulonej barwnikami fotoanody oraz własności elektryczne DSSCs w zależności od rodzaju zastosowanego sensybilizatora.

3. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

W ramach pracy wytworzono barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne, których konstrukcja opiera się na budowie warstwowej i składa się kolejno z:

- szkła z jednostronnie osadzoną warstwą tlenku cyny domieszkowanego fluorem FTO o rezystywności $7 \Omega/\square$,
- warstwy TiO_2 naniesionej sitodrukiem z pasty 18NR-T i wygrzanej w temperaturze 550°C z zaadsorbowanym barwnikiem syntetycznym lub naturalnym,
- elektrolitu EL-HSE,
- warstwy platyny naniesionej sitodrukiem z pasty firmy Sigma Aldrich i wygrzanej w temperaturze 450°C ,
- szkła z jednostronnie osadzoną warstwą tlenku cyny domieszkowanego fluorem FTO o rezystywności $7 \Omega/\square$.

W celu zabarwienia fotoanody wykorzystano barwniki syntetyczne firmy Sigma Aldrich takie jak N 719 (di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyjanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)

ruthenium(II) i N 3 (*cis*-Bis(isothiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II)) oraz barwniki naturalne. Do wyekstrahowania barwników naturalnych wykorzystano:

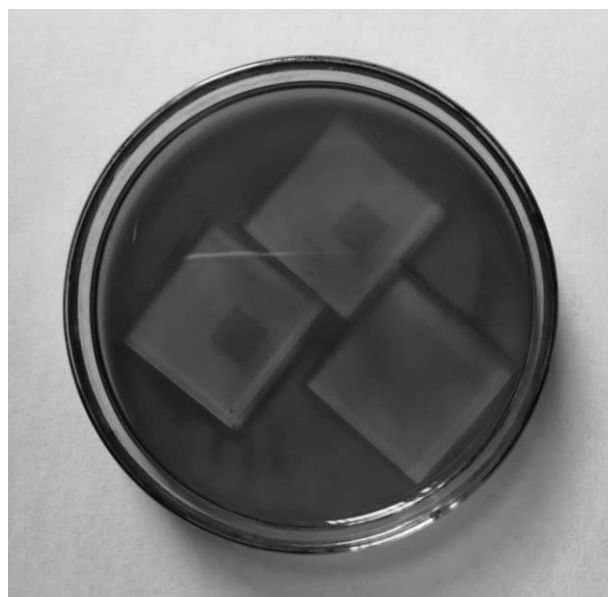
- wysuszone pręciki tulipana – 0,208 g,
- wysuszone płatki tulipanów - 2,132 g,
- łupiny orzecha włoskiego – 40, 945 g,
- świeże kwiaty mniszka lekarskiego – 6,279 g,
- świeżą czerwoną kapustę – 63,492 g,

Części roślinne były rozcierane w moździerzu (Rys. 1) i mieszano je z 99 % alkoholem etylowym. Następnie zawiesinę filtrowano w celu oddzielenia zabarwionego alkoholu od substancji stałych. Osadzone na podłożu szklanym z FTO warstwy TiO_2 uczulano barwnikami naturalnymi przez 24 godziny (Rys. 2).



Rysunek 1. Rozcierane w moździerzu pręciki tulipana

Figure 1. Tulip stamens rubbed in a mortar



Rysunek 2. Uczulanie fotoanody w barwniku z mniszka lekarskiego

Figure 2. Sensitization of photoanode in dandelion dye

Pomiar absorbancji dla płytek szklanych z FTO, fotoanody przed i po barwieniu wykonano na spektrofotometrze Evolution 220 firmy Thermo Scientific w zakresie długości fali 300÷1100 nm (Rys. 3).

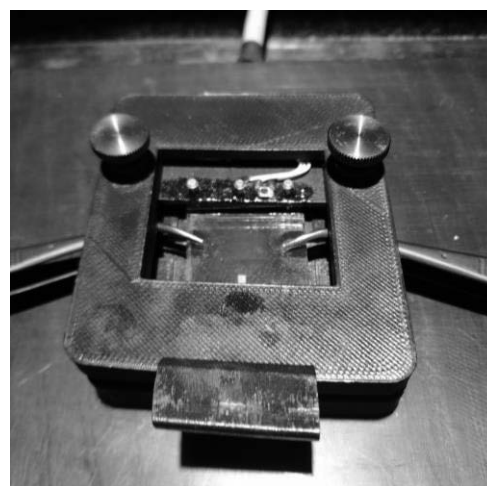
Własności elektryczne DSSCs wyznaczono przy użyciu systemu do pomiaru charakterystyk prądowo-napięciowych SS I V CT 02 firmy PV Test Solutions Tadeusz Źdanowicz dla widma promieniowania słonecznego AM 1,5, natężenia promieniowania 1000 W/m² (Rys. 4). Urządzenie pomiarowe kalibrowano względem ogniwa wzorcowego, a badane DSSCs mocowano w specjalnym uchwycie pomiarowym (Rys. 5).



Rysunek 3. Spektrofotometr Evolution 220 firmy Thermo Scientific
Figure 3. Evolution 220 Spectrophotometer from Thermo Scientific



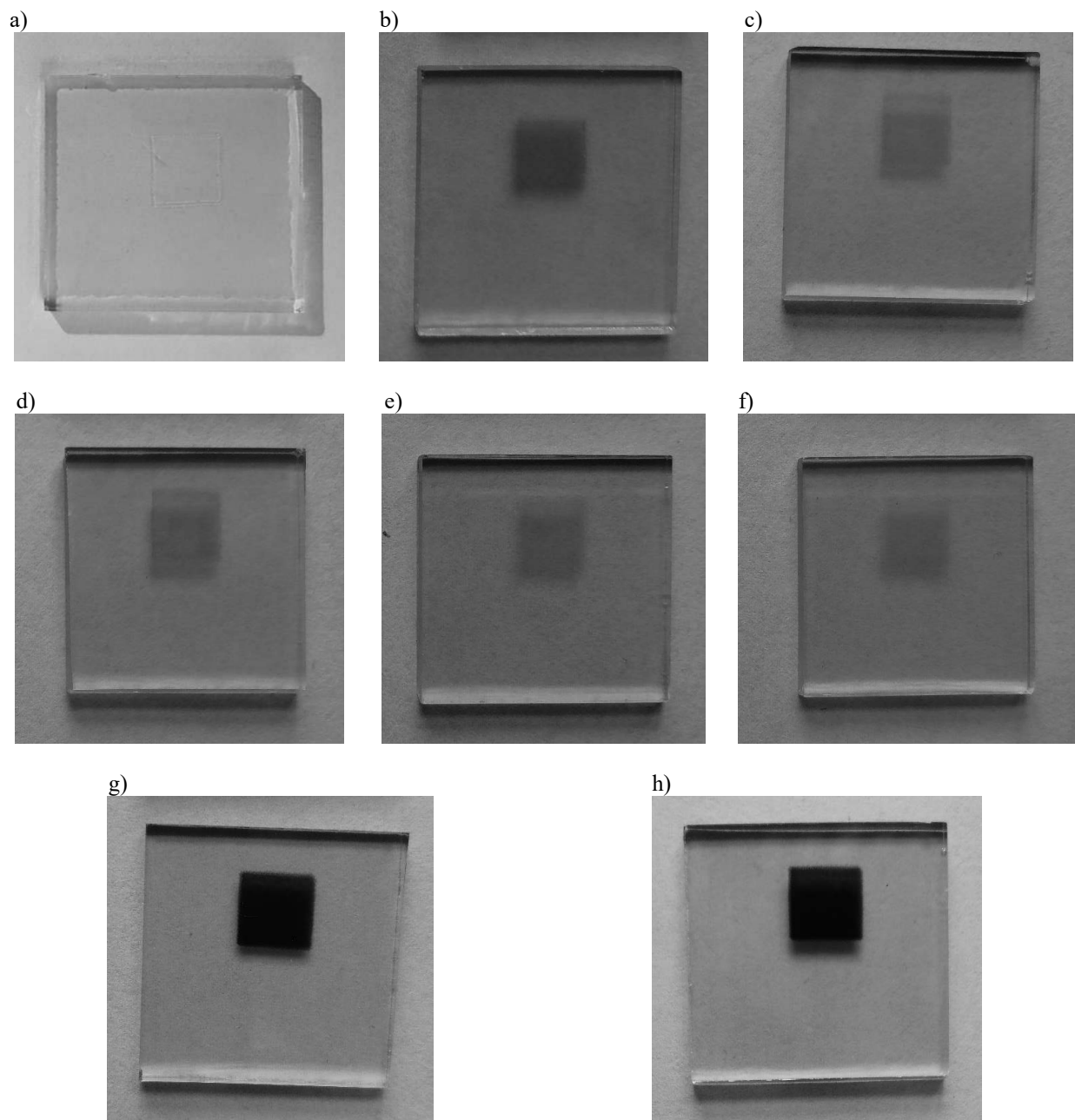
Rysunek 4. System do pomiaru charakterystyk prądowo-napięciowych
Figure 4. System for measuring current-voltage characteristics



Rysunek 5. Uchwyt pomiarowy wraz z umieszczonym w nim DSSCs
Figure 5. Measurement holder with the DSSCs placed in it

4. WYNIKI BADAŃ WŁASNOŚCI FOTOWOLTAICZNYCH DSSCs

Na Rysunku 6 przedstawiono warstwę TiO_2 naniesioną sitodrukiem na podłoże szklane z FTO oraz fotoanody uczulone barwnikami syntetycznymi i naturalnymi.



Rysunek 6. Fotoanoda a) przed zabarwieniem oraz uczulona barwnikiem: b) z pręcików tulipana, c) z płatków tulipana, d) z łupin orzecha włoskiego, e) z mniszka lekarskiego, f) czerwonej kapusty, g) N3, h) N719

Figure 6. Photoanode a) before dyeing and sensitized with dye: b) from tulip stamens, c) from tulip petals, d) walnut shells, e) dandelion, f) red cabbage, g) N3, h) N719

Na podstawie obserwacji okiem nieuzbrojonym topografii powierzchni fotoanody stwierdzono, że warstwa jest półprzezroczysta i jednorodna, a dzięki zastosowaniu barwników naturalnych i syntetycznych barwa zmienia się na:

- zielononiebieski dla pręcików tulipana,
- bladożółty/słomkowy dla płatków tulipana,
- brązowożółty dla łupin orzecha włoskich,
- żółty dla kwiatów mniszka lekarskiego,
- beżowoszary dla czerwonej kapusty,
- bordowy dla N3 i N719,

Wyniki badań pomiaru absorpcji dla płytek szklanych z FTO, fotoanody przed i po barwieniu przedstawiono na Rysunku 7. Warstwa TiO_2 wykazuje szerszy zakres absorpcji światła (poniżej 380 nm) w porównaniu do płytki szklanej z osadzoną jednostronnie warstwą FTO (poniżej 330 nm). Stwierdzono, że wszystkie zabarwione fotoanody charakteryzują się większym pochłanianiem widzialnej części promieniowania elektromagnetycznego niż podłoża (szkło z FTO) z naniesioną warstwą półprzewodnika, przy czym najmniejszy wzrost uzyskano dla barwników z czerwonej kapusty i płatków tulipana.

Rysunek 7. Zależność absorpcji światła od długości fali dla płytek szklanych z FTO, fotoanody przed i po barwieniu

Figure 7. Dependence of light absorbance on wavelength for glass substrate with FTO, photoanodes before and after dyeing

Największą absorpcję światła widzialnego wykazują fotoanody zabarwione barwnikami syntetycznymi N3 i N719 uzyskując maksimum dla długości fali odpowiednio 500 nm i 520 nm. Wśród fotoanod uczulonych składnikami pochodzenia roślinnego najefektywniejsze barwienie uzyskano dla fotoanody barwionej ekstraktem z pręcików tulipana. W widmie absorpcji zaobserwowano charakterystyczny pik dla długości fali 430 nm.

Jednym z najważniejszych wskaźników stosowanych do oceny i porównania technologii fotowoltaicznych jest efektywność konwersji energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną. Na Rysunku 8 przedstawiono charakterystyki prądowo-napięciowe barwnikowych ogniw fotowoltaicznych wytworzonych z zastosowaniem naturalnych i syntetycznych barwników. Wyznaczone własności elektryczne barwnikowych ogniw fotowoltaicznych zestawiono w Tablicy 1.

Na podstawie zmierzonych charakterystyk prądowo-napięciowych oraz otrzymanych własności elektrycznych stwierdzono, że największą sprawność wynoszącą 4,62% uzyskano dla barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego wytworzonego z zastosowaniem syntetycznego barwnika N719. Porównując fotoogniwa wytworzone na bazie fotoanody z zaadsorbowanymi barwnikami naturalnymi odnotowano, że największą wydajność wynoszącą 0,12% osiąga DSSC, w którym zastosowano barwnik z mniszka lekarskiego, natomiast najmniejszą sprawność fotoogniwo z zaadsorbowanym barwnikiem z czerwonej kapusty.

Rysunek 8. Charakterystyki prądowo-napięciowe barwnikowych ogniw fotowoltaicznych wytworzonych z zastosowaniem naturalnych i syntetycznych barwników

Figure 8. Current-voltage characteristics of dye-sensitized solar cells produced using natural and synthetic dyes

Tablica 1. Własności elektryczne barwnikowych ogniw fotowoltaicznych wytworzonych z zastosowaniem naturalnych i syntetycznych barwników

Table 1. Electrical properties of dye-sensitized solar cells produced using the natural and synthetic dyes

Własności elektryczne	Rodzaje barwników						
	Barwniki naturalne					Barwniki syntetyczne	
	Pręciki tulipanów	Płatki tulipanów	Łupiny orzechów włoskich	Mniszek lekarski	Czerwona kapusta	N3	N719
Prąd zwarcia, I_{sc} [mA]	0,099	0,113	0,059	0,303	0,050	4,460	4,810
Napięcie obwodu otwartego, U_{oc} [mV]	237,71	334,68	185,17	479,78	100,73	693,26	680,54
Punkt maksymalnej mocy, P_M [mW]	4,79	8,81	2,87	48,10	1,69	1,91	1,99
Natężenie prądu w punkcie maksymalnej mocy, I_M [mA]	0,059	0,046	0,057	0,159	0,034	3,855	4,160
Napięcie w punkcie maksymalnej mocy, U_M [mV]	80,74	190,00	50,00	300,99	50,00	496,06	479,84
Współczynnik wypełnienia, FF	0,20	0,23	0,26	0,33	0,34	0,62	0,61
Sprawność, η [%]	0,01	0,02	0,01	0,12	0,00	4,43	4,62

5. WNIOSKI

Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne stanowią alternatywę w stosunku do tradycyjnych fotoogniw bazujących na krzemie. Do zalet ogniw fotowoltaicznych III generacji zaliczyć można ich niską wagę, pracę przy szerokim kącie padania światła oraz przy niskim natężeniu promieniowania, niższy koszt wytwarzania w porównaniu do fotoogniw tradycyjnych bazujących na krzemie. Transparentność oraz możliwości zmiany koloru dzięki zastosowaniu różnokolorowych barwników znacznie zwiększa zakres ich wykorzystania.

Na podstawie dokonanej analiza wpływu zastosowania barwników syntetycznych i naturalnych na własności fotowoltaiczne barwnikowych ogniw słonecznych stwierdzono, że największą sprawność wynoszącą 4,62 % uzyskano dla ogniwa fotowoltaicznego zawierającego w swej strukturze syntetyczny barwnik N719. Jest ona o 0,19 punktów procentowych wyższa w porównaniu do wydajności DSSCs uczulanych barwnikiem N3.

Zastosowanie naturalnych barwników pozwala na efektywne pochłanianie światła, przy czym największą wydajność konwersji promieniowania słonecznego na energię elektryczną 0,12% uzyskano dla barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego, w którym zastosowano barwnik

z mniszka lekarskiego. Wykorzystanie naturalnych barwników zwiększa absorpcję promieniowania słonecznego przez fotoanodę DSSC w zakresie światła widzialnego. Największy wzrost uzyskano dla fotoanody z zaadsorbowanym barwnikiem z pręcików tulipana.

Podstawowymi zaletami barwników naturalnych są powszechność ich występowania, łatwość i niskie koszty pozyskania, odtwarzalność zasobów oraz zdolności całkowitej biodegradacji. Biorąc pod uwagę zminimalizowanie negatywnego oddziaływania na środowisko naturalne, optymalizacja metod ekstrakcji barwników pochodzenia roślinnego jest znacznie mniej skomplikowana w porównaniu do procesów wytwarzania uczulaczy syntetycznych.

PODZIĘKOWANIA

Pracę zrealizowano w ramach kształcenia zorientowanego projektowo – PBL programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza w zakresie projektu pt.: „Analiza wpływu zastosowania barwników syntetycznych i naturalnych na własności fotowoltaiczne barwnikowych ogniw słonecznych”.

LITERATURA

1. P. Matuszczyk, T. Popławski, J. Flaszka, Potencjał i możliwości promieniowania elektromagnetycznego Słońca, *Przegląd elektrotechniczny*, R 91/1 (2015) 183-187.
2. D. Matuszko, Wpływ zachmurzenia na usłonecznienie i całkowite promieniowanie słoneczne, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2009.
3. D. Chwieduk, Modelowanie i analiza pozyskiwania oraz konwersji termicznej energii promieniowania słonecznego w budynku, *Prace Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN*, 11 (2006) 5-262.
4. H. Majchrzak, Energia Słońca w systemie elektroenergetycznym, „Fotowoltaika - Perspektywy rozwoju w Polsce”, dodatek specjalny do „Rzeczpospolitej” z dnia 7 grudnia 2012.
5. J. Bigorajski, Rozwój fotowoltaiki i instrumenty wsparcia finansowego, *Polska Energetyka Słoneczna*, I-IV (2015) 21-26.
6. E. Klugmann-Radziemska, Technologiczny postęp w fotowoltaice, *Czysta Energia*, 5 (2014) 40-42.
7. M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, Solar cell efficiency tables (version 57), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 29 (2021) 3– 15.
8. L. Santa-Cruz, T. Soares, R. Galvão, F. Tavares, I. Araújo, C. Frizzo, M. Santos, B. Neto, G. Machado, Effect of heterocyclic nitrogen ionic liquid additives on the rate of backreaction in DSSCs: an electrochemical characterization, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, (2021) (in press).
9. B. O'Regan, M. Gratzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature* 353 (1991) 737–740.
10. N. Papageorgiou, Dye-sensitized solar cells rival conventional cell efficiency, EPFL, <https://actu.epfl.ch/news/dye-sensitized-solar-cells-rival-conventional-ce-2/>, 2013.
11. ML System, Fotowoltaiczne moduły drukowane, <https://mlsystem.pl/dssc/>, 2020.

12. K. Siuzdak, M. Klein, K. Łapiński, A. Cenian, Barwnikowe ogniwa słoneczne, *Rynek Energii* 5 (2015) 75-83.
13. J. Walter, Wykorzystanie nanomateriałów w barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych, J. Mięka (red.) *Rozwiązania proekologiczne w zakresie produkcji*, Wydawnictwa Politechniki Krakowskiej, (2014) 51-61.
14. A. Drygała, Influence of TiO₂ film thickness on photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 642/1 (2021) 1-9.
15. K. Siuzdak, Energia elektryczna z kwiatów – ogniwa fotowoltaiczne wykorzystujące naturalne barwniki, *Fizyka w Szkole*, 1 (2014) 29-32.
16. K. Siedliska, A. Zdyb, Zastosowanie wybranych barwników organicznych w barwnikowych ogniwach słonecznych, *Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury* t. XXXIII, 63(3/16) (2016) 413-420.
17. A. Błaszczak, K. Joachimiak-Lechman, S. Sady, T. Tański, M. Szindler, A. Drygała, Environmental performance of dye-sensitized solar cells based on natural dyes, *Solar Energy* 215 (2021) 346-355.
18. S. Shalini, R. Balasundaraprabhu, T. Satish Kumar, N. Prabavathy, S. Senthilarasu, S. Prasanna, Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): a review: Sensitizers for DSSC, *International Journal of Energy Research* 40/10 (2016) 1303-1320.
19. K. Siuzdak, M. Klein, M. Szkoła, Badania i rozwój technologii ogniw PV, *Czysta Energia* 12 (2014) 32-34.
20. A. Drygała, M. Szindler, Influence of TiO₂ blocking layer on the photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells, *Proceedings of the 6th International Conference Contemporary Problems of Thermal Engineering CPOTE* (2020) 1339-1348.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Technologia wytwarzania ogniw fotowoltaicznych uczulanych barwnikiem

L. Poniewiera^a, K. Ksionsyk^a, D. Sudak^a, T. Janczak^a, W. Barczyk^a, A. Zdonek^b, A. Zarychta^c,
S. Leszc^c, A. Drygała^c

^a student, Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, kierunek Zarządzanie i Inżynieria Produkcji

^b uczeń I Liceum Ogólnokształcącego w Gliwicach

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

email: aleksandra.drygala@polsl.pl

Streszczenie: Fotowoltaika jest jednym z najszybciej rozwijających się sektorów Odnawialnych Źródeł Energii OZE – zarówno na Świecie, jak i w Polsce. Ogniwa fotowoltaiczne uczulane barwnikiem DSSCs zapoczątkowały ogromny przełom w dziedzinie fotowoltaiki. W ramach niniejszej pracy przedstawiono technologię DSSCs oraz wyznaczono jego podstawowe własności elektryczne.

Abstract: Photovoltaics is one of the fastest growing sectors of Renewable Energy Sources (RES) in the world as well as in Poland. Dye Sensitized Solar Cells DSSCs made huge breakthrough in the field of photovoltaics. In this study, technology of DSSCs and its electrical properties are presented.

Słowa kluczowe: fotowoltaika, ogniwa fotowoltaiczne uczulane barwnikiem, fotoanoda, przeciwelektroda, elektrolit, cienkie warstwy, sitodruk, własności elektryczne

1. WSTĘP

Wzrost liczby ludności, duże tempo rozwoju gospodarczego oraz postęp w zakresie tworzenia i wykorzystania nowych technologii powodują, że zapotrzebowanie na energię elektryczną cały czas rośnie. Pokrywane jest ono głównie przez spalanie paliw kopalnych takich jak węgiel, ropa naftowa czy gaz ziemny. Te źródła energii zaliczane są do nieodnawialnych, gdyż nie odnawiają się w krótkim okresie czasu, a ich wykorzystanie jest znacznie szybsze niż uzupełniania ich zasobów [1,2].

W obliczu wyczerpujących się zasobów konwencjonalnych źródeł energii, energia słoneczna i metody jej zamiany na inne formy nabierają coraz większego znaczenia. Słońce jest najobfitszym źródłem energii na Ziemi, a jej pozyskiwanie nie powoduje żadnych efektów ubocznych, szkodliwych emisji, czy zubożenia zasobów naturalnych. Urządzeniem

umożliwiającym bezpośrednią konwersję energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną jest ogniwo fotowoltaiczne [3,4]. W dzisiejszych czasach w praktyce wykorzystywane są przede wszystkim fotoogniwa I generacji, wykonane z półprzewodników na bazie krzemu, które charakteryzują się dużą niezawodnością i długą żywotnością. Są one zbudowane ze złącza p-n, w którym na styku dwóch materiałów – krzemu typu n i p powstaje pole elektryczne, które rozdziela powstające pod wpływem działania promieniowania słonecznego pary elektron-dziura. Ponadto krzemowe ogniwa fotowoltaiczne składa się z tekstury, warstwy pasywującej i antyrefleksyjnej zapewniającej lepszą absorpcję promieniowania słonecznego oraz elektrod przedniej i tylnej zbierających ładunek elektryczny [2,5-7].

Ogniwa fotowoltaiczne uczulane barwnikiem nazywane również ogniwami DSSCs (ang. dye-sensitized solar cells) lub Grätzela (od nazwiska twórcy) to urządzenia zaliczane do ogniw słonecznych trzeciej generacji, które pozbawione są klasycznego półprzewodnikowego złącza p-n i naśladują procesy występujące w przyrodzie, gdyż wykorzystują reakcje chemiczne zbliżone do zjawiska fotosyntezy [3,8.9].

Pomimo jeszcze niskich sprawności i mniejszej trwałości w porównaniu do ogniw I generacji DSSCs cieszą się coraz większym zainteresowaniem ze względu m. in. na niską cenę wykorzystywanych materiałów, nieskomplikowany proces produkcji oraz transparentność pozwalającą znacznie zwiększyć zakres ich zastosowań [10-12].

2. BUDOWA I ZASADA DZIAŁANIA DSSCs

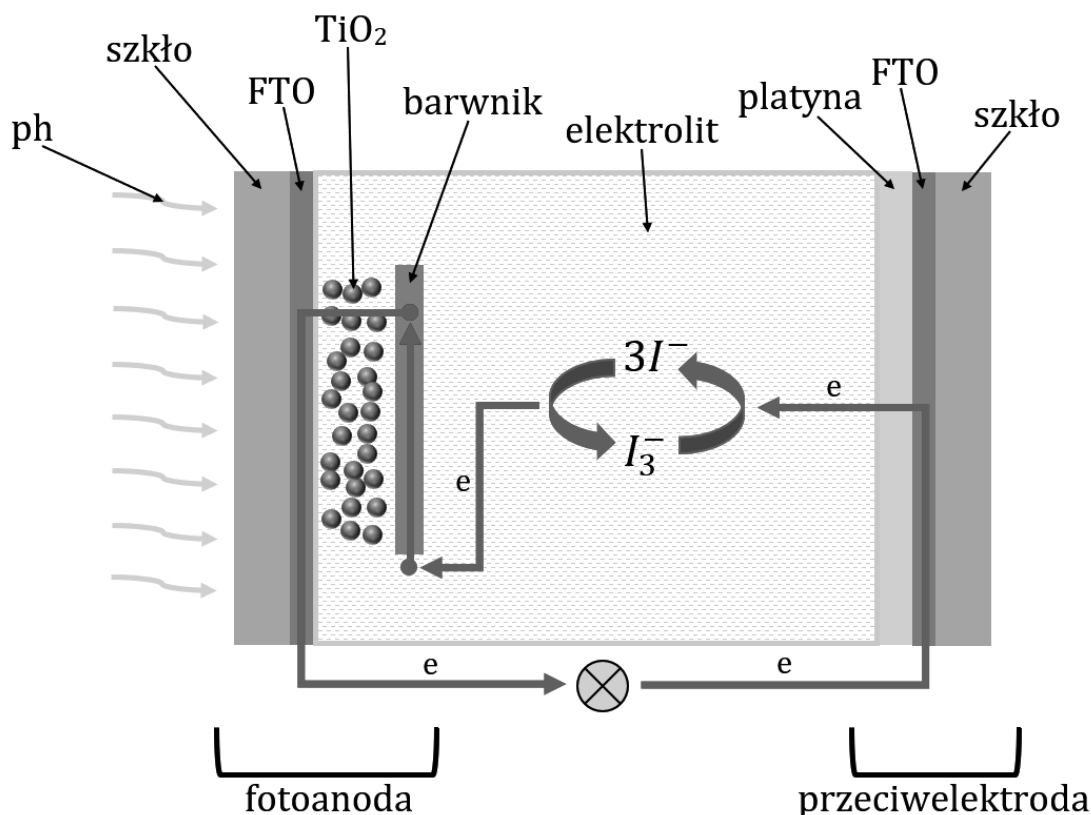
W przeciwieństwie do popularnych obecnie mono- i polikrystalicznych fotoogniw, DSSCs oparte są na nowych materiałach funkcjonalnych, takich jak nanocząstki metali, tlenki metali, barwniki i elektrolit [3,5]. Na Rysunku 1 przedstawiono budowę i zasadę działania barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego. Pod wpływem padającego promieniowania słonecznego foton absorbowany jest przez cząsteczki barwnika powodując wzbudzenie elektronu ze stanu podstawowego. Elektron przekazywany jest do przewodzącej elektrody TCO (ang. transparent conductive oxide) przez porowatą warstwę półprzewodnika (najczęściej TiO_2) i obwodem zewnętrznym przepływa do przeciwelektrody gdzie zostaje zredukowany. Warstwa platyny nałożona na przewodzące, przezroczyste podłoże stanowi katodę barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego. Ma ona na celu katalizowanie reakcji redukcji do [3]. Elektrolit wypełniając przestrzeń pomiędzy elektrodami regeneruje barwnik umożliwiając jego powrót ze stanu wzbudzonego do podstawowego [13,14].

W ramach niniejszej pracy przedstawiono technologię wytwarzania ogniwa fotowoltaicznego uczulanego barwnikiem z wykorzystaniem sitodruku oraz wyznaczono jego podstawowe własności elektryczne.

3. TECHNOLOGIA WYTWARZANIA OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH UCZULANYCH BARWNIKIEM

W ramach niniejszej pracy barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne wytworzono według następujących etapów:

- wykonanie fotoanody (przygotowanie podłoża, naniesienie warstwy TiO_2 , barwienie)
- przygotowanie przeciwelektrody,
- połączenie fotoanody z przeciwelektrodą i umieszczenie elektrolitu pomiędzy nimi.



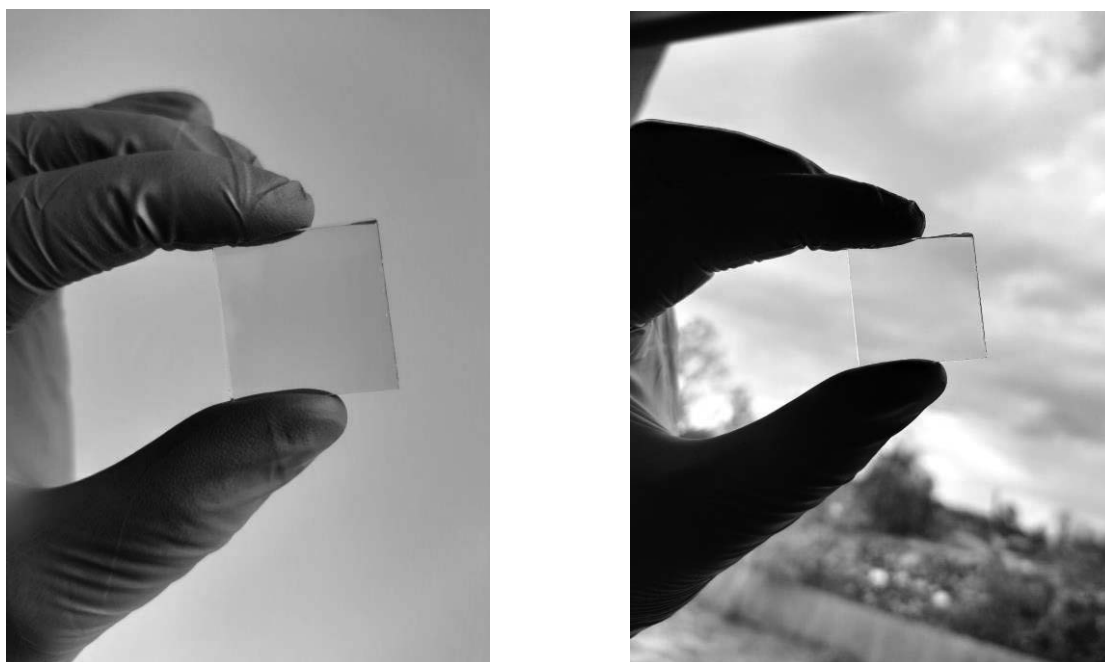
Rysunek 1. Schemat budowy i zasada działania DSSC [5,8,13]

Figure .1 Scheme of structure and working principle of DSSC [5,8,13]

3.1. Wytworzenie fotoanody

Fotoanodę DSSCs stanowi mezoporowata warstwa półprzewodnika o szerokiej przerwie energetycznej (np. TiO₂, ZnO, Nb₂O₅, SnO₂) z zaadsorbowanym na powierzchni barwnikiem, osadzona na przezroczystym podłożu z naniesioną warstwą przewodzącą TCO (ang. transparent conductive oxide) [13,15].

W ramach niniejszej pracy jako podłoże w barwnikowym ogniwie fotowoltaicznym wykorzystano płytki szklane z jednostronnie osadzoną warstwą tlenku cyny domieszkowanego fluorem FTO (ang. fluorine-doped tin oxide) o rezystywności $7 \Omega/\square$ i wielkości $25 \times 25 \times 2,3 \text{ mm}$ (Rys. 2). Płytki kolejno czyszczono w izopropanolu, detergencie i alkoholu etylowym poddając działaniu ultradźwięków w każdym z odczynników przez 10-15 minut, a następnie suszono sprężonym powietrzem. Na tak przygotowane podłoże szklane z FTO naniesiono pastę TiO₂ - 18NR-T firmy Greatcell Solar (o powierzchni $7 \times 7 \text{ mm}$) metodą sitodruku z wykorzystaniem poliestrowego sita, którą wygrzewano w piecu w temperaturze 500°C w czasie 30 minut (Rys. 3). Dwutlenek tytanu jest powszechnie stosowany ze względu na swoje zalety takie jak: niska cena, dostępność, nietoksyczność i biokompatybilność. Niestety materiał ten nie pochłania w znacznym stopniu światła widzialnego dopiero zaadsorbowanie na jego powierzchni odpowiedniego barwnika znacznie zwiększa jego własności absorpcyjne [16-18]. W związku z tym warstwę TiO₂ naniesioną na szkiełko z FTO uczulano barwnikiem N719 (Di-tetrabutylamoniowy cis-bis (izotiocyjanato) bis (2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarboksyloato) ruten (II)) przez 24 godziny.



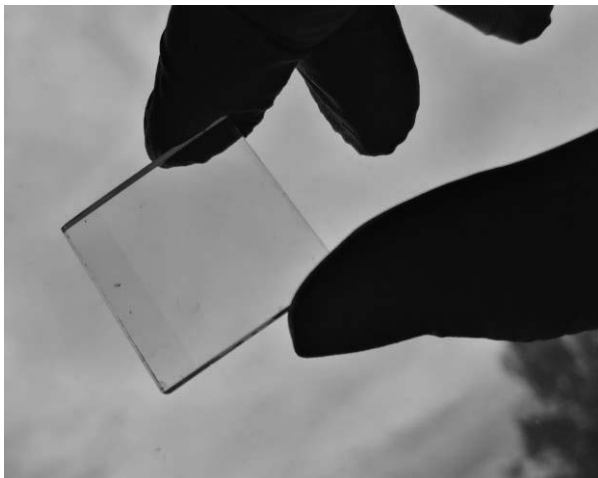
Rysunek 2. Podłoże szklane z osadzoną warstwą FTO
Figure 2. FTO coated glass substrate



Rysunek 3. Warstwa TiO_2 naniesiona na podłoże szklane z FTO a) przed wygrzaniem, b) po wygrzaniu
Figure 3. TiO_2 layer deposited on FTO coated glass substrate a) before heating, b) after heating

3.1. Wytworzenie przeciwelektrody (katody)

Przeciwelektroda w DSSCs bierze udział w transporcie ładunków pomiędzy elektrodami i jest niezbędna do prawidłowego przebiegu reakcji redoksowych / [19,20]. Jak dotąd najbardziej preferowanym materiałem katalitycznym jest platyna, która wykazuje bardzo dobrą przewodność, stabilność chemiczną wobec korozyjnego elektrolitu i zdolność elektrokatalityczną do jego redukcji [21]. Przeciwelektrodę platynową (Rys. 4) wytworzono przez naniesienie na podłoże szklane z FTO pasty platynowej (firmy Sigma Aldrich) metodą sitodruku (Rys. 5), którą następnie wygrzano w temperaturze 450°C w czasie 30 minut.



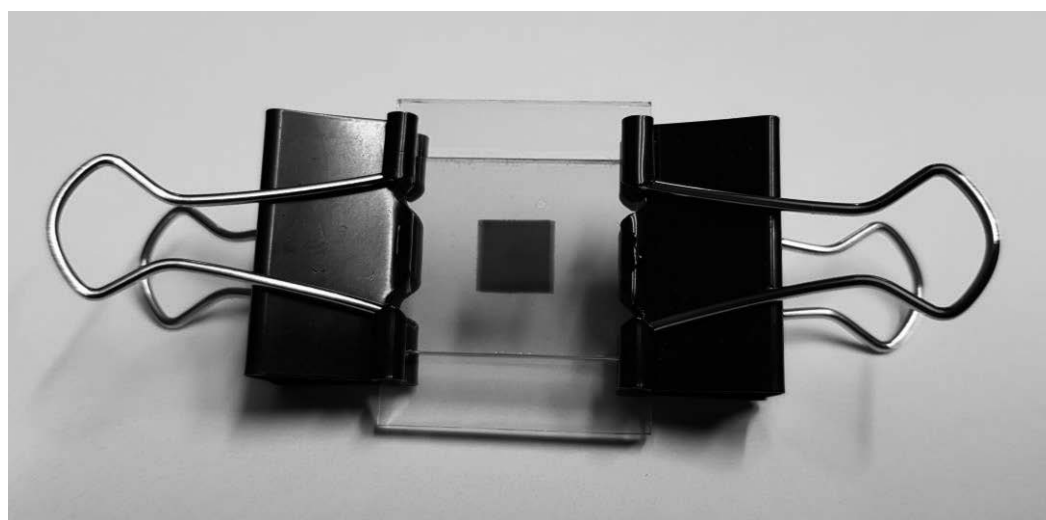
Rysunek 4. Przeciwelektroda platynowa
Figure 4. Platinum counter electrode



Rysunek 5. Sitodrukarka MS 300
Figure 5. Screenprinting machine MS 300

3.3. Złożenie poszczególnych elementów DSSCs i wypełnienie elektrolitem

W celu wytworzenia DSSC połączono ze sobą dwie elektrody fotoanodę z katodą, a pomiędzy nimi umieszczono elektrolit EL-HSE (firmy Greatcell Solar) zawierający parę redokсовą jodek/trójjodek. Na Rysunku 6 przedstawiono rzeczywistą architekturę wytworzonego barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego.



Rysunek 6. Wytworzone barwnikowe ogniwo fotowoltaiczne
Figure 6. Dye-sensitized solar cell obtained in this experiment

4. WYNIKI BADAŃ WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNYCH DSSCs

Własności elektryczne wytworzonych DSSCs wyznaczono przy użyciu systemu do pomiaru charakterystyk prądowo-napięciowych SS I V CT 02 firmy PV Test Solutions Tadeusz Żdanowicz (Rys. 7). Pomiar wykonano przy natężeniu oświetlenia 1000 W/m^2 i widmie promieniowania słonecznego AM 1,5.

Wyznaczone wartości: napięcia obwodu otwartego U_{oc} , prądu zwarcia I_{sc} , współczynnika wypełnienia FF , maksymalnej mocy P_m , oraz sprawności przetwarzania energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną η zestawiono w Tabelicy 1.



Rysunek 7. System do pomiaru własności elektrycznych DSSCs

Figure 7. System for testing of electrical properties of DSSCs

Tabela 1. Własności elektryczne wytworzonych barwnikowych ogniw fotowoltaicznych

Table 1. Electrical properties of the produced DSSCs

Własności elektryczne	U_{oc}	I_{sc}	FF	P_m	η
	0,68 V	4,81 mA	0,61	1,99 mW	4,62%

5. WNIOSKI

Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne mają niższe sprawności w stosunku do standardowo produkowanych krzemowych ogniw fotowoltaicznych. Jednak biorąc pod uwagę ich zalety takie jak dobry stosunek wydajności do ceny, transparentność, praca przy szerokim kącie padania światła oraz przy niskim natężeniu promieniowania sprawiają, że stają się one konkurencyjne dla ogniw słonecznych I generacji. Brak konieczności stosowania zaawansowanej i wysokokosztowej aparatury (np. sitodruk), kontrolowanych warunków atmosfery, ogólnodostępność oraz niska cena większości wykorzystywanych materiałów redukuje koszty ich produkcji. Wydajność fotoogniw jest uzależniona od zjawisk przebiegających na granicy faz pomiędzy półprzewodzącym tlenkiem metalu, barwnikiem, warstwą katalityczną oraz elektrolitem. Zastosowana w ramach niniejszej pracy technologia pozwoliła na wytworzenie DSSCs o sprawności 4,62 %.

PODZIĘKOWANIA

Pracę zrealizowano w ramach kształcenia zorientowanego projektowo – PBL programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza w zakresie projektu pt.: „Analiza wpływu zastosowania barwników syntetycznych i naturalnych na własności fotowoltaiczne barwnikowych ogniw słonecznych”.

LITERATURA

1. J. Malko , P. Maślankiewicz , H. Wojciechowski, Energetyka w perspektywie roku 2035. Wizja British Petroleum, Instal, 10 (2015) 7-11.
2. S. Chowdhury, K.S. Rahman, T. Chowdhury, N. Nuthammachot, K. Techato, Md. Akhtaruzzaman, S. Tiong, K. Sopian, N. Amin, An overview of solar photovoltaic panels' end-of-life material recycling, Energy Strategy Reviews, 27 (2020) 100431.
3. K. Siuzdak, M. Klein, K. Łapiński, A. Cenian, Barwnikowe ogniwa słoneczne, Rynek Energii 5 (2015) 75-83.
4. M. Alhamed, A.S. Issa, A.W. Doubal, Studing of natural dyes properties as photo-sensitizer for dye sensitized solar cells (DSSC), Journal of Electron Devices, 16 (2012) 1370-1383.
5. L. Poniewiera, K. Broy, N. Feldek, K. Ksionsyk, K. Niedziela, D. Sudak, M.M. Szindler, A. Drygała, Analiza wpływu zastosowania materiałów węglowych na własności fotowoltaiczne barwnikowych ogniw słonecznych, Poszerzamy Horyzonty, 21/3 (2020) 156-172.
6. M. Grätzel, Solar cells to dye for, Nature, 421 (2003) 586–587.
7. K. Gnyra Ogniwa fotowoltaiczne i ich rodzaje. O budowie, działaniu i sprawności, InstalReporter, 01 (2019) 17-18.
8. A. Drygała, M. Szindler, M. M. Szindler, E. Jonda, Atomic layer deposition of TiO₂ blocking layers for dye-sensitized solar cells, Microelectronics International, 37/2 (2020) 87-93.
9. M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells, Journal of Photochemistry and Photobiology C, 4 (2003) 145–153.

10. R.S. Shelke, S.B. Thombre, S.R. Patrikar, Status and perspectives of dyes used in dye sensitized solar cells, *International Journal of Renewable Energy Resources* 3 (2013) 51-61.
11. B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature* 353 (1991) 737-740.
12. Dye Sensitized Solar Cells, *Sinovoltaics*, <https://sinovoltaics.com/learning-center/solar-cells/dye-sensitized-solar-cells/>, 2019.
13. K. Sharma, V. Sharma, S.S. Sharma, Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status, *Nanoscale Research Letters*, 13 (2018) 381.
14. S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Nazeeruddin, M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, *Nature Chemistry* 6 (2014) 242-247.
15. J. Dziejczak, P. Kwaśnicki, L. Marszałek, Deposition methods of TiO₂ on the glass and characterisation of conductive layer in DSSC, *Elektronika: konstrukcje, technologie, zastosowania*, 59/9 (2018) 6-8.
16. A. Kopczyńska, H. Podsiadło, Wykorzystanie technik druku w produkcji tanich ogniw fotowoltaicznych, *Acta Poligraphica*, 9 (2017) 41-49.
17. L. Andrade, S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, H. Aguilar Ribeiro, A. Mendes, M. Graetzel, Influence of different cations of N3 dyes on their photovoltaic performance and stability, *International Journal of Chemical Engineering*, 2009 (2009) 1-7.
18. D.T. Nguyen, T. Iwai and K. Taguchi, Dye-sensitized solar cells based on MK2 dye, PMMA-based quasi-solid electrolyte, and flexible CNT counter electrode. *Energy Reports* 6 (2020) 872-876.
19. M. Klein, K. Siuzdak, A. Cenian, Barwnikowe ogniwa słoneczne z przeciwelektrodą grafenową, 1-4 (2014) 5-9.
20. A. Drygała, L.A. Dobrzański, M. Prokopiuk vel Prokopowicz, M. Szindler, K. Lukaszewicz, M. Domański, A carbon-nanotubes counter electrode for flexible dye-sensitized solar cells, *Materiali in Tehnologije*, 51(4) (2017) 623-629.
21. A. Iefanova, U. Gautam, P. Poudel, D. Davoux, Low cost platinum counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Proceedings of 2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* (2013) pp. 2716-2719.



STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Inteligentne powłoki samowykrywające uszkodzenia

J. Popis^a, P. Barski^a, M. Kubiś^a, T. Tański^b

^a Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: julipop111@student.polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: tomasz.tanski@polsl.pl

Streszczenie: W artykule opisane zostały inteligentne powłoki ze wskaźnikami wykrywającymi uszkodzenia w powłoce. Inteligentne powłoki mogą wskazywać uszkodzenia powłoki i korozji metalu we wczesnych stadiach. Przedstawiono gatunki sensorów w powłokach inteligentnych tworzone przez fluorescencyjne wskaźniki korozji, wskaźniki zmieniające kolor pod wpływem korozji oraz wskaźniki uwalniane mechanicznie. Przy uszkodzeniu powłoki i inicjacji korozji na podłożu metalowym wskaźniki są uwalniane i aktywowane przez zmianę pH lub obecność kationu metalicznego w wyniku korozji i innych reakcji fizykochemicznych w obrębie lokalnego defektu. W ten sposób systemy powłokowe mogą wyrażać silne sygnały fluorescencyjne lub zmianę koloru, aby podkreślić uszkodzenie danej powłoki. W artykule opisano wskaźniki fluorescencyjne stosowane na stalach, stopach miedzi oraz stopach aluminium. Włączenie wskaźników kolorystycznych do powłok posiada zaletę bezpośredniej wizualizacji korozji gołym okiem, który ma zastosowanie w felgach przemysłowych. Najczęściej są to felgi samochodowe. Mogą być to felgi ceramiczne, aluminiowe oraz stalowe. Częsteczki wskazujące pH (fenoloftaleina (PhPh), bromotymol niebieski, zieleń bromokrezolowa, czerwień fenolowa, czerwień obojętna, czerwień krezolowa) stosowane są do wykrywania korozji. Jednym z optymalnych wskaźników pH jest cząsteczka fenoloftaleina (PhPh) wykorzystywany jest wysoki kontrast kolorystyczny przy zmianach pH. Wbudowanie wskaźników w mikro- lub nanokapsułki jest stosowane w celu zwiększenia ich niezawodności, jak również optymalizacji wydajności barwienia. Ponadto, dwufunkcyjne powłoki łączące w sobie zdolność do samoregeneracji i samonaprawy mogą nie tylko wykrywać uszkodzenia powłoki, ale również autonomicznie odzyskiwać właściwości barierowe. Rozwój samoregulujących powłok antykorozyjnych ma zatem duży potencjał dla poprawy bezpieczeństwa i żywotności materiałów w różnych zastosowaniach przemysłowych. Wskaźniki fluorescencyjne stosowane są w badaniach jakości spoin spawanych, do tego stosowane są badania penetracyjne.

Abstract: In this paper, intelligent coatings with indicators that detect damage in the coating are described. Smart coatings can indicate coating damage and metal corrosion in the early stages. The sensor species in smart coatings are presented in this paper are fluorescent corrosion indicators, indicators that change color under corrosion and mechanically released

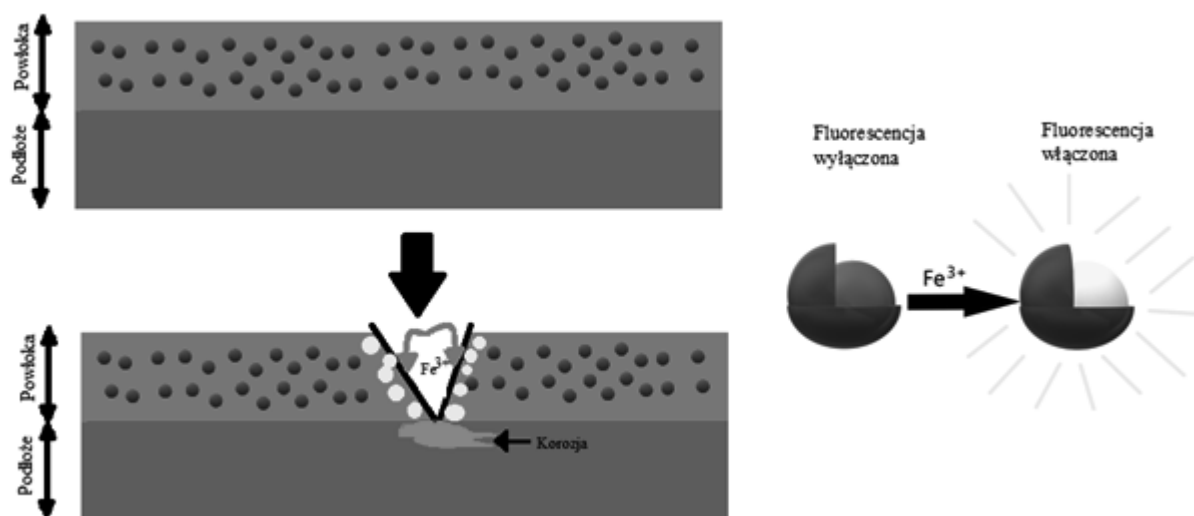
indicators. Upon coating failure and corrosion initiation on a metal substrate, indicators are released and activated by a change in pH or the presence of a metallic cation due to corrosion and other physicochemical reactions within the local defect. In this way, coating systems can express strong fluorescence signals or color changes to highlight damage to a particular coating. This paper describes fluorescent indicators used on steel, copper alloys and aluminum alloys. The incorporation of color indicators into coatings has the advantage of direct visualization of corrosion with the naked eye, which is applicable to industrial rims. The most common are car rims. They can be ceramic wheels, aluminum wheels and steel wheels. PH indicating particles are used for corrosion detection. These are: phenolphthalein (PhPh), bromothymol blue, bromocresol green, phenol red, neutral red, cresol red. One of the optimal pH indicators is the molecule phenolphthalein (PhPh) is used high color contrast with pH changes. Embedding indicators in micro- or nanocapsules is emphasized to increase their reliability as well as to optimize staining efficiency. In addition, dual-functional coatings combining self-healing and self-repairing capabilities that can not only detect coating damage but also autonomously recover barrier properties have been introduced. The development of self-adjusting anti-corrosion coatings therefore has great potential for improving the safety and service life of materials in various industrial applications. Fluorescence indicators are used to test the quality of welded joints, penetrant testing is used for this.

Słowa kluczowe: inteligentne powłoki, wskaźniki korozji

1. WSTĘP

Na świecie znanych jest wiele materiałów inżynierskich mających różnorodne zastosowania. Materiały inżynierskie charakteryzują się odpowiednimi własnościami fizycznymi, wśród których można wyróżnić takie jak: własności mechaniczne, elektryczne czy optyczne (twardość, plastyczność, dobre przewodnictwo cieplne i elektryczne). Jednakże niektóre z nich wykazują dużą podatność na oddziaływanie środowiska, w którym się znajdują. Oddziaływanie to powoduje pogorszenie własności mechanicznych materiału, co jest przyczyną dużych strat ekonomicznych. Korozja to niszczenie materiałów pod wpływem działania środowiska, jednak dotyczy ona przede wszystkim metali, które ulegają reakcji utleniania. Stąd też konieczność badań nad ochroną przeciwko korozji, której całkowite wyeliminowanie nie jest możliwe, jednakże możliwe jest znacznie spowolnienie oraz zmniejszenie intensywności zjawiska. W dzisiejszych czasach znane są już dziesiątki metod ochrony przed korozją. Najpowszechniejszą z opracowanych technik jest stosowanie powłok ochronnych wśród których można wyróżnić powłoki metalowe, nieorganiczne i organiczne [1]. Powłoka organiczna, oprócz spełniania funkcji ochronnej i estetycznej, może również służyć jako czujnik korozji. Można to osiągnąć, wprowadzając cząsteczki wskaźnikowe do preparatów powłokowych, które są w stanie wykryć początek korozji ze względu na ich interakcję z jonami wytwarzanymi podczas procesu korozji. W wyniku tej interakcji zmienia się kolor lub fluorescencja wskaźnika i można ją zarejestrować. Ta metoda wykrywania jest nieniszcząca, jak i umożliwia wykrywanie in situ. Różne sondy fluorescencyjne, takie jak lumogalion, morina i kwas 8-hydroksychinolino-5-sulfonowy używane są do wykrywania korozji aluminium poprzez kompleksowanie z jonami Al^{3+} uwalnianymi w anodowym miejscu korozji. W wyniku tego kompleksowania powstaje fluorescencja wzmocniona chelatacją (CHEF) [2].

Najczęściej stosowanym nanonośnikiem do przechowywania substancji wykrywających korozję jest mezoporowata krzemionka. Rodzaj pochodnej rodaminy B wprowadzany jest do mezoporowatej krzemionki metodą zolu-żelu w postaci nanokapsułek, ma na celu uniemożliwienie przedwczesnego wyciekania barwników przez wykorzystanie hydrofobowego charakteru rdzenia oraz jednocześnie umożliwienie dyfuzji do wewnątrz jonów żelazowych. Rysunek 1 przedstawia powłokę z nanokapsułkami, która podczas badań generowała bardzo silne sygnały fluorescencyjne ze względu na zachodzący efekt CHEF i pozwalała na czułą detekcję fluorescencyjną jonów żelaza wytwarzanych podczas anodowego rozpuszczania stali nierdzewnej AISI 304. Dzięki stosowaniu nanokapsułek, niektóre czujniki stają się bardziej czułe na wstępujące procesy korozyjne [3].



Rysunek 1. Schemat wczesnego wykrywania korozji stali na podstawie powłoki zawierającej nanokapsułki fluorescencyjne [3]

Figure 1. Scheme of early detection of steel corrosion on the basis of a coating containing fluorescent nanocapsules [3]

Aby powłoki samoregulujące miały większe zastosowanie w praktyce, podjętych zostało wiele prac badawczych w zakresie wykrywania korozji za pomocą widocznych zmian ich koloru. Opracowano substancje chemiczne, zmieniające kolory w wyniku zmiany struktury molekularnej podczas korozji środowiskowej. Kolor może być zmieniony przez kwasowość lub oddziaływanie jonów metali. A powłoka, która zmienia kolor w momencie rozpoczęcia korozji, znacznie ułatwia proces kontroli wizualnej. Tabela 1 przedstawia kolory wskaźników i odpowiadające im zmiany kolorów, systemy powłok, jak również jony reagujące z wskaźnikami.

Tabela 1. Wskaźniki fluorescencyjne związane z korozją i ich zastosowanie [3]

Table 1. Corrosion-related fluorescent indicators and their application [3]

Wskaźnik koloru	Zawartość	Powłoka i podłoże	Jony reagujące	Zmiana koloru
1,10-fenantrolina	Nanocząstki krzemionki	Stal epoksydowa	Fe ²⁺	Czerwono pomarańczowy
1,10-fenantrolina-5-amina	Tlenek grafenu	Poliuretan	Fe ²⁺	Czerwony
Fenoloftaleina	Nanocząstki krzemionki	Poli(imidek eteru) Stop Mg	OH ⁻	Różowy
Fenoloftaleina	Nanocząstki krzemionki	Epoxy Stop Al/Mg	OH ⁻	Różowy
Fenoloftaleina	Nanocząstki krzemionki	Stop akrylu i uretanu Stop Al	OH ⁻	Różowy
Fenoloftaleina	PDVB-graft-P(DVB-co-AA)	Powłoka akrylowa Stal	OH ⁻	Różowy
Fenoloftaleina	Mikrokapsułki polimocznikowe	Poliuretan Stop Mg	OH ⁻	Różowy

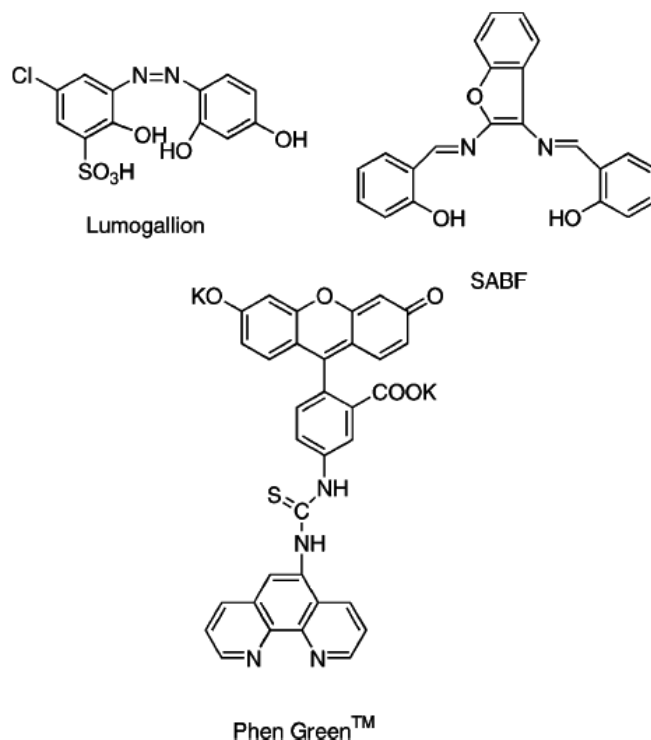
Powszechne cząsteczki wskazujące pH, które mogą być stosowane w przypadku wykrywania korozji to [3]:

- fenoloftaleina (PhPh)
- bromotymol niebieski
- zieleń bromokrezolowa
- czerwien fenolowa,
- czerwien obojętna
- czerwieni krezolowa

Jednym z optymalnych wskaźników pH jest cząsteczka fenoloftaleina (PhPh) wykorzystywany jest wysoki kontrast kolorystyczny przy zmianach pH, będąc bezbarwny, gdy wartość pH jest niższa niż 8,2, ale zmieniający się w jasny różowy kolor w zakresie pH 8,2-12,0. Dlatego cząsteczka PhPh można wykorzystać do wykrywania anionu wodorotlenkowego związanego z reakcją korozji katodowej [3].

Fenantrolina jest uważana za wydajny wskaźniki jonów metali, które wykazują intensywnie czerwoną barwę w wyniku reakcji chromogenicznej z jonami żelaza. Najsilniejszą intensywność barwy wykazuje Phen-Fe²⁺, podczas gdy, stosunek molowy Fe²⁺ do Phen wynosił 0,5, co wskazuje na to że ich kompleksem wiążącym jest [Fe(Phen)₂]²⁺. Granica wykrywalności Fe²⁺ wynosiła zaledwie 0,1 ppm, co świadczy o bardzo wysokiej czułości detekcji. W związku z tym, zlokalizowana korozja stali może być łatwo wykryta przez powłoki z dodatkiem Phen. Samorozpływną powłokę epoksydową na powierzchni stali uzyskano metodą łatwego wprowadzenia 1,10-fenantroliny jako sondy. 1,10-fenantrolina została najpierw wprowadzona do mezoporowatych nanocząstek krzemionki, a następnie zamknięta w otoczce z chitozanu. W ciągu pięciu minut po zanurzeniu w roztworze NaCl, wytworzone

jony Fe^{2+} w uszkodzonym obszarze można szybko wykryć dzięki wyraźnemu kolorowi pomarańczowo-czerwonemu, uwalnianemu z nanocząstek zawierających 1,10-fenantroliny. Następnie intensywność koloru wzrastała stopniowo w granicach 120 min i zapewnia informację o uszkodzeniu powłoki. W przedstawionych badaniach oprócz podejścia kapsulacyjnego, 1,10-fenantrolino-5-amina i 5-akryloamido-1,10-fenantrolinę szczepiono chemicznie na alkidowych i akrylowych żywicach powłokowych z optymalnym stopniem modyfikacji wynoszących odpowiednio $\sim 1,9\%$ i $2,5\%$ (rys. 2).



Rysunek 2. Struktury chemiczne sond fluorescencyjnych [8]
Figure 2. The chemical structures of fluorescent probes [8]

Modyfikacja chemiczna zabezpieczyła skutecznie przed nierównomiernym rozkładem oraz przedwczesnym usuwaniem dodatków detekcyjnych, co zapewnia pożądaną efektywność detekcji przy wszystkich miejscach styku metal-powłoka przez cały okres użytkowania. W odniesieniu do ochrony antykorozyjnej, ze względu na zmniejszenie ilości grup polarnych po modyfikacji cząsteczki fenantroliny, żywice modyfikowane o lepszej hydrofobowości posiadały lepsze właściwości barierowe w porównaniu z żywicami o mniejszej hydrofobowości powłoki [3].

2. FLUORESCENCYJNE WSKAŹNIKI KOROZJI

Cząsteczki związków fluorescencyjnych wykorzystywane do wykrywania korozji powinny wykazywać wyraźne wzmocnienie lub zmniejszenie fluorescencji bądź przesunięcie pików fluorescencji podczas reakcji związanych z korozją. Niektóre fluorescencyjne związki chemiczne mogą wchodzić w interakcje z określonymi kationami metali. Szczególne

skompleksowanie fluoroforów jonami metali prowadzi do fluorescencji wzmocnionej chelatacją (CHEF) jako reakcji „włączania” lub wygaszania wzmocnionej chelatacją (CHEQ) jako reakcji „wyłączania”. Zmiany fluorescencji występują również, gdy cząsteczki reagują z jonami wodoru podczas reakcji anodowych i jonami wodorotlenkowymi w wyniku reakcji katodowych. Tabela 2 przedstawia reprezentatywne wskaźniki fluorescencyjne, ich pojemniki, odpowiednie powłoki i podłoża metalowe, a także reagujące czynniki ze wskaźnikami [3].

Tabela 2. Fluorescencyjne wskaźniki korozji [3]

Table 2. Fluorescent corrosion indicators [3]

Wskaźnik fluorescencyjny	Pojemnik	Powłoka	Podłoże	Czynniki reagujące
7-hydroksykumaryna	-	Powłoka akrylowa	Stop Al	OH ⁻
Kumaryna	-	Powłoka akrylowa	Stop Al	OH ⁻
Fenylfluoron	-	Powłoka akrylowa	Stop Al	Al ³⁺
Fluoresceina	-	Żywica epoksydowa	Stop Al	OH ⁻
8-hydroksychinolina	-	Żywica epoksydowa	Stal	Fe ³⁺
Kwas 8-hydroksychinolino-5-sulfonowy	-	Żywica epoksydowa	Stop Al	Al ³⁺
Lumogallion	-	Żywica epoksydowa	Stop Al	Al ³⁺
FD1	-	Żywica epoksydowa	Stal	Fe ³⁺
FD1	-	Żywica epoksydowa	Stop Al	H ⁺
Kumaryna 120	-	Żywica epoksydowa	Stop Al	H ⁺
Rodamina-etylenodiamina	-	Żywica epoksydowa	Stop Cu	Cu ²⁺
RHS	ZIF-8	Żywica epoksydowa	Stop Cu	Cu ²⁺
Kumaryna	Mikrosfera organiczna	Żywica epoksydowa	Stal	OH ⁻
Pochodna rodaminy B.	Nanokapsułki krzemionkowe	Poli (winylobutyral-ko-alkohol winylowy-ko-octan winylu)	Stal	Fe ³⁺

2.1. Fluorescencyjne wskaźniki korozji stosowane na stopach aluminium

Aluminium i jego stopy to grupa materiałów wykorzystywanych w różnych konstrukcjach inżynierskich. Aluminium jest metalem bardzo aktywnym termodynamicznie, który charakteryzuje się naturalną odpornością na korozję. Gęsta, obojętna, ochronna warstwa tlenku aluminium tworzy się szybko, gdy metal jest wystawiony na działanie środowiska zawierającego tlen (np. powietrze, woda) i chroni powierzchnię metalu przed korozją. Dzięki warstwie ochronnej materiał jest bardziej nieaktywny termodynamicznie. Ochronna warstwa tlenku może ulec destabilizacji, w wyniku czego może pojawić się korozja. Tlenek nie jest stabilny w roztworach kwaśnych (pH <4) lub zasadowych (pH > 9), ani w obecności agresywnych jonów (takich jak chlorki obecne w słonej wodzie), które mogą lokalnie atakować tlenek i powodować powstawanie wżerów. Gdy metal znajduje się w środowisku słonej wody, jony chlorkowe będą migrować do wgłębienia, aby zrównoważyć ładunek dodatni. W wyniku tego powstaje chlorowódór (HCl), który dodatkowo rozpuszcza

metal i przyspiesza propagację wżerów. Stopy aluminium 2xxx (np. Al 2024-T3), znalazły zastosowanie m.in. w lotnictwie ze względu na niewielką masę i dobre własności mechaniczne. Stopy te są szczególnie podatne na korozję wżerową ze względu na obecność cząstek międzymetalicznych bogatych w miedź (3,8-4,9%). Cząsteczki te działają jak katody powodując miejscowe rozpuszczanie i wżery otaczającej matrycy aluminiowej. W związku z tym stopy Al 2024-T3 są zwykle stosowane tylko wtedy, gdy są zabezpieczone przez alkanowanie lub malowanie. Powłoki epoksydowe są jednymi z najczęściej stosowanych powłok ochronnych na powierzchniach aluminiowych ze względu na ich wyjątkową przyczepność, doskonałą odporność chemiczną, na kwasy i wodę, stabilność termiczną i doskonałą wytrzymałość mechaniczną [4].

Liu i Wheat [5] dzięki zastosowaniu powłoki epoksydowej wzbogaconej o kumarynę 120, możliwe było wykrycie początku korozji występującej na stopie aluminium, który zmienił się ze stanu fluorescencyjnego na niefluorescencyjny po wytworzeniu jonów wodorowych w miejscu korozji anodowej. Wraz ze wzrostem grubości powłoki, intensywność emisji fluorescencji malała ze względu na większą absorpcję fluorescencji przez samą powłokę, podczas gdy impedancja EIS wzrastała. Optymalną grubość powłoki określono na 80 μm po zbilansowaniu intensywności fluorescencji i ochrony powłoki. W innym badaniu fenylofluoron (PF) został włączony do farby akrylowej w celu monitorowania korozji aluminium. Otrzymana powłoka wykazywała wrażliwość na korozję poprzez wygaszanie fluorescencji PF przez Al^{3+} powstającym podczas anodowej reakcji korozji. Czułość wykrywania określono przez pomiar czasu, w którym pojawiła się pierwsza plamka CHEQ, a korozję pod warstwą potwierdzono przez obserwację wżerów w miejscach wygaszania fluorescencji za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). W przeciwieństwie do CHEF (ang. chelation-enhanced fluorescence, tłum. fluorescencja wzmocniona chelatacją), wskaźniki CHEQ (ang. chelation-enhanced quenching, tłum. hartowanie wspomaganie chelatacją) wykazują znaczny spadek fluorescencji po kompleksowaniu z kationami metali lub jonami H^+/OH^- . Wskaźnik jakim jest kumaryna 120 wykazuje wygaszanie fluorescencji w kwaśnym pH poniżej 4. Porównując CHEQ z CHEF, metoda CHEF jest bardziej odpowiednia, ponieważ łatwiej jest wykryć plamy fluorescencyjne na niefluorescencyjnym tle niż ocenić niewielki spadek ogólnej fluorescencji, jak jest w przypadku CHEQ. Jeśli wskaźnik wykazuje fluorescencję „włączającą się” podczas interakcji z jonami wytwarzanymi podczas procesu korozji, można osiągnąć bardzo wysoką czułość wskazań. Wykazano, że granice wykrywalności związków fluorescencyjnych są znacznie niższe, o 102–104 razy, niż w przypadku wskaźników kolorymetrycznych. Poza tym sondy fluorescencyjne mogą działać niezależnie od powłok przezroczystych lub nieprzezroczystych w obecności pigmentów. Na intensywność fluorescencji sond może wpływać reagowanie z nadmierną ilością jonów metali lub zmiana zlokalizowanej wartości pH, stąd należy wziąć pod uwagę odpowiednią ilość dodawanych sond fluorescencyjnych, podejście kapsułowe i krytyczną grubość powłoki. Sygnały fluorescencji nie są zauważalne gołym okiem w świetle dziennym, dlatego do obserwacji fluorescencji wymagane jest wzbudzenie UV przy określonych długościach fal, co może być niewygodne w zastosowaniach praktycznych [3].

Na stopy aluminium stosowane są powłoki ze wskaźnikami wykrywającymi procesy korozyjne we wczesnym stadium. Powłokę fluorescencyjną tworzy się poprzez wprowadzenie fenylofluoronu (PF) do farby akrylowej jako materiału czujnikowego. Barwnik fluorescencyjny PF reaguje z jonami glinu na skorodowanym podłożu aluminiowym, powodując wygaszanie fluorescencji obserwowane w świetle UV. Farba akrylowa jest wrażliwa na podstawowe procesy korozyjne, reagując z Al^{3+} w wyniku reakcji anodowej towarzyszącej korozji.

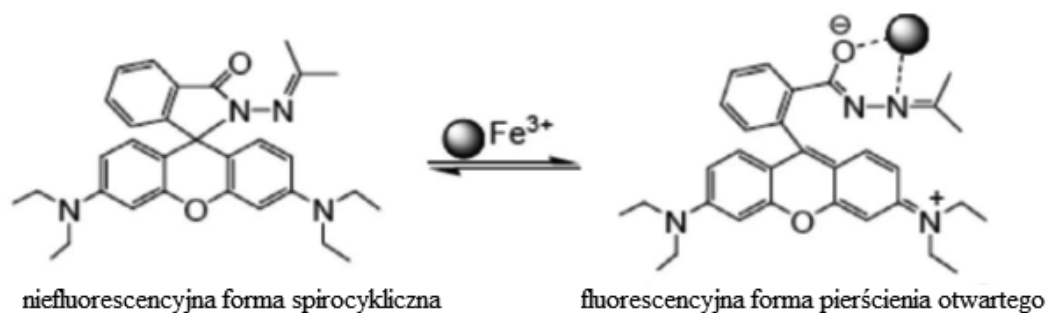
Po pewnym czasie zanurzenia próbek stopu Al 2024 pokrytego farbą akrylowo-PF w roztworze NaCl o stężeniu 1 mol/L, możliwe jest zaobserwowanie plam wygaszania fluorescencji. Wraz z postępowaniem procesu korozji zwiększa się rozmiar plam wygaszania fluorescencji. Obszary korozji oraz miejsca wżerów można wyraźniej zaobserwować za pomocą obserwacji SEM. Plamy wygaszania fluorescencji są miejscami wytwarzania Al^{3+} w wyniku reakcji anodowej podłoża ze stopu Al w roztworze chlorku. Tworzenie związków koordynacyjnych PF- Al^{3+} skutkuje wygaszaniem fluorescencji. Intensywność fluorescencji PF jest silnie tłumiona przez jon glinu. Na fluorescencję PF wpływa również pH i temperatura, ponieważ zmiana pH obejmuje wzrost lub utratę atomów wodoru ulegających jonizacji, co zmienia koniugację cząsteczki i wpływa na fluorescencję [6].

Przepuszczalność światła niezbędna do kontroli powierzchni z naniesionymi powłokami przy użyciu źródeł UV, wykazuje znaczne różnice w trzech wybranych typach polimerów tj. epoksyd, poliuretan i poliester. Z badań wynika, że kompleks glinu 8-HQS ma maksimum wzbudzenia przy 360 nm i maksimum emisji przy 495 nm. Z porównania absorbancji można wykazać, że folia epoksydowa może być około cztery razy grubsza od poliestru lub poliuretanu przy podobnej czułości. Przeprowadzono wstępne badania transportu jonów, w których 0,1 M roztwory NaCl oddzielono od wody dejonizowanej warstwami o grubości 600 mikronów, a wodę dejonizowaną zbadano na obecność chlorków roztworem azotanu srebra (0,01 M). Stwierdzono, że powłoki poliestrowe byłyby najbardziej odporne na działanie korozji. Według badania sond fluorescencyjnych, najkorzystniejszym polimerem jest żywica epoksydowa, ponieważ posiada dobrą przepuszczalność światła i właściwości transportu jonów [7].

Przeprowadzono badania nad nową metodę wykorzystującą sondy fluorescencyjne do oznaczania jonów metali w procesach korozyjnych stopu Al 2024-T3. Trzy sondy: lumogalion, N, N-bis- (salicylideno) -2,3 diaminobenzofuran (SABF) i Phen GreenTM (Rysunek 2) zostały użyte do zbadania ich odpowiedzi na odpowiednio Al^{3+} , Mg^{2+} i Cu^{2+} w roztworze wodnym i procesach korozyjnych.

Intensywność fluorescencji lumogalionu i SABF rosła wraz ze wzrostem stężenia odpowiednio Al^{3+} i Mg^{2+} . Zaobserwowano, że intensywność emisji Phen GreenTM spada wraz ze wzrostem stężenia Cu^{2+} . Zmienność intensywności emisji zależy od stężenia jonów i wykazuje liniową zależność. Intensywność emisji fluorescencji roztworu korozyjnego 0,5 M NaCl wzrastała wraz z czasem ekspozycji. Rozpuszczalne Al^{3+} i Mg^{2+} można oznaczyć w roztworze korozyjnym, natomiast nie można wykryć Cu^{2+} . W wyniku anodowego rozpuszczania matrycy Al i cząstek Al – Cu – Mg powstały Al^{3+} i Mg^{2+} , ale Cu pozostała na powierzchni metalu. Do zbadania topografii powierzchni powłok i występujących na nich procesów korozji została wykorzystana mikroskopia fluorescencyjna. Jednolite tło emisyjne wytwarzane przez wzbudzenie sond fluorescencyjnych wskazywało, że lumogalion był dobrze zdyspergowany w podkładzie epoksydowo/poliamidowym. Widoczne zmiany obrazu fluorescencyjnego ujawniły procesy korozyjne Al 2024-T3 pod powłokami ochronnymi. Brak reakcji emisji fluorescencji na Cu^{2+} w roztworze korozyjnym wskazywał, że miedź nie rozpuszczała się w procesie korozji [8].

Związek FD1, którego wzór strukturalny przedstawiono na rysunku 3, znajduje zastosowanie jako „włączający” wczesny detektor korozji aluminium w powłokach epoksydowych.



Rysunek 3. CHEF FD1 po związaniu z Fe^{3+} [2]
 Figure 3. CHEF FD1 after binding to Fe^{3+} + [2]

Badania spektrometrii mas z jonizacją przez elektrorozpylanie (ESI-MS) i 1H NMR wykazały, że niefluorescencyjny FD1 jest wrażliwy na niskie pH ze względu na katalizowaną kwasem hydrolizę do hydrazynu rodaminę B (RBH), który następnie ulega protonowaniu do jego pierścienia fluorescencyjnego otwartego. Zarówno przezroczyste, jak i wypełnione inteligentne powłoki epoksydowe zawierające FD1 były zdolne do wykrywania kwaśnego pH wytwarzanego w miejscu anodowej miejscowej korozji aluminium przy niskim stężeniu wskaźnika (0,5% wag.) [2].

Do wykrywania korozji aluminium wykorzystywane są zmiany pH w anodowych i katodowych miejscach korozji przy użyciu wskaźników kwasowo-zasadowych. Wskaźniki te zmieniają kolor lub fluorescencję w zależności od pH. Są to zazwyczaj słabe kwasy lub zasady organiczne, a ich zdysocjowana forma posiada inny kolor lub zmienioną fluorescencję w porównaniu do niezdisocjowanej. Frankel i Zhang przygotowali powłokę wykrywającą korozję aluminium w oparciu o koncepcję wskazania pH, zawierając w przezroczystej powłoce akrylowej zarówno zmieniające kolor (fenoloftaleinę i błękit bromotymolowy), jak i związki fluorescencyjne (7-hydroksykumaryna i kumaryna) wrażliwe na zmiany pH. Barwa lub fluorescencja tych wskaźników pojawiła się w wyniku wzrostu pH w zależności od reakcji w katodowych miejscach korozji. Johnson i Agarwala podejmowali próby zastosowania fluoresceiny reagującej w wyniku zmian pH w epoksydowej powłoce podkładowej nałożonej na aluminiową płytkę i zauważono, że wskaźnik stał się przedwcześnie fluorescencyjny. Zjawisko to można przypisać przedwczesnej reakcji chemicznej między fluoresceiną a jednym z prekursorów powłoki, utwardzaczem na bazie aminy, która może powodować jonizację wskaźnika, prowadzącą do niepożądanego fluorescencji. Jeśli cząsteczki wrażliwe na pH mogą zostać zjonizowane przedwcześnie przez powlekanie elementów, nie będą w stanie wykryć korozji za pomocą tego samego mechanizmu wyzwalającego. W związku z tym bardzo trudno byłoby zastosować metodę wskaźnika kwasowo-zasadowego w powłokach epoksydowych do wykrywania korozji. Idealny wskaźnik korozji aluminium, choć wrażliwy na zmiany pH, nie miałby żadnych grup funkcyjnych (takich jak grupy fenolowe), które mogą ulec jonizacji (jak w przypadku wskaźników kwasowo-zasadowych) lub które mogą reagować ze składnikami epoksydowymi w taki sposób, który zmienia ich właściwości fluorescencyjne. Wyższą czułością na zmiany charakteryzują się wskaźniki fluorescencyjne. Idealna cząsteczka wykrywająca mogłaby również reagować na zmiany pH związane z korozją, powodując fluorescencję „włączającą się”. Podejście „włączające” jest o wiele bardziej przydatne i praktyczne niż podejście wygaszania fluorescencji, ponieważ

prostsze jest wykrywanie małych obszarów, które fluoryzują (na tle, które nie wykazuje) niż obserwowanie niewielkich spadków ogólnej fluorescencji, jak w przypadku reakcji wygaszania. Początkowo niefluorescencyjny wskaźnik po zmieszaniu z powłoką epoksydową idealnie stałby się wysoce fluorescencyjny na początku procesu korozji, zanim można było zaobserwować gołym okiem korozję metalu [9].

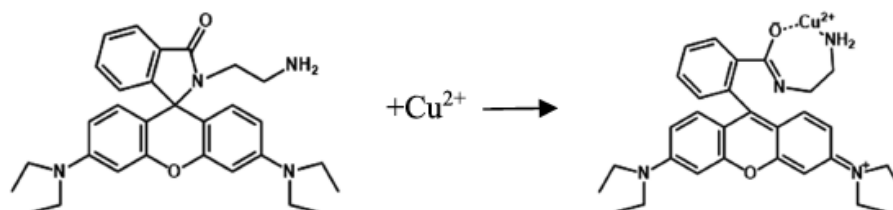
Wskaźnik fluorescencyjny FI (ang. fluorescent indicator) może być stosowany do monitorowania korozji podłoża metalowego w oparciu o wykrywanie zmian pH spowodowanych procesami korozji. Liu i Wheat [5] jako wskaźnik fluorescencyjny dla stopu Al 2024 wybrali jedną pochodną kumaryny, 7-amino-4-metylokumarynę, kumarynę 120, ponieważ jej własności optyczne w roztworze są wrażliwe na zmiany pH. Kumaryna 120, pochodna 1,2-benzopironu, jest szeroko stosowana jako barwnik laserowy dla obszaru niebiesko-zielonego. Fotowysychanie tych cząsteczek wykazuje zależność od rozpuszczalników, a stabilność jest niska w rozpuszczalnikach niepolarnych, najwyższa natomiast w układach alkoholowych i wodno-alkoholowych. Intensywność fluorescencji w roztworze etanol-woda zaczyna gasnąć przy pH 3. Po korozji FI w powłoce będzie skutkowało wygaszaniem fluorescencyjnym indukowanym przez pH w miejscu anodowania, spowodowanym spadkiem wartości pH. Znaczna ilość żywic malarskich stosowanych w metalowych systemach powlekanych FI to żywice epoksydowe lub akrylowe. Wskaźniki fluorescencyjne w systemie powłokowym mają zdolność ujawniania korozji pod specjalnie przygotowanymi powłokami, zanim jakiegokolwiek widoczne uszkodzenia pojawią się na powierzchni samej powłoki. Składniki elementarne w miejscu korozji zawierały więcej chloru, przypuszczalnie w postaci chlorków, niż elementy otaczające, które nie wykazały spadku fluorescencji. Grubsze powłoki stanowiły lepszą warstwę ochronną dla materiału, podczas gdy warstwa podkładowa i wskaźnikowa miała nominalnie 30 m, a warstwa nawierzchniowa została zwiększona z 20 do 50 m. Intensywność fluorescencji zmniejszyła się jednak, gdy warstwa nawierzchniowa została zwiększona do 95 m. Opierając się na testowanych grubościach, optymalna grubość podkładu systemu powłokowego ze wskaźnikiem i lakierem nawierzchniowym wynosi około 80 m [5].

2.2. Fluorescencyjne wskaźniki korozji stosowane na stopach miedzi

Miedź, jako jeden z najpopularniejszych materiałów metalowych, ma mniejszą aktywność chemiczną niż żelazo i aluminium, dzięki czemu jest stosunkowo odporna na korozję i szeroko stosowana w różnych problematycznych częściach. Jednak korozja miedzi i jej stopów jest nieunikniona w pewnych trudnych warunkach, a opracowanie powłoki ochronnej jest powszechnie uznawane za jedną z najpowszechniejszych strategii ochrony powierzchni metalowych przed korozją. Niezbędne są skuteczne sposoby wykrywania korozji, które mogą umożliwić wczesne wykrycie korozji metali. Nowoczesnym rozwiązaniem jest stosowanie czujników fluorescencyjnych i kolorymetrycznych w powłoce polimerowej w celu wyposażenia metalowego podłoża zarówno w ochronę przed korozją, jak i jej wczesne wykrywanie. Gdy aktywne sondy korozyjne są bezpośrednio mieszane z preparatami powłoki, niektóre sondy mogą nie spełniać swoich funkcji z powodu interakcji ze składnikami powłoki. Aby zapobiec temu zjawisku, aktywne sondy można zamknąć w nanopojemniku przed przygotowaniem powłoki. Żywica epoksydowa, powszechnie stosowany materiał na powłoki chroniące przed metalami, ma dobrą przyczepność do stopów na bazie miedzi. Wang i zespół [4] zsyntezowali powłokę epoksydową wykrywającą fluorescencję i kolorymetrię, opierając się na chemoczuJNIku pochodnej rodaminy B, RHS

(30,60-Bis(diethylamino)-2-[[[(2hydroxyphenyl)methylene]amino]spiro[1H-isoindole-1,90-[9H]xanthen]-3(2H)-one), w celu wykonania wczesnego wykrywania korozji stopu miedzi. Mechanizm detekcji czujnika opiera się na odwracalnym procesie otwierania pierścienia pomiędzy niefluorescencyjnym stanem spirolaktamu i fluorescencyjnym zdelokalizowanym stanem hydrazonu, wyzwalanym przez koordynację między Cu (II) a hydrazydem rodaminy B. Aby zwiększyć czułość wykrywania powłoki, ZIF-8 został wprowadzony do powłoki jako nanopojemnik na RHS. Zwiększając zawartość RHS w powłoce, można osiągnąć wyższą czułość wykrywania korozji dla stopu miedzi. Czulość wykrywania można dodatkowo zwiększyć po domieszkowaniu ZIF-8 obciążonym RHS. Ze względu na wysoką czułość i swoistość czujnika RHS względem Cu (II), tak przygotowana powłoka umożliwiła wczesne wykrycie korozji bez istotnych uszkodzeń powłoki, co mogłoby znaleźć zastosowanie w wykrywaniu korozji stopów miedzi [4].

Spektroskopia fluorescencyjna jest powszechną techniką stosowaną do monitorowania wczesnej korozji metali. Charakterystykę odpowiedzi fluorescencyjnej rodaminetylenodiaminy na Cu^{2+} badano przy użyciu spektroskopii fluorescencyjnej i podczerwonej. Mikroskopia fluorescencyjna i elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna posłużyły do zbadania monitorowania wpływu rodaminetylenodiaminy na korozję miedzi zabezpieczonej powłoką epoksydową. Wyniki wykazały silną odpowiedź fluorescencyjną i selektywność wobec Cu^{2+} , która była zauważalna przy zastosowaniu rodaminetylenodiaminy. Wczesną korozję metaliczną miedzi można skutecznie monitorować po dodaniu 0,8% wag. rodaminetylenodiaminy do powłoki epoksydowej. Wraz ze wzrostem czasu wygrzewania intensywność fluorescencji na powłoce wzrosła. Powierzchnia powłoki fluorescencyjnej osiągnęła $\sim 0,06 \text{ mm}^2$, a obszar korozji pod powłoką ochronną $\sim 0,008 \text{ mm}^2$, co stanowiło około 1/10 obszaru fluorescencji obserwowanego na powłoce. Tian, Feng i Zhao [10] jako sondę fluorescencyjną wybrali rodaminetylenodiaminę. Efekty fluorescencji rodaminetylenodiaminy względem Cu^{2+} analizowano za pomocą spektroskopii fluorescencyjnej. Rodamina-etylenodiamina wykazała silną odpowiedź fluorescencyjną i selektywność w stosunku do Cu^{2+} (Rysunek 4), a także doskonałą zdolność przeciwwakłóceniową w stosunku do jonów metali, takich jak Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} i Al^{3+} . Wczesną korozję metalu pod warstwą ochronną skutecznie monitorowano stosując powłokę epoksydową zawierającą 0,8% wag. rodaminetylenodiaminy [10].

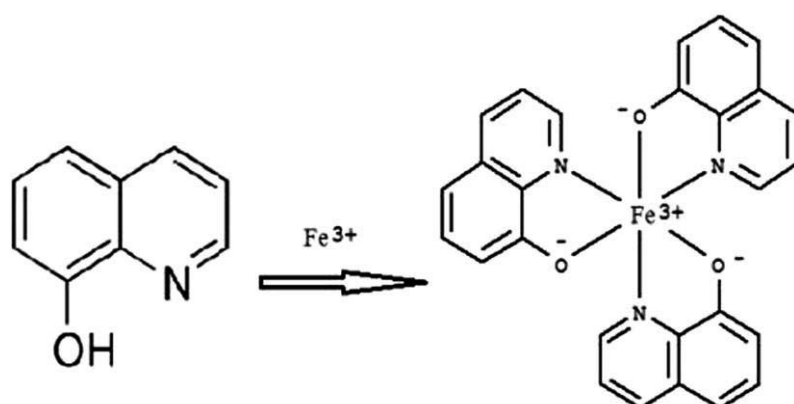


Rysunek 4. Schemat możliwości kompleksowania rodaminy z jonami miedzi [10]
Figure 4. Scheme possibility rhodamine complexation with copper ions [10]

2.3. Fluorescencyjne wskaźniki korozji stosowane na stalach

Do najczęściej stosowanych stopów w przemyśle należy stal, która jest jednakże w zależności od gatunku wykazując względnie wysoką podatność na korozję. Aby kontrolować ten niekorzystny proces, stosowano różne metody, takie jak wykorzystanie materiałów o wysokiej samoistnej odporności na korozję, stosowanie ochrony katodowej

i anodowej oraz nakładanie powłok ochronnych. Coraz częściej wykorzystywane są powłoki zawierające wskaźniki służące do wczesnego wykrywania korozji. Metoda ta polega na wprowadzaniu do powłok cząsteczek wskaźnikowych (wrażliwych na jony metali, pH lub temperaturę), co ułatwia wykrywanie korozji poprzez wykazywanie zmian barwy lub fluorescencji, w zależności od czułości i konstrukcji wskaźnika. To nieniszczące podejście można zastosować do monitorowania korozji na statkach, samolotach, połączeniach zakładkowych, w wyniku równomiernego rozproszenia wskaźników w matrycy organicznej. Aby wykryć korozję stali, idealny wskaźnik powinien podążać za mechanizmem włączającym i tworzyć kompleks z jonami żelaza. Na stal St-37 została nałożona powłoka epoksydowa z 8-hydroksychinoliną (8-HQ) (Rysunek 5) jako wskaźnikiem wrażliwym na jony żelazowe. Związek 8-HQ nie wykazuje przedwczesnej fluorescencji po zmieszaniu z prekursorami powłoki. Dodatkowo wykazuje mechanizm włączania fluorescencji po utworzeniu chelatu z jonami Fe^{2+}/Fe^{3+} powstałymi podczas reakcji anodowej.



Rysunek 5. Wzmocniona chelatem fluorescencja 8-HQ po związaniu z Fe^{3+} [11]
 Figure 5. Enhanced chelate of 8-HQ fluorescence when bound to Fe^{3+} [11]

Roshan i zespół [11] badali wpływ różnych stężeń 8-HQ (0,05, 0,1, 0,5 i 1% mas.) zawartego w powłoce epoksydowej na wykrywanie korozji oraz właściwości optyczne i elektrochemiczne nałożonej powłoki. Wyniki spektroskopii UV – Visible wykazały, że zwiększenie stężenia 8-HQ powoduje niewielki spadek przezroczystości powłoki. Zgodnie z wynikami pomiarów elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS), rezystancja polaryzacyjna powlekanego próbki St-37 zawierającej 0,1% wag. 8-HQ wyniosła około 10^9 Ohm cm^2 po 6 tygodniach zanurzenia w korozyjnym elektrolicie. W przypadku stosowania innych stężeń 8-HQ na płytce St-37 zauważono obniżony poziomy oporu o około 10^6 Ohm cm^2 , podczas tego samego okresu zanurzenia. Na podstawie mikroskopowych badań fluorescencyjnych, w wyniku włączenia 8-HQ do matrycy epoksydowej, można było zaobserwować fluorescencję w obszarach, w których jony Fe^{2+}/Fe^{3+} były wytwarzane w wyniku reakcji anodowych. Dzięki tej metodzie możliwe jest wykrycie korozji in situ na jej wczesnym etapie, zanim powierzchnia metalu ulegnie poważnym uszkodzeniom [11].

W innym badaniu na stal niskowęglową AISI 1018 nałożono powłokę epoksydową ze spiro [1H-izoindolo-1,9' - [9H] ksanten] -3 (2H) -onu, 3', 6'- bis (dietyloamino) -2 - [(1-metyloetylideno) amino] („FD1”) służącym jako inteligentny wskaźnik do wykrywania korozji stali. Wskaźnik FD1 został użyty w powłokach epoksydowych na stali ze względu na jego pożądaną właściwość fluorescencji „włączającej się” po utworzeniu kompleksu z jonami żelaza wytwarzanymi w miejscu anodowania podczas korozji stali oraz nie fluoryzuje przedwcześnie

po zmieszaniu z powłoką (tj. żywica epoksydowa i amina). Zaobserwowano, że wskaźnik ten, po wprowadzeniu do wypełnionej powłoki epoksydowej w stężeniu tak niskim jak 0,5% wag., stał się fluorescencyjny w obszarach, w których rozpoczęła się korozja, zanim zaobserwowano jakiegokolwiek oczywiste oznaki uszkodzenia metalu. Fluorescencja FD1 była widoczna zarówno w obszarach wokół zarysowanej części powłoki, gdzie metal był odsłonięty i w podpowłoce, przy czym powierzchnia powłoki była nienaruszona. Ta nieniszcząca metoda wczesnego wykrywania korozji może pomóc w sygnalizowaniu konieczności konserwacji, zanim metal ulegnie poważnemu uszkodzeniu [8]. Spiro [1H-izoindolo-1,9 - [9H] ksanten] -3 (2H) -on, 3, 6 - bis (dietyloamino) -2 - [(1 metyloetylideno) amino] („FD1”) może być stosowany w powłokach epoksydowych do skutecznego wykrywania wczesnej korozji stali. Cząsteczka ta została początkowo zaproponowana przez zespół Zhang. [6] jako czujnik Fe^{3+} do zastosowań biologicznych. Zauważono również, że fluorescencja FD1 znacznie wzrasta wraz ze spadkiem pH, dlatego możliwe jest użycie tej cząsteczki jako czujnika „włączającego” kwaśnego pH obserwowanego w anodowym miejscu korozji aluminium, w którym następuje rozpuszczanie metalu. Ponadto FD1 nie posiada żadnych grup funkcyjnych, które mogą być jonizowane przez składniki epoksydowe lub wbudowywane w strukturę epoksydu podczas utwardzania. Zatem nie byłoby ryzyka zmiany zachowania fluorescencji cząsteczki po zmieszaniu ze składnikami epoksydowymi lub zakłóceniu utwardzania powłoki epoksydowej. FD1 nie reaguje przedwcześnie z żadnymi składnikami preparatu epoksydowego. Zastosowanie FD1 jako inteligentnego wskaźnika w powłokach epoksydowych do wczesnego wykrywania korozji aluminium. W badaniach prowadzonych przez zespół Li i wsp. [6], że fluorescencja FD1 w roztworze była zależna od pH (tj. kwaśne pH prowadziło do fluorescencji FD1). Po dodaniu HCl do roztworu FD1 intensywność fluorescencji stale rosła, przy czym maksymalna emisja fluorescencji zmieniała się nieznacznie. Zaobserwowano również wyraźną zmianę koloru z bezbarwnego na różowy zarówno w świetle UV, jak i widzialnym. Wynika z tego, że fluorescencja FD1 w kwaśnym pH jest spowodowana tworzeniem się form fluorescencyjnych związanych z RBH w procesie hydrolizy indukowanej kwasem. Sam RBH nie jest fluorescencyjny, jednak jego protonowana forma z otwartym pierścieniem jest silnie fluorescencyjna, co odpowiada za obserwowaną fluorescencję po zmieszaniu FD1 z HCl. Fluorescencja FD1 przy niskim pH jest spowodowana jego katalizowaną kwasem hydrolizą do RBH, który jest następnie protonowany i staje się silnie fluorescencyjny [2].

W kolejnym badaniu stal nierdzewną 304 nałożono powłokę zawierającą nanoczuJNIKI oparte na mezoporowatych nanokapsułkach krzemionkowych posiadających możliwość monitorowania początku procesu korozji. Rdzeń nanokapsułek zawierał nierozpuszczalne w wodzie cząsteczki organiczne, które fluoryzowały podczas anodowego rozpuszczania metalicznych podłoży podczas procesu korozji. NanoczuJNIKI charakteryzowały się porowatą strukturą, tak że jony żelaza (III) mogły dyfundować przez powłokę krzemionkową do rdzenia, dając sygnał dzięki fluorescencji wzmocnionej chelatacją. Dyspersja nanoczuJNIKÓW w powłokach organicznych nakładanych na podłoże metalowe pozwala na bardzo czułą fluorescencyjną detekcję inicjacji rozpuszczania metalu w pobliżu defektów występujących w podłożu. Intensywność fluorescencji zależała od ilości jonów żelazowych w bezpośrednim sąsiedztwie kapsułek, co pozwoliło zaobserwować występowanie wczesnej korozji w miejscach, gdzie rdza nie była jeszcze wyraźnie widoczna. Ta kompozytowa powłoka była zdolna do wczesnego wykrywania korozji [12].

3. Wskaźniki zmieniające kolor pod wpływem korozji

Powłoki organiczne są szeroko stosowane do ochrony przed korozją konstrukcji metalowych pracujących w różnych środowiskach. Powłoki te chronią metal w trzech mechanizmach [13]:

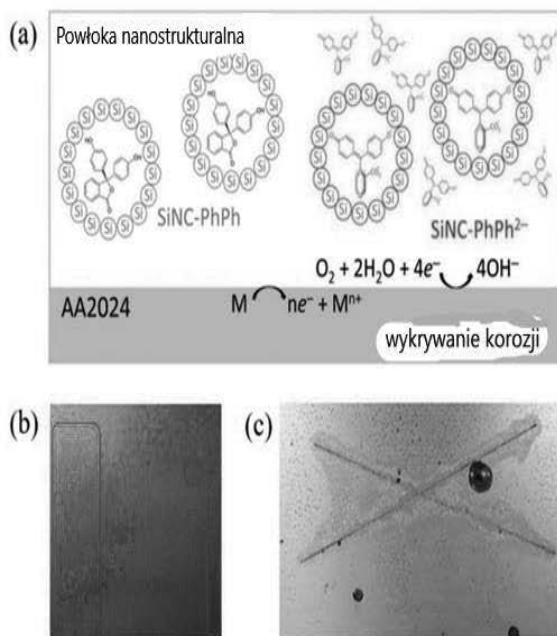
- (a) zapewniając barierę przed korozyjną atmosferą,
- b) hamowanie elektrochemiczne reakcje na granicy faz metal-powłoka oraz
- (c) kombinacja a i b.

Chociaż powłoki są zaprojektowane tak, aby chronić konstrukcje przez określony czas, okazało się, że zawodzą one przedwcześnie z powodu korozji, prowadząc do poważnie skorodowanych konstrukcji, co wiąże się z wysokimi kosztami. Dlatego warto jest wykrywać początki korozji najwcześniej, aby można było zaplanować niezbędne działania konserwacyjne i utrzymać integralność konstrukcji przez długi czas [13].

Wykrywanie korozji pod powłoką na funkcjonalnie aktywnych strukturach przyciągnęło uwagę naukowców w ostatnich latach, czego rezultatem jest wiele publikacji na ten temat. Badania ultradźwiękowe, radiograficzne, termowizyjne, elektromagnetyczne i elektrochemiczne zostały przeprowadzone i opisane w celu wykrycia korozji pod powłoką. Badania te są skuteczne w wykrywaniu korozji tylko wtedy, gdy są systemy powłokowe lub znajdują się w pobliżu miejsca korozji. Niektóre z nich są zawodne, wymagają fizycznego skanowania pokrytej powierzchni, a także są nieskuteczne w wykrywaniu korozji w trudno dostępnych miejscach, takich jak złącza, łączniki i nity [13].

Alternatywnym podejściem do wykrywania korozji jest przekształcenie pasywnej powłoki organicznej w aktywną lub inteligentną powłokę poprzez włączenie pewnych substancji chemicznych do składu farby. Aby wskazać początek korozji, substancje chemiczne oddziałują z produktami powstałymi podczas reakcji elektrochemicznych na granicy faz metal-powłoka i nadają się do detekcji poprzez zmianę barwy lub fluorescencję. Chemikalia zmieniające kolor (fenoloftaleina i błękit bromotymolowy) i fluorescencyjne (fluoresceina, kumaryna, moryna, hydroksychinolina, oksyny i zasady Schiffa) zostały zmieszane indywidualnie w farbach w celu wykrycia korozji na powierzchniach aluminiowych [13]. Aby zbadać konieczność kapsulacji PhPh, zsyntezowano dwa różne systemy lakierów na bazie wody, stosując nanokapsułki krzemionkowe zamknięte w PhPh (SiNC-PhPh) jako dodatki lub z bezpośrednim połączeniem z PhPh. Dodatek PhPh do powłoki naniesionej na płytce AA2024. Wyniki badań spektroskopii FTIR (Transformacja Fouriera w podczerwieni) wykazały, że niekapsułkowany PhPh przeszkadzałby w sieciowaniu żywicy podczas procesu utwardzania. Wyniki badań EIS wykazały, że właściwości barierowe powłok kształtowały się w kolejności: powłoka z bezpośrednio zdyspergowanym PhPh (najgorsza) < pusta powłoka < SiNC-PhPh zawierający powłokę (najlepszy), wykazując znaczenie kapsulacji PhPh dla właściwości ochronnych powłok. Po testach zanurzenia w NaCl i rozpylania soli, powłoka obciążona z SiNC-PhPh zmieniła barwę z bezbarwnej na różową w wyniku lokalnego alkalizacja w obszarach korozji katodowej (rys. 6). Naukowcy porównali czułość czujnika korozji SiNC-PhPh w żywicy epoksydowej powłoki na stopach aluminium i magnezu. Zmiana koloru powłoki były bardziej widoczne na stopie magnezu niż na aluminium stopu, co przypisano wyższej aktywności korozyjnej na magnezie stopu, jak również wyższa wartość pH, przy której Mg^{2+} wytrąca się z OH^- (co prowadzi do gromadzenia się większej ilości wolnego OH^- , który reaguje z PhPh). Warto zauważyć że wytworzone jony wodorotlenkowe były kolejno dyfundowane do nanokontenerów, aby reagować z PhPh zamiast uwalniać wskaźniki do otaczającego

roztworu, dlatego też silniejszy kontrast kolorów a w miejscach korozji można osiągnąć niższą granicę wykrywalności [3].

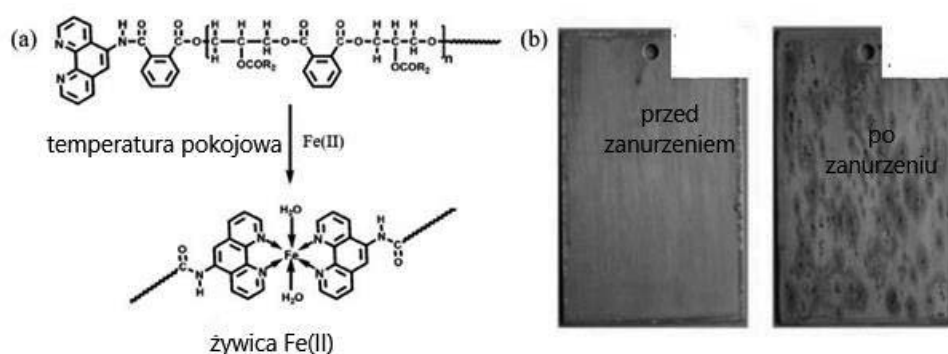


Rysunek 6. (a) Mechanizm wykrywania korozji przez powłokę SiNC-PhPh na stopie aluminium AA2024; (b) obraz optyczny podłoża AA2024 pokrytego powłoką SiNC-PhPh po zanurzeniu w 5% NaCl przez 10 dni; (c) obraz optyczny podłoża AA2024 pokrytego powłoką SiNC-PhPh po standardowym teście rozpylania soli przez 3 dni [3]

Figure 6. (a) Corrosion detection mechanism by SiNC-PhPh coating on AA2024 aluminum alloy; (b) optical image of AA2024 substrate coated with SiNC-PhPh after immersion in 5% NaCl for 10 days; (c) Optical image of AA2024 substrate coated with PhPh SiNC after standard neutral salt spray test for 3 days [3]

Aby zwiększyć wydajność ładowania, PhPh została załadowana do mikrokapsulek polimocznikowych z zawartością ładunku ~12%, co było wyższą niż w nanokapsułkach krzemionkowych, wynoszącą 9-10%. Kapsułki polimoczników posiadały pożądaną kompatybilność z poliuretanem, a powłoki kompozytowe naniesione na stopy aluminium i magnezu z powodzeniem wykazały zdolność do samoregeneracji poprzez różowe zabarwienie po korozji. Prace te wykazały, że PhPh może być włączony w różnych pojemnikach i wykazywały wysoki potencjał do identyfikacji wczesne stadium korozji na różnych podłożach metalowych [3].

Jedną z kluczowych kwestii, którą należy rozważany jest efekt odbarwienia PhPh w intensywnie alkalicznym środowisku. Wraz z rozwojem procesu korozji, lokalna wartość pH w uszkodzonym obszarze powłoki może ulec zmianie, co wpłynie na efekt ubarwienia wskaźników. Różowy kolor PhPh został opisany jako że jest bezbarwny w formie strukturalnej po przekroczeniu wartości pH 12. W związku z tym, ilość oraz rozmieszczenie substancji na bazie PhPh cząsteczki czujnika muszą być zoptymalizowane, aby zapewnić odpowiednią kinetykę barwienia i długotrwałość [3].



Rysunek 7. (a) Kompleks żywica alkidowa-Fe(II) modyfikowany fenantroliną; (b) zdjęcia powłoki alkidowej modyfikowanej 1,10-fenantroliną-5-aminą przed i po 7 dniach zanurzenia w 3,5% roztworze NaCl [3]

Figure 7. (a) Phenanthroline modified alkyd-Fe (II) complex; (b) photos of alkyd coating modified with 1,10-phenanthroline-5-amine before and after 7 days of immersion in 3.5% NaCl solution [3]

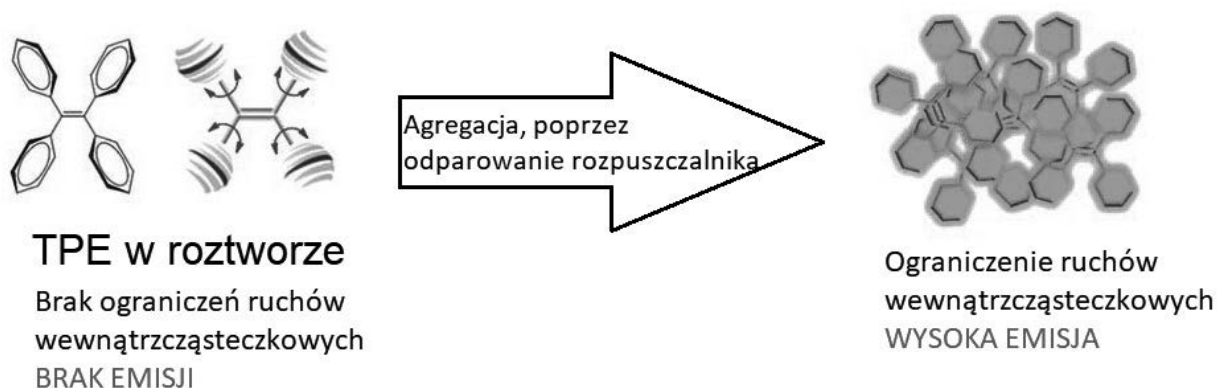
Włączenie wskaźników kolorystycznych do powłok samokontrolnych posiada zaletę bezpośredniej wizualizacji korozji gołym okiem, który ma zastosowanie w praktycznych felgach przemysłowych. Jednakże, wybór wskaźników koloru jest bardzo ograniczona. Na przykład, czerwień krezolowa zmienia kolor przy wartościach pH pomiędzy 7,2 a 8,2, a zieleń bromokrezolowa zmienia barwę przy kwaśnym pH 3,8, co utrudnia rozróżnienie korozji proces. Jeśli chodzi o wskaźniki jonów metali, wykazano, że tylko fenantrolina i jej pochodne reagują na jony żelaza, podczas gdy żaden stwierdzono, że substancje chromogeniczne reagują z innymi metalami jony takie jak Al^{3+} i Mg^{2+} . Dlatego też bardzo cenne jest opracowanie nowych wskaźniki kolorów. Ponadto, w celu dalszej poprawy wydajności rozwoju koloru, konieczne jest zbadanie zmian mikrośrodowiska związane z korozją w miejscu uszkodzenia powłoki, takie jak przestrzenny rozkład pH i jonów metali oraz ich zmiany w czasie. Własności te nie są związane wyłącznie z rodzajem podłoża metalowego, ale także ze składem powłoki, jak również wielkością i głębokością występowania defektów. Wpływ przezroczystości powłoki, grubości powłoki, stężenia mikro/nanokapsułek, jak również stabilności sygnałów na efekt barwienia, wymagane jest badanie intensywność. Ponadto, jeżeli mikropęknięcia w powłoce nie dotarły do powierzchni metalu, nawet jeśli właściwości ochronne powłoki jest częściowo zniszczona, nie może być sygnału wskazującego na uszkodzenie być obserwowane na tym etapie. Dlatego mechanizmy związane bezpośrednio z uszkodzeniem powłoki powierzchniowej, wymaga dalszym badanią [3].

4. Wskaźniki uwalniane mechanicznie

Kolejnym rodzajem wskaźników w powłokach, są wskaźniki uwalniane mechanicznie. Pozwalają one na wczesne wykrycie możliwości wystąpienia korozji oraz co za tym idzie, odpowiedniej reakcji. Wskaźniki te, znajdują się w mikrokapsułkach, zatopionych w głębszych warstwach powłoki. W momencie rozerwania mikrokapsułki, wskaźnik uwolniony z kapsułki reaguje z innymi składnikami powłoki, dzięki czemu wskazuje miejsce uszkodzenia.

4.1. Wskaźniki AIE (Aggregation-induced emission (Emisja indukowana agregacją))

Są to wskaźniki, które wykorzystują zjawisko fluorescencji. Stosuje się względem nich nazwy luminogeny AIE lub AIEgeny. Tego rodzaju wskaźniki, występują w kapsułkach, rozpuszczone w rozpuszczalniku – w takiej formie nie zachodzi w nich zjawisko fluorescencji, ponieważ cząsteczki nie występują w formie agregatów. Dopiero po uszkodzeniu kapsułki i odparowaniu rozpuszczalnika, gdy cząsteczki przechodzą do stanu stałego, agregują się, co skutkuje wzmocnionym zjawiskiem fluorescencji (Rys. 8).[14]

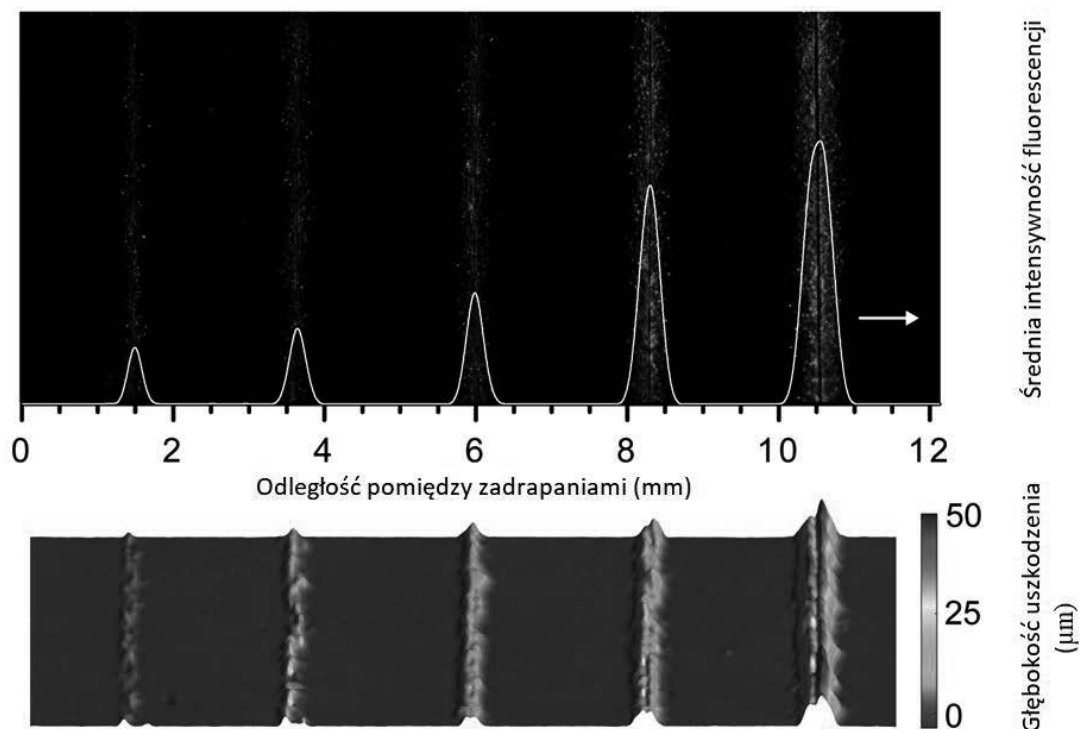


Rysunek 8. Sposób działania AIEgenów, na przykładzie Tetrafenyletenu (TPE) [14,15]

Figure 8. The mode of action of AIEgenes, on the example of Tetraphenylethene (TPE)[14,15]

Dokładność wykrywania, wzrasta wraz z głębokością uszkodzenia powłoki, jest to związane z większą ilością rozerwanych kapsułek, co w następstwie prowadzi do większej intensywności zjawiska fluorescencji (Rys. 9). Jednak mimo większej intensywności fluorescencji wraz z głębokością uszkodzenia powłoki, nie jest możliwa ocena głębokości uszkodzenia. Sposobem, który rozwiązuje ten problem, jest zastosowanie różnych kombinacji AIEgenów, wyróżniających się kolorami fluorescencji, w warstwach powłoki. Takie rozwiązanie pozwala na niemal natychmiastową ocenę, głębokości uszkodzeń.

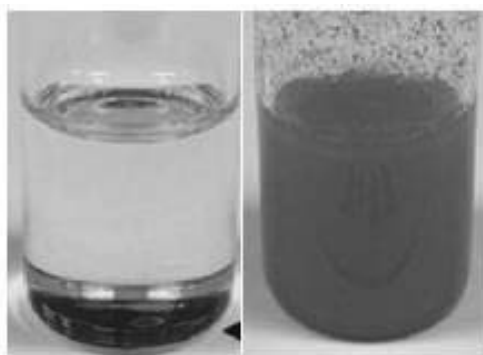
Do zalet luminogenów AIE, zaliczamy szybki czas reakcji, intensywną wydajność emisji, wysoką dokładność, duży kontrast oraz możliwość zastosowania dla wielu materiałów polimerowych. Wadą są jednak średnice kapsułek ok. 50-100 μ m, co sprawia że jako dodatek do powłok antykorozyjnych, są zbyt duże [14-16].



Rysunek 9. Zależność intensywności fluorescencji od grubości zarysowania [17]
 Figure 9. The dependence of the fluorescence intensity on the scratch thickness [17]

4.2. Wskaźniki chemiczne barwiące

DCF (2,7-dichlorofluoresceina) - wskaźnik ten, podczas reakcji z aminą zmienia barwę, jasnożółtej na czerwoną (Rys. 10).

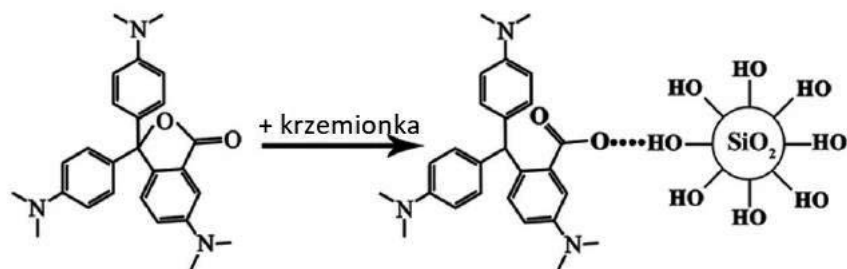


Rysunek 10. Wskaźnik DCF: strona lewa - forma kwasowa, strona prawa - forma zasadowa (po reakcji z aminami) [18]
 Figure 10. DCF indicator: left side - acid form, right side - basic form (after reaction with amines)[18]

W metodzie tej, w mikrokapsułkach znajduje się wyżej wymieniony wskaźnik, natomiast w reszcie powłoki, znajdują się aminy. W momencie uszkodzenia powłoki, poprzez ścieranie, zadrapanie czy ściskanie, pojawia się intensywny czerwony kolor w miejscu uszkodzeniu

powłoki. Intensywność koloru, a w konsekwencji możliwość uchwycenia mniejszych uszkodzeń, zależy nie tylko od głębokości uszkodzenia, ale także od stężenia mikrokapsułek w powłoce – przyjmuje się że minimalną ilością jest ok. 5% masy. Dla takiej ilości, zdolność detekcji wynosi ok. 10 μm . Trwałość wskazania, jest bardzo wysoka i może wytrzymać okres nawet powyżej 8 miesięcy, a działanie wody ma minimalny wpływ [14,18].

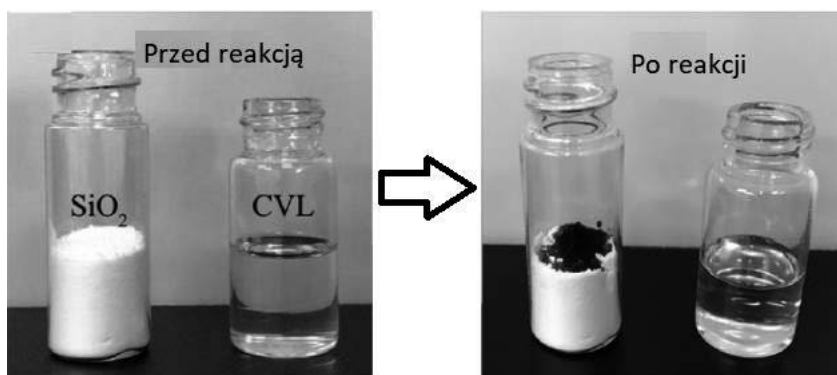
CVL (Crystal Violet Lactone (Lakton fioletu krystalicznego)), jest to wskaźnik zmieniający kolor, pod wpływem reakcji wiązania wodorowego (Rys. 11).



Rysunek 11. Reakcja CVL z krzemionką

Figure 11. CVL reaction with silica

Pierścień laktonowy, po kontakcie z grupą hydroksylową, otwiera się i przekształca do trifenylometanu, o bardzo wyraźnej niebieskiej barwie (Rys. 12).



Rysunek 12. Strona lewa: składniki przed połączeniem; strona prawa: składniki po połączeniu i reakcji [19]

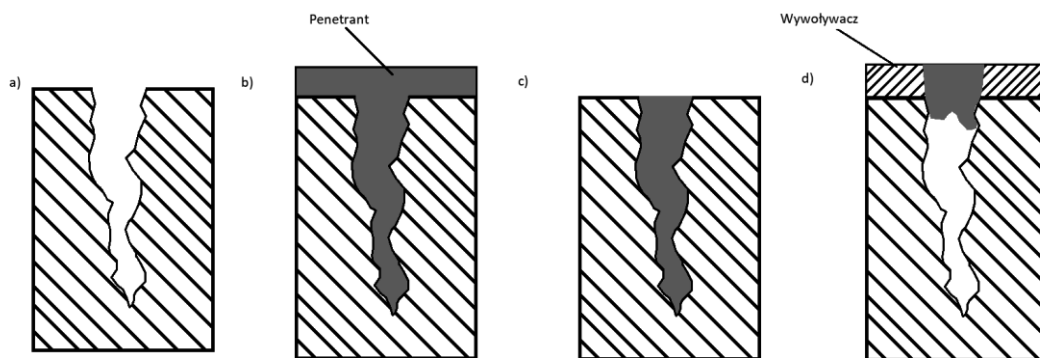
Figure 12. Left side: ingredients before combining; right side: ingredients after combination and reaction [19]

Wskaźnik ten jest zamykany w kapsułkach wykonanych z polimetakrylanu metylu (PMMA). Warstwy te stosuje się przede wszystkim do betonu. Na beton nakłada się warstwę alkoholu poliwinylowego, następnie gdy pojawiają się pęknięcia, zostaje przerwana warstwa, a kapsułki zapadają się do uszkodzeń, a następnie reagują z dwutlenkiem krzemu z betonu, co skutkuje zmianą koloru w uszkodzonym obszarze. [14,19]

4.3. Badanie penetracyjne spoin przy wykorzystaniu wskaźników fluorescencyjnych

Wskaźniki fluorescencyjne stosowane są również do badania jakości spoin spawanych. Występują wtedy pod postacią nie warstw, lecz cieczy penetracyjnych, wnikający w głąb potencjalnej wady spoiny. Norma opisująca zasady badań penetracyjnych to PN-EN 571-1.

Badania penetracyjne mają na celu wykrywanie wad spoin spawalniczych otwartych. Polegają na wprowadzeniu czynnika penetracyjnego (penetratora), przez pewien określony dla danego badania czas, a następnie wydobycie penetratora ze szczeliny, za pomocą środka wywołującego, w dalszym ciągu zmierzenie wielkości plamy, która świadczy o wielkości szczeliny [20-22].



Rysunek 13. Schemat badań penetracyjnych; (a) pusta szczelina, (b) szczelina wypełniona penetrantem, (c) usunięty nadmiar penetratora, (d) pokrycie wywołującym i wywołanie penetranta z wnętrza szczeliny [21]

Figure 13. Penetration test scheme; (a) empty fracture, (b) fracture filled with a penetrator, (c) excess penetrator removed, (d) coating with a developer and induction of a penetrant from within [21]

Badania penetracyjne wykonują się w następujących krokach:

1. Oczyszczenie badanej powierzchni elementu,
2. Naniesienie penetranta na badaną powierzchnię, odczekanie określonej ilości czasu (nie mniej niż 5 minut), tak by środek penetrujący zwilżył całą szczelinę,
3. Usunięcie nadmiaru penetranta,
4. Nałożenie środka wywołującego,
5. W przypadku penetrantów fluorescencyjnych oraz barwnikowo-fluorescencyjnych, badanie pod światłem UV,
6. Czyszczenie końcowe,
7. Sporządzenie odpowiednie dokumentacji.

Do zalet tej metody zaliczamy:

- brak niszczenia badanego materiału,
- stosunkowo szybko otrzymane wyniki,
- łatwość wykonywania badań.

Niestety, metoda ta posiada również ograniczenia:

- ze względu na właściwości penetrantów, badania powinny być wykonywane w temperaturze 10-50°C,
- możliwości wykrywania wad zamkniętych,
- metoda nie jest w stanie zobrazować dokładnego kształtu nieciągłości [21,22].

5. PODSUMOWANIE

Powłoki zawierające wskaźniki służące do wczesnego wykrywania korozji wzbudzają coraz szersze zainteresowanie. Korzystnym zjawiskiem jest wczesne wykrycie występujących procesów korozyjnych, gdyż możliwe jest zapobieganie katastrofom konstrukcji zbudowanych z różnego rodzaju materiałów. W tym celu stosuje się powłoki ze wskaźnikami fluorescencyjnymi, które pod wpływem światła UV zaczynają świecić. Stosuje się również wskaźniki, które zmieniają swoją barwę w zależności od pH środowiska, w którym występują. Wskaźniki wyzwalane mechanicznie zapewniają alternatywne podejście do wskazywania uszkodzeń powłoki i ostrzegania na czas o możliwej korozji. Rodzaj zastosowanego wskaźnika zależy od podłoża. Wymienione wskaźniki stosowane w powłokach zapewniają skuteczne i nieniszczące sposoby wykrywania uszkodzeń i inicjacji korozji za pomocą sygnałów wizualizacyjnych, które są pomocne w zapobieganiu ewentualnym uszkodzeniom konstrukcji i zwiększają bezpieczeństwo i żywotność powłok ochronnych. Znajduje ono zastosowanie w felgach przemysłowych, najczęściej samochodowych. Mogą być to felgi ceramiczne, aluminiowe oraz stalowe. Powłoki stosowane na felgi samochodowe posiadają ceramiczną powłokę. Zapewnia ona wygładzenie oraz hydrofobowe zabezpieczenie, długotrwałą oraz wytrzymałą ochronę przed pyłem z klocków hamulcowych. Chroni przed wilgocią, korozją, osadzaniem się brudu, solą i czynnikami atmosferycznymi. Ponadto tworząc „dodatkową warstwę ochronną” zapewnia wytrzymałość i odporność na uderzenia kamieni i lekkie zarysowania [23]. Felgi aluminiowe, które wymagają szczególnej pielęgnacji, a każda rysa lub zadrapanie stają się widoczne, ponieważ uszkodzona powłoka lakierowa odsłania czyste aluminium, które szybko koroduje tworząc nieestetyczne, czarne plamy na powierzchni felg. Felgi samochodowe bywają najbrudniejszą częścią samochodu. Są one stale narażone na oddziaływanie zewnętrznych czynników eksploatacyjnych, wpływających niekorzystnie na powłokę lakierową. Są to przede wszystkim: pył hamulcowy, sól drogową, kamienie, popiół, piasek, lepka smoła i inne. Uszkodzenia powłoki ochronnej na felgach powstają także podczas ich mycia w myjniach automatycznych. Dlatego też w celu minimalizacji uszkodzeń konieczna jest wyjątkowa dbałość o ich stan. Przed zamontowaniem felg aluminiowych do samochodu warto pokryć je preparatem woskowym stosowanym na powierzchni lakierowane. Chroni przed zabrudzeniami i ułatwia przyszłe mycie. Nowe felgi, szczególnie na początku, są bardzo podatne na zabrudzenia, które jeśli zostaną zaniedbane, nawarstwiają się i „wgryzają” w lakier, tworząc trudną do usunięcia warstwę. Woskowanie należy powtarzać okresowo, np. raz na kwartał [24]. Felgi stalowe są wykonywane z elementów z grubej blachy, tłoczonej na odpowiedni kształt oraz łączonych ze sobą spawaniem lub zgrzewaniem. Nie są pokrywane lakierem nawierzchniowym. Przeznaczone są do polakierowania we własnym zakresie lub do zastosowania osłon ozdobnych, tzw. kołpaków. Powierzchniowa rdza nie osłabia wytrzymałości felg. Może jedynie zmniejszać ich estetykę. Felgi stalowe nie wymagają też specjalnej pielęgnacji, a właściwie poza ich umyciem razem z kołpakami nie wymagają żadnych dodatkowych czynności [24].

Wskaźniki znajdujące się w powłokach samowykrywających korozję powinny być kontrolowane, by we właściwym momencie, czyli po zmianie pH lub pojawieniu się jonów metali, ujawniały uszkodzenia powłoki. Wskazanie uszkodzenia powłok przy pomocy mechanicznej wymaga stosowania mikro/nanokapsulek, które muszą wykazywać odpowiednią wytrzymałość, by nie dawać przedwczesnych sygnałów w momencie przygotowania powłok. Zastosowanie powłok wykrywających korozję wymaga wielu badań, gdyż powłoki te są stosowane w trudnych warunkach, takich jak wysokie zasolenie, wysoka wilgotność, mocne kwasy i zasady. Istotną ich cechą jest sprawność i niezawodność w warunkach zewnętrznych.

LITERATURA

1. P. Barski, Badanie własności antykorozyjnych powłok z dodatkiem metali nakładanych natryskowo, Projekt inżynierski, Gliwice, 2019.
2. A. Augustyniak, W. Ming, Early detection of aluminum corrosion via “turn-on” fluorescence in smart coatings, *Progress in Organic Coatings* 71 (2011) 406–412, dostępny: [10.1016/j.porgcoat.2011.04.013](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.04.013).
3. L. Ma, C. Ren, J. Wang, T. Liu, H. Yang, Y. Wang, Y. Huang, D. Zhang, Self-reporting coatings for autonomous detection of coating damage and metal corrosion: A review, *Chemical Engineering Journal*, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127854>.
4. H. Wang, Y. Fan, L. Tian, J. Zhao, L. Ren, Colorimetric/fluorescent dual channel sensitive coating for early detection of copper alloy corrosion, *Materials Letters* 265 (2020) 127419, dostępny: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127419>.
5. G. Liu, H. G. Wheat, Use of a Fluorescent Indicator in Monitoring Underlying Corrosion on Coated Aluminum 2024-T4, *Journal of The Electrochemical Society* 156/4 (2009) 160-166, dostępny: DOI: 10.1149/1.3078395.
6. S. Li, H. Zhang, J. Liu, Preparation and performance of fluorescent sensing coating for monitoring corrosion of Al alloy 2024, *Trans. Nonferrous Met. SOC. Chiny* 16 (2006); 159-164.
7. D.E. Bryant, D. Greenfield, The use of fluorescent probes for the detection of under-film corrosion, *Progress in Organic Coatings* 57 (2006) 416–420, dostępny: [10.1016/j.porgcoat.2006.09.027](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.09.027).
8. M. P. Sibi, Z. Zong, Determination of corrosion on aluminum alloy under protective coatings using fluorescent probes, *Progress in Organic Coatings* 47 (2003) 8–15.
9. A. Augustyniak, J. Tsavalas, W. Ming, Early Detection of Steel Corrosion via “Turn-On” Fluorescence in Smart Epoxy Coatings, *Materials & Interfaces* 11 (2009) 2618-2623, dostępny: [10.1021/am900527s](https://doi.org/10.1021/am900527s).
10. X. Tian, C. Feng, X. Zhao, Corrosion Monitoring Effect of Rhodamine-Ethylenediamine on Copper Relics under a Protective Coating, *ACS Omega* 5 (2020) 21679–21683, dostępny: <https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.0c02535>.
11. S. Roshan, A. A. S. Dariani, J. Mokhtari, Monitoring underlying epoxy-coated St-37 corrosion via 8-hydroxyquinoline as a fluorescent indicator, *Applied Surface Science* 440 (2018) 880–888, dostępny: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.188>.

12. L. Exbrayat, S. Salaluk, M. Uebel, R. Jenjob, B. Rameau, K. Koynov, K. Landfester, M. Rohwerder, D. Crespy, Nanosensors for Monitoring Early Stages of Metallic Corrosion, *Applied Nano Materials* 2 (2019) 812–818, dostępny: [10.1021/acsanm.8b02045](https://doi.org/10.1021/acsanm.8b02045).
13. G.S. Dhole, G. Gunasekaran, S.K. Singh, Madhu Vinjamur, Smart corrosion sensing phenanthroline modified alkyd coatings, *Progress in Organic Coatings* (2015), dostępny: <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.07.020>
14. J. Mei, Y. Hong, J.W.Y. Lam, A. Qin, Y. Tang, B. Tang, Aggregation-induced emission: The whole is more brilliant than the parts, 2014
15. X. Yang, Z. Zhao, H. Ran, J. Zhang, L. Chen, R. Han, X. Duan, H. Sun, J-Y. Hu, New pyrene-based butterfly-shaped blue AIEgens: Synthesis, structure, aggregation-induced emission and their nondoped blue OLEDs.
16. J. Guo, J. Fan, X. Liu, Z. Zhao, B.Z. Tang, Photomechanical Luminescence from Through-Space Conjugated AIEgens
17. M.J. Roob, W. Li, R.C.R. Gergely, C.C. Matthews, S.R. White, N.R. Sottos, J.S. Moore, A robust damage-reporting strategy for polymeric materials enabled by aggregation-induced emission, 2016
18. W. Li, C.C. Matthews, K. Yang, M.T. Odarczenko, S.R. White, N.R. Sottos, Autonomous indication of mechanical damage in polymeric coatings, 2016
19. Y. Li, Q. Wang, X. Zheng, Y. Li, J. Luan, Microcapsule encapsulated with leuco dyes as a visual sensor for concrete damage indication via color variation, 2020
20. Norma PN-EN 571-1:1999
21. <http://www.e-spawalnik.pl/?badania-penetracyjne-pt,37>
22. <https://kalla.pl/pl/laboratorium-badan-przemyslowych/badania-nieniszczace>
23. <https://warsztat.pl/artykuly/felgi-samochodowe-co-trzeba-o-nich-wiedziec,56222,bm9uZSE1NjlyMiEhbm93b2N6ZXNueXdhcnN6dGF0LnBsL2FydHlr dWx5L29zdGF0bmkvb2d1bWllbmllLzEx>
24. <https://tenzi.sklep.pl/prodetailing-r1-rims-50-ml-p-861.html>

Analiza struktury i własności nowoczesnych stali odpornych na korozję poddanych obróbce laserowej

J. Popis^a, E. Kocyan^a, P. Janiak^a, A. Wójtowicz^a, P. Barski^a, E. Tillova^b, Z. Brytan^c, M. Bonek^c

^a Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: julipop111@student.polsl.pl

^b Uniwersytet w Żylinie, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Materiałowej, Żylna, Słowacja,
email: eva.tillova@fstroj.uniza.sk

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: mirosław.bonek@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono wpływ laserowej obróbki na strukturę i własności nowoczesnych stali odpornych na korozję. Opisano badania mikroskopowe przeprowadzone na zglądach metalograficznych. Zaprezentowano wyniki chropowatości powierzchni wykonane na profilografometrze mechanicznym Surtronic 3+ firmy Taylor Hobson oraz badania mikrotwardości wykonane metodą Vickersa. Mikroanalizę rentgenowską jakościową i ilościową oraz analizę rozkładu powierzchniowego pierwiastków stopowych w próbkach badanej stali wykonano na mikroskopie skaningowym firmy Zeiss SUPRA 25. Podczas badań zastosowano również spektrometr rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS LINK ISIS firmy Oxford przy napięciu przyspieszającym 120 kV.

Abstract: The article presents the impact of laser treatment on the structure and properties of modern corrosion-resistant steels. The microscopic examinations performed are described on metallographic specimens. The results of the surface roughness performed on the Taylor Hobson Surtronic 3+ mechanical profilographometer and the microhardness tests performed by the Vickers method are presented. X-ray microanalysis and quantitative and the analysis of the surface distribution of alloying elements in the samples of the tested steel were carried out on a scanning microscope by Zeiss SUPRA 25. During the tests, the EDS LINK ISIS scattered X-ray spectrometer by Oxford was also used at an accelerating voltage of 120 kV.

Słowa kluczowe: struktura, własności, stale odporne na korozję, obróbka laserowa

1. WSTĘP

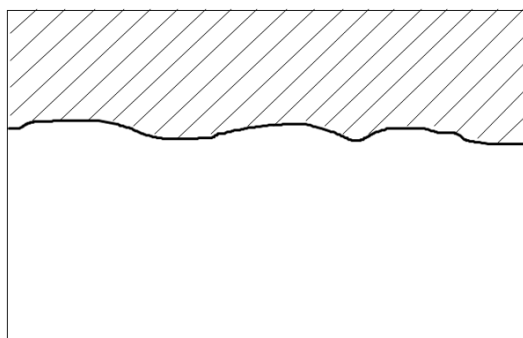
Stal jest najpopularniejszym materiałem konstrukcyjnym na świecie. Swoją sławę zawdzięcza własnością, które dodatkowo można modyfikować poprzez obróbkę termiczną, zmianę składu chemicznego czy zmianę warunków wytwarzania. Jednak, do jej wad zaliczyć można występowanie korozji, czyli pogarszanie własności mechanicznych materiału pod

wpływem oddziaływania ze środowiskiem. Cecha ta, wymusza ciągłe badania nad metodami ochrony przed korozją. Na przestrzeni dziesięcioleci powstały różne sposoby, a wręcz oddzielne dyscypliny naukowe zajmujące się przeciwdziałaniu korozji. Najczęściej stosowane są malarskie powłoki ochronne, ze względu na stosunkową łatwość aplikacji, cenę oraz dostępność na rynku. Jednak nie wszędzie jest możliwe zastosowanie takowych powłok, co determinują badania nad stalami odpornymi na korozję. Równocześnie, zauważalny jest szybki rozwój technologii laserowych, z czego naukowcy z całego świata, chętnie korzystają. Wynikiem połączenia badań nad stalami odpornymi na korozję oraz wykorzystywaniem technologii laserowych, jest powstawanie coraz to nowszych i doskonalszych materiałów odpornych na korozję [1].

1.1 Korozja

Istnieje rozróżnienie na pięć głównych odmian korozji. Odmiany te zostały zróżnicowane ze względu na zmiany własności fizycznych oraz zmianę wyglądu zewnętrznego korodującego materiału [1-3].

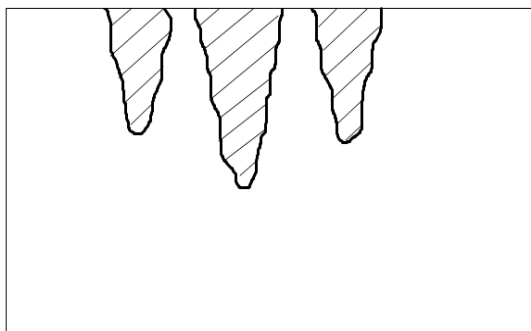
Najczęstszą odmianą korozji, jest korozja równomierna (Rys. 1). Często nazywana również korozją ogólną. Najczęściej dotyczy ona materiałów o niskiej odporności na korozję, takich jak np. stale zwykłej jakości. Charakteryzuje się praktycznie równomiernym rozrostem na całej powierzchni korodującego materiału. Jest bardzo widoczna, najczęściej widoczna pod postacią brązowych „narostów” na powierzchni metalu [1-3].



Rysunek 1. Korozja równomierna [1,2]

Figure 1. Uniform corrosion [1,2]

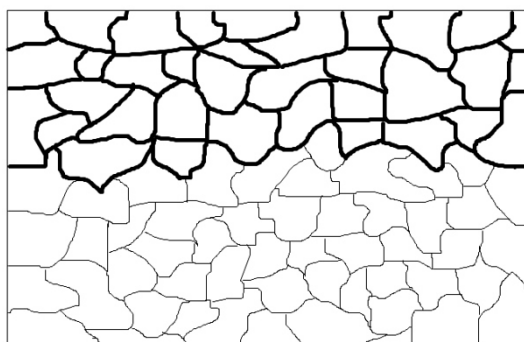
Następnym rodzajem korozji jest korozja wżerowa (Rys. 2) tzw. pitting. Należy do odmian korozji lokalnych. Charakteryzuje się różną szybkością wzrostu, w różnych miejscach na powierzchni metalu. Postępujące wżery, mogą być na początku niewidoczne, jednak ze względu na szybkość postępowania w głąb materiału, możliwe jest jego bardzo szybkie zniszczenie poprzez perforację oraz „dziury” w materiale [1-3].



Rysunek 2. Korozja wżerowa [1,2]

Figure 2. Pitting corrosion [1,2]

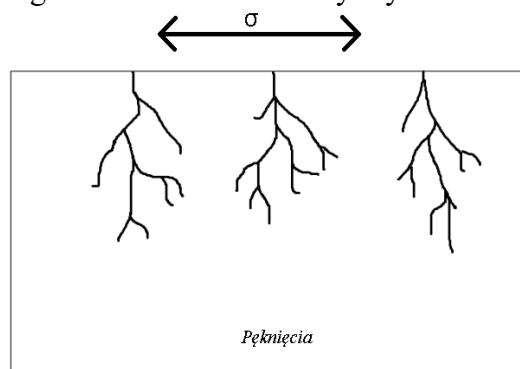
Kolejnym, bardzo niebezpiecznym rodzajem korozji jest korozja międzykrystaliczna (Rys. 3). Charakteryzują się tym, że nie jest widoczna „gołym” okiem, jednocześnie bardzo mocno obniża własności wytrzymałościowe materiału. Występuje na granicach ziaren, sięga głęboko w materiał, przy bardzo dużej prędkości postępowania. Korozja ta występuje w austenitycznych stalach odpornych na korozję, dzieje się tak ze względu na wydzielanie się węglików chromu $Cr_{23}C_6$ na granicach ziaren, poprzez różnicę potencjału pomiędzy granicą ziaren, a wnętrzem ziaren [1-3].



Rysunek 3. Korozja międzykrystaliczna

Figure 3. Intercrystalline corrosion [1,2]

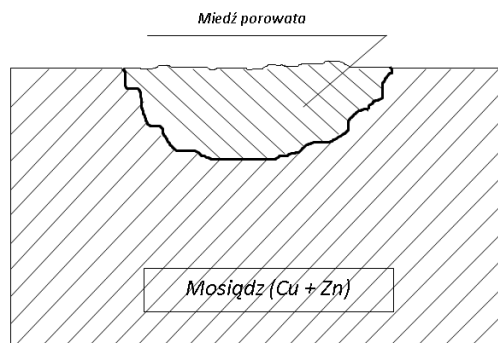
Pękanie korozyjne (Rys. 4) pojawią się w momencie kiedy na materiał działają jednocześnie naprężenie rozciągające oraz środowisko korozyjne. W przypadku wystąpienia pęknięć korozyjnych zostają bardzo ograniczone własności wytrzymałościowe materiałów [1-3].



Rysunek 4. Pękanie korozyjne (Korozja naprężeniowa)[1,2]

Figure 4. Corrosion cracking (Stress corrosion cracking)[1,2]

Piątym typem korozji jest korozja selektywna (Rys. 5). Występuje w stopach metali, polega na szybszym niszczeniu fazy lub kilku faz, szybciej od osnowy. Co skutkuje powstawaniem części porowatej, która nie musi być widoczna, jednak ma wyraźnie gorsze własności wytrzymałościowe [1-3].



Rysunek 5. Korozja selektywna [1,2]

Figure 5. Selective corrosion [1,2]

1.2 Laser

Od czasu wynalezienia pierwszego lasera, minęło już ponad sześćdziesiąt lat. W tym czasie, technologie laserowe odnotowały bardzo duży rozwój, a wiedząc jakie na chwilę obecną dają możliwości oraz jaki wciąż drzemie w nich potencjał, spędzają sen z powiek nie jednego naukowca. Lasery wykorzystywane są m.in. do spawania metali oraz do przetapiania, w celu polepszenia własności powierzchni. Do laserowych obróbek powierzchni zaliczamy hartowanie, stopowanie, natapianie, szkliwienie i wytwarzanie cienkich warstw.

Na przestrzeni lat opracowano różne rodzaje laserów: molekularne CO₂, na ciele stałym Nd-YAG, cieczowe oraz diodowe. Technologie te rozwijane przez lata, zaowocowały wieloma generacjami laserów, dzięki czemu obecnie stosowane są coraz częściej w przemyśle, technice czy badaniach naukowych w celu wynalezienia materiałów o odpowiednich właściwościach. Cechą charakterystyczną laserów jest wysoka gęstość energii, co skutkuje możliwością osiągnięcia wąskiego i głębokiego przetopu materiału, przy jednoczesnym powstawaniu małej strefy wpływu ciepła oraz niskich naprężeń. Podczas spawania, jak i przetapiania można, lecz nie jest to konieczne zastosować gazy ochronne takie jak:

- Hel – będący dobrą ochroną przeciw utlenianiu dla stali chromowo-niklowych oraz dla stopów na bazie niklu, ma wpływ na gładkość i jednorodność spoiny,
- Argon – również dobrze ochrania przed utlenianiem stale chromowo-niklowe oraz stopu na bazie niklu,
- Azot – ma wpływ na większą głębokość przetopienia, co jest szczególnie ważne przy wysokich prędkościach przetapiania, jednak wpływa negatywnie na jednorodność spoiny.

Do zalet metod laserowych zaliczyć można m.in. niewielką strefę wpływu ciepła, wysoką prędkość procesu przetapiania, możliwość użycia bardzo wysokiej mocy przy wykorzystaniu odpowiedniego lasera, powstawanie niskich naprężeń, ograniczenia szkodliwego wpływu na środowisko [4-8].

2. MATERIAŁ DO BADAŃ I METODYKA BADAWCZA

Badania zostały wykonane na próbkach ze stali austenitycznej chromowo - niklowo - molibdenowej wytworzonych metodą metalurgii proszków objętej normą PN-EN 10088 oraz na próbkach ze spiekanej stali austenitycznej stopowanej przy zastosowaniu lasera proszkiem chromu. Skład chemiczny materiałów badawczych został podany w tabeli 1.

Tabela 1. Stężenie masowe pierwiastków w próbkach stali wykorzystanej do badań
Table 1. Mass concentration of elements in the steel samples used for the tests

Oznaczenie	Stężenie masowe pierwiastków, %								
	C	Mn	S	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	Fe
X2CrNiMo17-12-2 (spiekana stal austenityczna)	0,02	-	-	0,9	16,4	13	2,5	-	67,18

Metodę spiekania wykonano w piecu próżniowym typu TAV SintVac przy następujących parametrach: temperatura 1260°C, ciśnienie 10,6 MPa, czas 1 h. Po zakończeniu procesu spiekania próbki schłodzono azotem. Następnie stalowe próbki poddano laserowemu przetapianiu warstwy wierzchniej dodając proszek chromu w ilościach: 1 g/min, 1,5 g/min, 2 g/min, 4,5 g/min, przy prędkości 0,5 m/min. Wszystkie próbki miały kształt prostopadłościanu o wymiarach 55x10x10 mm.

Do przetopienia warstwy wierzchniej spiekanej stali austenitycznej wykorzystano laser diodowy dużej mocy HPDL Rofin DL 020 (ang. High Power Diode Laser), którego parametry zostały przedstawione w tabeli 2.

Tabela 2. Dane techniczne lasera diodowego HPDL Rofin DL 020
Table 2. Technical data of the HPDL Rofin DL 020 diode laser

Długość fali promieniowania laserowego, nm	808 ± 5
Moc wyjściowa wiązki laserowej (promieniowanie ciągłe), W	2500
Zakres mocy, kW	0,7
	1,4
	2,0
Długość ogniskowa wiązki laserowej, mm	82 / 32
Wymiary ogniska wiązki laserowej, mm	1,8 x 6,8
Zakres gęstości mocy w płaszczyźnie ogniska wiązki laserowej, kW/cm ²	0,8-36,5

2.1. Badania metalograficzne mikroskopowe

Badania metalograficzne mikroskopowe zostały przeprowadzone na zglądach poprzecznych próbek pierwotnych przetapianych i stopowanych proszkiem chromu przy użyciu lasera dużej mocy HPDL. Zgłady metalograficzne zostały wykonane z odpowiednio wyciętych próbek a następnie wyszlifowane przy użyciu wodnych papierów ściernych o gradacjach: 220, 500, 800, 1200 i 2400 oraz wypolerowane przy użyciu tarczy o wielkości ziarna 3 µm. Końcowym procesem przygotowania próbek było trawienie ich w temperaturze otoczenia w odczynniku wody królewskiej przez 10 sekund. Obserwacje mikrostruktury przygotowanych wcześniej próbek przeprowadzono na mikroskopie świetlnym MEFCA firmy LEICA w zakresie powiększeń od 50 do 1000 razy.

2.2. Badania chropowatości powierzchni

Badanie chropowatości powierzchni zostało wykonane na profilografometrze mechanicznym Surtronic 3+ firmy Taylor Hobson w celu zbadania jakości powierzchni po laserowym przetapianiu i stopowaniu. Podczas badania prawidłowo ustawiony czujnik poruszał się równolegle, ze stałą prędkością po wybranym odcinku elementarnym każdej z próbek.

2.3. Badania mikrotwardości

Pomiary mikrotwardości zostały wykonane metodą Vickresa na twardościomierzu FM-AKS 9000 firmy Future- Tech. Pomiarów dokonano przy obciążeniu 0,05 N przy prędkości obciążania i odciążania 6,62 mN/m.

2.4. Badania rentgenowskiej analizy fazowej

Rentgenowską analizę fazową przeprowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim firmy X'Pert. Zastosowano filtrowanie promieniowania lampy kobaltowej przy napięciu 40 kV i prądzie żarzenia 30 mA. Pomiary składu fazowego wykonano w zakresie kątowym 2θ od 35- 105°.

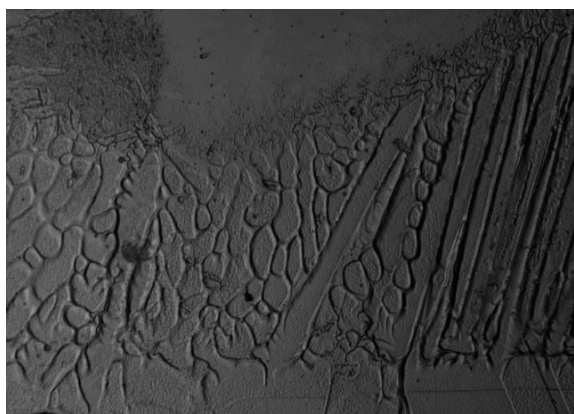
2.5. Powierzchniowa analiza składu chemicznego

Mikroanalizę rentgenowską jakościową i ilościową oraz analizę rozkładu powierzchniowego pierwiastków stopowych w próbkach badanej stali, poddanej standardowej obróbce cieplnej oraz przetapianiu i stopowaniu wykonano na mikroskopie skaningowym firmy Zeiss SUPRA 25. Podczas badań zastosowano również spektrometr rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS LINK ISIS firmy Oxford przy napięciu przyspieszającym 120 kV.

3. WYNIKI BADAŃ

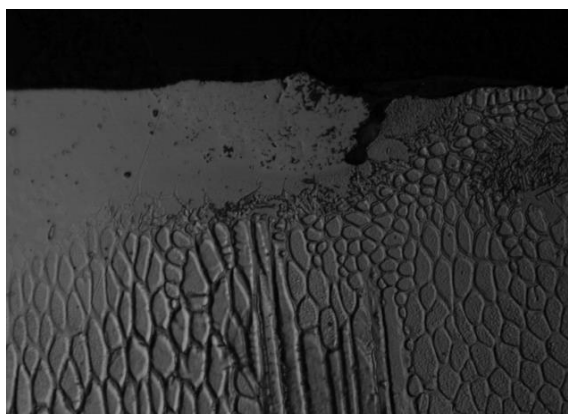
3.1. Wyniki badań metalograficznych mikroskopowych

W badanych próbkach zauważono występowanie dwóch stref w warstwie wierzchniej, są to strefa przetopiona i strefa przejściowa. Grubość każdej z nich zależy od zastosowanych parametrów obróbki laserowej. Przy stałej prędkości skanowania wiązką lasera wynoszącej 0,5 m/s, zmiana mocy wiązki wpływa na wielkość obszaru, w którym występują zmiany strukturalne w warstwie wierzchniej stali. Moc wiązki lasera ma również związek z ukształtowaniem dna przetopienia oraz wypukłości lica ścięgu, na które wpływają silne ruchy konwekcyjne ciekłego metalu. Przeprowadzone badania wykazały również, że struktura stali spiekanej składa się z niedużych ziaren austenitu z wykształconymi bliźniakami i niewielką ilością węglików (rys. 6 - 11). Stal spiekana w stanie wyjściowym charakteryzuje się dużą porowatością. Najbardziej pożądaną strukturą przy stopowaniu chromem stali X2CrNiMo17-12-2 jest struktura przesycona chromem tzw. struktura superaustenityczna, którą można uzyskać poprzez zastosowanie mocy lasera 2 kW i dodawanie proszku 4,5 g/min. Po przetapianiu laserowym w strukturze stali w stanie krzepnięcia powstają obszary o zróżnicowanej morfologii wynikające z krystalizacji stali.



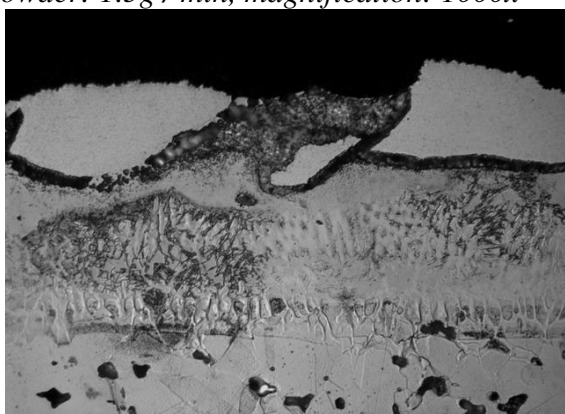
Rysunek 6. Strefa centralna przetopionej warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po laserowym przetapianiu i stopowaniu proszkiem chromowym; moc wiązki: 0,7kW, ilość proszku chromowego: 1,5g/min, powiększenie: 1000x

Figure 6. Central zone of the smelted X2CrNiMo17-12-2 steel surface after laser remelting and alloying with chrome powder; beam power: 0.7kW, amount of chrome powder: 1.5g / min, magnification: 1000x



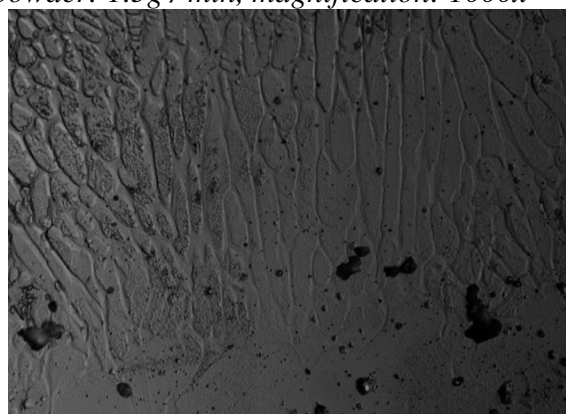
Rysunek 7. Brzeg przetopionej warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po laserowym przetapianiu i stopowaniu proszkiem chromowym; moc wiązki: 0,7kW, ilość proszku chromowego: 1,5g/min, powiększenie: 1000x

Figure 7. The edge of the remelted surface layer of X2CrNiMo17-12-2 steel after laser remelting and alloying with chrome powder; beam power: 0.7kW, amount of chrome powder: 1.5g / min, magnification: 1000x



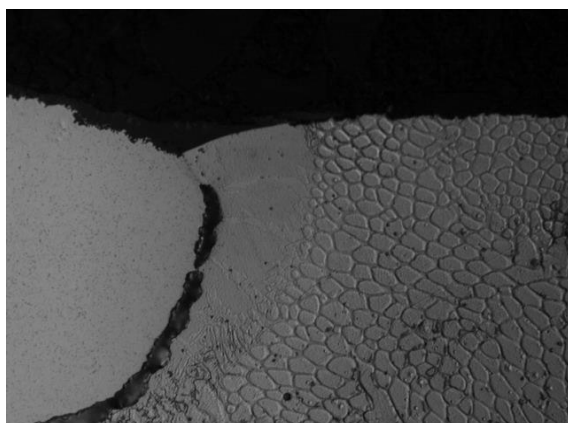
Rysunek 8. Granica strefy przetopionej warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po laserowym przetapianiu i stopowaniu proszkiem chromowym; moc wiązki: 0,7kW, ilość proszku chromowego: 4,5g/min, powiększenie: 1000x

Figure 8. The boundary of the area of the smelted surface layer of X2CrNiMo17-12-2 steel after laser remelting and alloying with chrome powder; beam power: 0.7kW, amount of chrome powder: 4.5g / min, magnification: 1000x



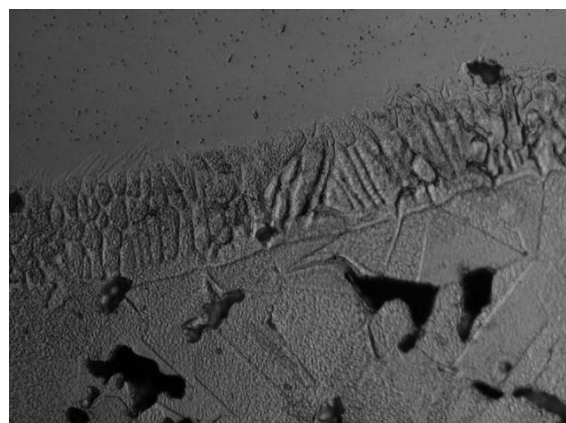
Rysunek 9. Strefa centralna przetopionej warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po laserowym przetapianiu i stopowaniu proszkiem chromowym; moc wiązki: 1,4kW, ilość proszku chromowego: 1g/min, powiększenie: 1000x

Figure 9. Central zone of the smelted X2CrNiMo17-12-2 steel surface after laser remelting and alloying with chrome powder; beam power: 1.4kW, amount of chrome powder: 1g / min, magnification: 1000x



Rysunek 10. Brzeg przetopionej warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po laserowym przetapianiu i stopowaniu proszkiem chromowym; moc wiązki: 1,4kW, ilość proszku chromowego: 1g/min, powiększenie: 1000x

Figure 10. The edge of the remelted surface layer of X2CrNiMo17-12-2 steel after laser remelting and alloying with chrome powder; beam power: 1.4kW, amount of chrome powder: 1g / min, magnification: 1000x



Rysunek 11. Granica strefy przetopionej warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po laserowym przetapianiu i stopowaniu proszkiem chromowym; moc wiązki: 2kW, ilość proszku chromowego: 4,5g/min, powiększenie: 1000x

Figure 11. The boundary of the area of the smelted surface layer of X2CrNiMo17-12-2 steel after laser remelting and alloying with chrome powder; beam power: 2kW, amount of chrome powder: 4.5g / min, magnification: 1000x

Można zaobserwować występowanie zmiany kierunku wzrostu kryształów. W obszarze granicznym między fazą ciekłą a stałą występują niewielkie dendryty, których główne osie zorientowane są zgodnie z kierunkami odprowadzania ciepła. Mniejsze wielkości kryształów w tej strefie, w porównaniu do centralnej części przetopienia, jest związana z inicjowaniem procesu krzepnięcia na częściowo przetopionych ziarnach materiału rodzimego. Kolejne etapy wzrostu kryształów (komórkowo-dendrytyczny i dendrytyczny) są ściśle związane z zachowaniem uprzywilejowanej orientacji, czyli kierunek wzrostu kryształów odpowiada kierunkowi największego gradientu temperatury przyjmując, iż objętość materiału całej próbki przejmuje ciepło pochodzące z procesu przetapiania. W obszarze centralnym strefy przetopionej, gdzie odprowadzanie ciepła następuje we wszystkich kierunkach, tworzy się struktura drobnych, równoosiowych kryształów.

3.2. Wyniki badań chropowatości

Badania chropowatości stali dowiodły, iż stal X2CrNiMo17-12-2 w stanie wyjściowym po laserowym przetapianiu i stopowaniu proszkiem chromu odznaczają się większą chropowatością w porównaniu do stali X2CrNiMo17-12-2 w stanie wyjściowym poddanej jedynie laserowemu przetapianiu. Największą chropowatość wynoszącą 7,4 otrzymano stosując wiązkę lasera o mocy 1,4 kW z dodatkiem proszku równym 2 g/min. Najniższy współczynnik chropowatości wynoszący 3,4 uzyskano stosując moc lasera równą 0,7 kW oraz zawartość proszku wynoszącą 1,5 g/min.

Tabela 3. Wyniki pomiaru chropowatości po laserowym przetapianiu spiekanej stali X2CrNiMol7-12-2

Table 2. Roughness measurement results after laser remelting of sintered X2CrNiMol7-12-2 steel

Moc lasera, kW	0	0,7	1,4	2
Chropowatość, Ra	1,8	2,0	1,5	2,2
	1,4	1,9	1,5	1,9
	1,6	1,6	1,1	1,8
	1,8	1,7	1,4	2,2
	1,4	1,5	1,2	2,1
	1,4	1,7	1,0	2,2
Średnia wartość chropowatości	1,6	1,8	1,3	2,1

Tabela 4. Wyniki pomiaru chropowatości po laserowym przetapianiu i stopowaniu proszkiem chromu spiekanej stali X2CrNiMol7-12-2

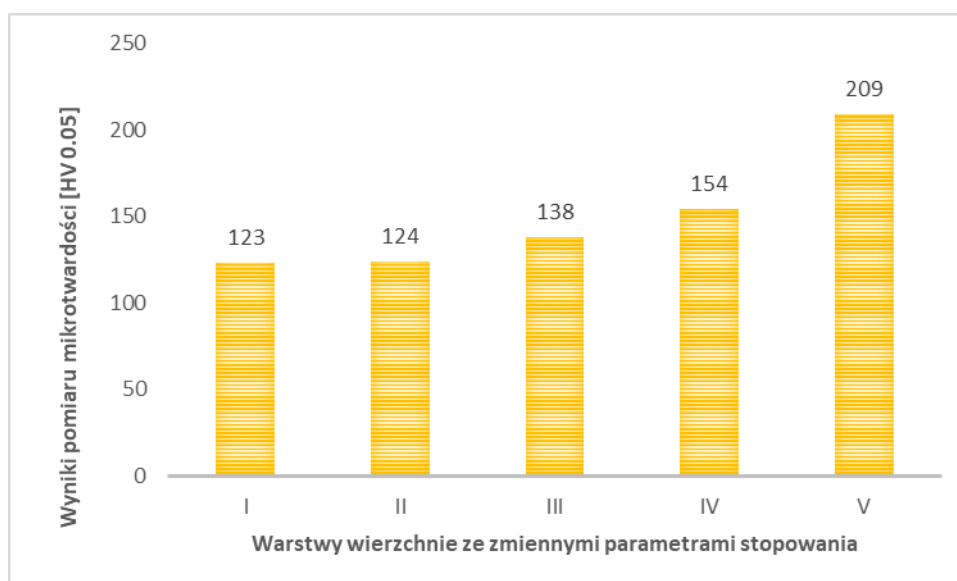
Table 3. Roughness measurement results after laser remelting and chromium powder alloying of the sintered steel X2CrNiMol7-12-2

Parametry stopowania	Chropowatość, Ra	Średnia wartość chropowatości
Moc lasera : 0,7kW Ilość podanego proszku: 1,5g/min Prędkość skanowania wiązki 0,5 m/min	2,6	3,4
	4,1	
	3,6	
Moc lasera : 0,7kW Ilość podanego proszku: 4,5g/min Prędkość skanowania wiązki 0,5 m/min	4,3	4,8
	5,2	
	4,8	
Moc lasera : 1,4kW Ilość podanego proszku: 1,0g/min Prędkość skanowania wiązki 0,5 m/min	5,9	4,3
	3,4	
	3,6	
Moc lasera : 1,4kW Ilość podanego proszku: 2,0g/min Prędkość skanowania wiązki 0,5 m/min	7,5	7,4
	7,9	
	6,9	
Moc lasera : 2,0kW Ilość podanego proszku: 4,5g/min Prędkość skanowania wiązki 0,5 m/min	4,0	4,7
	5,0	
	5,1	

3.3. Wyniki badań mikrotwardości

Wyniki badań mikrotwardości przedstawiono na rysunku 12. Laserowa obróbka powoduje wzrost mikrotwardości warstwy wierzchniej materiału. Wykres 12 przedstawia średnie wartości mikrotwardości zmierzone pod obciążeniem 50 mN na warstwach wierzchnich stali

X2CrNiMo17-12-2 po laserowym stopowaniu chromem. W tabeli 5 przedstawiono parametry jakich zastosowano w każdej z badanych próbek.



Rysunek 12. Średnie wyniki pomiarów mikrotwardości

Figure 12. Average results of microhardness measurements

Tabela 5. Wyjaśnienie oznaczeń zastosowanych na Rysunku 12

Table 5. Explanation of markings used in Figure 12

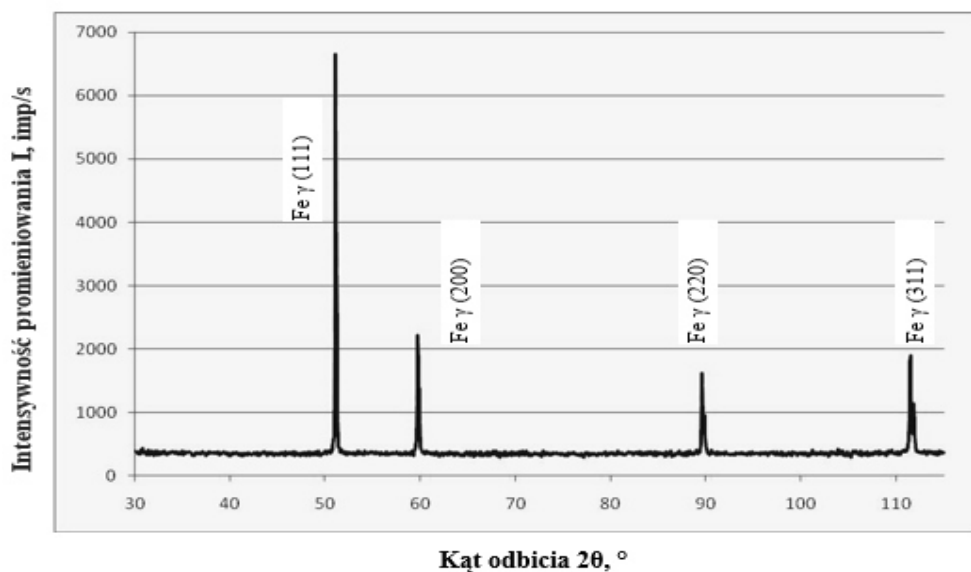
Próbka	Moc lasera	Ilość dodanego chromu
I	0,7 kW	1,5 g/min
II	0,7 kW	4,5 g/min
III	1,4 kW	1,0 g/min
IV	1,4 kW	2,0 g/min
V	2,0 kW	4,5 g/min

Największą średnią twardością charakteryzowała się próbka ze stali, na którą proszek chromu był podawany w ilości 4,5 g/min przy mocy lasera 2,0 kW, na wykresie 12 zaznaczono jako V.

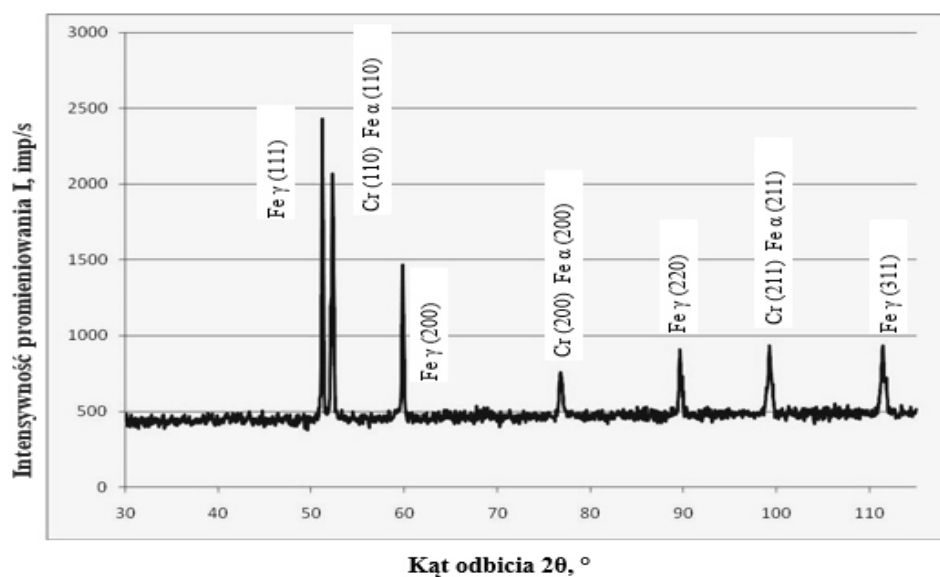
3.4. Wyniki badań składu fazowego warstw wierzchnich z wykorzystaniem analizy rentgenowskiej

Na rysunku 13 został przedstawiony dyfraktogram stali X2CrNiMo17-12-2 wykonanej z wykorzystaniem metody metalurgii proszków. Zarejestrowane podczas badania piki świadczą o występowaniu austenitu Fe γ .

Na rysunku 10 został przedstawiony dyfraktogram próbki spiekanej stali X2CrNiMo17-12-2 po laserowym przetapianiu i stopowaniu proszkiem chromu o mocy lasera 1,4 kW, ilość dodanego proszku wynosiła 2 g/min a prędkość przetapiania to 0,5 m/min. Zarejestrowane piki pochodzą od austenitu, ferrytu i chromu.



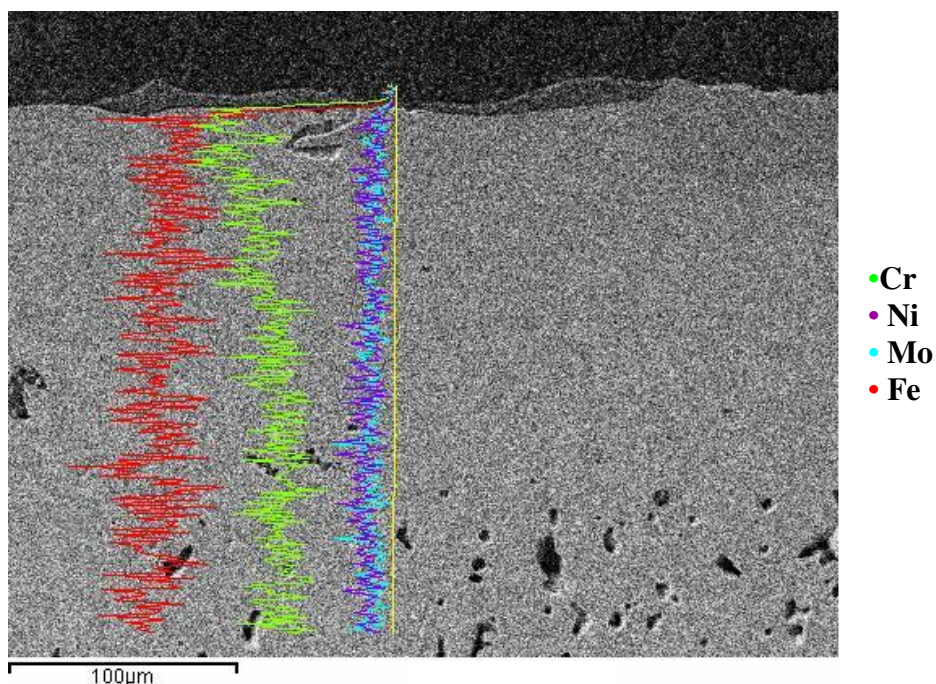
Rysunek 13. Dyfraktogram rentgenowski próbki spiekanej stali X2CrNiMo17-12-2, w stanie wyjściowym
 Figure 13. X-ray diffractogram of the X2CrNiMo17-12-2 sintered steel sample, in its original state



Rysunek 14. Dyfraktogram rentgenowski próbki spiekanej stali X2CrNiMo17-12-2 po laserowym przetopieniu i stopowaniu proszkiem chromu, moc lasera 1,4 kW, ilość dodanego proszku 2 g/min prędkość przetopiania 0,5 m/min
 Figure 14. X-ray diffraction pattern of the X2CrNiMo17-12-2 sintered steel sample after laser remelting and alloying with chromium powder, laser power 1.4 kW, amount of powder added 2 g / min remelting speed 0.5 m / min

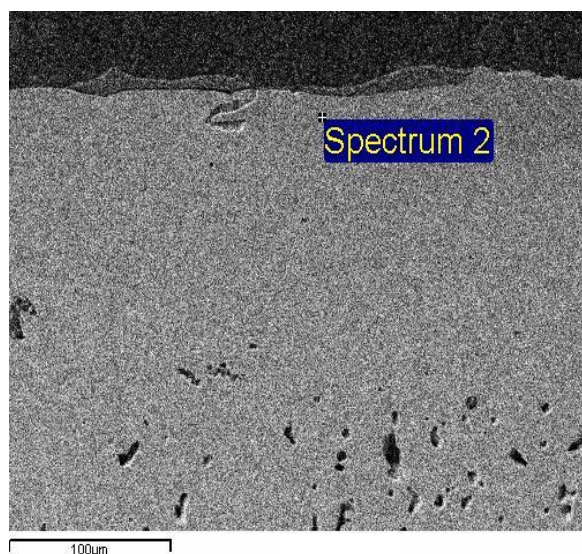
3.5. Wyniki powierzchniowej analizy zmiany składu chemicznego

Na rysunkach 15-19 przedstawiono wyniki analizy składu chemicznego przy użyciu spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego – EDS badanych mikroobszarów próbek ze stali austenitycznej. Zamieszczono również mikrofotografie SEM wraz z widmem energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego badanych próbek.



Rysunek 65. Strefa przetopiona warstwy wierzchniej stali po laserowym przetapianiu przy mocy wiązki 0,7kW z użyciem proszku chromowego w ilości 1,5g/min

Figure 15. Steel surface remelted zone after laser remelting at 0.7kW beam power with the use of 1.5g / min chrome powder



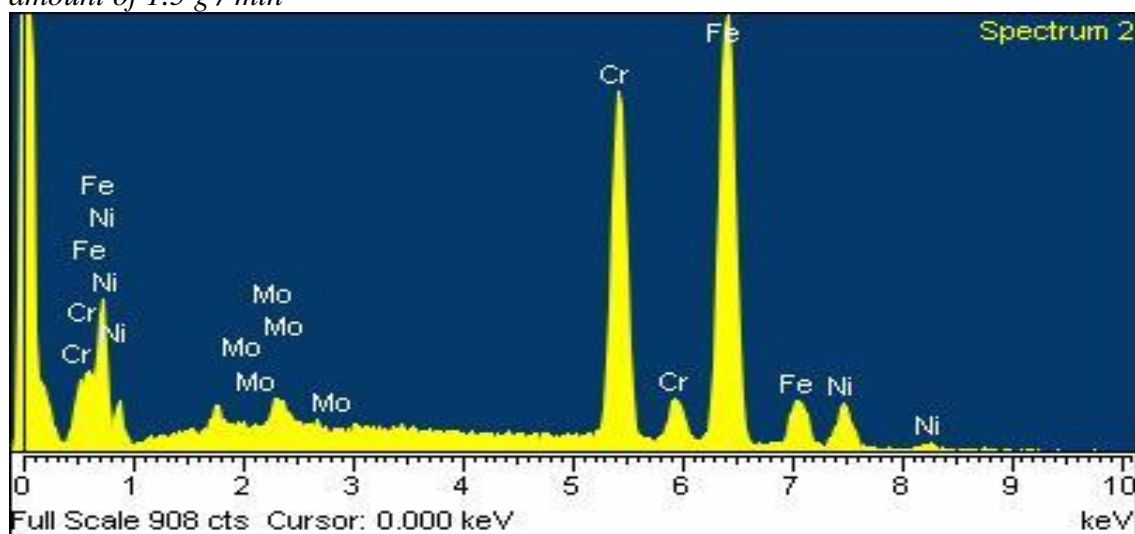
Rysunek 76. Strefa przetopienia warstwy wierzchniej stali po laserowym przetopianiu przy mocy wiązki 0,7kW z użyciem proszku chromowego w ilości 1,5g/min

Figure 16. Melting zone of the surface layer of steel after laser remelting at a beam power of 0.7kW with the use of chromium powder in the amount of 1.5 g / min

Tabela 6. Wyniki punktowej analizy składu chemicznego stali przetopionej laserem o mocy 0,7kW z użyciem proszku chromowego w ilości 1,5g/min

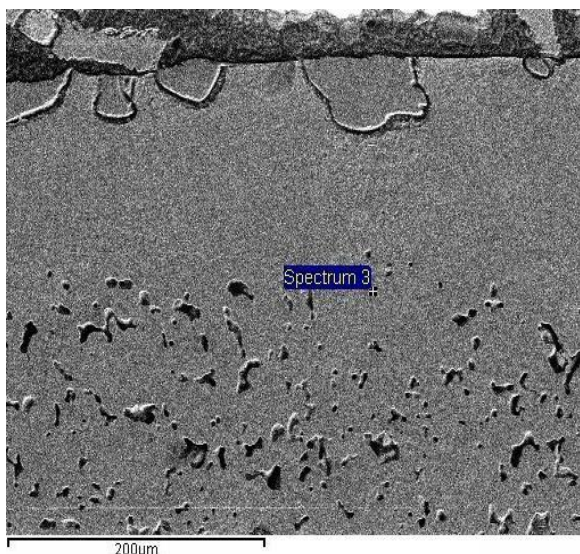
Table 6. The results of the point analysis of the chemical composition of steel remelted with a 0.7kW laser with the use of 1.5g / min chromium powder

Pierwiastek	% wag.	% at.
Cr	29.81	31.88
Fe	58.33	58.08
Ni	8.63	8.17
Mo	3.23	1.87



Rysunek 87. Wykres natężenia w funkcji energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego w próbce stali austenitycznej po laserowym przetopianiu przy mocy wiązki 0,7kW z użyciem proszku chromowego w ilości 1,5g/min

Figure 17. Diagram of intensity as a function of energy of scattered X-ray radiation in a sample of austenitic steel after laser remelting at a beam power of 0.7kW with the use of chromium powder in the amount of 1.5 g / min



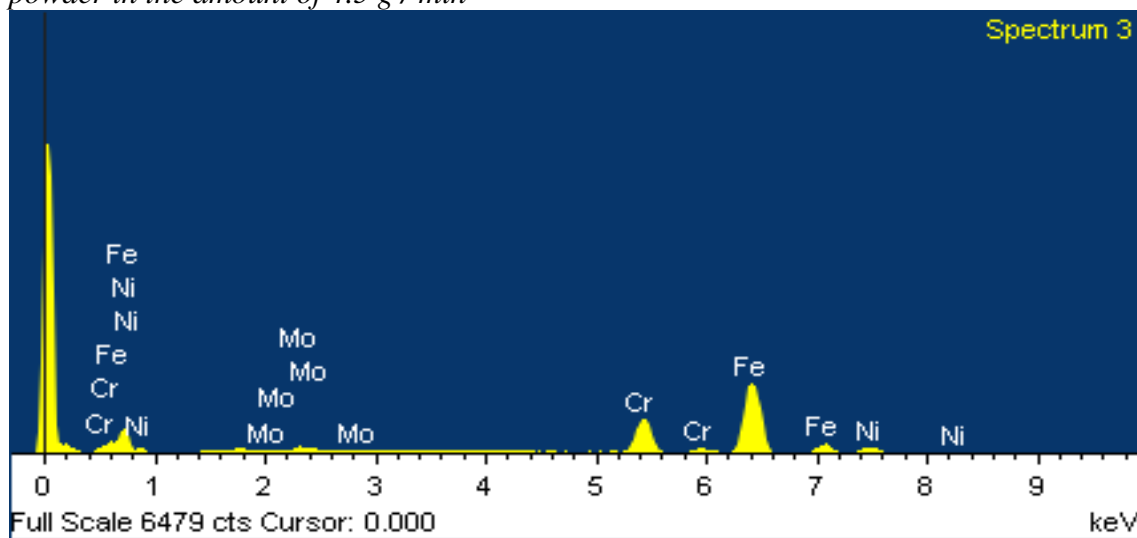
Rysunek 98. Materiał stopujący w strefie przetopienia stali po laserowym przetapianiu przy mocy wiązki 0,7kW z użyciem proszku chromowego w ilości 4,5g/min

Figure 18. Alloying material in the steel remelting zone after laser remelting at a beam power of 0.7kW with the use of chromium powder in the amount of 4.5 g / min

Tabela 7. Wyniki punktowej analizy składu chemicznego stali przetopionej laserem o mocy 0,7kW z użyciem proszku chromowego w ilości 4,5g/min

Table 7. The results of the point analysis of the chemical composition of steel remelted with a 0.7kW laser with the use of 4.5g / min chrome powder

Pierwiastek	% wag.	% at.
Cr	19.77	21.28
Fe	67.95	68.07
Ni	9.43	8.99
Mo	2.85	1.66



Rysunek 19. Wykres natężenia w funkcji energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego w próbce stali austenicznej po laserowym przetapianiu przy mocy wiązki 0,7kW z użyciem proszku chromowego w ilości 4,5g/min

Figure 19. Diagram of intensity as a function of energy of scattered X-ray radiation in a sample of austenitic steel after laser remelting at a beam power of 0.7kW with the use of chromium powder in the amount of 4.5 g / min

Uzyskane wyniki badań potwierdzają występowanie pierwiastków wchodzących w skład wytworzonej warstwy wierzchniej, w wyniku przetapiania i stopowania badanej stali chromem. Występują różnice w składach chemicznych badanych mikroobszarów. Stwierdzono prawidłowość rozkładu pierwiastków wchodzących w skład zarówno warstwy przetopionej jak i stopowanej. Badania te potwierdzają obecność pierwiastków stopowych w składzie warstwy wierzchniej.

4. PODSUMOWANIE

Przedstawione badania miały na celu ukazanie wpływu obróbki laserowej na strukturę i własności stali odpornej na korozję. W badaniach wykorzystano laser diodowy dużej mocy w celu zwiększenia twardości i odporności na korozję stali austenitycznej Cr-Ni-Mo. Podczas stopowania stali X2CrNiMo17-12-2 proszkiem chromu, którego temperatura topnienia jest porównywalna do temperatury topnienia badanej stali, następuje wtapianie i rozpuszczanie się ziarn proszku w roztopione podłoże stalowe. W niektórych przypadkach ziarna chromu pozostają nierozpuszczone, tworząc konglomeraty na powierzchni przetopienia. Zwiększenie mocy lasera powoduje zmniejszenie udziału nierozpuszczonych ziarn proszku chromu w warstwie wierzchniej stali. Szybka krystalizacja prowadzi do zróżnicowania struktury w przekroju strefy. Można zaobserwować charakterystyczną dla tych obszarów wielokrotną zmianę kierunku wzrostu kryształów. W miejscu znajdującym się na granicy między fazami stałą i ciekłą, występują niewielkie dendryty, których główne osie zorientowane są zgodnie z kierunkami odprowadzania ciepła. Znacznie mniejsza wielkość kryształów w tej strefie, w porównaniu do centralnej części przetopienia, jest związana z inicjowaniem procesu krzepnięcia na nierozpuszczonych ziarnach proszku chromu i częściowo przetopionych ziarnach materiału rodzimego. We wszystkich badanych próbkach stali potwierdzono grupowanie się pierwiastków stopowych na granicach dendrytów w obszarze eutektyki występującej w strefie przetopionej w wyniku fluktuacji składu chemicznego, w szczególności przy dnie przetopienia. Wprowadzone do stali pierwiastki stopujące są obecne jedynie w strefie przetopionej, jednak ich stężenie wzrasta na granicach dendrytów. Badania metalograficzne potwierdziły występowanie strefy przetopionej i wypływu ciepła. Badania chropowatości stali dowiodły, iż stal X2CrNiMo17-12-2 w stanie wyjściowym po laserowym przetapianiu i stopowaniu proszkiem chromu odznaczają się większą chropowatością w porównaniu do stali X2CrNiMo17-12-2 w stanie wyjściowym poddanej jedynie laserowemu przetapianiu. Największą chropowatość wynoszącą 7,4 otrzymano stosując wiązkę lasera o mocy 1,4 kW z dodatkiem proszku równym 2 g/min. Najniższy współczynnik chropowatości wynoszący 3,4 uzyskano stosując moc lasera równą 0,7 kW oraz zawartość proszku wynoszącą 1,5 g/min. Duża chropowatość, którą charakteryzują się powierzchnie poddane obróbce laserowej wymagają dodatkowej obróbki wierzchniej w celu uzyskania chropowatości pożądanej przez odbiorcę. Pomiarzy mikrotwardości badanych stali wykazały, że twardość spiekanej stali rośnie wraz ze wzrostem mocy lasera. Na mikrotwardość stali decydujący wpływ ma ilość dodanego chromu. Wraz ze wzrostem zawartości chromu w warstwie wierzchniej stali zwiększa jej mikrotwardość. Badania składu fazowego warstwy wierzchniej z wykorzystaniem rentgenowskiej analizy wykazały występowanie fazy Fe₃C zarówno w stali w stanie wyjściowym jak również po laserowym stopowaniu chromem. Fazami występującymi po stopowaniu chromem są austenit i ferryt i chrom. Badania powierzchniowej analizy zmian składu chemicznego wykonane metodą rentgenowskiej mikroanalizy jakościowej liniowej

i punktowej, z użyciem spektrometru rozproszonego promieniowania rentgenowskiego potwierdzają obecność pierwiastków wchodzących w skład wytworzonej warstwy wierzchniej.

5. WNIOSKI

1. Przetapianie laserowe wpływa na rozdrobnienie struktury w badanym zakresie mocy lasera oraz znaczne zróżnicowanie wielkości ziaren w poszczególnych strefach warstwy wierzchniej. W strefie przetopionej występuje drobnokrystaliczna, dendrytyczna struktura o kierunku krystalizacji zgodnym z dynamicznym odprowadzaniem ciepła ze strefy oddziaływania wiązki lasera. Struktura strefy przetopionej charakteryzuje się dużym rozdrobnieniem austenitu, związane jest to z bardzo dużą szybkością chłodzenia. Najlepszą strukturę przesyconą chromem z bardzo cienką strefą przejściową z dendrytami uzyskano stosując moc wiązki 2 kW oraz stosując szybkość dodawania chromu równą 4,5 g/min.
2. Największą chropowatość wynoszącą 7,4 otrzymano stosując wiązkę lasera o mocy 1,4 kW z dodatkiem proszku równym 2 g/min. Najniższy współczynnik chropowatości wynoszący 3,4 uzyskano stosując moc lasera równą 0,7 kW oraz zawartość proszku wynoszącą 1,5 g/min.
3. Dla stali austenitycznej wytwarzanej poprzez proces metalurgii proszków, wzrost mikrotwardości warstwy wierzchniej jest zależny zarówno od mocy lasera zastosowanej w czasie procesu stopowania jak również zawartości proszku w nim użytego. Największą średnią twardością charakteryzowała się próbka ze stali, na którą proszek chromu był podawany w ilości 4,5 g/min przy mocy lasera 2,0 kW.
4. Na podstawie powierzchniowej analizy zmian składu chemicznego stwierdzono obecność Cr, Ni, Mo, Fe w odpowiednich strefach warstwy wierzchniej. Zaobserwowano wpływ mocy lasera na stężenie chromu w warstwie wierzchniej.
5. Uzyskane wyniki badań wskazują na możliwość i celowość praktycznego zastosowania przetapiania przy użyciu lasera diodowego dużej mocy przy wytwarzaniu niektórych elementów ze stali austenitycznych wytworzonych metodami konwencjonalnymi jak i metodami metalurgii proszków.

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu w ramach kształcenia zorientowanego projektowo - PBL, w konkursie IV w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, Politechnika Śląska.

LITERATURA

1. L.A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2002.
2. M. Tokarski, Metaloznawstwo metali i stopów nieżelaznych, Wydawnictwo Śląsk, Katowice, 1985
3. P. Barski, Badanie własności antykorozyjnych powłok z dodatkiem metali nakładanych natryskowo, Projekt inżynierski, Gliwice, 2019.

4. J. Radziejewska, Laserowa modyfikacja właściwości warstwy wierzchniej wspomagana nagniataniem, Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 2011.
5. P.H. Jiang, Additive manufacturing of novel ferritic stainless steel by selective laser melting: Role of laser scanning speed on the formability, microstructure and properties, *Optics & Laser Technology* 140 (2021) 107055.
6. X. Lin, A novel processing method based on the 3-spot diode laser source for the laser cladding of stainless-steel ball valves, *Optics & Laser Technology* 141 (2021) 107142.
7. F. Dai, The effect of rolling contact fatigue properties on 316 stainless steel under laser shock peening, *Optics & Laser Technology* 141 (2021) 107159.
8. P. Gao, Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Fe–Cr–Ni–Co–Mo maraging stainless steel produced by selective laser melting.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Zastosowanie węgla aktywnego do uzdatniania wtórnie zanieczyszczonej wody wodociągowej

E. Puszczalo^a, K. Cygan^b

^a Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
email: ewa.puszczalo@polsl.pl

^b Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
email: katarzynacygan94@onet.pl

Streszczenie: Celem pracy było przeprowadzenie studium literaturowego na temat możliwego wystąpienia wtórnego zanieczyszczenia wody wodociągowej oraz jej doczyszczania w warunkach domowych na filtrach zawierających węgiel aktywny.

Abstract: The aim of this study was to carry out a literature study on the possible occurrence of secondary contamination of tap water and its purification at home on filters containing activated carbon.

Słowa kluczowe: węgiel aktywny, uzdatnianie wody, wtórne zanieczyszczenie

1. WSTĘP

W ostatnich latach bardzo szybko rośnie świadomość społeczeństwa dotycząca zdrowego odżywiania, a co za tym idzie, jakości wody, którą pijemy. W związku z tym, coraz większym zainteresowaniem cieszy się dodatkowe oczyszczanie wody wtórnie zanieczyszczonej w trakcie transportu w sieci wodociągowej ze stacji uzdatniania do odbiorcy (do kranu).

Jednym ze sposobów uzdatniania wody pitnej jest stosowanie filtrów przelewowych. Jest to ekologiczna alternatywa dla wody butelkowanej. Dzbanki filtrujące mają niewątpliwie wiele zalet takich jak ograniczenie zużycia plastiku oraz cena. Głównym ich zadaniem jest usunięcie wszelkich substancji, które pogarszają smak, zapach czy barwę wody. Jednakże ich niewłaściwe stosowanie może stwarzać wiele problemów, np. rozwój bakterii w filtrze.

2. WODA WODOCIĄGOWA

Woda z wodociągu pod względem bakteriologicznym oraz chemicznym musi spełniać wymagania stawiane wodzie do picia. Zakłady wodociągowe mają obowiązek stale kontrolować jakość dostarczanej wody, która jest regulowana jest Rozporządzeniem Ministra

Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

Jednak zanim woda znajdzie się w naszym kranie, przechodzi drogę wodociągami. Gdy na zamieszkiwanym przez nas osiedlu znajdują się stare rury albo mieszkamy w domu, w którym rury nie były wymieniane przez wiele lat, w wodzie mogą pojawiać się szkodliwe związki. Ponadto woda wodociągowa może odznaczać się dużą twardością. Jest to najczęstsza przyczyna powstawiania kamienia, który dodatkowo znacznie obniża smak wody z kranu [1].

2.1. Warunki hydrauliczne

Warunki hydrauliczne w sieci wodociągowej w ciągu doby są zmienne. Rozbór wody jest nierównomierny w zależności od pory dnia. Rano oraz wieczorem osiągnięty jest maksymalny rozbór, w nocy następuje spadek rozbioru wody w przewodach. Zmienny przepływ wody potęguje namnażanie się w wewnętrznych ściankach rurociągów błony biologicznej, która odrywa się stwarzając warunki do wtórnego zanieczyszczenia wody wodociągowej [2].

Według badań Lehtola i in. stwierdzono, przy prędkości wody 0,17 m/s w przewodach miedzianych oraz 0,12 m/s w przewodach polietylenowych ogólna liczba bakterii w biofilmie wzrasta, natomiast przy zwiększeniu prędkości wody w przewodach miedzianych do 0,28 m/s oraz w przewodach polietylenowych 0,19 m/s ogólna liczba bakterii zmniejszyła się, co może być spowodowane siłami tnącymi, które odrywają biofilm od ścian rurociągu. Dlatego tak ważne jest utrzymanie stałej prędkości przepływu w systemie sieci wodociągowej [3]. Niskie przepływy wody pozwalają biofilmowi namnażać się na ściankach rurociągu, pod warunkiem, że w wodzie znajdują się substancje organiczne. Natomiast wysokie przepływy wody stanowią utrudnienie w rozwoju biofilmu na ścianach, ale także przyczyniają się do lepszego transportu substancji organicznych oraz tworzeniu zwartej struktury biofilmu [4].

Kolejnym warunkiem hydraulicznym jest ciśnienie panujące w sieci wodociągowej. Ciśnienie zależy od rozbioru wody w ciągu całej doby. Ciśnienie poniżej 0,2 MPa może sprzyjać zanieczyszczeniu wody wodociągowej z zewnątrz, a zbyt wysokie ciśnienie powoduje powstawanie mikroporów, których obecność przyczynia się do rozwinięcia korozji biologicznej [5].

2.2. Rodzaj materiału

Sieci wodociągowe wykonywane są z materiałów korodujących lub tworzyw sztucznych. Materiały korodujące to stal, żeliwo, miedź, natomiast materiały z tworzyw sztucznych to polietylen, poli(chlorek winylu). Materiałem częściej stosowanym jest tworzywo sztuczne, ponieważ ma niewielki potencjał korozyjny. Przewody wykonane z tego materiału zawierają antyutleniające, fotostabilizatory, plastyfikatory będące źródłem fosforu, który sprzyja rozwojowi biofilmu. Dlatego częstym zabiegiem jest płukanie przewodów przed ich użyciem [6].

Materiały korodujące stosuje się na terenach zagrożonych szkodami górnictwami. Materiałem, który wykorzystywany jest w instalacji wewnętrznej jest miedź. Miedź charakteryzuje się większą chropowatością aniżeli tworzywo sztuczne, dlatego ma większy potencjał namnażania mikroorganizmów [4]. Ważnym elementem jest także to, iż produkty korozji dodatkowo zużywają środki dezynfekujące oraz są barierą do wprowadzania tych środków w głąb biofilmu [7].

2.3. Żelazo i mangan

Przyczyną wtórnego zanieczyszczenia wody żelazem oraz manganem jest chwiejność rozbioru wody w ciągu doby. Kolejnym czynnikiem, który wpływa niekorzystnie jest niewielka prędkość przepływu wody, co przyczynia się do procesów korozji, które są bezpośrednim powodem wtórnego zanieczyszczenia wody w sieci wodociągowej. Woda ta jest silnie agresywna i korozyjna co może wynikać z niskiej zasadowości wody, niekoniecznie natomiast musi wiązać się z wysoką zawartością chlorków oraz siarczanów [8].

Woda wodociągowa z wysokim stężeniem żelaza i manganu objawia się przekroczeniem dopuszczalnych wskaźników fizycznych takich jak barwa czy mętność. Ma zabarwienie czerwono-brunatne. Zawartość tych zanieczyszczeń jest spowodowana dwoma procesami: wymywaniem jonów metali z osadów i akumulacji w wodzie podczas jej transportu [9]. Brak natlenienia sieci wodociągowej sprzyja wzrostowi stężenia żelaza w wodzie [10].

2.4. Biofilm

Rozwój mikroorganizmów w instalacjach oraz urządzeniach wodociągowych jest powszechny i problematyczny. Obrost biologiczny znajdujący się na ścianach wewnętrznych systemu wodociągowego przyczynia się do wtórnego zanieczyszczenia wody, która dostarczana jest do odbiorców. W skutek tego rośnie zapotrzebowanie na środki dezynfekujące, nasila się degradacja materiałów instalacji wodociągowej oraz co z tym związane następują problemy eksploatacyjne w sieci wodociągowej [11-12].

Przeciwdziałanie powstawaniu biofilmu oraz jego ewentualna kontrola wymaga, aby w systemie dystrybucji wody występował środek dezynfekujący. Drobnoustroje są często bardziej odporne na działanie chemicznych środków dezynfekujących aniżeli mikroorganizmy w przepływającej wodzie [13]. Oporność zwiększa się wraz z gęstością oraz bioróżnorodnością biofilmu [14]. W związku z tym im starszy, dłużej rozwijający się biofilm tym bardziej odporny na środki dezynfekujące [15].

Dodatkowo biofilm, który rozwija się na materiałach skorodowanych i toksycznych jest mniej wrażliwy na środek dezynfekujący niż ma to miejsce na powierzchniach z tworzywa sztucznego [16]. W skutek tego niebagatelnym problemem jest bardzo duża dawka środka dezynfekującego, np. wolnego chloru lub dwutlenku chloru [17]. Zamiennikiem chloru wolnego i dwutlenku chloru jest monochloramina. Jest mniej reaktywna ze zredukowanymi substancjami, trwalsza i lepiej penetruje obrost biologiczny [18, 19]. Natomiast jej wadą jest mniejsza możliwość niszczenia mikroorganizmów cudzożywnych, dlatego aby zasła skuteczna dezynfekcja należy użyć większej dawki NH_2Cl [20].

Duża ilość środków dezynfekujących nie da stuprocentowej pewności zniszczenia biofilmu na skorodowanej powierzchni, ponieważ korozja jest substratem pokarmowym dla mikroorganizmów. Tak ogromne dawki środków dezynfekujących powodują zmianę jakości wody dostarczanej do odbiorców [21].

2.5 Dezynfekcja wody

Woda nim trafi do sieci wodociągowej poddawana jest uzdatnianiu przy użyciu różnych środków chemicznych takich jak chlor. Dezynfekcja chlorem jest konieczna ze względu na rozległe sieci wodociągowe. Woda zanim trafi do odbiorcy musi przebyć długą drogę, dlatego tak ważna jest dezynfekcja i zapobieganie wtórnemu zanieczyszczeniu wody bakteriami. Chlor

jest silnym utleniaczem, dlatego jest bardzo skuteczny w ograniczeniu rozwoju drobnoustrojów, także chorobotwórczych. Chlor także może łączyć się podczas przepływu wody z innymi substancjami, tworząc produkty uboczne, np. trihalometany. Woda, która uzdatniana jest chlorem niekorzystnie wpływa również na właściwości organoleptyczne [22].

Woda wodociągowa często zawiera chlor lub jego pochodne, które znacznie zmieniają smak i zapach wody, dlatego ludzie często decydują się na oczyszczanie takiej wody w dzbankach filtrujących. Ważnym aspektem dla człowieka, poza doznaniem smakowym i zapachowym jest to, że woda z zawartością chloru nie sprzyja alergikom oraz osobom z chorobami skórnymi. Związek ten niszczy warstwę lipidową naszej skóry, w skutek czego jest ona narażona na promieniowanie UV oraz środków chemicznych [23]. Chlor także niekorzystnie wpływa na włosy. Latem nadmierne odczuwa się występowanie chloru w sieci wodociągowej ze względu na panujące wysokie temperatury, które wpływają na wzrost bakterii. Podczas uzdatniania wody wykorzystywane są minimalne dawki chloru. Jednak jest on wyczuwalny już przy niewielkim stężeniu tj. 0,05 mg/l [24].

Aby nie doszło do zanieczyszczenia wody ważne jest częste przeprowadzanie przeglądów rurociągów. Polskie przepisy dostosowane są do wymogów prawa unijnego i mają na celu zapewnienie pełnej ochrony zdrowia ludzkiego przed szkodliwymi skutkami wszelkiego zanieczyszczenia wody przeznaczonej do spożycia [25]. Bardzo dużą uwagę konsumentów skupia twardość wody tzn. obecność węglanu wapnia i magnezu, która przyczynia się do gromadzenia kamienia na urządzeniach. Natomiast światowa organizacja zdrowia twierdzi, iż łatwo przyswajalne formy magnezu oraz wapnia są dla organizmu ludzkiego korzystne. Dlatego takiej wody nie zmiękcza się podczas procesów uzdatniania. Wyjątkiem jest wysoka twardość wody, powyżej 500 mg CaCO₃/l. Ważną czynnością przed konsumpcją wody jest jej spuszczenie przez kilka sekund, aby pozbyć się tak zwanej wody stagnującej, która może zawierać metale ciężkie, np. nikiel, kadm, chrom [26].

3. FILTRACJA NA WĘGLU AKTYWNYM

Istnieją dwie podstawowe metody usuwania zanieczyszczeń za pomocą węgla aktywnego, mianowicie fizyczna adsorpcja oraz chemiczna redukcja katalityczna. Adsorpcja eliminuje zanieczyszczenia o ujemnych ładunkach poprzez ich wiązanie na węglu aktywnym, który z kolei ma ładunek dodatni. Proces absorpcji usuwa związki organiczne. Redukcja katalityczna usuwa z wody siarkowodór, chlor oraz chloraminy [27].

Wydajność filtra z aktywnym węglem zależy od kwasowości oraz temperatury. Wysoka kwasowość oraz niska temperatura sprzyjają efektywności filtracji. Węgiel aktywny, który posiada ładunek dodatni wiąże na swojej powierzchni zanieczyszczenia o ładunku ujemnym. W ten sposób woda zostaje oczyszczona. Filtracja wody na węglu aktywnym powoduje osadzanie się na jego porowatej powierzchni zanieczyszczeń. Zbyt długa eksploatacja filtra węglowego skutkuje spadającą efektywnością oczyszczania na jego powierzchni aktywnej. Filtr traci właściwość przyciągania cząstek. Aby filtracja była skuteczna należy wymienić filtr na nowy. Częstotliwość wymiany filtra zależy od natężenia przepływu wody przez jego powierzchnię oraz od budowy [28].

Węgiel aktywny może pochodzić z różnych materiałów organicznych, np. z torfu, drewna, pestek owoców lub skorup orzechów. Wytworzony węgiel z danego materiału przyjmuje konkretne właściwości. Aby otrzymać węgiel aktywny należy dany surowiec poddać procesowi karbonizacji w temperaturze od 400 do 800 °C. Karbonizacja zachodzi w warunkach

beztlenowych. Po tym procesie powstały produkt należy poddać aktywacji. Aby proces aktywacji zaszedł należy wykorzystać gazy utleniające, np. tlen lub tlenki węgla oraz zastosować podwyższoną temperaturę. Aktywacja pozwala na stworzenie struktury porowatej i tym samym zwiększenie powierzchni właściwej. Węgiel aktywny może występować pod postacią pyłu, ziaren lub uformowanych brył [29].

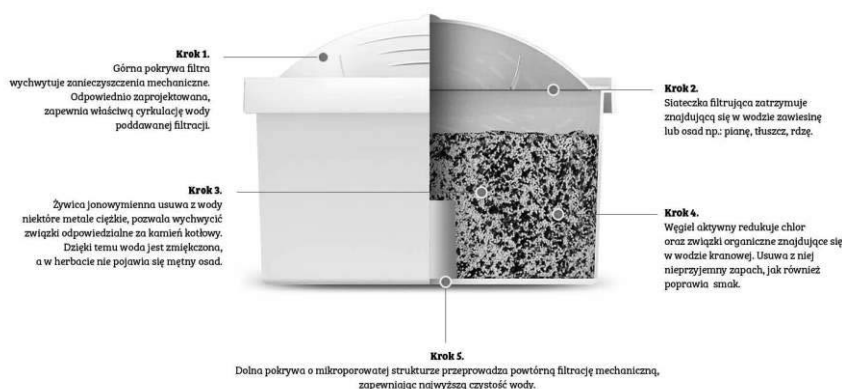
Filtracja na węglu aktywnym usuwa takie zanieczyszczenia jak: chlor i jego pochodne, substancje organiczne, humusy, fenole, pestycydy, herbicydy, część metali ciężkich, zanieczyszczenia chemiczne, cysty giardia, mętność, siarkowodór, mangan, benzenu, związków trihalogenometanu, radonu, rozpuszczalników [30].

Węgiel aktywny stosuje się m.in. do filtrowania wody pobieranej z sieci wodociągowej. Poważny problem stanowi chlor obecny w wodzie. W sieci wodociągowej znajduje się za sprawą dezynfekcji. Pomimo że dawki stosowanego chloru są zazwyczaj nieznaczne, normy utrzymane, to jednak jego zawartość w wodzie ma kluczowy wpływ na właściwości organoleptyczne wody. Zmienia niekorzystnie jej smak i zapach. Ponadto woda zawierająca chlor ma tendencję do podrażniania skóry. Wyższej jakości filtry z węglem aktywnym mogą usunąć część manganu oraz siarkowodoru. Natomiast efektywność filtra mającego styczność z wysokim stężeniem tego rodzaju zanieczyszczeń jest krótka. Zaletą stosowania filtra węglowego jest poprawa smaku, barwy oraz zapachu wody [31].

4. DZBANKI FILTRACYJNE – PRZEGLĄD BADAŃ

Działanie dzbanków filtracyjnych jest bardzo proste. Zdejmujemy pokrywę, wlewamy wodę do środka. Pojemnik zwęża się ku dołowi i woda przepływa przez filtr. Po przejściu przez wkład, woda spływa do pustej komory i nie miesza się z wodą surową. Czas samego procesu filtracji trwa ok dziesięć minut. W każdym uniwersalnym wkładzie filtrującym pasującym do większości dzbanków wkład jest złożony z dwóch warstw filtrujących. Pierwsza - węgiel aktywny – zgodnie z informacją od producentów, powinna usuwać z wody chlor, fenole, detergenty oraz niektóre metale ciężkie jak ołów, rtęć i nikiel. Druga część wkładu filtrującego jest wypełniona żywicą jonowymienną usuwającą z wody jony magnezu i wapnia, odpowiadające za jej twardość, która powoduje osadzanie się kamienia na ściankach naczyń.

Na rysunki 1 przedstawiono przekrój przez wkład do dzbanka filtracyjnego.



Rysunek 1. Przekrój przez wkład do dzbanka filtracyjnego [32]

Figure 1: Cross-section through the filter jug cartridge [32]

4.1. Badania przeprowadzone na Uniwersytecie Przyrodniczym w Lublinie

Naukowcy z Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie przeprowadzili badania nad skutecznością dzbanków filtracyjnych trzech różnych producentów. Analizy fizyczno-chemiczne wykonywano w Laboratorium Analityki Wód i Ścieków Katedry Inżynierii Kształtowania Środowiska i Geodezji UP w Lublinie, natomiast analizy mikrobiologiczne w laboratorium Pracowni Żywności Ekologicznej Pochodzenia Roślinnego Katedry Biotechnologii, Żywienia Człowieka i Towaroznawstwa Żywności UP w Lublinie.

W badaniach oznaczano takie parametry jak pH, przewodność, temperaturę, zawartość siarczanów, chlorków, żelaza, twardość ogólną, ogólną liczbę drobnoustrojów mezofilnych oraz najbardziej prawdopodobną liczbę bakterii z grupy coli [33].

Tablica 1. Badane parametry wody wodociągowej przed (1) oraz po filtracji (2) w filtrze A [33]
Table 1. Tested tap water parameters before (1) and after filtration (2) in filter A [33]

Parametry	I zalanie		I tydzień		II tydzień		III tydzień		IV tydzień	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
pH	6,46-7,05	5,92-6,80	6,93-7,12	5,87-6,19	6,84-7,01	6,13-6,90	6,90-7,03	6,39-6,52	6,92-7,06	6,61-6,65
Temperatura [°C]	15,7	16,03	16,57	17,07	19,47	20,07	18,13	20,70	15,70	16,70
Przewodność [$\mu\text{m} \cdot \text{cm}^{-1}$]	643,80	342,70	670,40	357,00	684,40	504,87	583,80	500,90	629,00	809,00
Twardość [$\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$]	263,57	0,00	330,87	26,07	376,43	99,17	330,03	130,97	376,20	172,40
Chlorki [$\text{mg Cl} \cdot \text{dm}^{-3}$]	36,25	37,85	36,40	42,45	40,17	38,03	46,57	42,50	53,75	57,45
Siarczany [$\text{mg SO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$]	162,67	92,67	147,67	107,67	137,67	115,00	151,00	132,00	151,50	134,00
Żelazo [$\text{mg Fe} \cdot \text{dm}^{-3}$]	0,21	0,08	0,13	0,10	0,19	0,09	0,18	0,08	0,16	0,09

Tablica 2. Badane parametry wody wodociągowej przed (1) oraz po filtracji (2) w filtrze B [33]
Table 2: Tested tap water parameters before (1) and after filtration (2) in filter B [33]

Parametry	I zalanie		I tydzień		II tydzień		III tydzień		IV tydzień	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
pH	6,54-6,95	6,28-7,01	6,90-7,16	6,12-7,23	6,77-7,26	5,75-6,92	6,94-7,10	6,81-7,30	7,02-7,20	6,55-7,80
Temperatura [°C]	16,00	16,07	16,43	16,63	19,33	20,17	20,0	20,23	16,30	16,45
Przewodność [$\mu\text{m} \cdot \text{cm}^{-1}$]	678,07	446,4	667,23	481,0	686,77	482,97	695,90	579,90	623,50	527,00
Twardość [$\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$]	398,07	23,79	349,87	127,57	369,93	186,67	359,90	247,87	358,45	239,65
Chlorki [$\text{mg Cl} \cdot \text{dm}^{-3}$]	34,25	32,95	25,93	40,60	32,60	37,13	38,97	38,63	59,75	51,10
Siarczany [$\text{mg SO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$]	142,67	113,67	156,00	125,67	125,00	120,00	151,33	144,67	158,50	140,50
Żelazo [$\text{mg Fe} \cdot \text{dm}^{-3}$]	0,15	0,07	0,11	0,15	0,22	0,08	0,09	0,11	0,13	0,19

Tablica 3. Badane parametry wody wodociągowej przed (1) oraz po filtracji (2) w filtrze C [33]
 Table 3. Tested parameters of tap water before (1) and after filtration (2) in filter C [33]

Parametry	I zalanie		I tydzień		II tydzień		III tydzień		IV tydzień	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
pH	6,90- 6,95	6,37- 7,11	6,87- 7,14	6,05- 6,67	6,95- 7,27	6,20- 6,84	6,97- 7,21	6,20- 6,67	7,00- 7,01	6,65- 6,67
Temperatura [°C]	17,47	16,93	19,40	20,47	19,40	20,47	19,93	20,97	16,55	17,15
Przewodność [$\mu\text{m} \cdot \text{cm}^{-1}$]	653,8 0	585,1	669,83	465,47	669,83	465,47	688,97	458,50	602,50	585,00
Twardość [mg CaCO ₃ ·dm ⁻³]	357,0	0,00	348,93	110,97	348,93	110,97	405,47	142,53	393,35	161,05
Chlorki [mg Cl·dm ⁻³]	44,00	34,50	34,50	37,23	34,50	37,23	45,10	41,80	54,95	51,40
Siarczany [mg SO ₂ ·dm ⁻³]	146,6 7	107,00	145,33	78,67	145,33	78,67	160,00	123,33	156,50	135,50
Żelazo [mg Fe·dm ⁻³]	0,20	0,08	0,13	0,12	0,13	0,12	0,12	0,13	0,19	0,15

4.2. Badania przeprowadzono na Politechnice Śląskiej w Gliwicach

Badanie zostało przeprowadzone na Politechnice Śląskiej w Gliwicach przez tamtejszych naukowców. Poległo ono na filtracji 5 dm³ wody wodociągowej przez okres 30 dni. Próbkę wody pobierane były co 3 dni. Dodatkowo analizowano także wodę bezpośrednio po wstępnym trzykrotnym przepłukaniu filtra, aby stwierdzić zgodność z opinią producenta na temat nie przydatności wody do spożycia.

Naukowcy sprawdzili skuteczność pracy filtrów za pomocą takich parametrów jak: stopień obniżenia twardość wody, zawartość chlorków, pH, barwy, absorbancji oraz ogólnego węgla organicznego. Dodatkowo sprawdzono stopień toksyczności wody po przefiltrowaniu [34].

Wyniki analiz naukowców z Politechniki Śląskiej:

Tablica 4. Wyniki analiz wody przed oraz po filtracji na filtrach przelewowych [34]
 Table 4. Results of water analyses before and after filtration on overflow filters [34]

Parametry	Woda wodociągowa	3 dzień	30 dzień	Filtr po płukaniu	1 przelew	2 przelew	3 przelew
pH	6,6	6,9	7,1	7,6	6,7	6,7	6,6
Przewodność [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	522	364	394	568	358	368	350
Barwa [mg/dm ³]	0,009	0,008	0,008	0,009	0,009	0,009	0,009
Węgiel całkowity [mg/dm ³]	35,43	11,03	29,62	39,86	19,17	17,72	16,27
Twardość [mg/dm ³]	316	168	300	284	92	108	112
Chlorki [mg/dm ³]	70	70	70	70	70	70	70

4.3. Badania przeprowadzono w Zakładzie Higieny Komunalnej w Warszawie

Wymywanie srebra z filtrów dzbanków przelewowych zostało przeprowadzone i ujęte w dwóch artykułach uczonych z Zakładu Higieny Komunalnej Narodowego Instytutu Zdrowia Publicznego w Warszawie. W pierwszym artykule naukowcy testowali filtry podłużne,

natomiast w drugim filtry owalne. Badanie polegało na sprawdzeniu obu typów filtrów pod względem wymywania z nich związków srebra [35].

Wyniki eksperymentu uczonych z Zakładu Higieny Komunalnej w Warszawie.

Tablica 5. Wyniki pomiarów zawartości srebra w próbkach wody testowej przefiltrowanej na filtrach A, B, C, D [35]

Table 5. Results of silver content measurements in test water samples filtered on filters A, B, C, D [35]

Cykl pracy filtra [%]	Filtrowana woda testowa składająca się na 5l próbkę [l]	Średnie dzienne stężenie srebra w próbkach o pojemności 5 l [mg/l]			
		Filtr A	Filtr B	Filtr C	Filtr D
5	1-5	0,0091	0,0034	0,0068	0,0225
15	11-15	0,0082	0,0025	0,0030	0,0200
25	21-25	0,0051	0,0022	0,0022	0,0183
50	46-50	0,0041	0,0019	0,0020	0,0154
75	71-75	0,0039	0,0018	0,0021	0,0155
100	96-100	0,0025	0,0015	0,0017	0,0132
Średnie ogólne stężenie srebra wyznaczone podczas pełnego cyklu eksploatacyjnego		0,0055	0,0022	0,0030	0,0175

Tablica 6. Stężenia srebra po filtracji przez filtry dzbankowe A i B [35]

Table 6. Silver concentrations after filtration through jug filters A and B [35].

Cykl pracy filtra [%]	Filtrowana woda testowa składająca się na 5l próbkę [l]	Stężenie srebra w próbkach [µg/l]		Średnia [µg/l]	Stężenie srebra w próbkach [µg/l]		Średnia [µg/l]
		Filtr A1	Filtr A2		Filtr B1	Filtr B2	
5	1-5	8,48	3,26	5,9	9,3	11,5	10,4
15	11-15	18,4	17,8	18,1	10,1	11,6	10,9
25	21-25	9,58	9,55	9,57	38,2	5,19	21,7
50	46-50	6,61	6,54	6,58	5,72	4,32	5,0
75	71-75	4,81	5,01	4,9	6,09	4,22	5,2
100	96-100	3,88	4,02	3,95	5,7	3,46	4,6

Tablica 7. Stężenia srebra po filtracji przez filtry dzbankowe C i D [35]

Table 7. Silver concentrations after filtration through pitcher filters C and D [35]

Cykl pracy filtra [%]	Filtrowana woda testowa składająca się na 5l próbkę [l]	Stężenie srebra w próbach [$\mu\text{g/l}$]		Średnia [$\mu\text{g/l}$]	Stężenie srebra w próbkach [$\mu\text{g/l}$]		Średnia [$\mu\text{g/l}$]
		Filtr C1	Filtr C2		Filtr D1	Filtr D2	
5	1-5	8,39	9,05	8,7	6,96	7,37	7,2
15	11-15	4,13	3,01	3,6	12,3	9,54	10,9
25	21-25	2,13	1,06	1,6	9,29	6,86	8,1
50	46-50	1,17	0,935	1,1	9,99	7,3	8,6
75	71-75	0,96	0,832	0,896	10,4	6,8	8,6
100	96-100	0,274	0,554	0,41	8,3	5,42	6,9

Tablica 8. Stężenia srebra po filtracji przez filtry dzbankowe E i F [35]

Table 8: Silver concentrations after filtration through E and F jug filters [35]

Cykl pracy filtra [%]	Filtrowana woda testowa składająca się na 5l próbkę [l]	Stężenie srebra w próbach [$\mu\text{g/l}$]		Średnia [$\mu\text{g/l}$]	Stężenie srebra w próbkach [$\mu\text{g/l}$]		Średnia [$\mu\text{g/l}$]
		Filtr E1	Filtr E2		Filtr F1	Filtr F2	
5	1-5	16,8	17,4	17,1	13,8	17,2	15,5
15	11-15	9,65	9,96	9,8	19,2	22,4	20,8
25	21-25	4,0	5,17	4,6	13,0	13,7	13,4
50	46-50	3,78	3,68	3,73	12,0	12,2	12,1
75	71-75	4,24	4,33	4,29	13,7	13,4	13,6
100	96-100	3,21	3,36	3,3	9,52	10,6	10,1

4.4. Badanie przeprowadzone przez Inspektorat Wody Pitnej z Wielkiej Brytanii

Eksperyment opierał się na zastosowaniu trzech marek dzbanków filtrujących. Filtrowanie wody odbywało się 5 dni w tygodniu. Każdego dnia filtrowano 5 l wody. Pobór próbek następował po uzyskaniu objętości 5, 10, 15, 25, 50, 75, 100, 150, 200 l wody. Po każdym dwóch dniach przerwy od filtrowania, uczeni przemywali filtr dwukrotnie, zanim zaczęli właściwe filtrowanie. Badania zostały także przeprowadzone na filtrze, którego deklarowany przez producenta czas użytkowania wynosi 20 tygodni. Próbkę została poddana testom w celu zbadania pod względem zanieczyszczenia bakteryjnego, długotrwałego nieużytkowania filtrów oraz wymywania metali z naczyń kuchennych [36].

4.5. Badania przeprowadzone przez Francuską Grupę Konsumentów

W badaniu opublikowanym przez Que Choisir żaden z siedmiu testowanych wkładów nie wykazał usuwania azotanów. Średni współczynnik usuwania azotanów na początku testów wynosił 30% przy przefiltrowaniu 6 litrów wody. Współczynnik usuwania azotanów po przefiltrowaniu 36 litrów wynosił jedynie 2%. Badanie zostało przeprowadzone w 31 gospodarstwach. Dodatkowo naukowcy przeprowadzili badania dotyczące redukcji wapnia, ołowiu oraz wolnego chloru [37].

Tabela 9. Stopień redukcji wybranych parametrów [37].

Table 9. Degree of reduction of selected parameters [37]

Parametry	Stężenie	Ilość przetestowanych dzbanków	Oznaczenie po przefiltrowaniu 6 l wody [%]	Oznaczenie po przefiltrowaniu 114 l wody [%]
Wapń	74-117 mg/l	14	70	14
Ołów	20-23 µg/l	14	>50	>50
Wolny chlor	0,10-0,18 mg/l	14	92,5	79

4.6. Badania przeprowadzone na Pomorskim Uniwersytecie Medycznym w Szczecinie

Testy skuteczności filtrów przelewowych zostały przeprowadzone w Zakładzie Fizyki Medycznej Pomorskiego Uniwersytetu Medycznego w Szczecinie. Zastosowano metodę skryningową, która polegała na określeniu jakości wody poprzez pomiar absorbancji roztworu kwasu askorbinowego o stężeniu 1 mg/100 ml. Badanie polegało na pomiarze szybkości zaniku tegoż kwasu w roztworze wodnym dla wody wodociągowej oraz wody przefiltrowanej. Wkład złożony był z węgla aktywnego oraz żywicy jonowymiennej. Absorbancję mierzono metodą spektroskopii UV przy udziale spektrofotometru o długości fali 260 nm. Oznaczenia były wykonywane trzykrotnie dla nowego filtra jak i po 40 i 120 litrach. Było to odpowiednikiem miesięcznego oraz trzymiesięcznego użytkowania filtra. Wodę wodociągową także badano każdorazowo ze względu na zmienną jej jakość. Eksperyment został przeprowadzony w temperaturze 20°C. Dodatkowo naukowcy wykonali oznaczeni przewodności właściwej, jonów wapnia, żelaza, chlorków, wolnego dwutlenku węgla oraz pH. Mierzono również współczynnik czystości wody oraz stopień filtracji [37].

Tablica 10. Efektywność stopnia filtracji od stopnia zużycia filtra [37]

Table 10: Effectiveness of filtration rate on filter wear [37]

Zużycie filtra [l]	0	40	120
Współczynnik czystości wody wodociągowej	2,1	1,7	1,9
	2,1	1,7	2,0
	2,0	1,5	1,7
	2,0	1,2	1,6
	1,7	1,9	2,2
	1,8	2,3	2,2
	1,7	1,5	1,6
Średnia	1,9	1,7	1,9
Stopień filtracji wody przefiltrowanej (współczynnik czystości wody przefiltrowanej)	3,3 (5,2)	1,5 (3,2)	0,8 (2,7)
	4,5 (6,4)	1,2 (2,9)	1,1 (3,0)
	3,5 (5,4)	0,8 (2,5)	0,9 (2,8)
	2,7 (4,6)	1,0 (2,7)	0,9 (2,8)
	3,3 (5,2)	2,1 (3,8)	1,4 (3,3)
	3,7 (5,6)	1,5 (3,2)	0,9 (2,8)
	3,7 (5,6)	1,1 (2,8)	1,0 (2,9)
Średnia	3,5 (5,4)	1,3 (3,0)	1,0 (2,9)

4.7. Badania przeprowadzone przez Inspektorat Wody Pitnej w Wielkiej Brytanii

Celem badań naukowców z Wielkiej Brytanii była analiza korozyjności oraz zmian pH po przefiltrowaniu wody za pomocą dzbanków filtrujących. Do tego celu użyto filtry czterech marek dzbanków filtrujących o pojemności 100 l. Testy prowadzono przez osiem tygodni [38].

Filtr zawarty w dzbankach filtrujących składał się z węgla aktywnego i żywicy jonowymiennej. Węgiel aktywny ma tendencje do zwiększania wartości pH, natomiast kwaśne żywice jonowymienne uwalniają jony wodorowe, które mają tendencje do zmniejszania tej wartości [38].

W Wielkiej Brytanii porównanie korozyjności wody przefiltrowanej i niefiltrowanej z metalami wykazało, że kontakt z wodą przefiltrowaną przez dzbanek sprzyjał rozpuszczeniu metali, w szczególności niklu, znajdujących się w naczyniach kuchennych. Woda była podgrzewana w naczyniach. Stężeniu niklu wynosiło 1 mg/l. Dopuszczalne stężenie niklu w wodzie według Rozporządzenia Ministra Zdrowia wynosi 20 µg/l (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi). Wymywanie się niklu naukowcy obserwowali do połowy okresu zamierzonego użytkowania, po tym czasie zaczęło spadać [38].

Uwalnianie srebra było różne w zależności od ilości przefiltrowanej wody. W początkowym etapie filtracji, tj. 5-7,5 litra przefiltrowanej wody zawartość srebra wynosiła 48,7 µg/l, natomiast po przefiltrowaniu około 100 litrów wody naukowcy odnotowali stężenie srebra na poziomie 21,6 µg/l [38].

4.8. Badania przeprowadzone na Uniwersytecie Technologiczno-Przyrodniczym w Bydgoszczy

Eksperyment został przeprowadzony przez uczonych z Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy na Wydziale Budownictwa i Inżynierii Środowiska. Badania polegały na sprawdzeniu skuteczności usuwania kationów litu, sodu, potasu, amoniaku, wapnia i magnezu oraz anionów fluoru, chloru, azotanów (V), fosforanów (V) i siarczanów (VI) po przefiltrowaniu wody wodociągowej przez filtr dzbankowy. Analizowano skuteczność filtracji na 3 markach filtrów, tj. Brita, Zelmer, Auchan. Oznaczenia wody były przeprowadzane w trakcie przepuszczenia 200 l wody wodociągowej ogółem [39].

Metodą wykorzystywaną do badania efektywności była wysokosprawna chromatografia jonowa z detekcją konduktometryczną. W wodzie wodociągowej poza badanymi jonami, wykryto również jony bromkowe oraz azotanowe (III). W wodzie przepuszczonej przez filtr naukowcy odnotowali dodatkowe stężenie jonów amonowe. Wskazuje to na uwalnianie tegoż jonu z filtra dzbankowego [39].

Wszystkie filtry dzbankowe z wysoką efektywnością usuwały kationy litu w całej przepuszczonej objętości wody wodociągowej, tj. 200 l. Najwyższą efektywność usuwania tego jonu naukowcy zaobserwowali w dzbanku przelewowym firmy Zelmer po przefiltrowaniu 90 l wody. Stężenie litu obniżyło się z 0,26 mg/l (kontrola) do 0,09 mg/l. Taka wartość utrzymywała się do samego końca analiz. Filtr firmy Brita natomiast utrzymywał stałe stężenie jonów litu na poziomie 0,2 mg/l. Było to najwyższe stężenie z wszystkich trzech filtrów [39]. Zbyt wysoka redukcja jonów litu wpływa niekorzystnie na zdrowie człowieka, ponieważ lit jest potrzebny do prawidłowego funkcjonowania organizmu [41]. Lit bierze udział w krzepnięciu krwi i procesach krwiotwórczych oraz dzięki niemu w komórkach zwiększa się ilość witaminy B12 [40].

Naukowcy zaobserwowali, że zawartość jonów sodowych w wodzie wodociągowej była niższa aniżeli po przefiltrowaniu. Jest to spowodowane wymywaniu sodu z żywicy jonowymiennej zawartej w filtrze. Jony sodowe w największej ilości zostały uwalniane w filtrze marki Zelmer. W wodzie wodociągowej jony sodowe były na poziomie 56 mg/l, a po przefiltrowaniu 130 mg/l. Wzrost tego jonu naukowcy zaobserwowali do momentu przefiltrowania 40 l wody. Następnie poziom sodu malał. Po przelaniu 120 l przez filtr nastąpił ponowny wzrost jonów sodowych, lecz nie tak drastyczny. Pozostałe dwa filtry, jak zaobserwowali naukowcy wprowadzały do wody przefiltrowanej jony sodu, lecz nie w tak dużych stężeniach. Filtr firmy Brita odnotował 70 mg/l przy 60 l przepuszczonej wody, filtr Auchan uwolnił najwyższe stężenia jonów sodu, tj. 96 mg/l w pierwszych kilku litrach przefiltrowanej wody [39]. Uwalnianie zbyt wysokich stężeń sodu z filtra jest procesem niekorzystnym. Istnieje duże ryzyko zakłócenia równowagi osmotycznej w organizmie [40].

Wyniki naukowców ponownie wykazały, iż potas zostaje wprowadzany w wyższych stężeniach do wody przefiltrowanej, dzięki obecności żywicy jonowymiennej. Filtry marki Brita uwalniały największe stężenia jonów potasowych. Zawartość jonów potasowych w wodzie wodociągowej wynosiła 5 mg/l, natomiast w filtrze Brita uczeni odnotowali 116 mg/l. Tak wysokie stężenie utrzymywało się do przefiltrowania 70 l wody. Filtr marki Auchan wprowadził 21 mg/l na początku filtracji. Filtr Zelmer wprowadził 12 mg/l jonów sodowych [39]. Stan ten utrzymywał się do przefiltrowania 20 l, później malał. Uwalnianie jonów potasu jest zjawiskiem korzystnym dla człowieka [40].

Badania naukowców wykazały, iż filtry na początku bardzo dobrze radziły sobie z usuwaniem jonów wapniowych. W wodzie zawartość tych jonów wynosiła 106 mg/l, natomiast filtr Zelmer obniżył zawartość tego jonu do 12 mg/l, filtr Brita do 22 mg/l, filtr Auchan do 44 mg/l. Filtr marki Auchan już po 40 litrach przefiltrowanej wody nie usuwał wapnia. Zelmer efektywnie usuwał jony wapnia do 100 l przefiltrowanej wody. Filtr marki Brita usuwał wapń nawet po przepuszczeniu 200 l wody. Usuwanie jonów wapnia nie jest korzystne dla zdrowia człowieka, aczkolwiek poprawia smak spożywanej wody i nie osadza się na urządzeniach kuchennych [39].

4.9. Badania przeprowadzone na Uniwersytecie Przyrodniczo-Humanistycznym w Siedlcach

Badania nad skutecznością oczyszczania wody w gospodarstwach domowych zostały przeprowadzone przez uczonych z Uniwersytetu Przyrodniczo-Humanistycznego w Siedlcach. Eksperyment miał na celu porównanie składu wody wodociągowej przed oraz bezpośrednio po filtracji. Wyniki analizowanych prób porównano z dopuszczalnymi stężeniami mogącymi znajdować się w wodzie przeznaczonej do spożycia [42].

Naukowcy z Uniwersytetu w Siedlcach pobierali próbki ze studni kopanych oraz z ujęć wodociągowych z terenów rolniczych. Filtr, przez który została przepuszczana woda składał się z węgla aktywnego i żywicy jonowymiennej. W wodzie surowej oraz po filtracji uczeni oznaczyli pH, przewodność elektrolityczną, twardość, stężenia wapnia i magnezu, azotany, fosforany oraz chlorki. Filtry w gospodarstwach domowych były używane od 1 do 3 tygodni. Każdą próbkę analizowano trzykrotnie [42].

Przewodnictwo elektrolityczne zmieniało się od 52,0 do 1305,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pH wahało się między 4,71 a 8,29, twardość wody była w przedziale 11,6 a 569,9 CaCO_3/l , stężenia wapnia od 2,4 do 168,3 mg/l, stężenie magnezu od 0,0 do 36,47 mg/l, stężenie fosforanów od 0,016 do 3,801 mg/l, a stężenie chlorków od 2,0 do 185,0 mg/l biorąc pod uwagę oba miejsca poboru

wody, tj. ujęcia wodociągowe oraz studnie kopane. W obu miejscach poboru wody analizowane próbki miały podobne przewodnictwo, pH, twardość wody, stężenia magnezu oraz chlorków, natomiast różniły się znacznie stężeniem azotanów i fosforanów. Wody ze studni kopanych zawierały 35,88 mg/l azotanów oraz 0,77 mg/l fosforanów, natomiast woda z ujęć wodociągowych zawierała 1,89 mg/l azotanów oraz 0,175 mg/l fosforanów. Wody ze studni kopanych były bogatsze w jony wapnia. Fosforany po filtracji wody ze studni kopanych wzrosły do 1,074 mg/l. Próbki wody z wodociągów oraz z studni kopanych po filtracji zmniejszyły przewodnictwo elektrolityczne o ponad 35 %, a stężenia jonów wapnia o 70 %. Stężenia jonów magnezu obniżyły się o 45 % w wodzie wodociągowej oraz o 64 % w wodzie ze studni kopanych. Spadek pH zaobserwowano w obu miejscach poboru wody. W wodzie wodociągowej pH spadło z 7,2 do 6,6, natomiast w wodach ze studni kopanych z 7,2 do 6,1. Azotany oraz fosforany po filtracji wody wodociągowej wzrosły kolejno z 1,890 do 2,017 mg/l oraz z 0,175 do 0,388 mg/l, natomiast wody ze studni kopanych po filtracji obniżyły znacznie azotany z 35,88 mg/l do 16,08 mg/l oraz podwyższyły się fosforany z 0,770 do 1,074 mg/l. W obu typach próbek wody filtracja nie wpłynęła znacząco na stężenie chlorków [42].

Wyniki pomiarów wody ze studni kopanej wskazują na antropogeniczne oraz zwierzęce zanieczyszczenie tych wód. Wysokie stężenia azotanów mogą powodować methemoglobinemię u niemowląt i małych dzieci oraz choroby przewodu pokarmowego i nadciśnienie tętnicze u dorosłych. Długa ekspozycja na wysoki poziom azotanów może być rakotwórcza [43].

Maksymalne dopuszczalne stężenie azotanów w wodzie przeznaczonej do spożycia wynosi 50 mg/l. Koncentracja azotanów w wodach gruntowych poniżej 5 mg/l są zjawiskiem naturalnym i nie stanowią zagrożenia dla konsumentów. Zmiany stężenia były jednak znaczące w wodzie ujmowanej ze studni kopanej (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi).

Woda pitna zawierająca jony wapnia i magnezu jest bardzo ważna w diecie każdego człowieka. Filtry obniżały twardość oraz stężenie wapnia i magnezu co również doprowadziło do zakwaszenia wody i wzrostu fosforanów. Deficyt tych jonów prowadzi do hipokalcemii oraz hipomagnezji [45].

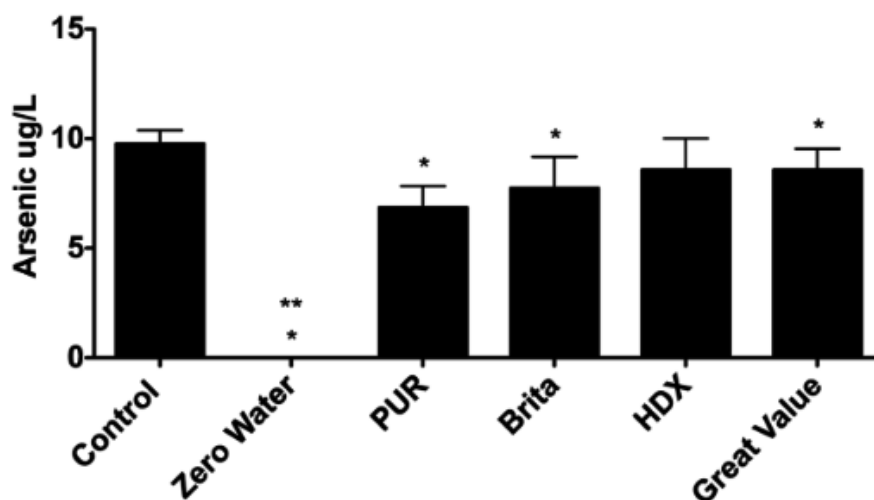
4.10. Badania przeprowadzone w Kolegium *Dartmouth* w Hanower

Badania nad skutecznością usuwania arsenu z wody pitnej zostały przeprowadzone przez uczonych z Kolegium *Dartmouth* w Hanower. Testy prowadzone były z wykorzystaniem 5 filtrów [46].

Zanieczyszczenie wody arsenem w Stanach Zjednoczonych jest poważnym zagrożeniem dla zdrowia ludzi. Trzy miliony ludzi mieszkających w USA pije wodę ze studni, która zawiera arsen o stężeniu 10 µg/l [46].

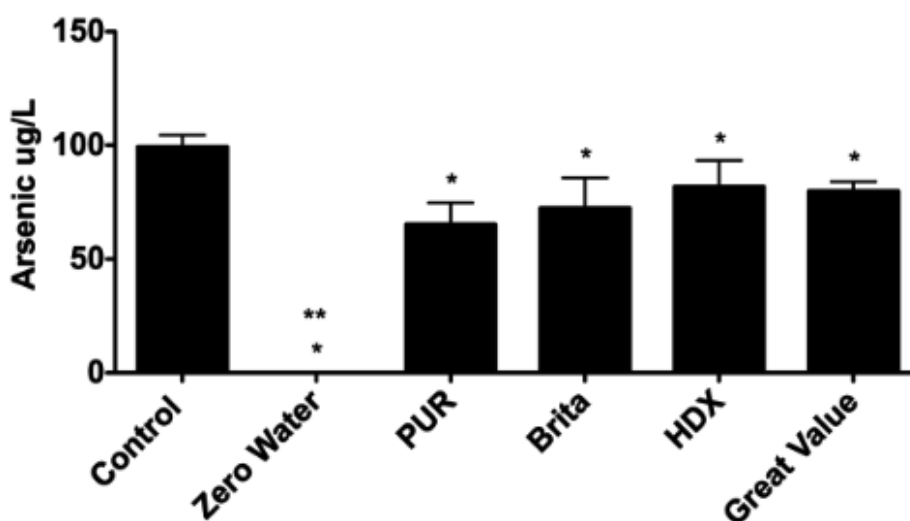
Pierwszy zestaw roztworów sporządzono dla wody wodociągowej o małej twardości. Dodano arsen (As^{+3} oraz As^{+5}) tak aby jego zawartość w wodzie wynosiła 10 µg/l, 100 µg/l oraz 1000 µg/l. Drugi zestaw roztworów sporządzono w wodzie średniej twardości w tych samych stężeniach co w pierwszym zestawie. Trzeci zestaw roztworów został sporządzony w wodzie destylowanej. W pierwszym zestawie roztworów twardość wody wynosiła 26,41 mg/l, w drugim zestawie 61,4 mg/l. Naukowcy pobrali również próbki wody ze studni w New Hampshire, która zawierała 42 µg/l arsenu [46]. Wodę miękką (kontrola, 10 µg/l, 100 µg/l, 1000 µg/l) przepuszczano przez 5 marek różnych filtrów. Każdy filtr przepuszczał 10 l wody w odstępach co 1 litr. Każda marka filtra była testowana na 3 partiach tego samego filtra [46].

Trzeci zestaw eksperymentów został przeprowadzony w celu sprawdzenia zdolności filtra ZeroWater (jako jedyny usuwał stężenie arsenu poniżej $10 \mu\text{g/l}$) do usuwania $100 \mu\text{g/l As}^{+3}$ lub $100 \mu\text{g/l As}^{+5}$ z wody destylowanej. Czwarty zestaw eksperymentów został przeprowadzony w celu przetestowania zdolności filtra ZeroWater do usuwania naturalnie występującego arsenu z wody uzyskanej z dwóch studni w NH [46]



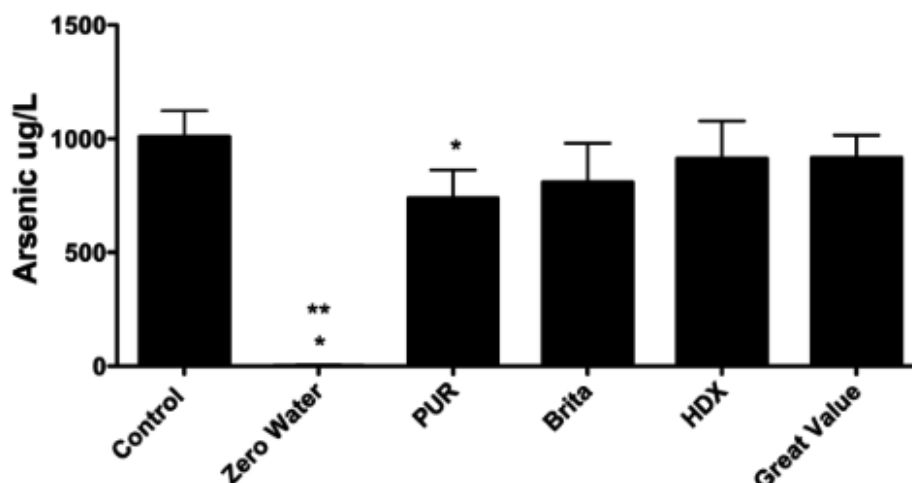
Rysunek 2. Skuteczność usuwania arsenu ($10 \mu\text{g/l}$) z wody miękkiej przez 5 marek filtrów [46]
 Figure 2. Efficiency of arsenic ($10 \mu\text{g/l}$) removal from soft water by 5 brands of filters [46]

Filtr ZeroWater zmniejszył stężenie arsenu poniżej $0,05 \mu\text{l}$, filtr Pur $6,9 \mu\text{g/l}$, filtr Brita $7,7 \mu\text{g/l}$, filtry HDX oraz Greate Value $8,6 \mu\text{g/l}$.



Rysunek 3. Skuteczność usuwania arsenu z wody miękkiej przez 5 marek filtrów [46]
 Figure 3. Arsenic removal efficiency ($100 \mu\text{g/l}$) from soft water by 5 filter brands [46]

Filtr ZeroWater zmniejszył stężenie arsenu do $0,05 \mu\text{g/l}$, filtr Pur do $65,2 \mu\text{g/l}$, filtr Brita do $72,4 \mu\text{g/l}$, filtr HDX do $81,8 \mu\text{g/l}$, filtr Great Value do $79,9 \mu\text{g/l}$.



Rysunek 4. Skuteczność usuwania arsenu z wody miękkiej przez 5 marek filtrów [46]

Figure 4. Efficiency of arsenic removal (1000 µg/l) from soft water by 5 brands of filters [46]

Filtr ZeroWater zmniejszył stężenie arsenu do 2,6 µg/l, filtr PUR do 737,7 µg/l, filtr Brita do 808,2 µg/l, filtr HDX do 913,5 µg/l, filtr Great Value do 916,8 µg/l.

Wyniki testu zdolności filtra ZeroWater do obniżenia stężenia arsenu w wodzie twardej (100 l).

Woda twarda zawierająca 10 µg/l arsenu: po filtracji arsen został obniżony do 0,125 µg/l.

Woda twarda zawierająca 100 µg/l arsenu: po filtracji arsen został obniżony do 0,125 µg/l.

Kolejnym testem było sprawdzenie skuteczności usuwania arsenu o stężeniu 100 µg/l z wody destylowanej przez filtr ZeroWater. Filtr zredukował stężenie arsenu do 0,05 µg/l.

Ostatnim testem było sprawdzenie zdolności filtra ZeroWater do usunięcia arsenu z wody pobranej ze studni. Zawartość arsenu w wodzie nieprzefiltrowanej wynosiła 42 µg/l. Stężenie arsenu po przefiltrowaniu wynosiło 0,05 µg/l.

Tylko jeden filtr w dzbanka na wodę marki ZeroWater zmniejszył stężenie arsenu w próbkach wody. Dla wód z zawartością 100 µg/l i 10 µg/l stężenie zmalało do 0,05 µg/l. Dla wód z zawartością arsenu o stężeniu 1000 µg/l filtr ZeroWater obniżył stężenie do 2,6 µg/l [46]. Dopuszczalne stężenie arsenu w wodzie wynosi 10 µg/l według Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

PODSUMOWANIE

Korzystając z dzbanków filtrujących należy pamiętać o jego odpowiedniej eksploatacji. Woda wodociągowa może okazać się bardziej zanieczyszczona po filtracji aniżeli przed. Obietnice producentów nie zawsze są zgodne z prawdą. Często żywotność filtra jest znacznie krótsza niż zapewnienia wytwórcy dzbanków filtrujących.

Wielu naukowców przeprowadziło szereg badań nad żywotnością, skutecznością oraz zagrożeniem dla zdrowia człowieka filtrów stosowanych w dzbankach przelewowych.

Badania uczonych z Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie opierały się na analizie parametrów takich jak pH, przewodność, twardość ogólna, siarczany, chlorki oraz przeprowadzeniu testu na obecność bakterii mezofilnych. Wyniki odnosiły się w głównej

mierze do zapewnien producentów dzbanków przelewowych. Eksperyment dowiódł, iż żywotność filtra jest nie dłuższa niż 3 tygodnie jego eksploatacji. Po tym czasie filtr nie spełnia obietnic producentów co do usuwania twardości wody. Dodatkowo eksploatacja filtrów w niewłaściwy sposób wykazała nagromadzenie bakterii chorobotwórczych w wodzie po filtracji. Po miesiącu korzystania z takiego filtra koncentracja bakterii przekraczała dopuszczalne normy zawarte w Rozporządzeniu Ministra Środowiska.

Naukowcy z Politechniki Śląskiej w Gliwicach badając efektywność oczyszczania wody przez filtry przelewowe stwierdzili, iż skuteczność ich działania jest zauważalna do 2 tygodni użytkowania. Po miesiącu korzystania z filtra twardość jest niemal na tym samym poziomie co w wodzie wodociągowej. W tym przypadku również obietnice producentów nie zostały spełnione. Natomiast obniżenie zawartości wapnia oraz magnezu w wodzie nie jest zjawiskiem korzystnym dla zdrowia człowieka.

Uczni z Zakładu Higieny Komunalnej Narodowego Instytutu Zdrowia Publicznego w Warszawie postanowili przetestować filtry podłużne pod względem wymywania srebra oraz zagrożeniu jakie może za sobą nieść spożywanie wody z zawartością tego pierwiastka. Z badań wywnioskowano, iż nie ma istotnego wpływu na zdrowie, wymywanie srebra do wody w niewielkich stężeniach. Natomiast zgodnie z normami zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia stężenie srebra w wodzie przefiltrowanej przez jeden z analizowanych filtrów nie spełnia wymagań.

Uczni z Zakładu Higieny Komunalnej Narodowego Instytutu Zdrowia Publicznego w Warszawie prowadzili również badania nad wymywaniem srebra z filtrów owalnych. Jeden na sześć filtrów nie spełnił wymagań dopuszczalnego stężenia srebra w wodzie przeznaczonej do spożycia.

Naukowcy postanowili przetestować dzbanki filtrujące na obecność bakterii, wymywania z nich srebra oraz innych metali. Z analiz przeprowadzonych przez uczonych stwierdzono, iż zostaje wymywane srebro oraz uwalniane są podczas gotowania przefiltrowanej wody związki niklu. Ponadto w wodach z wysoką zawartością substancji odżywczych odnotowano obecność bakterii po przefiltrowaniu.

W Zakładzie Fizyki Medycznej Pomorskiego Uniwersytetu Medycznego w Szczecinie przeprowadzono badania nad skutecznością dzbanków przelewowych. Stwierdzono, iż wraz z eksploatacją filtra jego efektywność spada. Zauważono spadek usuwania jonów wapniowych, przewodnictwa.

Naukowcy z Wielkiej Brytanii analizowali korozyjność oraz zmiany pH po przefiltrowaniu. Odnotowano spadek pH, który mógł być spowodowany obecnością żywic jonowymiennych zawartej w filtrze. Dodatkowo przefiltrowana woda poddana procesowi termicznemu sprzyjała rozpuszczaniu metali, w szczególności niklu. Jego zawartość znacznie przekraczała dopuszczalne normy zawarte w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia.

Kolejne badanie nad efektywnością usuwania oraz uwalniania jonów z wody wodociągowej za pomocą filtrów przeprowadzili naukowcy z Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy. Filtr usuwał jony litu, wapniowe, magnezowe, azotanowe oraz uwalniał jony fluorowe, amonowe, fosforowe, potasowe, sodowe. Usuwane w dużych ilościach jony litowych, wapniowych, magnezowych może prowadzić do niekorzystnego oddziaływania na organizm ludzki. W przypadku wymywania niektórych jonów również może to wpływać szkodliwie na zdrowie człowieka.

Badania nad skutecznością oczyszczania wody przeprowadzili również uczni z Uniwersytetu Przyrodniczo-Humanistycznego w Siedlcach. Badania wykazały, że zarówno w wodzie wodociągowej jak i pobieranej ze studni kopanej wyniki były podobne pod względem

usuwania twardości wody, natomiast różniły się stężeniem fosforanów i azotanów. W wodzie wodociągowej azotany oraz fosforany znacznie wzrosły, w wodzie ze studni kopanej obniżyły się azotany oraz wzrosła zawartość fosforanów. Natomiast w obu przypadkach nie zostały przekroczone dopuszczalne stężenia azotanów.

Badania nad skutecznością usuwania arsenu z wody pitnej przeprowadzili uczeni z Kolegium Darhmouth w Hanower. Testy prowadzone były z wykorzystaniem 5 filtrów. Testy wykazały, że tylko jedna marka filtra ma zdolność do usuwania arsenu do wartości dopuszczalnych przez WHO i Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia.

LITERATURA

1. E. Puszczalo, A. Marszałek, Problem wtórnego zanieczyszczenia wody w województwie śląskim, *Proceedings of ECOpole 14*, 1 (2020) 129-134.
2. B. Browarczyk, A. Trusz-Zdybek, (brak daty). Wpływ warunków hydraulicznych i rodzaj materiału na biofilm w sieci wodociągowej. Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, *eko-dok* (2015) 22-32.
3. M. Lehtola, M. Laxander, The effects of changing water flow velocity on the formation of biofilms and water quality in pilot distribution system consisting of copper or polyethylene pipes, *Water Research*, 40 (2006) 2151-2160.
4. M. Donlan, Biofilms: Microbial Life on Surfaces, *Emerging Infectious Diseases*, 8, 9 (2002) 881-90.
5. M. Świdarska-Bróż, M. Wolska, Główne przyczyny wtórnego zanieczyszczenia wody w systemie dystrybucji, *Ochrona Środowiska*, 28, 4 (2006) 29-34,
6. J. K. Yu, T. Lee, T., Microbial diversity in biofilms on water distribution pipes of different materials. *Water Science and Technology*, 61 (2010) 163-171.
7. M. Świdarska-Bróż, Czynniki współdecydujące o potencjale powstawania i rozwoju biofilmu w systemach dystrybucji wody, *Ochrona Środowiska* (2010)
8. W. Hamilton, Microbially influenced corrosion as a model system for the study of metal microbe interactions: a unifying electron Transfer hypothesis, *Biofouling*, 19, 1 (2003) 65-76.
9. M. Kłos, I. Zimoch, Wykorzystanie analizy jakości wody do oceny pracy sieci wodociągowej, *Ochrona Środowiska* 27,4 (2005) 27-30.
10. Ł. Weber, Wtórne zanieczyszczenie wody w sieci wodociągowej żelazem - cz. II, *Technologia wody - portal na temat technologii uzdatniania wody* (2010).
11. M. Świdarska-Bróż, Czynniki współdecydujące o potencjale powstawania i rozwoju biofilmu w systemach dystrybucji wody. *Ochrona Środowiska*, 32, 3 (2010) 1-7.
12. B. Kołwzan, Analiza zjawiska biofilmu – warunki jego powstawania i funkcjonowania. *Ochrona Środowiska*, 33, 4 (2011) 3-14.
13. L. Hem, H. Efraimsson, Assimilable organic carbon in molecular weight fractions of natural organic matter. *Water research*, 35, 4 (2001) 1106-1110.
14. M. Łebowska, Występowanie bakterii antybiotykoopornych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi, *Ochrona Środowiska*, 31, 2 (2009) 11-15.
15. M. Lehtola, I. Miettinen, Pipeline materials modify the effectiveness of disinfectants in drinking water distribution system, *Water Research*, 39, 10 (2005) 1962-1971.
16. P. Niquette, R. Servais, R. Savoie, Impacts of pipe materials on densities of fixed bacterial biomass in drinking water distribution systems. *Water Research*, 34, 6 (2000) 1952-1956.

17. H. Fang, L. Xu, K. Chan, Effects of toxic metals and chemicals on biofilm and biocorrosion. *Water Research*, 36, 19 (2002) 4709-4716.
18. W. Zhang, F. A. DiGiano, Comparison of bacterial regrowth in distribution systems using free chlorine and chloramine: A statistical study of causative factors, *Water Research*, 36, 6 (2002) 1469-1482.
19. P. Ollos, P. Huck, R. Slawson, Factors affecting biofilm accumulation in model distribution systems. *Jurnal American Water Works Association*, 95, 1 (2003) 87-97.
20. P. Ollos, P. i Slawson, R. (1998). Bench scale investigations of bacterial regrowth in drinking water distribution systems, *Water Science and Technology*, 38, 8-9 (1998) 275-282.
21. M. Świdowska-Bróż, Skutki obecności biofilmu w systemach dystrybucji wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, *Ochrona Środowiska*, 34, 1 (2012) 9-14.
22. Chlor w wodzie z kranu - czy to powód do niepokoju?, *Kraina Wody*, (2019) <https://www.krainawody.pl/blog/news/chlor-w-wodzie-z-kranu-czy-to-powod-do-niepokoju>
23. P. Pisarski, Chlorowana woda z kranu (2015) <https://www.filtry-do-wody.info/chlorowana-woda-z-kranu/>
24. https://www.krainawody.pl/module/ph_simpleblog/module-ph_simpleblog-single?sb_category=news&rewrite=chlor-w-wodzie-z-kranu-czy-to-powod-do-niepokoju.
25. T. Bochnia, R. Siuta, Wyniki badań jakości wody w Polsce. "Woda i my" *Czasopismo MPWiK S.A. Kraków*, 55 (2010) 4-6.
26. B. Mulik, I. Zimoch, Pić czy nie pić wody z kranu? *Wodociągi-Kanalizacja*, 9 (2018) 10-13.
27. Kowal, A. L. i Świdowska-Bróż, M. (2009). *Oczyszczanie wody. Podstaw teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
28. <http://wodex.com.pl/katalog-produktow/filtracja-na-weglu-aktywnym>
29. <https://www.zestudni.pl/blog/wegiel-aktywny-niezwykly-material-filtracyjny>
30. <http://tylkowoda.pl/filtry-do-wody/wegiel-aktywny/>.
31. <http://wodex.com.pl/katalog-produktow/filtracja-na-weglu-aktywnym>
32. <https://amiland.pl/Dzbanek-Luna-Bidon-filtr-Unimax-filtr-Unimax-Magnez-p4469>
33. K. Józwiakowski, M. Marzec, Porównanie skuteczności działania i żywotności filtrów dzbankowych do wody, *Technologia wody* 2, 34 (2014) 25-29.
34. E. Puszczalo, E. Kudlek, A. Marszałek, Ocena skuteczności pracy filtrów przelewowych. *Proceedings of ECOpole*, 13, 1-2 (2019) 155-162.
35. D. Święcicka, S. Garboś, Ocena narażenia zdrowia ludzkiego związanego ze spożywaniem wody o podwyższonym poziomie stężenia srebra wymywanego z systemów filtrów dzbankowych. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, (2010) 145-150.
36. http://dwi.defra.gov.uk/research/completed-research/reports/DWI70-2-147_exsum.pdf
37. K. Jezierska, W. Podraza, H. Domek, J. Szwed, Metoda oceny skuteczności oczyszczania wody w dzbankowych filtrach domowych. *Inżynieria Ekologiczna*, 37 (2014) 62-71.
38. D.W. Inspectorate, Assessment of effects of jug water filters on the quality of public water supplies. Wielka Brytania (2003) : Report No: DWI 6049/2.
39. Śliwińska, J. i Boszke, L. (2012). Wykorzystanie wysokosprawnej chromatografii jonowej w badaniach efektywności usuwania składników jonowych z wody wodociągowej za pomocą filtrów dzbankowych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 157-171.
40. W. Seńczuk, *Toksykologia współczesna*. Warszawa: Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 2005.

41. Długoszek, M. i Połec, J. (2012). Zawartość litu w wodach mineralnych i źródłanych. *Bromotologia i Chemia Toksykologiczna*, 138-139.
42. E. Królak, J. Rczuk, S. Danuta, Quality of drinking water from th agricultural area treatd with picher water filters. *Rocznik Państwowego Zakładu Higieny* 69, 1 (2018) 87-93.
43. N. Jamludin, S. Ham, S. Ismail, Helath risk assment of nitrate exposure in well wate of residents in intenive agriculture area. *American Journal of Applied Sciences* 10, 5 (2013) 442-448.
44. W. Grzebisz, Magnesium - food and human health, *Journal of Elementology*, 16, 2 (2011) 299-323.
45. A. Maziarska, K. Pastnak, Calcium and phosphorus in medicine and treatment, *Journal of Elementology* 18, 3 (2013) 529-531.
46. R. Barnabya, A. Liefelda, B. Jacksonb, T. Hamptona, B. Stanton, Effectiveness of Table Top Water Pitcher Filters to Remove Arsenic from Drinking Water, *Environmental Research* 158 (2017) 610-615.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Adsorpcja niklu i miedzi na granulowanym kompozycie osad ściekowy – haloizyt

E. Puszczalo^a, G. Kamińska^a, A. Marszałek^a, J. Majewska^b, M. Sroka^c, J. Skubacz^d,
M. Holewa^d, J. Mzyk^d, M. Pawlus^d, K. Krutyło^e, E. Skwarek^e

^a Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

email: ewa.puszczalo@polsl.pl, gabriela.kaminska@polsl.pl, anna.marszalek@polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Biomedycznej

email: justyna.majewska@polsl.pl

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny

email: marek.sroka@polsl.pl

^d Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

email: jakusku533@student.polsl.pl, marchol518@student.polsl.pl,

julimzy742@student.polsl.pl, marzpaw265@student.polsl.pl

^e Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Inżynierii Biomedycznej

email: klaukru641@student.polsl.pl, emilskw843@student.polsl.pl

Streszczenie: Celem pracy była ocena skuteczności adsorpcji niklu i miedzi na granulowanym kompozycie osad ściekowy – haloizyt. Efektywność procesu została oceniona na podstawie stopnia obniżenia stężenia metali ciężkich zawartych w wodzie modelowej. Wykazano, że im większy jest udział osadu ściekowego w granulach adsorbentu tym wyższy jest stopień usunięcia jonów metali ciężkich.

Abstract: The aim of this study was to evaluate the efficiency of nickel and copper adsorption on granulated sludge-halloysite composite. The efficiency of the process was evaluated by the degree of reduction of the concentration of heavy metals contained in model water. It was shown that the higher the proportion of sewage sludge in the adsorbent granules, the higher the removal rate of heavy metal ions.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, adsorpcja, osad czynny, haloizyt

1. WSTĘP

Stężenie metali ciężkich w środowisku podlega ścisłej regulacji, ponieważ są one szkodliwe nawet w bardzo niskich stężeniach. Źródła antropogeniczne obejmują składowiska odpadów, spalanie paliw, ścieki, działalność rolniczą i przemysłową [1]. Zanieczyszczenie wody metalami ciężkimi, głównie miedzią, chromem, niklem, żelazem, cynkiem, kadmem są poważnym problemem środowiskowym. W celu zmniejszenia ich negatywnych skutków muszą być usuwane z wód naturalnych. Dopuszczalne stężenia metali ciężkich w zbiornikach

magazynujących wodę w środkach transportu powietrznego, według Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017r. wynoszą dla miedzi $2\text{mg}/\text{dm}^3$, a dla niklu $20\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [2].

Istnieje wiele metod, które usuwają metale ciężkie z roztworów wodnych. Są to m.in. wytrącanie, koagulacja/flokulacja, chemiczne procesy utleniania, nanofiltracja (NF), odwrócona osmoza (RO) i adsorpcja [3]. Spośród tych metod adsorpcja wyróżnia się wysoką skutecznością, prostą konstrukcją, niskimi kosztami i mniejszym tworzeniem toksycznych produktów ubocznych. Dodatkowo należy zauważyć, że adsorbenty można regenerować co obniża koszty oczyszczania.

Do usuwania z wody metali ciężkich można zastosować różne sorbenty. Zazwyczaj preferowane są adsorbenty tanie oraz łatwo dostępne. Wyróżniamy sorbenty pochodzenia organicznego (słoma, siano, trociny) i nieorganicznego (wełna, minerały, skał, popioły) [3, 10-17].

Stosowane są również sorbety z odpadów rolniczych. Badania adsorpcji na skórce z pomarańczy przeprowadzonym przez Mohamed-a R. i innych [13] wykazały następujące stopnie usunięcia jonów Pb 99,5%, Cu 89,57% i Cd 81,03% przy stężeniu każdego z zanieczyszczeń 20 mg/l. W przypadku skórki z banana w badaniu M. A. Hossain [12] wydajność usuwania jonów miedzi wyniosła 88% przy stężeniu miedzi 10 mg/l. Innym odpadem rolniczym są obierki z czosnku, usuwanie przez nie jonów ołowiu wyniosło 99%, natomiast niklu oraz miedzi na poziomie około 75% (przy stężeniu Pb 100 mg/L, Cu i Ni 50 mg/L) [11].

Odpady przemysłowe również mogą zostać zagospodarowane jako adsorbenty. Wytłoki z trzciny cukrowej w wynikach prezentowanych przez N.B. Singh [1] zapewniły usuwanie jonów miedzi na poziomie 70%, przy stężeniu miedzi 5 ppm. Natomiast odpady po produkcji kawy w badaniu Jurgity Seniūnaitė [10] zapewniły usuwanie jonów miedzi w wysokości 85,2% (przy stężeniu miedzi 0,5 mg/L) do 71,8% (3,0 mg/L) oraz usuwanie jonów ołowiu w wysokości 86-96% (przy stężeniu ołowiu odpowiednio 0,5–3,0 mg/L).

Do procesów sorpcji wykorzystuje się również adsorbenty węglowe [15-17]. Jednym z najbardziej znanych adsorbentów tego typu jest węgiel aktywny. Badanie Mony Karniba [17] pokazało, że usuwanie jonów Ni, Cd, Zn, Pb, Cr przez węgiel aktywny wynosi odpowiednio 90, 86, 83,6, 83 i 50,6, % (przy stężeniu każdego z metali 30 ppm). Innym przykładem jest tlenek grafenu, który usuwa jony ołowiu w 98% przy stężeniu ołowiu 60 mg/L [16]. Praca Rongbing Fu [15] nad żelazem zerowallentnym (S-NZVI) dowodzi, że usuwanie jonów chromu oraz ołowiu przez ten adsorbent wynosi kolejno 99,2% i 99,9% (dla dawki adsorbentu 3,2 g/l).

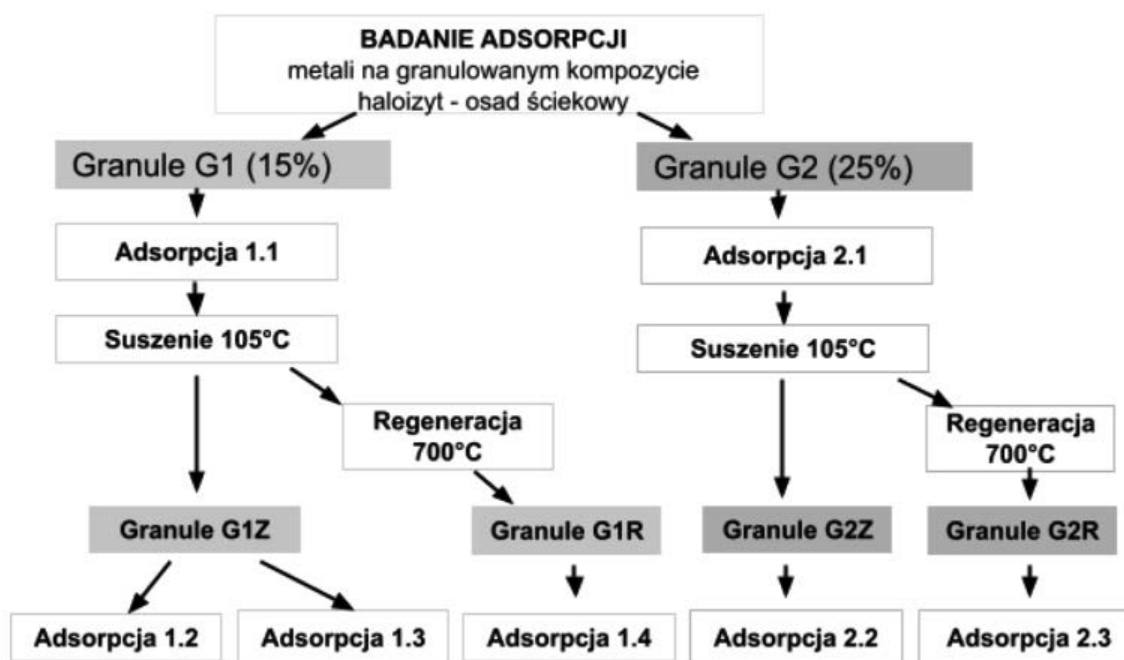
Reprezentantami naturalnych sorbentów są między innymi minerały oraz drewno. W przypadku drewna usuwanie jonów miedzi, kadmu i cynku wynosi kolejno 97,8, 94,9, 66,8% [3]. Z minerałów możemy wyróżnić między innymi zeolit, który usuwa miedź oraz kadm na poziomie odpowiednio 90% i 88%, dla stężenia 20 mg/g każdej z substancji [10]. I. Anastopoulos i in. wykazał, że wydajność usuwania miedzi za pomocą haloizytu wyniosła 56,65%. [18].

Celem badań zawartych w artykule było wytwarzanie nowego adsorbentu na bazie haloizytu i osadów ściekowych w postaci granul. Osad nadmierny stanowi odpad środowiskowy wymagający poszukiwania metod jego rozsądnej utylizacji na dużą skalę, jednocześnie jest znanym prekursorem w produkcji węgla aktywnego. Haloizyt jest często wykorzystywany m.in. do usuwania metali ciężkich z wód [1]. Wykorzystanie naturalnych minerałów ilastych jako adsorbentów ma szerokie zastosowanie, ze względu na wysoką skuteczność, stosunkowo niskie koszty eksploatacji oraz możliwość recyklingu i regeneracji.

Istnieją jednak pewne kluczowe problemy i wady w stosowaniu drobnoziarnistego materiału gliniastego w procesie adsorpcji, ponieważ po procesie sorpcji trudno jest odzyskać cząstki gliny z ośrodków wodnych, co dodatkowo może zwiększyć zmętnienie wody [19]. W związku z tym z drobnego proszku materiałów ilastych i osadu ściekowego wytworzono granule, które będą charakteryzowały się wysoką skutecznością usuwania metali ciężkich oraz które można łatwo oddzielić i odzyskać.

2. METODYKA BADAŃ

Do badań zastosowano suszony haloizyt otrzymany z Kopalni Haloizytu Dunino oraz osad ściekowy z miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Gliwicach poddany pirolizie. Zakres badań przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat badań

Figure 1. Scheme of research

Wytworzono dwa typy granul, które oznaczono symbolami G1 i G2. Granule otrzymano poprzez zmieszanie 1,5 g osadu i 8 g haloizytu (G1) oraz 2,5 g osadu i 7 g haloizytu (G2) z odpowiednią ilością wody i lepiszcza. Następnie formowano granulki, które w dalszej kolejności poddawano kalcynowaniu.

Badania prowadzono w układzie statycznym przez 2 godziny w temperaturze 18 stopni Celsjusza. Po tym czasie adsorbent odseparowano przy użyciu sączków miękkich. W uzyskanych filtrach oznaczono stężenie niklu i miedzi. Analizy zostały wykonane przy pomocy spektrofotometru Spectroquant Pharo 100.

Stopień usunięcia wyznaczono wg równania:

$$R = ((C_0 - C_k) / C_0) * 100\%$$

gdzie: R - procentowy wskaźnik stopnia usunięcia zanieczyszczeń w roztworze wyrażony w %, C_0 – stężenie początkowe roztworu wyrażone w mg/L, C_k – stężenie końcowe roztworu wyrażone w mg/L.

Następnie zużyty adsorbent wysuszono w 105 stopniach i połowę wykorzystano ponownie w procesie adsorpcji, a drugą połowę poddano regeneracji termicznej w temperaturze 700 stopni. Adsorbenty niezregenerowane oznaczono symbolem G1Z i G2Z, adsorbenty po regeneracji oznaczono symbolem G1R i G2R. W badaniach określono również wpływ temperatury na proces adsorpcji.

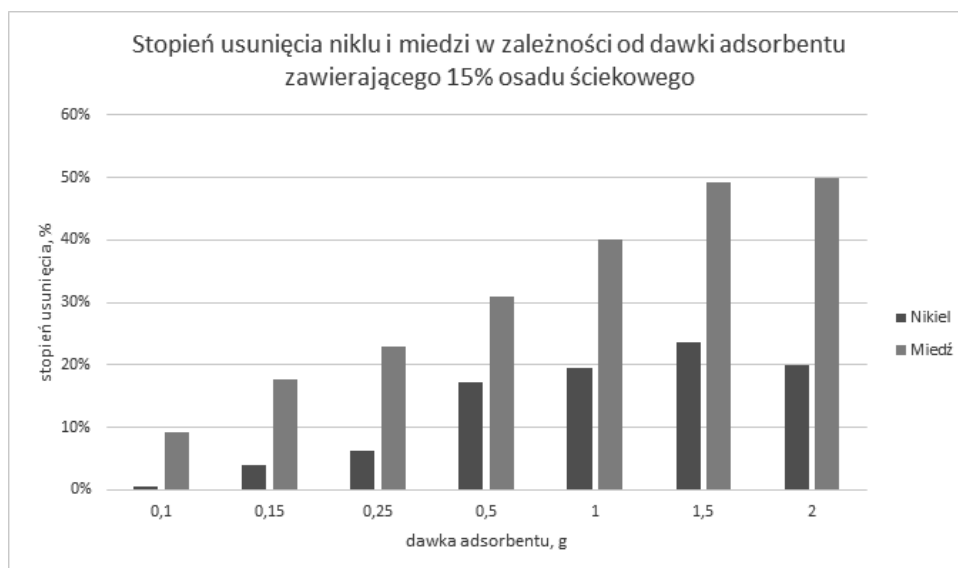
3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

3.1. Wpływ dawki adsorbentu na efektywność adsorpcji

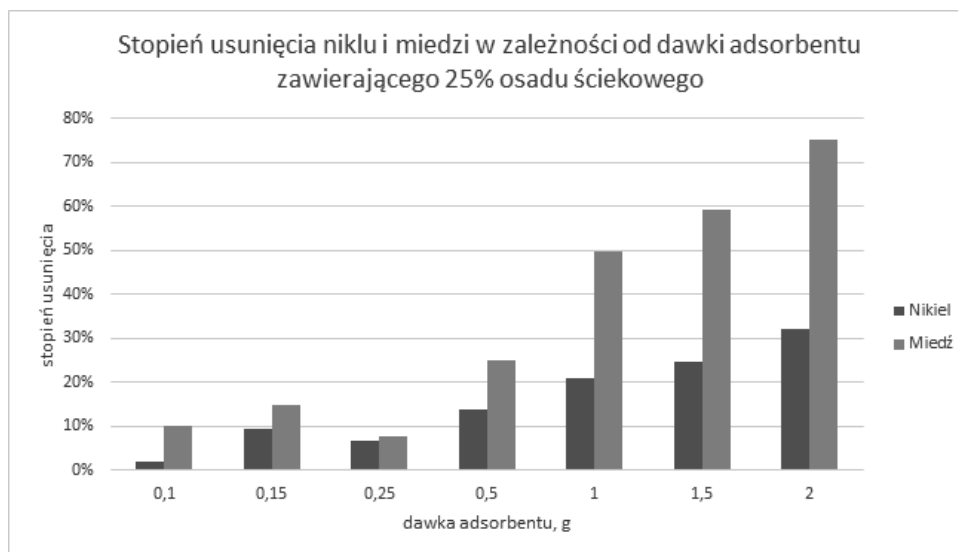
Na rysunku 2 i 3 przedstawiono stopień usunięcia metali ciężkich w zależności od dawki adsorbentów G1 i G2. Wykazano, że stopień usunięcia jonów metali ciężkich wzrasta wraz z dawką adsorbentu. Dla najwyższej badanej dawki adsorbentu tj. 2 g/100 ml otrzymano stopień usunięcia jonów niklu i miedzi na poziomie odpowiednio: w przypadku adsorbentu G1-20% i 50% oraz w przypadku adsorbentu G2-32% i 75%. Oznacza to, iż im większy udział osadu ściekowego w granulach adsorbentu tym większy jest stopień usunięcia jonów metali ciężkich.

Porównując otrzymane wyniki badań z danymi literaturowymi, w których poziom adsorpcji na węglu aktywnym dla stężenia początkowego 30 mg/l wynosił dla niklu 90% [13] oraz dla innych, wyższych stężeń (50-200 mg/l), dla których stopień usunięcia był na poziomie 85%, wyniki przeprowadzonych przez nas analiz rzędu 20% i 32% wykazują znacznie mniejszy stopień usunięcia. Jednak węgiel aktywny należy do adsorbentów, charakteryzujących się większą powierzchnią właściwą niż adsorbenty na bazie haloizytu,

W innej pracy wykazano, że [10] w trakcie 24 godzinnej adsorpcji, stopień usunięcia miedzi ($C_0=7$ mg/l) kształtował się na poziomie 15,5% dla dawki zeolitu 1mg/l oraz 100% dla dawki 40 mg/l. W tej samej publikacji stwierdzono, że stopień usunięcia obniża się z poziomu 80% do 20% wraz ze wzrostem stężenia początkowego miedzi z 600 mg/l do 100 mg/l. Uzyskany wynik adsorpcji miedzi podczas badań za pomocą granul G1 i G2 rzędu kolejno 50 i 75%, uwzględniając różnicę w warunkach adsorpcji, czasie procesu czy stężeniu początkowym można uznać za mniejszy lecz porównywalny jeśli chodzi o trend i rząd wielkości.



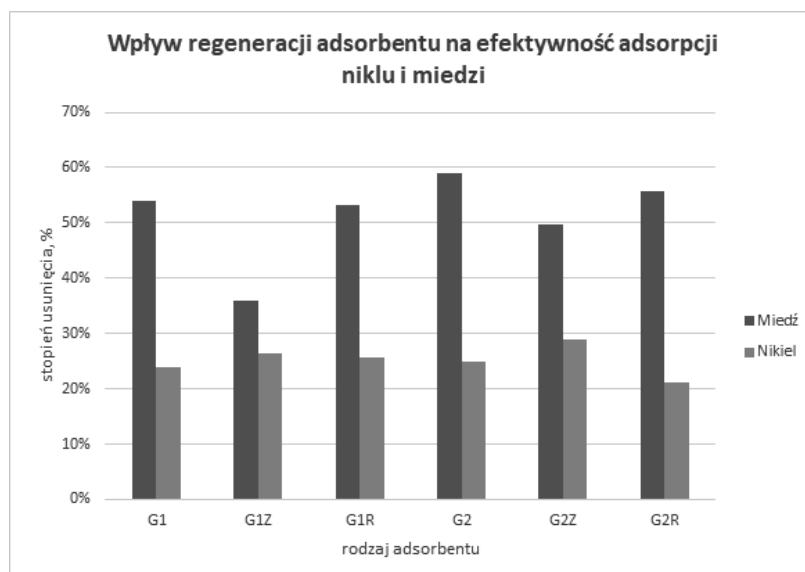
Rysunek 2. Stożek usunięcia metali ciężkich w zależności od dawki adsorbentu (15% osadu)
 Figure 2. Heavy metal removal rate depending on adsorbent dose (for 15% of sludge)



Rysunek 3. Stożek usunięcia metali ciężkich w zależności od dawki adsorbentu (25% osadu)
 Figure 3. Heavy metal removal rate depending on adsorbent dose (for 25% of sludge)

3.2. Wpływ regeneracji adsorbentu na efektywność adsorpcji Ni i Cu

Na rysunku 4 przedstawiono wpływ regeneracji adsorbentu G1 i G2 na stożek usunięcia niklu i miedzi.

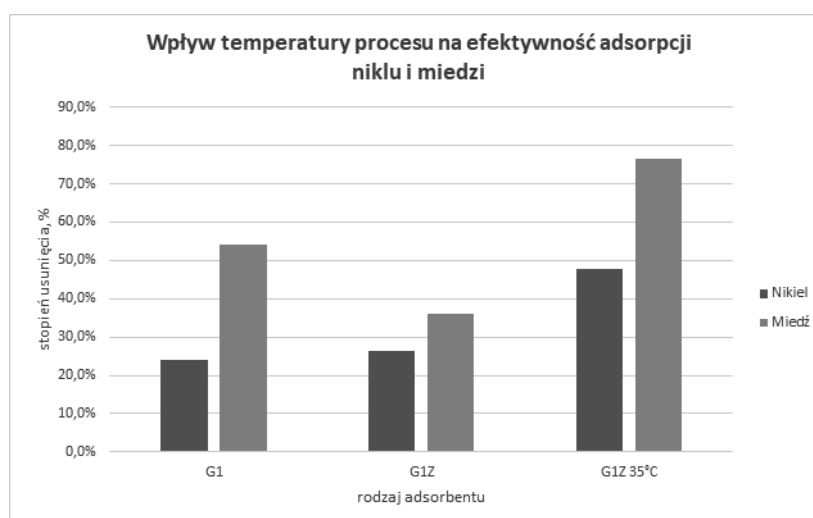


Rysunek 4. Wpływ regeneracji adsorbentu na stopień usunięcia niklu i miedzi
Figure 4. Effect of adsorbent regeneration on nickel and copper removal rates

Stwierdzono, że regeneracja termiczna w 700°C dała bardzo dobre rezultaty. Porównując skuteczność adsorpcji na granulach poddanych regeneracji (G1R i G2R) w stosunku do granul "surowych" G1 i G2, zaobserwowano, że granule po regeneracji odzyskują swoje wartości sorpcyjne. Natomiast w przypadku granul, nieregenerowanych - po pierwszej adsorpcji ich ponownie wykorzystane poskutkowało obniżeniem skuteczności usuwania co szczególnie widać przy adsorpcji jonów miedzi.

3.3. Wpływ temperatury procesu na efektywność adsorpcji Ni i Cu

Na rysunku 5 porównano stopień usunięcia jonów miedzi i niklu w procesie adsorpcji prowadzonym z wykorzystaniem granul G1, G1Z oraz G1Z 35°C. Proces adsorpcji prowadzono w temperaturze 35°C.



Rysunek 5. Wpływ temperatury na stopień usunięcia niklu i miedzi
Figure 5. Effect of temperature on the removal rate of nickel and copper

Stwierdzono, że efektywność usunięcia metali ciężkich w procesie adsorpcji z zastosowaniem granul G1Z 35°C (poddanych działaniu w wyższej temp 35°C) wzrosła w stosunku do granul G1 i G1Z. Dowodzi to, że temperatura ma istotny wpływ na skuteczność sorpcji jonów niklu i miedzi.

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

- ✓ stopień usunięcia jonów metali ciężkich wzrasta wraz z dawką adsorbentu,
- ✓ regeneracja termiczna w 700°C jest dała bardzo dobre rezultaty umożliwiając dalsze wykorzystanie adsorbentu w procesie adsorpcji
- ✓ temperatura ma istotny wpływ na skuteczność sorpcji jonów niklu i miedzi.

LITERATURA

1. M. Wołowiec, M. Komorowska-Kaufman, A. Pruss, G. Rzepa, T. Bajda, Removal of Heavy Metals and Metalloids from Water Using Drinking Water Treatment Residuals as Adsorbents: A Review, *Minerals* 9, 487, 2019.
2. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
3. N.B. Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, Rachna, Water purification by using Adsorbents: A Review, *Environmental Technology & Innovation*, 11, 2018, 187-240.
4. X. Tang, H. Zheng, H. Teng, Y. Sun, J. Guo, W. Xie, Q. Yang, W. Chen, Chemical coagulation process for the removal of heavy metals from water: a review, *Desalination and Water Treatment*, 57, 4, 2016, 1733-1748.
5. A. Langdon, H. Nath, Electrochemical oxidation of iron and manganese in groundwater, Departments of Chemistry and Engineering, University of Waikato, Private Bag 3105, Hamilton, New Zealand.
6. S. Zhou, D. Dibiasio, J. Shao, X. Chen, Removal of natural organic matter and heavy metal using charged ultrafiltration membranes, WPI, 2014.
7. H.A. Qdais, H. Moussa, Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study, *Desalination*, 164, 2, 2004, 105-110.
8. S. Grujić, S. Vasić, I. Radojević, Comparison of the *Rhodotorula mucilaginosa* Biofilm and Planktonic Culture on Heavy Metal Susceptibility and Removal Potential. *Water Air Soil Pollut* 228, 73 (2017).
9. O.S.J.Elham, S.A.Muda, Biological Treatment of Pb and Zn Using Sequencing Batch Reactor, *Jurnal Kejuruteraan*, 30 (2) 2018: 201-207.
10. J. Seniūnaitė, R. Vaiškūnaitė, V. Bolutienė, Coffee grounds as an adsorbent for copper and lead removal from aqueous solutions, *ICEE*, 2014.
11. S. Liang, X. Guo, Q. Tian, Adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solutions by novel garlic peel adsorbent, *Desalination and Water Treatment*, 51, 37-39 (2013) 7166-7171.

12. M. A. Hossain, H. H. Ngo* , W. S. Guo and T. V. Nguyen, Biosorption of Cu(II) From Water by Banana Peel Based Biosorbent: Experiments and Models of Adsorption and Desorption, *Journal of Water Sustainability*, 2, 1, 2012, 87-104.
13. M.R. Lasheen, N.S. Ammar, H.S. Ibrahim, Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies, *Solid State Sciences*, 14, 2, 2012, 202-210.
14. Y. Taamneh, S. Sharadqah, The removal of heavy metals from aqueous solution using natural Jordanian zeolite, *Appl Water Sci* 7 (2017) 2021–2028.
15. R.Fu, Y.Yang, Z.Xu , X.Zhang, X.Guo, D.Bi, The removal of chromium (VI) and lead (II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S-NZVI), *Chemosphere*, 138 (2015) 726-734.
16. H.Raghubanshi, S.M. Ngobenja, A.O. Osikoyaa, N.D. Shootoa, C.W. Dikioa, E.B. Naidooa, E.D. Dikioa, R.K. Pandeyb, R.Prakashb, Synthesis of graphene oxide and its application for the adsorption of 2 Pb⁺² from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 47 (2017) 169-178.
17. M. Karnib, A. Kabbani, H. Holail, Z. Olama, Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite, *Energy Procedia*, 50 (2014) 113-120.
18. I. Anastopoulos, A. Mittal, M. Usman, J. Mittal, G. Yu, A. Núñez-Delgado, M. Kornaros, A review on halloysite-based adsorbents to remove pollutants in water and wastewater, *Journal of Molecular Liquids*, 269 (2018) 855-868.
19. R. R. Pawar, L. Pravin, G. Ingole, Seung-Mok Lee, Use of activated bentonite-alginate composite beads for efficient removal of toxic Cu²⁺ and Pb²⁺ ions from aquatic environment, *International Journal of Biological Macromolecules*, 164 (2020) 3145-3154.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Nowoczesne metody PVD wytwarzania warstw odpornych na zużycie - wpływ warunków osadzania powłok oraz rodzaju powłok na strukturę i uzyskiwanie tych warstw

M. Radoń^a, M. Piwko^b, A. Kloc-Ptaszna^c

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Inżynieria Materiałowa, specjalizacja Automatykacja i Robotyzacja Procesów Spawalniczych
email: materad250@student.polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Biomedycznej, specjalizacja Informatyka i Aparatura Medyczna
email: martpiw657@student.polsl.pl

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych,
email: anna.kloc@polsl.pl

Streszczenie: W artykule zostały opisane najważniejsze informacje dotyczące osadzania powłok z fazy gazowej (PVD). Przedstawiono klasyfikacje metod PVD oraz przykłady ich zastosowań. Wymienione zostały również zagadnienia dotyczące warstw odpornych na zużycie. Na podstawie dostępnych artykułów przedstawiony został również wpływ warunków osadzania powłok na strukturę i własności wyżej wymienionych warstw.

Abstract: The article describes the most important information on the deposition of vapor phase (PVD) coatings. Classifications of PVD methods and examples of applications are presented. The issues of wear-resistant layers were also discussed. Based on available articles, the influence of coating deposition conditions on the structure and properties of the above-mentioned layers was also presented.

Słowa kluczowe: osadzanie powłok z fazy gazowej, PVD, CAD, TAE, RMS, warstwy odporne na zużycie, CrN, TiCN, ZrCN, AlCrN, CrMoN, DLC CrN.

1. WSTĘP

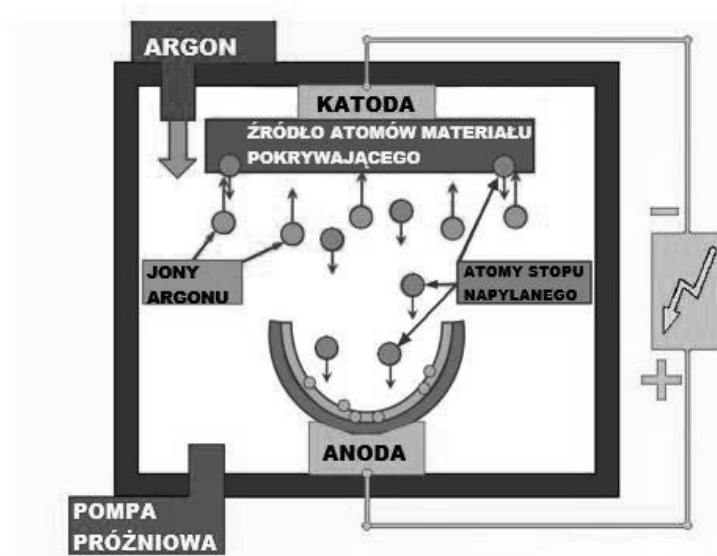
W dzisiejszych czasach powłoki są powszechnie stosowane w celu zapewnienia walorów estetycznych, takich jak jaskrawe kolory i połysk lub właściwości funkcjonalnych, takich jak zwiększona twardość i odporność na korozję. Używanie metody PVD do osadzania warstw odpornych na zużycie stało się niezawodnym oraz ekologicznym sposobem na poprawę własności materiałów, na których są osadzane. Technologia osadzania powłok z fazy gazowej

posiada wiele różnych rodzajów metod. Dzięki swoim uniwersalnym zastosowaniom, powłoki nakładane wcześniej wspomnianą metodą są wykorzystywane w wielu dziedzinach.

Warto zwrócić uwagę, w jaki sposób warunki osadzania wpływają na własności oraz strukturę warstw. W artykule opisane zostały metody PVD, ich rodzaje oraz wpływ ich użycia na właściwości powłok nakładanych różnymi sposobami. Przybliżono również temat wytwarzanych tymi metodami warstw odpornych na zużycie, przedstawiając ich skład chemiczny, strukturę oraz właściwości materiałów nimi pokrytych.

2. METODA PVD

Fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD) (*ang. Physical Vapour Deposition*) jest metodą nanoszenia powłok na materiał, wykorzystującą wyłącznie zjawiska fizyczne. Rysunek 1 przedstawia uproszczony schemat działania tej metody [1,2].



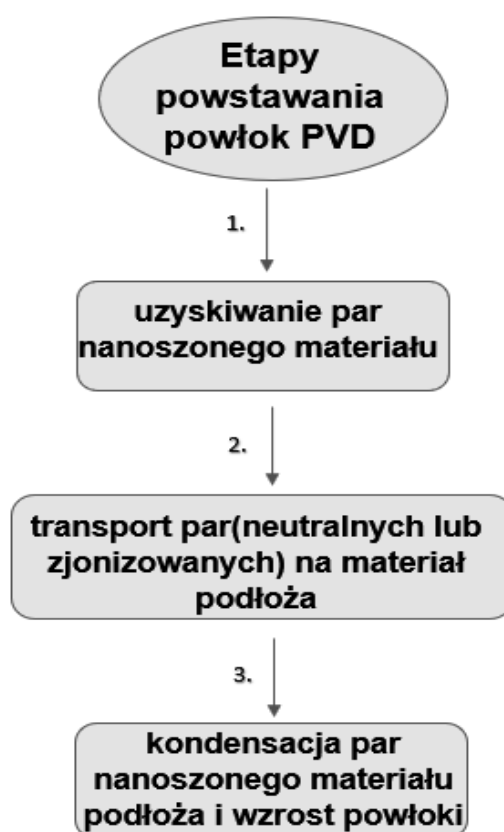
Rysunek 1. Schematyczne przedstawienie metody PVD [17]

Figure 1. Schematic representation of the PVD method [17]

Wśród metod PVD można wyróżnić takie procesy jak odparowywanie metali lub stopów, rozpylanie katodowe w próżni oraz jonizacja gazów i par metali. Cechą łączącą wszystkie te zjawiska jest krystalizacja par metali lub faz z plazmy. Metody PVD pozwalają na otrzymanie zmodyfikowanych materiałów powłokowych, które posiadają wiele praktycznych zastosowań. Nakładanie powłok PVD umożliwia również nadanie materiałowi pokrywanemu nowych cech, zarówno walorów estetycznych, jak i wytrzymałościowych. Każda z nich jest zależna od wielu czynników, takich jak struktura powłoki, jej skład chemiczny, a także budowa fazowa.

2.1. ETAPY PRZYGOTOWANIA POWIERZCHNI

Połączenie pomiędzy powłoką a podłożem posiada charakter *adhezyjny*, czyli powierzchniowe warstwy ciała łączą się ze sobą. Siła oddziaływania powłoki i podłoża jest uwarunkowana stopniem oczyszczenia podłoża. Im podłoże jest czystsze, tym lepiej przylączy się powłoka. Z tego powodu niezwykle ważne jest dobre oczyszczenie materiału, na który nakłada się powłokę. W tym celu wykonuje się niezwykle precyzyjne oraz wieloetapowe przygotowanie podłoża poprzez jego czyszczenie oraz aktywację jego powierzchni. Powłoki PVD otrzymuje się w wyniku uzyskiwania par nanoszonego materiału. Następnie pary te transportowane są na materiał podłoża. Finalnym etapem powstawania jest kondensacja par na podłożu, w wyniku czego następuje wzrost warstwy powłoki [rys.2].



Rysunek 2. Schemat przedstawiający etapy powstawania powłok w procesie PVD [1]

Figure 2. Diagram showing the stages of coating formation in the PVD proces [1]

W przygotowaniu powierzchni do nałożenia powłoki wyróżnia się główne dwa etapy:

- **Chemiczne przygotowanie powierzchni** (oczyszczanie zgrubne) jest pierwszym etapem oczyszczania podłoża. Usuwane są wtedy wszystkie substancje zabezpieczające: tłuszcze, smary oraz substancje konserwujące. W trakcie procesu pozbywa się także wszelkich zanieczyszczeń mechanicznych oraz cienkich warstw powierzchniowych, takich jak siarczki, tlenki oraz produkty powstałe w wyniku korozji.

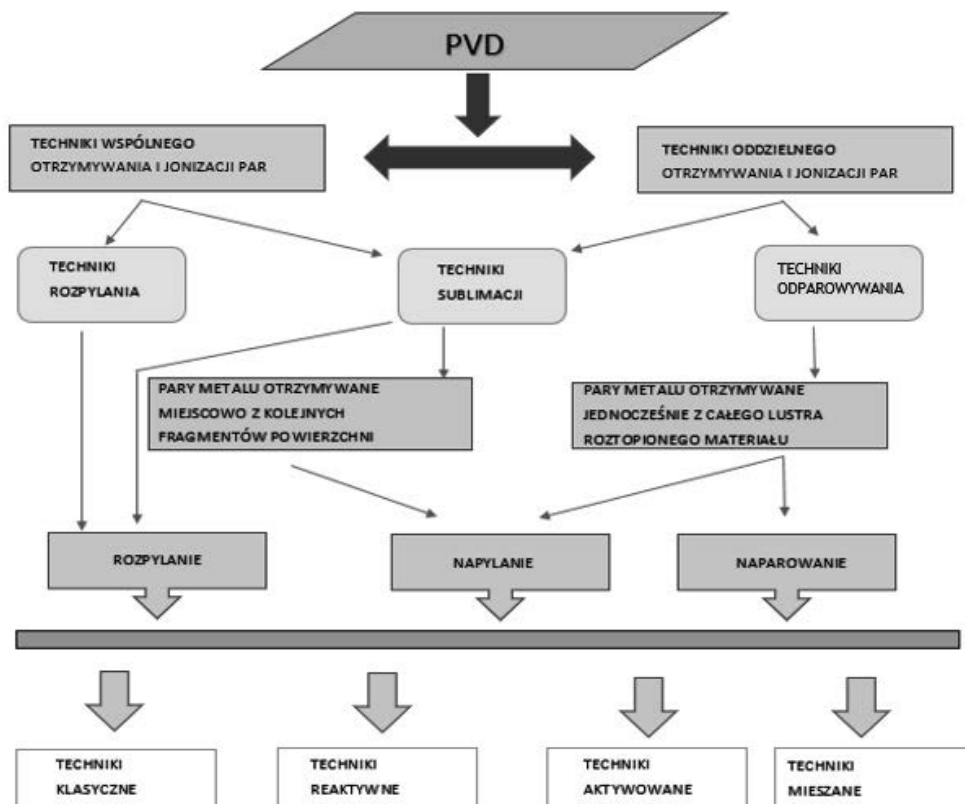
- **Jonowe przygotowanie powierzchni**, wykonuje się bezpośrednio przed naniesieniem powłoki. Dzięki temu procesowi powierzchnia materiału jest dokładnie oczyszczona z resztek zanieczyszczeń. Następnie powierzchnia jest aktywowana i podgrzewana do momentu uzyskania pożądanej temperatury. Cała operacja jest wykonywana poprzez proces trawienia jonowego [1].

3. KLASYFIKACJA METOD PVD

Metody PVD zostały podzielone ze względu na zbieżność technik nanoszenia powłok zgodnie ze schematem zamieszczonym poniżej [rys. 3]. Techniki zostały podzielone na dwie podklasy: **wspólnego** oraz **oddzielnego** otrzymywania i jonizacji par. Kolejnym klasyfikatorem metod jest technika otrzymywania par metali. Wyróżnia się trzy rodzaje: poprzez **sublimację**, **rozpylanie**, a także **odparowywanie**. W niższych podklasach można zauważyć już podział ze względu na sposób nakładania wcześniej wymienionych par metali na podłoże. Odbywa się to trzema różnymi technikami: **naparowanie**, **rozpylanie** lub **napyłanie**. Ostatni podział, jest to już klasyfikacja na konkretne techniki metod, które są zależne od wszystkich wcześniej wspomnianych kryteriów. Można wśród nich wymienić techniki **klasyczne**, **reaktywne**, **aktywowane** oraz **mieszane**, które są połączeniem trzech poprzednich technik nakładania powłok.

4. NOWOCZESNE METODY PVD

Nowoczesne metody PVD pozwalają na uzyskanie powłok o konkretnej strukturze oraz wymaganych właściwościach w krótkim czasie. Technik PVD jest wiele, jak i wszelkiego rodzaju procesów wspomagających. Poniżej opisane zostały trzy głównie używane metody PVD, którymi nakładane są powłoki na podłoże [rys. 3].

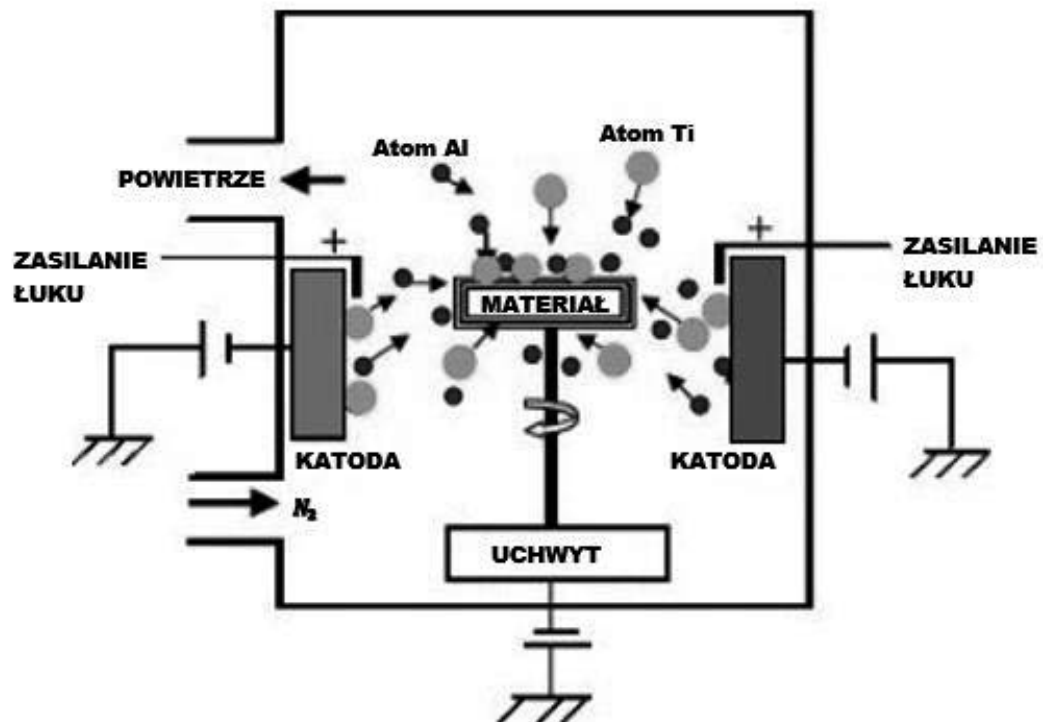


Rysunek 3. Schemat klasyfikacji ogólnej metod PVD [1]

Figure 3. Scheme of general classification of PVD methods [1]

4.1. METODA CAD

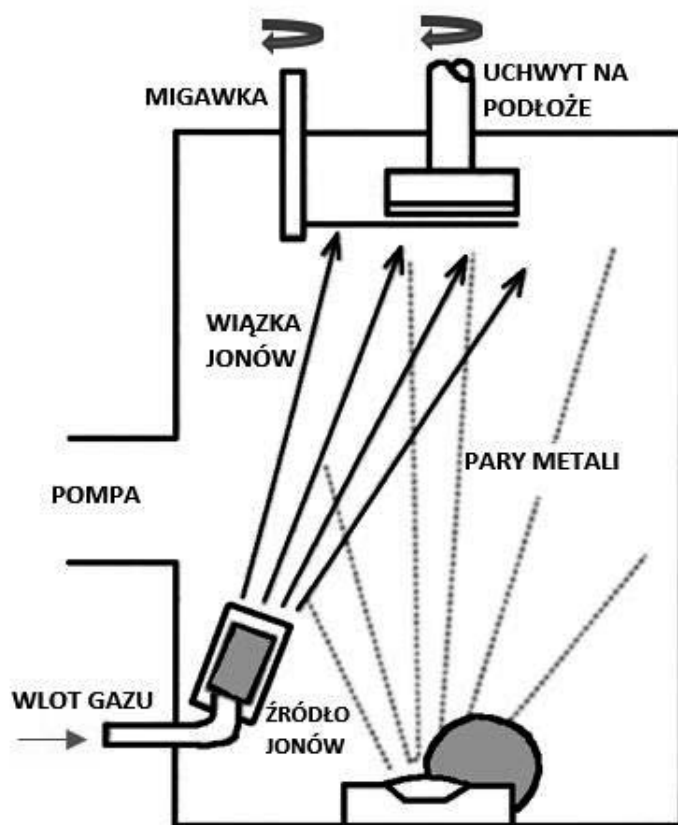
Metoda CAD (ang. *Cathodic Arc Deposition*) czyli w dosłownym tłumaczeniu katodowe naparowanie łukowe jest to metoda, której zadaniem jest niskociśnieniowa erozja targetu przy pomocy wyładowania łukowego w atmosferze gazu reaktywnego [rys. 4]. Target jest tarczą z materiałem osadzonym. Można go sobie wyobrazić jako krążek, z którego uzyskuje się pary metali. Charakterystyczną cechą metody CAD jest wysoka energia jonów oraz atomów, która sięga do 150eV oraz wysoki stopień jonizacji plazmy. Zaletą tej odmiany fizycznego osadzania z fazy gazowej jest minimalizacja zjawiska określanego efektem cienia, polegającego na nierównomiernym pokryciu powierzchni materiału poprzez zastosowanie ruchu planetarnego. W trakcie naparowania katodowego stosuje się próżnię o niskim ciśnieniu rzędu 10^{-2} hPa, materiał osadzany jest umieszczany na katodzie, czyli otrzymuje on biegunowość ujemną, natomiast na podłożu, na którym ma zostać osadzona powłoka mocowana jest anoda, tym samym nadając mu biegunowość dodatnią. Dzięki przyłożeniu wysokiego potencjału pomiędzy elektrody, dochodzi wewnątrz komory reakcyjnej do wyładowania jarzeniowego, sięgającego ok. kilkunastu kV, a następnie gazu obojętnego o dużej liczbie atomowej, którym może być wspomniany już wcześniej argon. Gaz doprowadza się do zjawiska jonizacji wynikiem czego powstałe dodatnie cząsteczki argonu przyśpieszają i z dużą energią uderzają o powierzchnię anody, czyli wspomnianego targetu, wybijając jony, które następnie kondensują czyli innymi słowami zagęszczają się na powierzchni podłoża umieszczonego na anodzie.



Rysunek 4. Schemat działania metody CAD [19]
Figure 4. CAD method operation diagram [19]

4.2 METODA TAE

Metoda TAE (*ang. Thermal Arc Evaporation*) jest to technika aktywnego odparowania łukiem elektrycznym [rys.5]. Pary metali wytworzone w wyniku odparowania zostają nagrzane przez wiązkę elektronów stanowiąc anodę urządzenia. Jony wytworzone w procesie odparowania zostają uwięzione w kabine urządzenia w której wytworzone zostaje pole magnetyczne przez solenoidy nawinięte na komorę próżniową urządzenia i osadzają się na powierzchni wsadu. W trakcie procesu termicznego odparowania łukiem elektrycznym dochodzi do zjawiska, w którym atomy są częściowo osadzone a częściowo odbijane czego efektem końcowym jest osadzanie cienkiego filmu (warstwy). Cała operacja odbywa się w średniej próżni w zakresie hPa. Dzięki zastosowaniu systemu próżniowego istnieje możliwość ograniczenia ilości zanieczyszczeń a także obniżenia temperatury wrzenia targetu. Kolejną zaletą zastosowania próżni jest brak występowania zjawiska zderzania się cząstek czego wynikiem jest prostoliniowe osadzanie się cząstek odparowanego materiału.



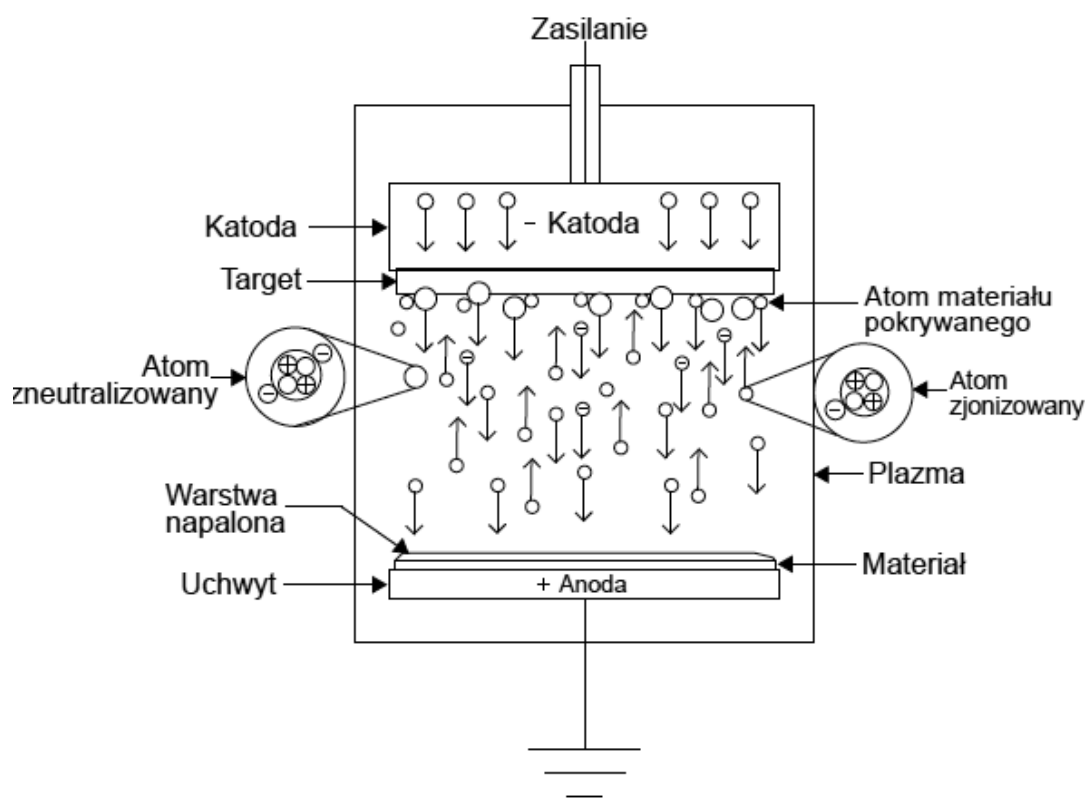
Rysunek 5. Schemat działania metody TAE [20]

Figure 5. TAE method operation diagram [20]

4.3 METODA RMS

Metoda RMS (*ang. Reactive Magnetron Sputtering*)- polega na rozpylaniu materiału poprzez jony gazu wytworzone pomiędzy plazmą a wsadem. Jony które zostały rozpylone przechodzą przez plazmę ulegając jonizacji oraz reakcjom z jonami gazu lub atomami gazu

reaktywnego doprowadzając do osadzania się powłoki. W trakcie procesu rozpylania uderzające jony posiadają na tyle wystarczającą energię wynikiem czego jest penetracja tarczy; emisja atomów z tarczy co prowadzi bezpośrednio do erozji targetu [rys. 6]. Rozpylanie magnetronowe może zachodzić w gazie reaktywnym cząsteczki wybite z powierzchni targetu mogą wchodzić w reakcję z cząsteczkami gazu reaktywnego tworząc związki. W wyniku niejednorodnego pola magnetycznego magnesu trwałego, zakrzywia tor elektronu wybitego w wyniku bombardowania jonowego z powierzchni targetu zwiększając prawdopodobieństwo zderzeń a tym samym wzmocnienie jonizacji w wyniku tego posiadamy możliwość zwiększenia szybkości rozpylania.

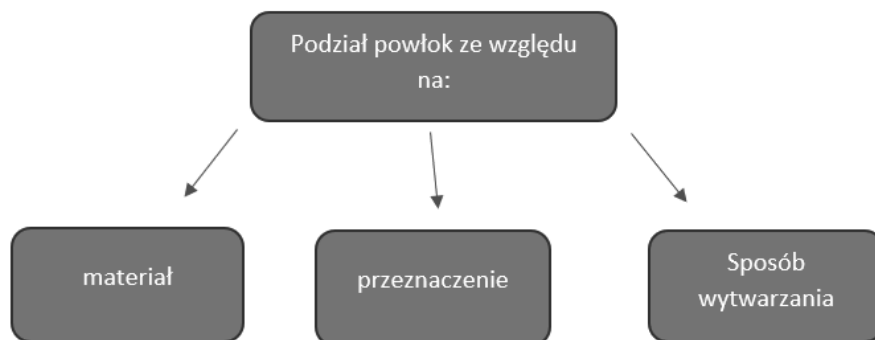


Rysunek 6. Schemat działania metody RMS [21]

Figure 6. RMS method operation diagram [21]

5. PODZIAŁ POWŁOK

Powłoki nanoszone w wyniku procesu osadzania z fazy gazowej dzielą się na trzy podstawowe kryteria które wpływają na rodzaj zastosowanej metody, dobór powłoki o szczególnych właściwościach trybologicznych, odpowiedni dobór materiału zapewniającego wymagane właściwości użytkowe, silną adhezję powłoki do materiału rodzimego a także uzyskanie wymaganej chropowatości. Podział powłok w sposób schematyczny przedstawiono na [rys.7].



Rysunek 7. Schemat podziału powłok [1]

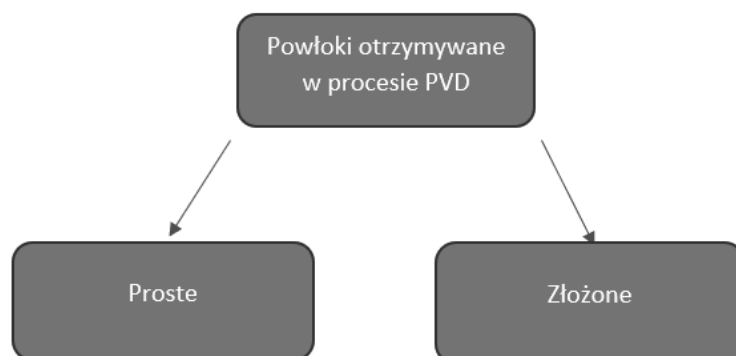
Figure 7. Schematic distribution of coating [1]

6. RODZAJE POWŁOK NANOSZONYCH METODĄ PVD

Postęp w zakresie wytwarzania oraz zwiększania trwałości eksploatacyjnej narzędzi, oraz elementów konstrukcyjnych wymusił rozwój co raz to nowszych powłok oraz technologii nanoszenia w wyniku czego powstały powłoki złożone które w znacznym stopniu przewyższają własności eksploatacyjne powłok prostych w wyniku nakładania w poprzez różne konfiguracje powłok jednowarstwowych lub stosowania mieszaniny poszczególnych faz [1].

Powłoki nanoszone w wyniku fizycznego osadzania z fazy gazowej można podzielić na dwie podstawowe grupy. Rodzaje powłok otrzymywanych w procesie fizycznego osadzania z fazy gazowej przedstawione są w sposób schematyczny na [rys. 8]:

- **Proste**, zwane jednowarstwowymi lub monowarstwowymi składające się z jednego materiału (metal, np. Cr, Al, Ti lub fazy np., TiN, TiC)
- **Złożone**, składające się z co najmniej jednego materiału przy czym materiały te mogą przyjmować różne pozycje w tworzonej powłoce.

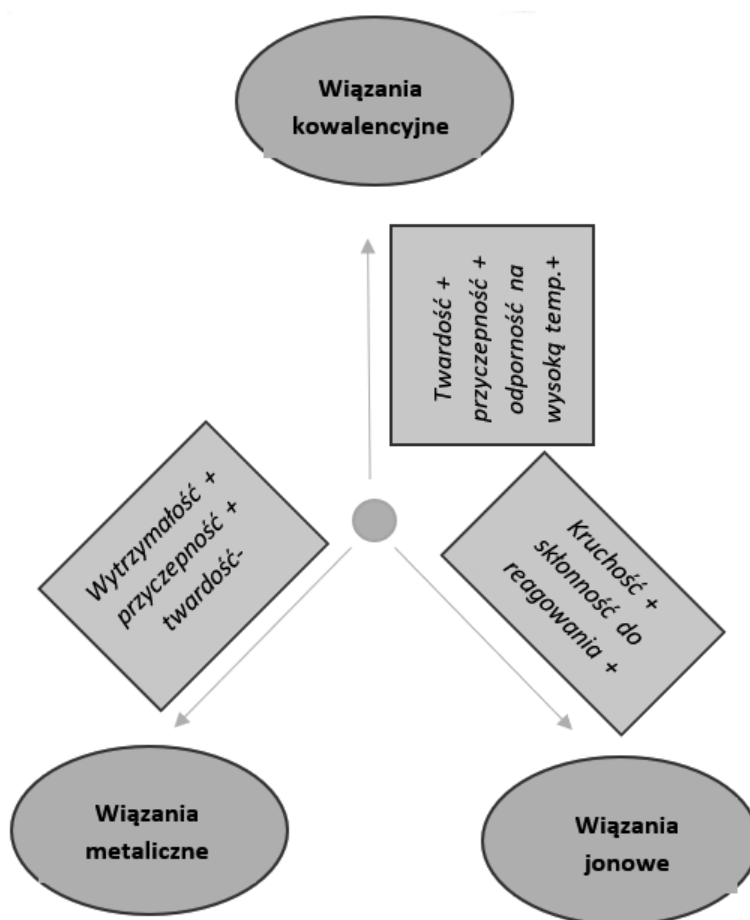


Rysunek 8. Schemat podziału powłok otrzymywanych w procesie PVD [2]

Figure 8. Diagram of the division of coatings obtained in the PVD process [2]

7. WPLYW RODZAJU WIĄZANIA NA WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNE

Materiały wykorzystywane do produkcji twardych przeciuzużyciowych powłok metodami PVD przeznaczonych do zastosowań tribologicznych charakteryzują się wiązaniami mieszanymi oraz nie występują w nich wiązania o czystej postaci. Wiązania mieszane cechują się złożoną kombinacją wzajemnych oddziaływań pomiędzy układami: metal-metal, metal-niemetal a także niemetal-niemetal. Specyficzne właściwości materiałów powłokowych uwarunkowane są od rodzaju wiązania atomowego występującego pomiędzy materiałami [2]. Zależność pomiędzy rodzajem wiązania a właściwościami fizykochemicznymi zostały przedstawione na [rys.9].



Rysunek 9 . Schemat wpływu typu wiązania na własności twardych materiałów powłokowych (według H. Hollecka) [2]

Figure 9. Diagram of the influence of the bond type on the properties of hard coating materials (according to H. Holleck) [2]

8. CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA STRUKTURĘ ORAZ TOPOGRAFIĘ POWŁOK

Wzrastające wymagania dotyczące jakości pokrywanych powierzchni w procesach fizycznego osadzania z fazy gazowej uwarunkowane są od poniższych czynników wpływających na szybkość procesu osadzania powłoki, jednorodności mikrostruktury a także morfologii powłoki.

Są to czynniki od których zależne są finalne właściwości tj; twardość, współczynnik tarcia, odporność na działanie wysokich temperatur oraz odporność korozyjna.

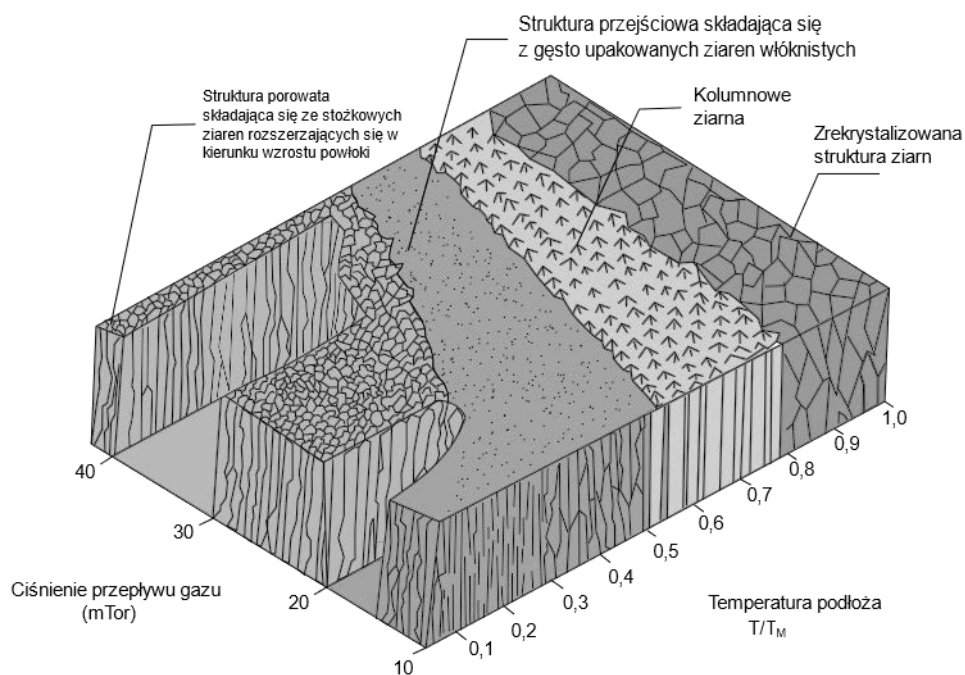
- ciśnienie gazów roboczych,
- rodzaj podłoża,
- temperatura podłoża,
- energia osadzania jonów [3].

8.1. WPLYW WARUNKÓW OSADZANIA NA STRUKTURĘ

Struktura powłoki osadzonej w wyniku metody PVD uwarunkowana jest w głównej mierze od techniki stosowanej do jej uzyskania, składu chemicznego a także fazowego, temperatury w której odbywał się proces osadzania oraz rodzaju podłoża, na którym została otrzymana co bezpośrednio przekłada się na wzrost mikrotwardości powłoki. Ponadto stwierdzono, że wzrost wartości naprężeń jest uwarunkowany od grubości powłoki. Zjawisko to zostało dokładnie przedstawione w pracy Thorntona i Hoffmana [3].

8.2. WPLYW RODZAJU POWŁOKI NA MIKROSTRUKTURĘ

W trakcie tworzenia się warstwy której podstawowym parametrem jest temperatura osadzania topionego materiału można wyróżnić trzy podstawowe strefy struktury metalograficznej, które uzależnione są od zakresu temperatury homologicznej [3]. Model strukturalny wzrostu powłoki został przedstawiony na poniższym schemacie (rys. 10).



Rysunek 10. Model strukturalny powłoki według J.A Thorthona [4]

Figure. 10. Thornton structure zone model [4]

Strefy struktury metalograficznej:

- strefa I ($T < 0,3T_t$) o strukturze kolumnowej z dużym udziałem porów w której dominują krystalicy,
- strefa II ($0,3T_t < T < 0,5T_t$) o strukturze kolumnowej charakteryzującej się większymi ziarnami niż w przypadku strefy I oraz występującymi mikrozagłębieniami na powierzchni
- strefa III ($T > 0,5T_t$) charakteryzuje się gęstą strukturą o dużych równoosiowych ziarnach rosnących wraz ze zwiększającą się temperaturą podłoża.

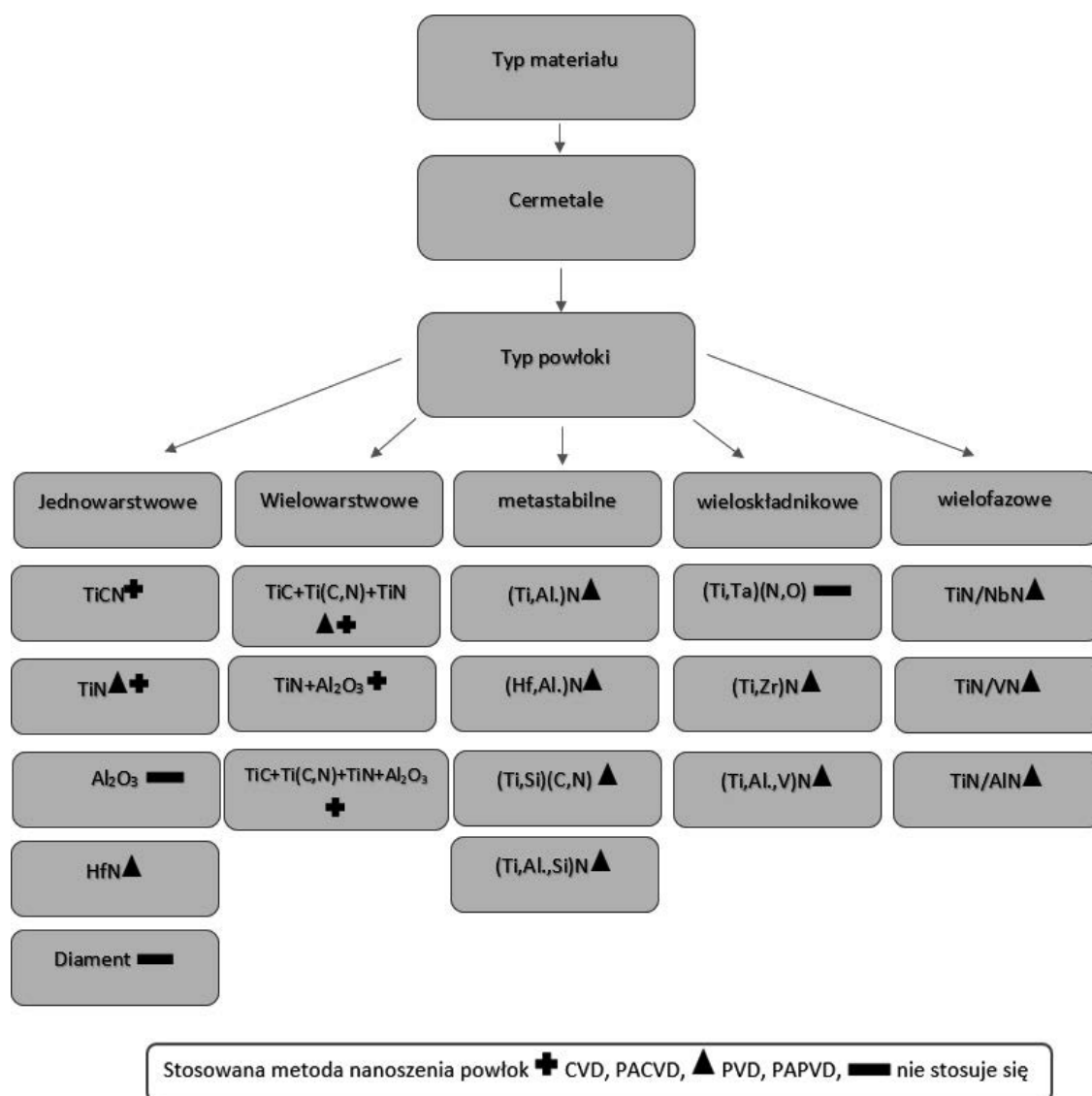
8.3. PRZYKŁAD WPLYWU POWŁOKI NA MIKROSTRUKTURĘ

Przykładem wpływu powłoki na mikrostrukturę jest powłoka gradientowa TiAlN uzyskiwana w wyniku stopniowej zmiany napięcia polaryzacji w trakcie trwania nanoszenia powłoki co prowadzi bezpośrednio do zmiany stężenia aluminium od podłoża do zewnętrznej powierzchni warstwy w wyniku znacznie intensywniejszego przyciągania zjonizowanych cząstek tytanu przez podłoże do którego zostało przyłożone wyższe ujemne napięcie co w efekcie prowadzi do zmiany stężenia aluminium i tytanu w powłoce [3].

9. PODZIAŁ POWŁOK ODPORNYCH NA ZUŻYCIE

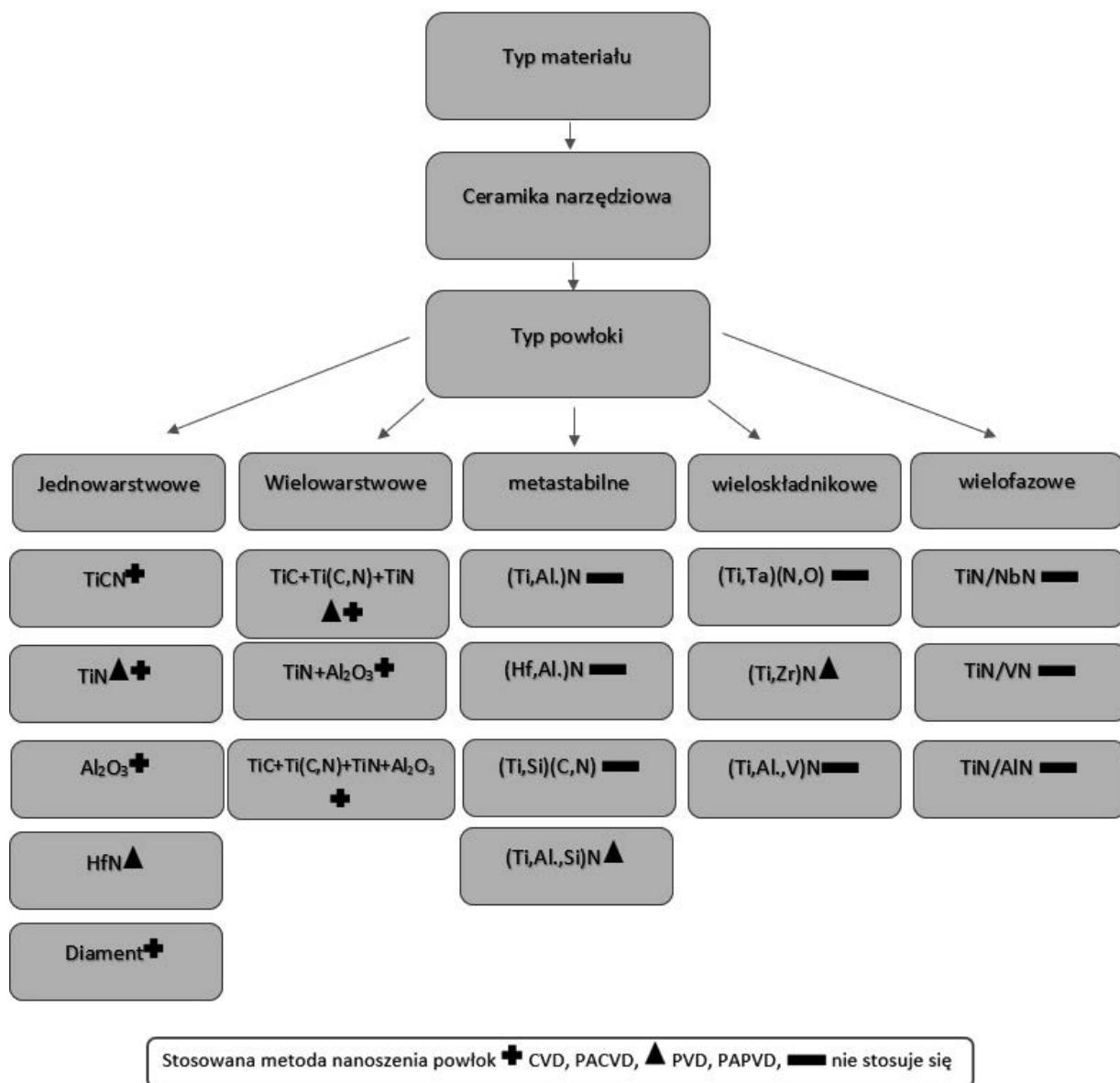
Podział powłok odpornych na zużycie ze względu na typ materiału, typ powłoki oraz najczęściej stosowaną metodę wykorzystywaną do osadzania powłok w sposób schematyczny został przedstawiony na [rys. 11-13].

Powyższy podział powłok odpornych na zużycie wykazuje większe zainteresowanie zastosowaniem metod PVD i PAPVD poprzez wykorzystywanie zjawisk fizycznych na podstawie których zachodzi krystalizacja materiału przy pomocy sił adhezyjnych. W trakcie osadzania powłoki na materiał rodzimy nie zachodzą przemiany chemiczne a cały proces odbywa się w stosunkowo niskim zakresie temperatur sięgających do 200°C, dzięki czemu nie powstają ograniczenia związane z poddawaniem elementów po obróbce cieplnej bez ryzyka utraty własności po procesie osadzania.



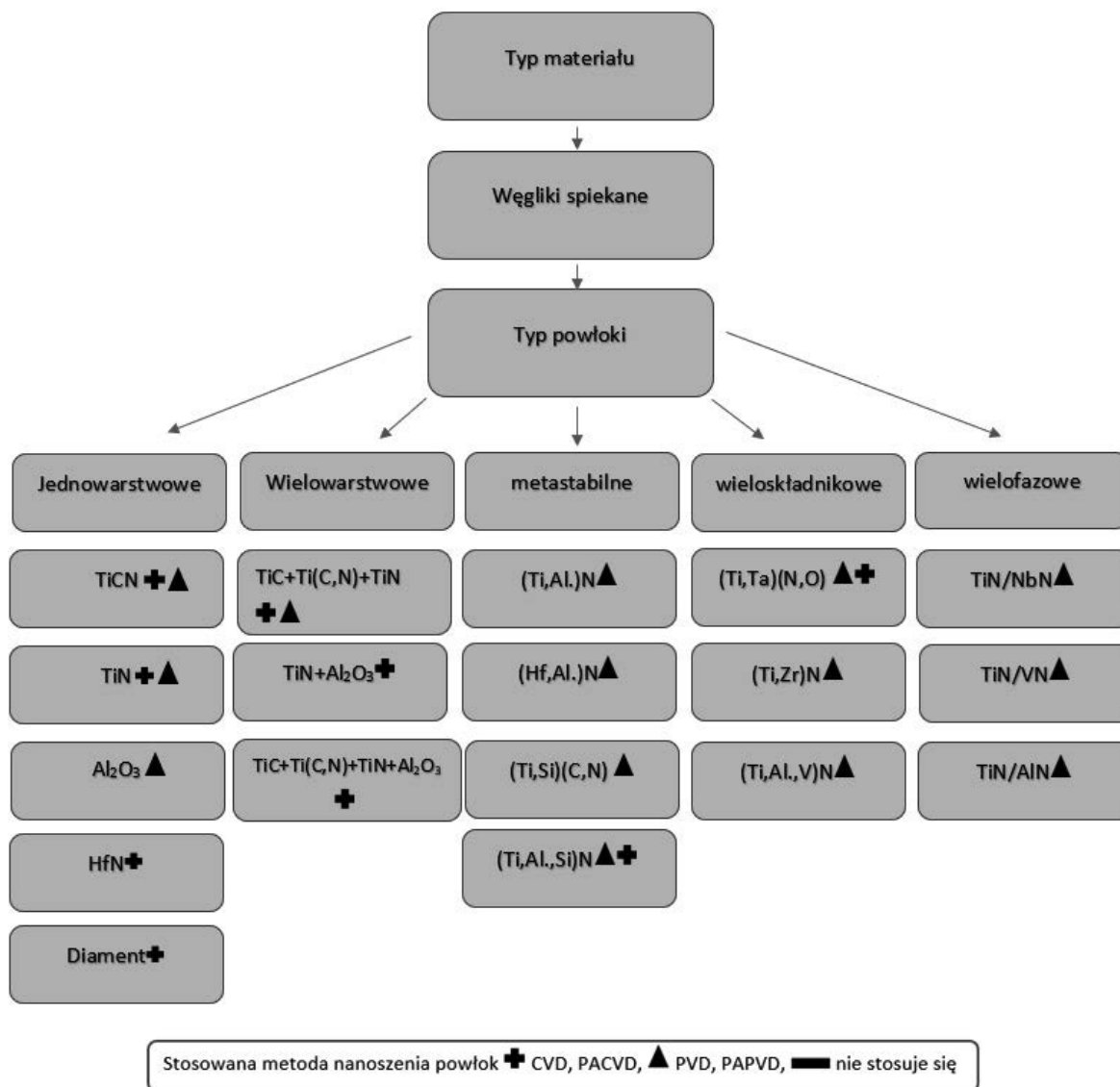
Rysunek 11. Podział Składu fazowego warstw, oraz technik którymi najczęściej pokrywane są Cermetale [2]

Figure 11. Division of the phase composition of layers and techniques with which Cermets are most often coated [2]



Rysunek 12. Podział składu fazowego warstw, oraz technik którymi najczęściej pokrywana jest Ceramika narzędziowa [2]

Figure 12. Division of the phase composition of layers and the techniques with which tool ceramics is most often coated [2]



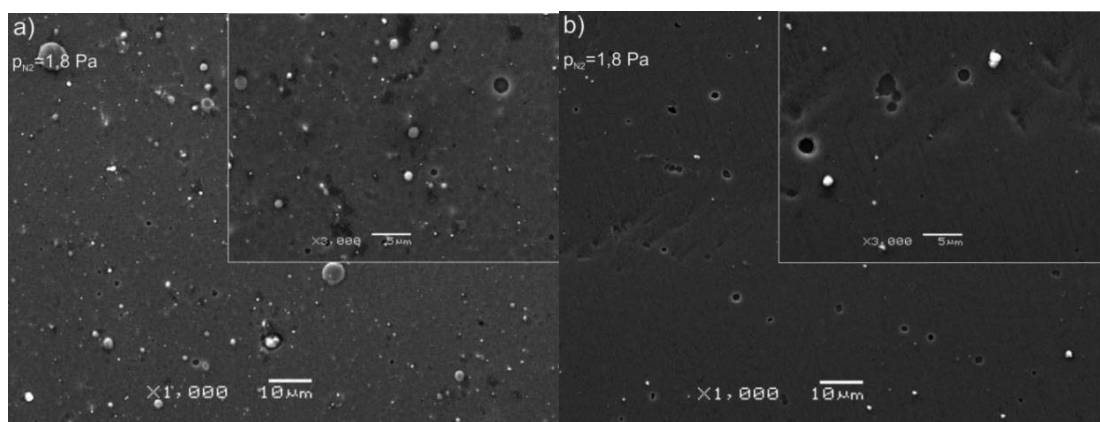
Rysunek 13. Podział składu fazowego warstw, oraz technik którymi najczęściej pokrywane są materiały wytworzone z węglików spiekanych [2]

Figure 13. Division of the phase composition of layers and the techniques with which materials made of sintered carbides are most often coated [2]

9.1. POWŁOKA CrN

Powłoki na bazie azotku chromu są powszechnie stosowane w przemyśle, dzięki swoim właściwościom, do których należą m.in. wysoka twardość, obojętność chemiczna a także odporność na wysokie temperatury dlatego tak chętnie stosowane są na elementy, które narażone są na kontakt z agresywnym środowiskiem korozyjnym oraz miejsca w których występuje mieszany rodzaj tarcia. Powłoki CrN mogą być wytwarzane przy pomocy katodowego odparowania łukowego (CAD) lub rozpylania magnetonowego (MS). Właściwości powłok uwarunkowane są w głównej mierze od sposobu osadzania oraz

zastosowanych parametrów technologicznych np. zmiana ciśnienia gazu roboczego. W przypadku powłok azotku chromu najczęściej stosowaną techniką osadzania powłoki jest technika katodowego odparowania łukowego (CAD). Powłoki wytworzone tą metodą charakteryzują się znacznie lepszymi własnościami mechanicznymi w porównaniu do powłoki osadzonej metodą magnetronową, jednak znaczącą wadą tej metody jest wysoka chropowatość powierzchni powłoki, która wynika z dużej liczby makrocząsteczek na jej powierzchni. Jednak istnieje możliwość przeciwdziałania temu zjawisku poprzez zastosowanie filtrów plazmowych o różnych konstrukcjach, które przyczyniają się do zmniejszenia wad powierzchniowych tj. makrocząsteczki oraz krople, lecz stosowanie filtrów plazmowych znacząco wpływa na wydajność procesu osadzania powłok z fazy gazowej [6,7]. Morfologia powłok CrN została przedstawiona na (rys. 14)

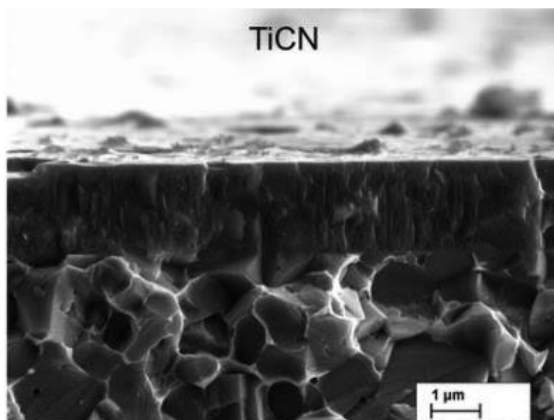


Rysunek 14. Morfologia powłok CrN formowanych w $p_{N_2} = 1,8$ Pa i $UB = -70$ V na części przedniej a) oraz tylnej b) podłoża [5]

Figure 14. Surface morphology of CrN coatings deposited on the front (a) and reverse (b) side of samples at nitrogen pressure $p_{N_2} = 1.8$ Pa and substrate bias voltage $UB = -70$ V [5]

9.2. POWŁOKA TiCN

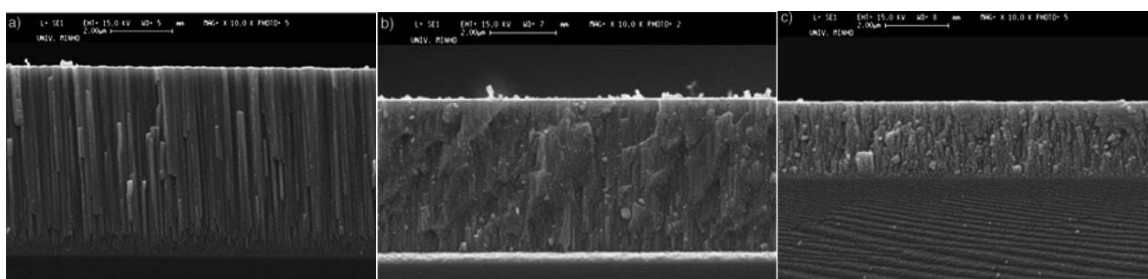
Powłoki na bazie TiCN znajdują szerokie spektrum zastosowań w przemyśle w wyniku swoich unikalnych właściwości, do których należą m.in. bardzo wysoka twardość, wysoka odporność na ścieranie, niski współczynnik tarcia sięgający $0,2\mu$, a także polepszonej udarności-dlatego też są bardzo chętnie stosowane do pokrywania narzędzi przeznaczonych do obróbki wiórowej. Powłoka TiCN może być nakładana poprzez termiczne odparowanie łukiem elektrycznym, co bezpośrednio przekłada się na charakterystyczną mikrostrukturę. Tempo wzrostu powłoki uwarunkowane jest od takich czynników zmiennych jak: temperatura podłoża, skład atmosferyczny, prężność par, kąt padania pary, a także energii jonów [8-10]. Przełom powłoki TiCN został przedstawiony na (rys. 15).



Rysunek. 15. Mikrostruktura próbki powlekanej TiCN [6]
 Figure 15. The microstructure of TiCN coating deposited [6]

9.3. POWŁOKA ZrCN

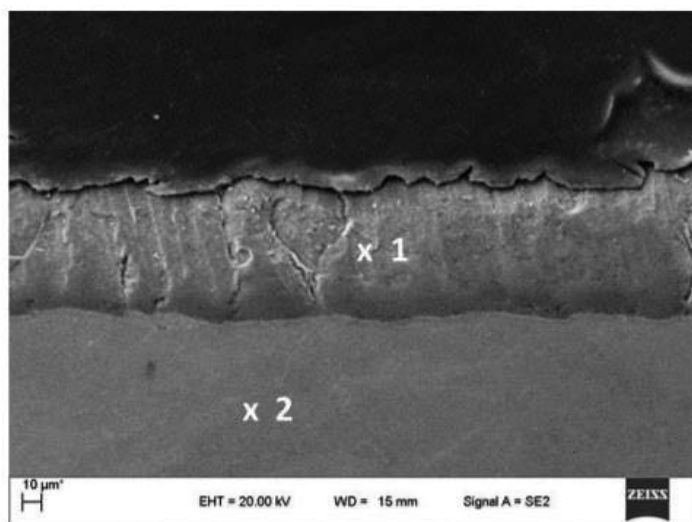
Twarde powłoki na bazie cyrkonu, dzięki swoim doskonałym własnościom, znalazły szerokie zastosowanie w sektorach mechanicznych, biomedycznych, chemicznych, a także jądrowych. Istnieje wiele sposobów nakładania powłok ZrCN, jednak do najbardziej popularnych należą m.in. rozpylanie magnetonowe (MS) oraz metoda katodowa. Istotnymi czynnikami wpływającymi na twardość powłoki jest stężenie węgla oraz wysokie ujemne napięcie polaryzacji dzięki czemu istnieje możliwość sterowania orientacją, budową fazową, twardością oraz stopniem krystalizacji struktury. Kolejnym ważnym czynnikiem wpływającym na właściwości powłoki jest zawartość Zr w powłoce, która wpływa na zmniejszenie twardości, zwiększenie współczynnika tarcia a także rezystywności. Gazem roboczym wykorzystywanym w trakcie procesu powlekania jest azot, którego wzrost ciśnienia bezpośrednio przekłada się na szybkość osadzania, a także morfologię powłoki [9]. Morfologie powłok ZrCN osadzanych przy różnych parametrach ciśnienia zostały przedstawione na (rys. 16).



Rysunek 16. Różne morfologie warstewek węglikoazotku cyrkonu utworzonych przy stosunkach Zr/(C+N) a) $\geq 2,9$, b) 1,3 i c) $\leq 0,7$ [7]
 Figure 16. Various morphologies of Zr-carbonitride films formed at Zr/(C + N) ratios of (a) $\geq 2,9$, (b) 1.3 and (c) ≤ 0.7 [7]

9.4. POWŁOKA AlCrN

Powłoki na bazie azotku chromu znajdują szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu dzięki dobrym właściwościami mechanicznym, trybologicznym a także dobrej odporności korozyjnej. Jednak stosunkowo niewielka twardość jak na powłoki z grupy azotków ogranicza obszar ich aplikacji. Poprawę własności mechanicznych, a także zwiększenie twardości, można uzyskać poprzez wprowadzenie do dwuskładnikowej powłoki Cr-N pierwiastków metalicznych oraz niemetalu. Trójskładnikowy związek CrN wraz z Al cechuje się unikalnymi właściwościami. Jedną z zalet takiego układu może być występowanie regularnej fazy AlN o stężeniu sięgającym 75% w CrN co bezpośrednio przekłada się na wzrost odporności na utlenianie w porównaniu do powłoki CrN, a także wzrost stabilności twardości do temperatury 800°C. Powłoki na bazie AlCrN mogą być nanoszone w wyniku metody katodowego odparowania łukowego w wyniku czego na powierzchni powłoki mogą występować wady powierzchniowe. Jest jednak możliwość minimalizacji występowania tego zjawiska oraz zwiększenia twardości osadzonej powłoki poprzez wzrost ciśnienia gazu roboczego jakim jest azot [10-11]. Mikrostruktura stopu tytanu pokryta powłoką AlCrN została ukazana na (rys. 17).



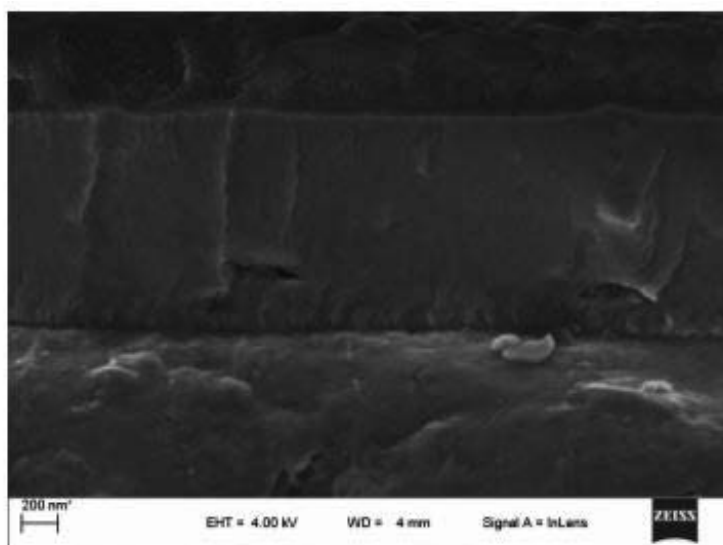
Rysunek 17. Mikrostruktura pokrycia AlCrN naniesionego na stop Ti-46Al-7Nb-0,7Cr-0,1Si-0,2Ni w procesie PVD [8]

Figure 17. The microstructure of AlCrN coating deposited on Ti-46Al-7Nb0.7Cr-0.1Si-0.2Ni alloy by PVD process [8]

9.5. POWŁOKA NA PODŁOŻU WĘGLOWYM AZOTKU CHROMU

Materiały bazujące na węglu charakteryzują się wysoką twardością, niskim współczynnikiem tarcia, odpornością chemiczną, a także biokompatybilnością co sprawiło, że znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym, narzędziowym, spożywczym, a także medycznym. W trakcie postawiania powłoki w zależności od zastosowanych parametrów, a także domieszkowania pierwiastkami, otrzymuje się warstwy o różnych właściwościach optycznych, magnetycznych i elektrycznych. Powłoki DLC można nanosić poprzez metody PVD lub CVD co bezpośrednio wpływa na mikrostrukturę oraz własności mechaniczne powłoki, istnieje także możliwość modyfikacji powłoki poprzez domieszkowanie poszczególnymi pierwiastkami co

w znacznym stopniu przyczynia się do poprawy funkcjonalności, a także własności eksploatacyjnych powłoki. Przykładem domieszkowania powłoki węglowej jest DLC CrN, która cechuje się niskim współczynnikiem tarcia, dobrą adhezją do podłoża, oraz mikrotwardością oscylującą w zakresie $1323\text{HV}_{0.1}$, a także niskim współczynnikiem intensywności zużycia [12,13]. Mikrostruktura powłoki DLC CrN została przedstawiona na (rys.18). Zestawienie i porównanie własności twardych powłok odpornych na zużycie przedstawiono w tabeli 1.



Rysunek 18. Przełom powłoki DLC CrN osadzonej na podłożu stali X40CrMoV5-1 [9]
Figure 18. Fracture image of CrN/DLC coating deposited onto the X40CrMoV5-1 steel substrate [9]

10. PODSUMOWANIE

Dynamiczny rozwój współczesnej inżynierii powierzchni stawia ciągle rosnące wymagania związane z jakością osadzanych powłok, wyższej odporności na działanie czynników szkodliwych tj; (wysokie ciśnienie, korozja, erozja, wysoka temperatura, zużycie trybologiczne), którym poddawane są pracujące konstrukcje oraz narzędzia. Umożliwia to prowadzenie nieustannych badań udoskonalających, a także wytwarzanie nowych zaawansowanych technologicznie powłok oraz metod przeciwdziałającym powyższym czynnikom, w celu nieustannego zwiększania trwałości narzędzi, zwiększaniu wydajności przy jednoczesnej minimalizacji energochłonności oraz materiałochłonności. Powłoki osadzone z fazy gazowej w sposób znaczny wydłużają kilkakrotnie trwałość pokrytych elementów przy stosunkowo niskich kosztach czego efektem jest zmniejszenie emisji odpadów oraz kosztów związanych z zakupem nowych narzędzi. Niewątpliwą wadą techniki osadzania z fazy gazowej jest mała wydajność procesu, problematyczna kontrola parametrów w trakcie jego przebiegu, wysoka czystość przygotowania powierzchni próbek oraz dobór materiału o odpowiedniej mikrostrukturze w celu maksymalizacji siły połączenia adhezyjnego pomiędzy powłoką a materiałem rodzimym. Elementy poddane procesowi osadzania z fazy gazowej wykazują znaczącą przewagę odporności trybologicznej przy stosunkowo niewielkim nakładzie finansowym dlatego tak chętnie wykorzystywane w trakcie regeneracji oraz zabezpieczania elementów narażonych na czynniki szkodliwe.

Tabela 1 Zestawienie i porównanie własności twardych powłok odpornych na zużycie [15]
 Table 1. List of properties of hard wear-resistant coatings [15]

Typ powłoki	CrN	TiCN	ZrCN	AlCrN	DLC CrN
Budowa powłoki	Jednowarstwowa	wielowarstwowa	wielowarstwowa	wielowarstwowa	wielowarstwowa
Twardość	1800HV	3000HV	3100±300HV	3200HV	2400HV
Maksymalna temperatura pracy, °C	700°C	400°C	600°C	1050°C	300°C
Współczynnik Tarcia	0,4	0,2	0,5	0,5	0,1
Chropowatość powierzchni Ra μm	Ra ≤ 0,10	Ra ≤ 0,25	Ra ≤ 0,15	Ra ≤ 0,25	Ra 0,1÷0,2
Współczynnik Intensywność zużycia	114,11	0,55	0,32	0,0025	0,05
Zalety	Niski współczynnik tarcia, wysoka odporność trybologiczna i korozyjna	Niski współczynnik tarcia po stali sięgający 0,2μ	Doskonała odporność korozyjna, wysoka odporność na ścieranie, biokompatybilność	Bardzo dobra przyczepność do podłoża,	Dobre właściwości ślizgowe, niski współczynnik tarcia, bardzo dobra odporność przed zużyciem
Przykładowe zastosowanie	Narzędzia skrawające metali nieżelaznych, części form wtryskowych	Części maszyn które są narażone na ścieranie oraz zatarcie, stemple i matryce służące do wykrawania blach stalowych	Narzędzia skrawające przeznaczone do obróbki stopów aluminium, powłoka polecana narzędzia przeznaczone do cięcia włókna węglowego, polimerów oraz nylonu	Narzędzia przeznaczone do obróbki szybkościowej oraz obróbki wiórkowej stali ulepszonej cieplnie	Części maszyn: zawory silnikowe, bieżnie i kulki łożysk, sprawdziany, tłoczki wtryskiwaczy

ACKNOWLEDGMENT

Publikacja współfinansowana przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach projektu „Politechnika Śląska jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje” nr POWR-03.05.00-00-Z098/17/00.

LITERATURA

1. L.A. Dobrzański: Kształtowanie struktury i własności materiałów inżynierskich i biomedycznych, International OCSCO World Press, Gliwice, 2009, pp. 1-174 (ISBN 83-89728-52-4)
2. M. Betiuk, „Technologie PVD i PAPVD w praktyce” Inżynieria Powierzchni 2005, Nr 2, pp. 3-13 (ISSN 1426-1723)
3. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz: Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, International OCSCO World Press, Gliwice, Open Access Library, Vol. 5, 2011, pp. 1-480 (ISBN 83-89728-93-1)
4. W. Kwaśny, „Prognozowanie własności powłok PVD i CVD na podstawie wielkości fraktalnych opisujących ich wielkości,” International OCSCO World Press, Gliwice, Open Access Library, Monografia, Gliwice 2009 (ISBN 83-89728-66-4)
5. J. J. Fernandez, „Tuning the thermal conductivity of polycrystalline films via multiscale structural defects and strain,” . Material Science, 141-147 (2015)
6. B. Warcholiński, A. Gilewicz, O. Łupicka, IV Kolody, A.S. Kurpin „Struktura powłok CrN wytworzonych metodą katodowego odparowania łukowego w układzie stacjonarnym” Inżynieria Materiałowa 36 (5), 296--300
7. https://www.narzedziownia.org/artykuly/szczegoly/9364_powloki-wielowarstwowe-crn-ora-crcn-wegloazotek-chromu-wlasciwosci-i-zastosowanie
8. M.K. Srinath, M.S. Ganesha Prasad „Surface Morphology and Hardness Analysis of TiCN Coated AA7075 Aluminum Alloy,” , Journal of The Institution of Engineers (India): Series C, pp 1–8
9. K. Czechowski, „Wpływ nanostrukturalnych powłok wielowarstwowych na własności użytkowe narzędzi,” *mechanik*, nr 1/2017, (2017).
10. https://www.narzedziownia.org/artykuly/szczegoly/9373_powloki-tin-azotek-tytanu-wlasciwosci-i-zastosowanie
11. A. Ul-Hamid, „The effect of deposition conditions on the properties of Zr-carbide, Zr-nitride and Zr-carbonitride coatings – a review”. Journal of Materials Advances, Issue 5,(2020)
12. A.Gilewicz, B. Goluch, Z Kukliński, B. Warcholiński „Wybrane właściwości mechaniczne powłok AlCrN otrzymanych metodą katodowego odparowania łukowego,” *mechanik.org*, nr NR 5–6/2016, 538-539, (2016).
13. J. Małecka, „Odporność na utlenianie powłoki AlCrN naniesionej metodą PVD na stop Ti-46Al-7Nb-0,7Cr-0.1Si0,2Ni,” INŻYNIERIA MATERIAŁOWA, tom 1, 15-17,(2013).
14. M.Madej D.Ozimina, „Ocena właściwości jedno- i wielowarstwowych powłok DLC Tribologia 2010, nr 2, pp 119-135
15. M.Pancielejko, A. Czyżniewski, A. Gilewicz, V Zavalayev „Właściwości powłok DLC z podwarstwami na bazie chromu zastosowanych na narzędziach ze stali szybko tnącej do obróbki drewna” Inżynieria Materiałowa, Nr 6/2014
16. K. Lukaszewicz, A. Paradecka, J. Wiśniewska, „Structure and properties of CrN/DLC coating deposited by PVD ARC-cathodes and PACVD technology,” Archives of Material Science and Engineering, 41-42, (2013).
17. K. Czechowski, D. Tobała, I. Wronska „Nanostrukturalne powłoki wielowarstwowe na ostrza narzędzi z węglików spiekanych i ze stali szybko tnących”. MECHANIK NR 3/2019
18. <https://motofocus.pl/technika/5912/technologie-produkcji-panewek-sputterowych-cz-2>
19. S.C. Deevi, P.K. Liaw, T.G. Nieh, Y. Chung, Intermetallic and Advanced Metallic Materials - A Symposium Dedicated to Dr. C.T. Liu, 3-6 March 2003, San Diego, CA, USA 985-991

20. C. Misiano, D.M. Trucchi, M. Renzelli, E. Bemporad, A. Santoni, A. Pietropaolo, A. Vannozzi, G. Celentano, Thin-film deposition and characterization for neutron detection applications, THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL PLUS, Springer-Verlag (2015), 4
21. N. Hardy, What is Reactive Sputtering?, Thin-Films Deposition Vacuum Sputtering Systems, Evaporation Equipment, (2013)



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Vplyv UV žiarenia a jeho prejavy na farebnú stálosť a vlastnosti polymérov

L. Šabíková^a, L. Markovičová^a, T. Kojnoková^a, E. Tillova^a, M. Bonek^b

^aŽilinská Univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská Republika.
email: sabikova@uniza.sk

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: mirosław.bonek@polsl.pl

Zhrnutie: Článok popisuje vplyv UV žiarenia na farebnú stálosť a vlastnosti polymérov. Konkrétne sú to zmeny mechanických a optických vlastností, ktoré nazývame degradácia. Článok približuje informácie z oblasti delenia polymérov a ich vlastností, základné informácie o termoplastickom polyuretáne, popis rôznych typov degradácie a UV stabilizátorov. Získané boli informácie z oblasti testovania degradácie polymérov z hľadiska vplyvu UV žiarenia v UV komore. Záverečná časť sleduje zmenu vlastností vybraných polymérov spôsobenú vplyvom UV žiarenia v reálnych podmienkach.

Abstract: The article describes the impact of UV radiation on colour fastness and properties of polymers. Specifically, changes of the mechanical and optical properties, called degradation. The article presents information about the separation of polymers and their properties, basic information about thermoplastic polyurethane, description of different types of degradation and UV stabilizers. Information was obtained from testing the degradation of polymers in terms of the effect of UV radiation in the UV chamber. The final part follows the change in the properties of selected polymers caused by the influence of UV radiation in real conditions.

Kľúčové slová: polyméry, termoplastický polyuretán, degradácia, UV komora, žiarenie.

1. ÚVOD

Polymérne materiály sa v súčasnosti objavujú v rôznych oblastiach priemyslu. Patria medzi relatívne mladé materiály, ktorých počiatky výroby siahajú do 19. storočia. Vďaka svojim vlastnostiam potláčajú do úzadia tradičné kovové a nekovové materiály [1].

Polyméry môžeme rozdeliť podľa pôvodu, podľa chemickej reakcie akou vznikli a podľa ich elasticko-plastických vlastností. Najdôležitejšie delenie je podľa pôvodu, a to na prírodné a syntetické polyméry. Prírodné polyméry sa používajú od dávnych vekov. Patria sem napríklad vlna, škrob, šelak, alebo aj DNA a rôzne funkčné proteíny v ľudskom organizme. Syntetické polyméry sa pripravujú chemickou reakciou. Používajú sa na výrobu mnohých

bežných predmetov, plastov, lepidiel, farieb atď. Vo svete sú veľmi rozšírené hlavne kvôli ich jednoduchému spracovaniu, dostupnosti a nízkej cene. Polyméry sa podľa ich vlastností ďalej delia na termoplasty, reaktoplasty a elastoméry. Všetky typy týchto polymérnych materiálov majú široké použitie a stali sa kľúčovou súčasťou každodenného života. Napríklad, termoplasty sa používajú v domácnostiach ako nepriľnavé povrchy panvíc, reaktoplasty ako izolačné materiály a elastoméry sú pneumatiky na automobiloch [2].

Reakcie vzniku polymérov sú chemické reakcie, pri ktorých z nízkomolekulových organických alebo anorganických látok (monomérov), vznikajú makromolekuly (polyméry) zložené zo stoviek až miliónov atómov navzájom spojených chemickou väzbou. Polymerizácia prebieha radikálovým mechanizmom, ale je známa aj iónová alebo koordinačná polymerizácia. Polymerizačnú reakciu vyvoláva reaktívna látka – iniciátor, naštartovaná reakcia pokračuje narastaním reťazca a posledná etapa je ukončenie rastu polyméru. Základné čiastkové deje polymerizácie sú iniciácia, propagácia a terminácia [3].

Najcitlivejšie materiály na zmeny v chemickej štruktúre sú polyméry. Dôsledkom dlhodobého pôsobenia vonkajšieho prostredia môžu polyméry meniť svoje vlastnosti. V závislosti od sily a kvality vnútorných väzieb môžeme hovoriť o týchto zmenách ako o degradácii (starnutí) polymérnych materiálov, pričom po iniciačnej fáze degradácie dochádza k postupnému znižovaniu molekulovej hmotnosti. Čím sú väzby v štruktúre materiálu kvalitnejšie a silnejšie, tým je proces starnutia pomalší. Naopak, keď na polymér pôsobí viacej činiteľov naraz, starnutie je prenikavejšie. Degradácia sa prejavuje hlavne zmenou materiálových vlastností, ktoré môžu byť mechanické alebo optické. Medzi mechanické zmeny vlastností patrí strata ťažnosti, húževnatosti, hmotnosti alebo zníženie pevnosti v ťahu. Optické zmeny v štruktúre materiálu sa prejavujú ako praskanie, pukanie, zmena farby alebo strata lesku [3]. Medzi najdôležitejšie faktory, ktoré spôsobujú degradáciu polymérnych materiálov patrí UV žiarenie, teplo, svetlo, kyslík, ozón, atmosférické nečistoty a mikroorganizmy. Okrem nich to môže byť ešte chemické a fyzikálno-chemické pôsobenie prostredia, ktoré inak poznáme pod názvom korózia polymérov. Vplyvom týchto faktorov poznáme viacero typov degradácie polymérov (tab. 1).

Tab. 1 Typy starnutia polymérov [4]

Table 1. Types of polymers degradation [4]

Degradácia	Účinok
Biologická	Účinkom činnosti živých organizmov
Mechanická	Účinkom dlhodobého statického/dynamického zaťaženia
Tepelná	Účinkom tepla
Termooxidačná	Účinkom tepla za prítomnosti kyslíka
Oxidačná	Účinkom kyslíka
Ozónová	Účinkom ozónu
Svetelná	Účinkom svetelného spektra
Fotooxidačná	Účinkom svetelného spektra za prítomnosti kyslíka
Chemická	Účinkom chemicky agresívnych látok
Prirodzená	Účinkom prostredia
Umelá	Účinkom umelo vytvorených podmienok
Klimatická	Účinkom klimatických podmienok

Slnčné žiarenie má najväčší vplyv na starnutie polymérov, konkrétne ultrafialové žiarenie (UV), ktoré je jeho súčasťou. Lúče UV žiarenia porušia väzbu medzi dvoma atómami v reťazci makromolekuly. Makromolekula sa tak rozpadá na menšie časti, ktoré ľahšie reagujú s kyslíkom. Takejto reakcii s kyslíkom hovoríme fotooxidácia. Oxidačné reakcie začínajú vždy na povrchu materiálu a postupne pokračujú do väčšej hĺbky. Tak spôsobujú zmeny v chemickej štruktúre polymérov. Materiál bude krehkejší a menej pružný kvôli vetveniu, prípadne sieťovaniu makromolekúl. Pri tepelnom alebo mechanickom namáhaní vznikajú na povrchu trhliny, ktoré časom spôsobujú deštrukciu polymérnych materiálov [5]. Pri pôsobení UV žiarenia sa rozrušujú polymerizačné väzby a vytvárajú sa karbonyly, ktoré viažu svetlo – pohlcujú ho. Tým sa vytvára charakteristické sfarbenie, na ktoré je potrebná určitá minimálna dávka žiarenia a čas pôsobenia. Len malé množstvo polymérov je odolné proti pôsobeniu UV žiarenia (obr. 1). Bežné polyméry a gumeny odolné nie sú, a preto sa musia pri vonkajšom použití chrániť. Príkladom sú UV stabilizátory, ktoré sa používajú ako štít neprepúšťajúci žiarenie do vnútra materiálu. Môžu to byť rôzne ochranné fólie, nátery alebo chemické činidlá, ktoré sa pridávajú priamo do zmesi. Najbežnejšie UV absorbéry sú HALS, benzotriazoly, benzofenóny a organické zlúčeniny niklu. Benzotriazoly a benzofenóny sú nákladovo efektívne a poskytujú lepšiu výkonnosť ako iné typy UV stabilizátorov [6].

		PC/ABS	
		PPO	
		PET	
		PBT	
		PC	
	LCP	PA-12	POM
	PEI	PA-11	ABS
	PEEK	PA-6	PA-46
PI	PPS	PP	PA-66
výborná	dobrá	nízka	zlá

Obr. 1. Odolnosť plastov na UV žiarenie [5]

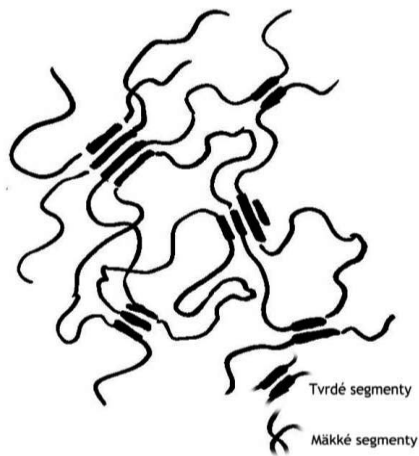
Figure 1. UV resistance of plastics [5]

2. EXPERIMENTÁLNY MATERIÁL A METÓDY

Pre aplikácie v exteriéroch je najpoužívanejší materiál termoplastický polyuretán (TPE-U). Je úplne termoplastický a nazýva sa aj most medzi kaučukmi a plastmi. Má jedinečnú štruktúru (obr. 2), ktorá vedie k dobrej kompresii a vysokej odolnosti voči klimatickým zmenám, nárazom, oderu, roztrhnutiu či uhl'ovodíkom. Môže poskytnúť značné množstvo kombinácií fyzikálnych vlastností, čo z neho robí mimoriadne flexibilný materiál, ktorý sa ľahko prispôsobí akémukoľvek použitiu. TPE-U je elastický a môže sa spracovávať na vytlačacích, vstrekovacích, vyfukovacích a kompresných formovacích zariadeniach. Tento materiál môže byť sterilizovaný, zvarovaný, farbený, natieraný a celkovo veľmi ľahko spracovateľný. Ak sa vyžaduje lepšia štruktúrna integrita, tak sa TPE-U môže zmiešavať s inými látkami. Napríklad po pridaní do polyvinylchloridu (PVC) zlepšuje odolnosť proti oderu a flexibilitu pri

nízkych teplotách. V niektorých prípadoch vykazujú aj biologickú kompatibilitu alebo vlastnosti spomaľujúce horenie [6].

Je zložený z tvrdých a mäkkých segmentov (obr. 2). Tvrdý segment môže byť aromatický alebo alifatický. Je tvorený z látok, ktoré sa používajú na predĺžovanie reťazca a izokyanátu, ktorý dodáva TPE-U jeho húževnatosť a fyzikálne vlastnosti. Mäkký segment môže byť polyéterový alebo polyesterový typ, v závislosti od použitia. Je vyrobený z polyolu a izokyanátu, ktorý poskytuje flexibilitu a elastomérny charakter jednotky TPE-U. TPE-U sa často používa ako prísada na spevňovanie iných materiálov [7].



Obr. 2. Schéma štruktúry TPE-U [7]

Figure 2. TPE-U structure diagram [7]

Sú známe tri hlavné chemické triedy TPE-U. Sú to polyester, polyéter a polykaprolaktón. Priehľadné predmety vyrobené z TPE-U môžu časom zožltnúť kvôli chemickým reakciám pri vystavení teplu, svetlu a niektorým chemikáliám. Tento proces sa nazýva starnutie, a u takýchto materiálov je dosť bežný. Po takomto sfarbení už nie je možné predmet znova vyčistiť.

2.1 Skúšky starnutia polymérnych materiálov

Testovanie degradácie polymérnych materiálov, všeobecne zaužívanej pod termínom starnutie polymérov, patrí k najdôležitejším skúškam z hľadiska odhadu životnosti polymérneho výrobku. Skúšky starnutia polymérneho materiálu sa robia buď v reálnych podmienkach používania materiálu v konkrétnej aplikácii alebo sa môžu využiť podmienky umelého urýchleného starnutia. V podmienkach urýchleného starnutia sa dosiahnu rýchlejšie výsledky skúšky ako u skúšky prirodzeného starnutia, najmä ak z časových dôvodov nie je možné skúšky prirodzeného starnutia vykonať. Pri voľbe metódy testovania polymérneho materiálu je potrebné zohľadniť aplikačnú oblasť hotového výrobku a takisto charakteristické vlastnosti polyméru [8].

2.2 Prístrojové vybavenie

Za účelom zistenia vplyvu UV žiarenia je potrebné vzorky umiestniť do UV komory. Na obr. 3 je zobrazená UV komora Cofomegra Solarbox 1 500e, ktorá sa používa v laboratóriu Žilinskej univerzity na Katedre materiálového inžinierstva. Tento prístroj pre umelé starnutie pozostáva z komory, do ktorej sa vkladajú skúšobné vzorky, sústavy filtrov, xenónovej lampy a záplavového systému. Zdrojom žiarenia je xenónová lampa, pretože má spektrum žiarenia čo najbližšie k slnečnému žiareniu a poskytuje najprirodzenejšie osvetlenie. Prístroj umožňuje simulovať nepretržité klimatické podmienky ako zmenu vlhkosti, obdobie

sucha a mokra, alebo aj denné a nočné cykly [9]. Vďaka modernej technológii majú UV komory mnohé vlastnosti, ktoré uľahčujú vykonávanie skúšky umelého starnutia. Patrí sem napríklad riadiaci systém pre konštantné žiarenie, možnosť kontroly a monitorovania ožiarenia plus celkovej teploty panela, chladenie vzoriek a kompletná správa o teste. Tieto zariadenia majú široké využitie v rôznych oblastiach výroby [8].



Obr. 3. UV komora Cofomegra Solarbox 1 500e na UNIZA [9]

Figure 3. UV chamber Cofomegra Solarbox 1 500e at UNIZA [9]

Pri sledovaní zmien materiálu v exteriéri sú vzorky vystavené prirodzeným poveternostným podmienkam. Skúšobné telesá sa vystavujú v stojanoch expozičnej stanice, pričom stojan musí zabezpečiť naklonenie skúšobných telies smerom k juhu o uhol, ktorý predpisuje norma pre jednotlivé rozpätia zemepisnej šírky. Pre našu zemepisnú šírku je tento uhol 45° . Na stojan nesmie v priebehu dňa dopadať tieň a v noci nesmie byť osvetľovaný zdrojom umelého osvetlenia. Doba expozície nesmie byť kratšia ako rok a dlhšia ako päť rokov [9]. Výsledky vplyvu UV žiarenia na vybrané polymérne materiály sú uvedené vo výsledkoch a diskusií.

3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Cieľom experimentu bolo posúdiť vplyv UV žiarenia na farebnú stálosť vybraných polymérov a sledovať zmeny určitých vlastností v reálnych podmienkach. Boli to vzorky polypropylénu, polyvinylchloridu, polykarbonátu a vulkanizovanej kaučukovej zmesi – gummy. Všetky tieto polyméry majú rozdielne mechanické vlastnosti, no jedno majú spoločné, a to zmenu optických vlastností – zmenu farby. Za aký čas materiál zdegraduje, závisí od zmesi, z ktorej je polymér vyrobený, od času, UV žiarenia a od exteriéru, v ktorom sa materiál používa.

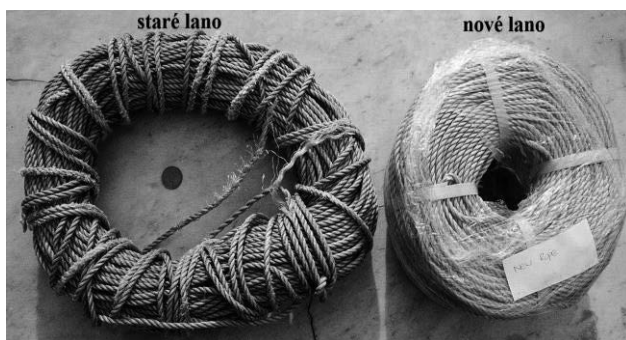
Polypropylén (PP) je veľmi citlivý na UV žiarenie (obr. 4a). V tomto materiáli dochádza k absorpcii žiarenia s vlnovou dĺžkou nad 285 nm. Táto citlivosť vysvetľuje prítomnosť svetlo-absorbujúcich nečistôt, ktoré mohli vzniknúť počas výrobných a spracovateľských procesov. Nečistoty obsahujú predovšetkým hydroxidové a karbonylové skupiny, plus ďalšie skupiny obsahujúce kyslík. Tým sa zvyšuje citlivosť materiálu a urýchľuje sa jeho degradácia. Bez stabilizátorov alebo plniv materiál vydrží odolať žiareniu 6 dní, kým stratí 70 % svojej sily. V priebehu niekoľkých mesiacov sa na slnečnom svetle rozpadne [10].

Polyvinylchlorid (PVC) je materiál so širokou škálou použitia a je rovnako, ako mnoho iných látok vystavovaný UV žiareniu. Čistý PVC podlieha degradácii už pri nízkych teplotách (100°C), vtedy sa začína uvoľňovať chlorovodík a vznikajú polyény, ktoré zafarbiajú polymér

(obr. 4b). Zo stabilizovaného PVC sa začína uvoľňovať až pri teplotách okolo 200 °C. Všetko závisí od štruktúry daného PVC materiálu. Výskum zameraný na zistenie účinkov dlhodobého pôsobenia slnečného žiarenia na PVC rúru naznačil, že pri správnej PVC zmesi a hrúbke steny materiálu, dokáže PVC vydržať bez zmeny farby aj viac ako dva roky. Jedinou nevýhodou je pokles odolnosti voči nárazu. Pre trvalé nadzemné potrubné inštalácie sa ale aj tak odporúča použiť vhodný UV stabilizátor [11-12].

Polykarbonát (PC) je známy vysokou odolnosťou voči nárazu. Má dobré fyzikálne vlastnosti, a preto sa čoraz častejšie využíva v stavebníctve. Jeho degradácia pripomína koróziu kovov (obr. 4c). Pomocou špeciálnej fólie, ktorá odpudzuje slnečné žiarenie sa stáva výborným materiálom na stavbu skleníkov [13].

Z elastomérov sa tak isto vyrábajú predmety, ktoré sú vystavované nežiadúcim podmienkam, napríklad pneumatiky. Pneumatiky sú vyrobené z gumených zmesí, ktorá v priebehu niekoľkých rokov dokáže absorbovať energiu a dochádza k poškodeniu - najčastejšie k praskaniu (obr. 4d). Veľký vplyv na túto degradáciu majú atmosférické nečistoty, ozón, UV žiarenie a kyslík. Praskanie pneumatiky začína na povrchu a postupne pokračuje do hĺbky až kým sa nerozpadne [14-15].



a) lano z PP [10]
a) *PP rope* [10]



b) PVC rúra [11]
b) *PVC pipe* [11]



c) strecha z PC [13]
c) *PC roof* [13]



d) pneumatika [14]
d) *tyre* [14]

Obr. 4. Zmeny vybraných polymérov vplyvom UV žiarenia v reálnych podmienkach
Figure 4. Changes of selected polymers due to UV radiation in real conditions

4. ZÁVER

Na základe experimentov a získaných teoretických poznatkov z oblasti degradácie polymérov sa zistilo:

- Pre aplikácie v exteriéroch je v súčasnosti najpoužívanejší materiál termoplastický polyuretán (TPE-U).
- Polymérne materiály sú najcitlivejšie na degradáciu. Ich povrch treba chrániť pred rôznymi vonkajšími faktormi, a tak zabrániť skorému starnutiu a predĺžiť ich životnosť.
- Životnosť polymérov je možné predĺžiť pomocou chemických prísad, ktoré sa pridávajú do polymérnych materiálov a nazývajú sa stabilizátory. UV stabilizátory najčastejšie chránia plasty pred fotooxidačným odbúravaním. Najbežnejšie UV absorbéry sú HALS, benzotriazoly, benzofenóny a organické zlúčeniny niklu.
- Bez použitia UV stabilizátorov materiál rýchlejšie starne (degraduje), čo sa odzrkadľuje na zmene jeho mechanických a optických vlastností.
- Testovanie degradácie polymérnych materiálov patrí k najdôležitejším skúškam. Tieto skúšky sa môžu vykonávať v reálnych podmienkach alebo umelým urýchleným starnutím v UV komore.
- Posúdením vplyvu UV žiarenia v reálnych podmienkach a jeho prejavov na farebnú stálosť a vlastnosti polymérov sa u všetkých vybraných skúmaných materiáloch (PP, PVC, PC, guma) zistilo, že v dôsledku určitého žiarenia za rôzny čas sa menia hlavne optické vlastnosti - zmena farby materiálu (zožltnutie až zhnednutie).
- PP je veľmi citlivý na UV žiarenie. Bez stabilizátorov alebo plnív vydrží odolať žiareniu 6 dní, kým stratí 70 % svojej sily. V priebehu niekoľkých mesiacov sa na slnečnom svetle rozpadne.
- PVC podlieha degradácii už pri nízkych teplotách (100 °C). Pri správnej PVC zmesi a hrúbke steny materiálu, dokáže PVC vydržať bez zmeny farby aj viac ako dva roky.
- PC je známy vysokou odolnosťou voči nárazu. Jeho degradácia pripomína koróziu kovov.
- Elastoméry (gumy) vplyvom atmosférických nečistôt, kyslíkom, ozónom a UV žiarenia praskajú. Praskanie začína na povrchu, postupuje do hĺbky až kým sa nerozpadne.

POĎAKOVANIE

Dielo vzniklo ako súčasť projektovo orientovaného vzdelávania - PBL, v súťaži IV v rámci programu Iniciatíva excelentnosti – Politechnika Śląska, Gliwice

LITERATÚRA

1. JOHNSON, T., 2019. What Is a Polymer? [online]. 2019 [cit. 2019-11-28]. Dostupné z: <https://www.thoughtco.com/what-is-a-polymer-820536>
2. PERKINS, S., 2017. What are polymers? [online]. 2017 [cit. 2020-04-14]. Dostupné z: <https://www.sciencenewsforstudents.org/article/explainer-what-are-polymers>
3. LIPTÁKOVÁ, T. a kol., 2012. Polymérne konštrukčné materiály. Žilina: EDIS. ISBN 978-80-554-0505-6
4. VPLYV PROSTREDIA NA VYBRANÉ VLASTNOSTI POLYMÉRNÝCH MATERIÁLOV. [online]. 2018 [cit. 2019-12-11]. Dostupné z: <https://www.engineering.sk/clanky2/stroje-a-technologie/518-vplyvprostredia-na-vybrane-vlastnosti-polymernych-materialov>

5. BĚHÁLEK, L., 2016. Polymery [online]. 2016 [cit. 2019-11-15]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/16.html>
6. AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL, 2019. Introduction to Polyurethanes: Thermoplastic Polyurethane. [online]. 2019 [cit. 2020-02-20]. Dostupné z: <https://polyurethane.americanchemistry.com/polyurethanes/Introduction-to-Polyurethanes/Applications/Thermoplastic-Polyurethane/>
7. SPECIALCHEM, 2018. What Does TPU Stands For? [online]. 2018 [cit. 2020-01-12]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/thermoplastic-polyurethane-tpu>
8. DULEBOVÁ, E., 2017. Vplyv simulovaných podmienok starnutia na tvrdosť polymérneho kompozitu s PP matricou. [online]. 2017 [cit. 2020-04-18]. Dostupné z: <https://plasty.oneindustry.one/vplyv-simulovanych-podmienok-starnutia-na-tvrдост-polymerneho-kompozitus-pp-matricou/>
9. MAGA, J., 2017. Degradácia povrchu polymérnych kompozitov vplyvom UV žiarenia. Diplomová práca. Žilina: EDIS. UNIZA 2017
10. ZANDE, S., 2015. The UV Resistance of Polypropylene and Polyester Explained. [online]. 2015 [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <https://www.servicethread.com/blog/the-uv-resistance-of-polypropylene-and-polyester-explained>
11. HERITAGE PLASTICS, 2020. THE EFFECT OF SUNLIGHT EXPOSURE ON PVC PIPE, CONDUIT, AND FITTINGS. [online]. 2020 [cit. 2020-04-10]. Dostupné z: <http://www.heritageplastics.com/technical-bulletins/effect-sunlight-exposure-pvc-pipe-conduit-fittings/>
12. KOŠÍK, M. a kol., Polymérne materiály a ich požiarne ochrana. Bratislava: ALFA, 1986
13. Rusting Of Corrugated Polycarbonate Roofs. [online]. 2019 [cit. 2020-04-12]. Dostupné z: <http://www.tuflite.com/blog/rusting-corrugated-polycarbonate-roofs>
14. Tyre Degradation Causes & Preventive Measures. [online]. 2016 [cit. 2020-04-03]. Dostupné z: <https://www.tyremarket.com/tyremantra/tyre-degradation-causespreventive-measures>
15. Markovičová L and Zatkalíková V 2019 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 465 012004



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Vplyv doby žihania na mikroštruktúru tvárnenej niklovej superzliatiny INCONEL 718

S. Siska^a, J. Belan^a, E. Tillova^a, M. Bonek^b

^a Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva, Univerzitná, 8215, 010 26 Žilina

email: siska14@stud.uniza.sk, juraj.belan@fstroj.uniza.sk, eva.tillova@fstroj.uniza.sk

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

email: mirosław.bonek@polsl.pl

Zhrnutie: V článku je zosumarizovaný súčasný stav poznatkov o niklových zliatinách a superzliatine INCONEL 718, o jej tepelnom spracovaní, spôsoboch výroby aditívnymi metódami a taktiež sa zaoberá vývojovými trendami tejto superzliatiny.

Abstract: The article summarizes the current state of knowledge about nickel base superalloy INCONEL 718, its heat treatment, methods of production by additive manufacturing and also discusses the development trends of this superalloy.

Kľúčové slová: Niklové superzliatiny, Tepelné spracovanie, Inconel 718, Aditívna výroba

1. ÚVOD

Nikel je striebrobiely kov, ktorého atómy sú usporiadané v kubickej plošne centrovanej mriežke K12, bez alotropickej modifikácie až po teplotu tavenia, ktorá je 1453 °C. Spolu so železom a kobaltom patrí medzi feromagnetické kovy. Currieho teplota v čistom stave je 358 °C, avšak pridávaním vhodných prísad je možné tento bod posúvať oboma smermi.

Čistý nikel je tvárny, ale prítomnosťou nečistôt sa jeho tvárnosť výrazne zhoršuje. Pevnosť v ťahu čistého niklu je 462 MPa pri ťažnosti 47 %. Vhodným tvárnením za studena sa môže dosiahnuť hodnota až 1100 MPa, za súčasného poklesu ťažnosti na 2 %. Youngov modul pružnosti je podobný oceliam (204 GPa). Svoje mechanické vlastnosti si uchováva bez väčších zmien až do teploty 400 - 500 °C. V čistom stave je nikel veľmi dobre zvárateľný, najčastejšie sa na jeho zváranie používa metóda TIG. Jednou z najdôležitejších vlastností niklu je jeho odolnosť voči korózii v rôznych prostrediach.

Všestranné vlastnosti niklu poskytli základ pre vznik mnohých zliatin, ktoré svojimi vlastnosťami prekonávajú väčšinu používaných ocelí a zliatin. Z ekonomického hľadiska sú nákladné, avšak sú stále lacnejšie než zliatiny titánu. Z tohto dôvodu je výhodné používať ich

len v prípadoch, kde ostatné materiály svojimi vlastnosťami nevyhovujú. Podľa použitia niklových zliatin ich možno rozdeliť do troch skupín na:

1. Zliatiny pre prácu pri bežných podmienkach,
2. antikoročné zliatiny,
3. žiaruvzdorné a žiarupevné zliatiny (superzliatiny).

Žiaruvzdorné a žiarupevné zliatiny niklu sú vysokopevné konštrukčné materiály používané tam, kde nepostačujú svojimi vlastnosťami špičkové žiarupevné ocele. Sú teda určené pre prevádzkové teploty nad 750 °C.

Je vyvinutý celý rad typov (pre rôzne namáhania a prevádzkové teploty). Vývoj týchto zliatin bol motivovaný predovšetkým vývojom spaľovacích turbín a potrebou pracovať so stále vyššími vstupnými teplotami spalín (najmä pri najexponovanejších súčiastiach, ako sú obežné lopatky). Po vyčerpaní možností ocelí sa pozornosť nakoniec obrátila k zliatinám niklu (V. Británia) a zliatinám kobaltu (USA). Britské zliatiny dostali označenie Nimonic a stali sa východiskom pre vývoj v ďalších krajinách.

Pre najvyššie tepelno-pevnostné podmienky sa dnes ako konštrukčné materiály používajú komplexne legované vytvrdivé zliatiny niklu, označované pre svoje vlastnosti superzliatiny.

2. CHARAKTERISTIKA SUPERZLIATINY IN 718

Niklová superzliatina Inconel 718 je vysokopevnostný materiál odolný voči korózii, ktorý sa používa pri teplotách od 215 °C do 700 °C. Má dobré zvaracie charakteristiky, špeciálne odolnosť voči pozvarovému praskaniu. Má vysokú pevnosť v ťahu, únavovú odolnosť a vynikajúcu odolnosť voči tečeniu. Vďaka týmto vlastnostiam má superzliatina Inconel 718 široký rozsah použitia, používa sa pre komponenty plynových turbín hlavne prúdových motorov, na nádrže pre kryogenické skvapalnené plyny a na časti nukleárných reaktorov.

Tabuľka 1. Základné fyzikálne vlastnosti IN 718

Table 1. Basic physical properties of IN 718

Hustota	Po žihaní Po žihaní a stanutí	8,193 g.cm ⁻³ 8,221 g.cm ⁻³
Teplota tavenia		1260 °C - 1336 °C
Merná tepelná kapacita pri 21 °C		435 J.K ⁻¹ .kg ⁻¹
Curieho teplota:	Po žihaní Po žihaní a stanutí	-196 °C -112 °C
Youngov modul pružnosti pri 21 °C		199,95 GPa

2.1. Mikroštruktúra

Mikroštruktúra IN 718 pozostáva z kovovej matrice γ a ďalších fáz, ktorých tvar, veľkosť a množstvo závisí od chemického zloženia a tepelného spracovania. Veľký význam pri precipitácii má lokálny obsah Nb. Pre tvorbu fáz Laves je potrebný obsah Nb 10 - 12 %, na precipitáciu δ fázy je potrebných 6 - 8 %, vylučovanie γ' prebieha pri 4 % a γ' sa vylučuje pri lokálnych obsahoch Nb menších ako 4 %. Za normálnych okolností sa v IN 718 vyskytujú fázy MC, TiN, δ , Laves, γ' a γ'' . Vďaka menšiemu obsahu Si a nižším homogenizačným teplotám sa fázy M₆C a σ v IN 718 nevyskytujú.

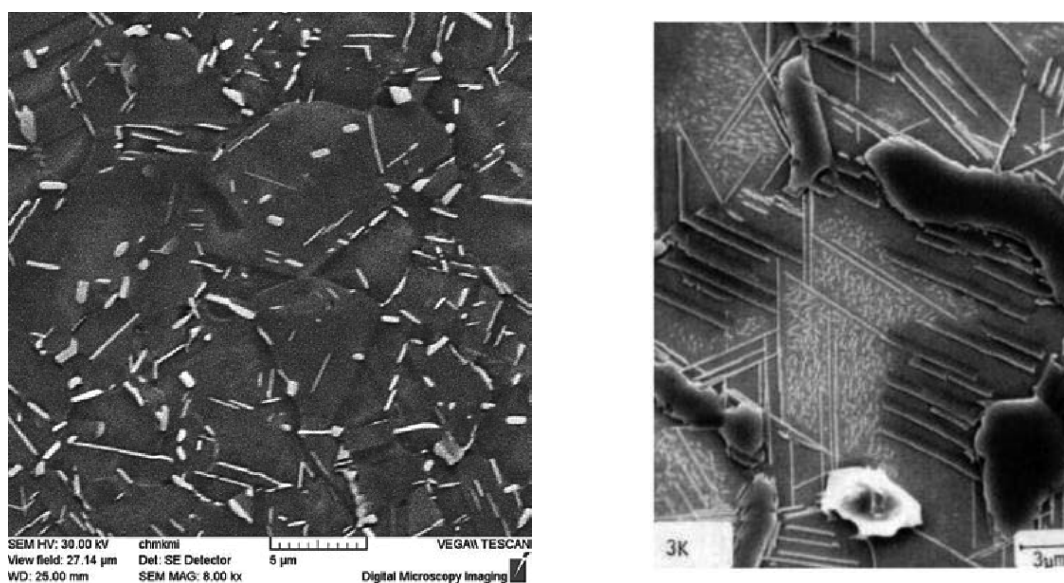
Za primárnu spevňovaciu fázu sa považuje γ'' , ktorá v IN 718 precipituje spoločne s γ' . Fáza γ'' obsahuje viac nióbu, kým γ' viac hliníka. Fáza γ'' má tetragonálnu priestorovo

centrovanú mriežku a precipituje v tvare diskov. Vylučuje sa pri teplotách 700 – 900 °C a pri dlhodobých expozíciách dochádza k jej transformácii na δ a γ' . Rýchlosť transformácie je závislá od teploty, pri vyšších teplotách prebieha podstatne rýchlejšie.

Fáza γ' sa v IN 718 vyskytuje ako sekundárna vytvrdzovacia fáza. Má kubickú plošne centrovanú mriežku a tvar kruhových častíc. K jej precipitácii dochádza pri teplotách 600 – 700 °C.

Fáza δ má ortorombickú kryštalickú mriežku a tvar acikulárnych častíc. Vylučuje sa pri teplotách 815 - 980°C. V IN 718 sa využíva pre kontrolu rastu zrn. Jej mechanické vlastnosti sú horšie ako γ'' a preto sa vyžaduje jej obsah čo najmenší. Na druhú stranu, jej prítomnosť bráni rastu zrn, čím udržiava jemnozrnnú štruktúru, ktorá sa vyznačuje lepšími mechanickými vlastnosťami.

Na Obrázku 1. vľavo je zobrazená jemnozrnná štruktúra zliatiny IN 718 s fázou δ vylúčenou po hraniciach zrn, vpravo typická mikroštruktúra liatej zliatiny IN 718.



Obrázok 1. Mikroštruktúra tvárnenej (vľavo) a liatej superzliatiny IN 718
 Figure 1. Microstructure of wrought (left) and cast superalloy IN 178

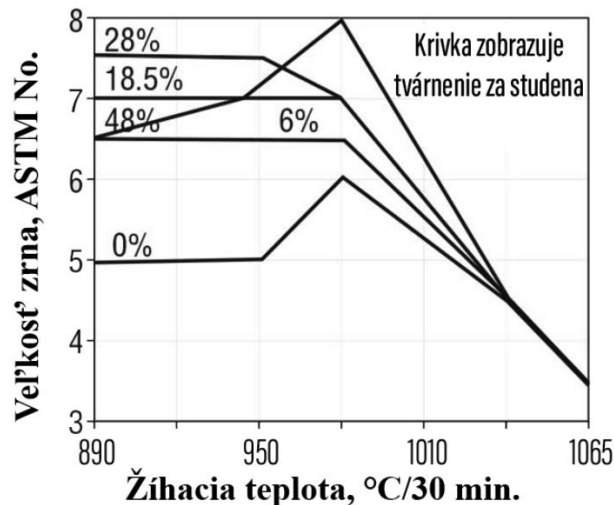
2.2 Tepelné spracovanie

Tepelné spracovanie sa zvyčajne vykonáva v argónových alebo vákuových peciach s nízkym rosným bodom. Pôsobením žihania sa veľkosť zrn mení s teplotou (Obrázok 2.). Superzliatina Inconel 718 je zvyčajne dostupná v stave po rozpúšťacom žíhaní. V niektorých prípadoch je na nej vykonané žíhanie na zníženie vnútorného napätia pred výrobou a tepelným spracovaním. Po rozpúšťacom žíhaní nasleduje precipitačné vytvrdenie.

Vytvrdzovanie materiálu prebieha precipitáciou sekundárnych fáz γ' a γ'' do kovovej matrice. Fázy Ni-Al, Ni-Ti a Ni-Nb začínajú precipitovať pri teplotách 600 až 815 °C. Zmysel tepelného spracovania superzliatiny INCONEL 718 spočíva v zaistení úplnej rozpustnosti vytvrdzujúcich zložiek v matrici, inak precipitácia nebude mať za následok úplne spevnenie materiálu.

Pre Inconel 718 sú bežne používané tieto 2 postupy tepelného spracovania (často sa používajú aj variácie týchto postupov s miernymi teplotnými odchýlkami):

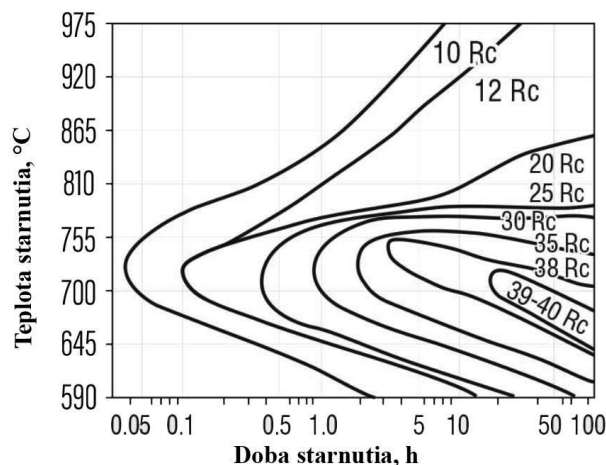
1. Rozpúšťacie žihanie pri 925 až 1010 °C, nasledované rýchlym ochladením (zvyčajne do vody). Nasleduje precipitačné vytvrdzovanie pri teplote 720 °C po dobu 8 hodín, ochladenie v peci na 620 °C, výdrž na tejto teplote 10 hodín a ochladenie na vzduchu.
2. Rozpúšťacie žihanie pri 1040 až 1065 °C, nasledované rýchlym ochladením (zvyčajne do vody). Nasleduje precipitačné vytvrdzovanie pri teplote 760 °C po dobu 10 hodín, ochladenie v peci na 650 °C, výdrž na tejto teplote 10 hodín a ochladenie na vzduchu.



Obrázok 2. Vplyv žihacej teploty na veľkosť zrna

Figure 2. Effect of annealing temperature on grain size

Začiatok vytvrdzovania superzliatiny Inconel® 718 je pomerne pomalý v porovnaní s vytvrdenými zliatinami na báze hliníka a titánu, vytvrdzovanie začína 2 až 3 minúty po vystavení precipitačnej teplote, čo je dostatočný čas na ochladenie vzduchom po zváraní alebo žíhaní. Zliatina sa teda môže zahrievať a chladieť v rozmedzí precipitačných teplôt pri normálnych rýchlostiach, pričom si zachováva mäkkosť a ťažnosť. Obrázok 3. zobrazuje vplyv času a teploty starnutia na tvrdosť žihanej superzliatiny Inconel 718. Tvrdosť zliatiny v stave po žíhaní je 4 HRC.



Obrázok 3. Vplyv doby starnutia na tvrdosť superzliatiny Inconel 718

Figure 3. Effect of aging time on hardness of Inconel 718

2.3 Vývojové trendy

Zliatina IN 718 sa stala populárnou vďaka svojej vysokej pevnosti, dobrej spracovateľnosti za tepla i za studena, najlepšej zvárateľnosti spomedzi superzliatin a v neposlednom rade vďaka pomerne nízkej cene. Avšak pri dlhšom pôsobení maximálnej pracovnej teploty, t. j. 649 °C, alebo vyššej, hlavná spevňujúca fáza γ' transformuje na rovnovážnu fázu δ , ktorá zhoršuje mechanické vlastnosti, obzvlášť odolnosť voči tečeniu. Na druhej strane, superzliatiny ako Waspaloy alebo René 41 majú vyššiu pracovnú teplotu, sú vytvrdené fázou γ' , ale majú značne horšiu obrábateľnosť, zvárateľnosť a sú drahšie ako Inconel 718.

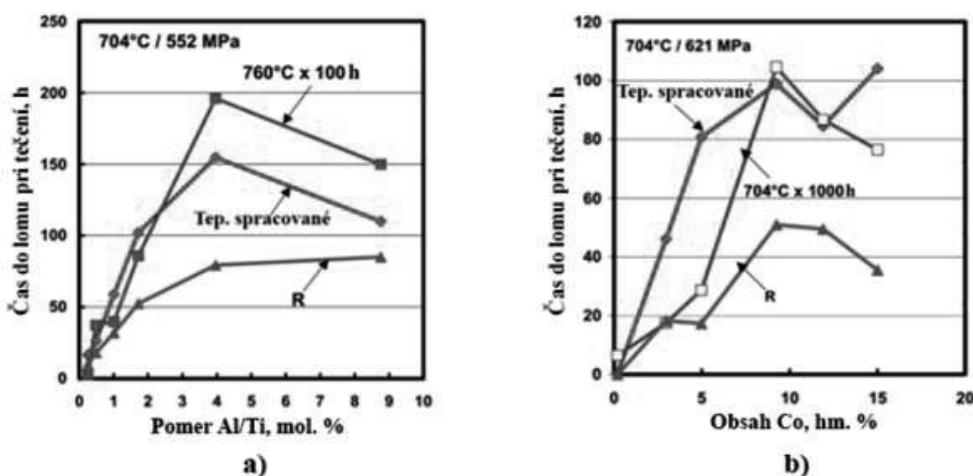
S cieľom dosiahnutia vyššej maximálnej pracovnej teploty pri zachovaní mechanických vlastností a ceny zliatiny IN 718 sa začal vývoj nových zliatin.

ATI Allvac 718 Plus

Superzliatina ATI Allvac 718 Plus je zliatina na báze niklu vyvíjaná spoločnosťou Allegheny Technologies Incorporated (ATI), je navrhovaná ako náhrada za IN 718. ATI Allvac 718 Plus je vytvrdzovaná precipitovaním, má teplotu tavenia 1260 – 1343 °C, hustotu $8,25 \cdot 10^9 \text{ kg.m}^3$ a tvrdosť v stave po rozpúšťacom žíhaní 20 – 30 HRC a v stave po starnutí 38 – 45 HRC. Vyznačuje sa kombináciou vynikajúcich vysokoteplotných vlastností a dobrej spracovateľnosti. Je navrhnutá tak aby mala žiarupevnosť, žiaruvzdornosť a tepelnú stabilitu zliatiny Waspaloy pri zachovaní spracovateľnosti zliatiny IN 718.

Vývoj tejto zliatiny sa začal skúmaním účinkov pomeru Al/Ti a obsahu Al+Ti na mikroštruktúru. Ukázalo sa, že obsah fázy γ' stúpa so zvyšujúcim sa pomerom Al/Ti a obsahu Al+Ti, zatiaľ čo obsah fáz γ'' a δ klesá. Graf závislosti času do lomu pri tečení na pomere Al/Ti pri experimentálnej teplote 704 °C a pri zaťažení 552 MPa je zobrazený na obrázku 4a. Tepelná stabilita a odolnosť voči tečeniu sa zvýšila pri zvýšení pomeru Al/Ti z hodnoty 1 mol. % pri IN 718 na 4 a viac mol. % pri ATI Allvac 718.

Podobne sa skúmal aj účinok obsahu Co na tepelnú stabilitu materiálu a odolnosť voči tečeniu. Závislosť času do lomu pri tečení od obsahu Co pri experimentálnej teplote 704 °C a zaťažení 621 MPa je uvedená na obrázku 4b. Z grafu môžeme vidieť, že najlepšie výsledky boli dosiahnuté pri obsahu 10 % Co.



Obrázok 4. Závislosť času do lomu pri tečení od: a) pomeru Al/Ti, b) obsahu Co
 Figure 4. Dependence of time to creep fracture on: a) Al/Ti ratio, b) Co content

Zliatina ATI Allvac 718 Plus sa vyrába dvojitém (VIM/VAR) alebo trojitým (VIM/ESR/VAR) tavením vo vákuových peciach, podľa oblasti použitia. Proces výroby dvojitém tavením VIM/VAR zaisťuje vynikajúcu čistotu mikroštruktúry a kontrolu zloženia, zatiaľ čo trojité tavenie minimalizuje makrosegregáciu a zvyšuje mikročistotu. Trojité tavenie je preferované hlavne pre rotujúce komponenty vysokokvalitných prúdových motorov.

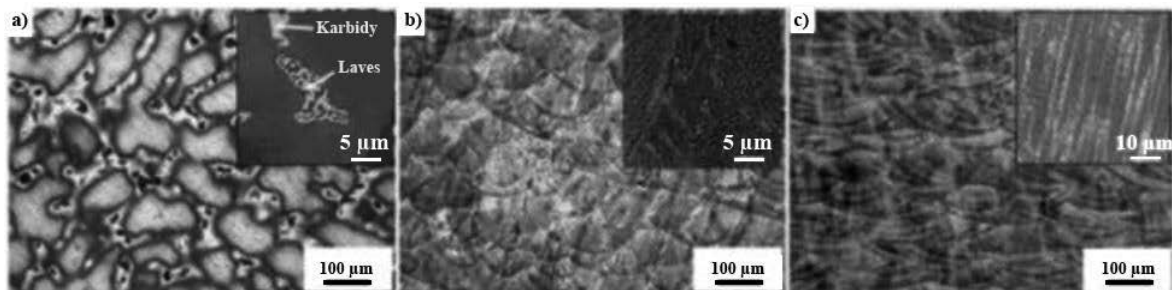
Táto zliatina poskytuje vyššiu prevádzkovú teplotu ako IN 718 (približne o 55 °C) a zároveň má vyššiu pevnosť, vynikajúcu tvárnosť, lepšiu odolnosť voči opotrebeniu a pozvarovému praskaniu oproti Waspaloy a ďalším žiarupevným niklovým superzliatinám, taktiež sú nižšie náklady na suroviny a tiež zlepšená spracovateľnosť za tepla s vyšším výťažkom materiálu, teda je aj konečná cena výrobku z takejto zliatiny lacnejšia. Porovnanie odolnosti voči tečeniu zliatin IN 718, Waspaloy a ATI Allvac 718 Plus je zobrazené na obrázok 4.

Zliatina ATI Allvac 718 Plus je dostupná vo všetkých známych formách ako sú ingoty, kované tyče rôznych prierezov, tyče valcované za tepla, drôty, pláty, plechy, pásy alebo odliatky.

2.4 Aditívna výroba zliatiny IN 718

V súčasnosti existuje viacero druhov technológií aditívnej výroby niklových superzliatin, avšak najčastejšie používanými sú vstrekovanie spojiva - binder jetting (BJ), priama depozícia energie – direct energy deposition (DED) a fúzia s práškovým lôžkom - powder bed fusion (PBF).

Ukázalo sa, že komponenty vyrábané aditívnymi technológiami majú obvykle heterogénnu mikroštruktúru. Preto sa pre takto vyrobené komponenty odporúča dodatočné tepelné spracovanie s cieľom dosiahnutia homogénnej mikroštruktúry. Na obrázok 5 je porovnaná mikroštruktúra niklovej superzliatiny Inconel 718 vyrobenej odlievaním a procesmi SLM a DED pred tepelným spracovaním.



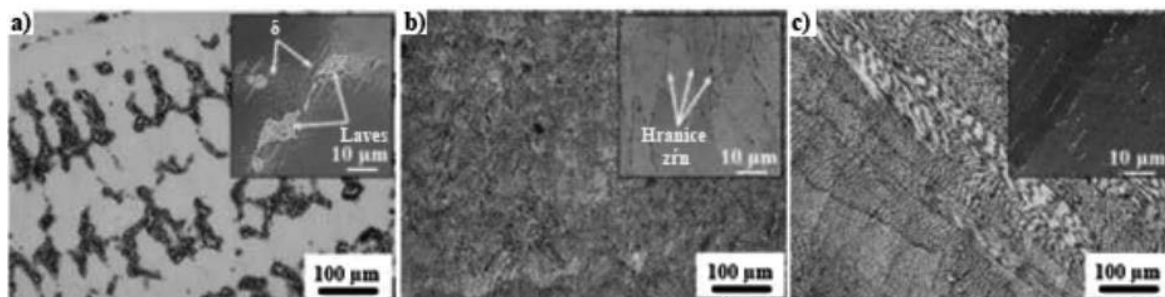
Obrázok 5. Mikroštruktúra zliatiny IN 718: a) odlievanej, b) SLM, c) DED

Figure 5. Microstructure of IN 718: a) as cast, b) SLM, c) DED

Ako môžeme vidieť, mikroštruktúra odliatku je tvorená rovnobežnými zrnami s dendritmi skladajúcimi sa z krehkých intermetalických zlúčenín (eutektická fáza Laves) a karbidov bohatých na Nb v medzidendritických oblastiach (Obrázok 5a), zatiaľ čo prierez vzoriek SLM a DED (Obrázok 5b, c) v stave pred tepelným spracovaním sa vyznačuje stĺpcovými dendritickými zrnami rastúcimi v smere pohybu tlačenia a „jazierkami“ taveniny v tvare oblúka, ktoré sa vytvorili v dôsledku Gaussovho rozdelenia energie laserového lúča a zmáčavých vlastností na rozhraní tuhého a tekutého materiálu. Taktiež je možné na vzorkách vyrobených aditívnou technológiou (Obrázok 5b, c) pozorovať jemné dendritické štruktúry s rovnakou orientáciou rastu pretiahnuté cez príľahlé vrstvy.

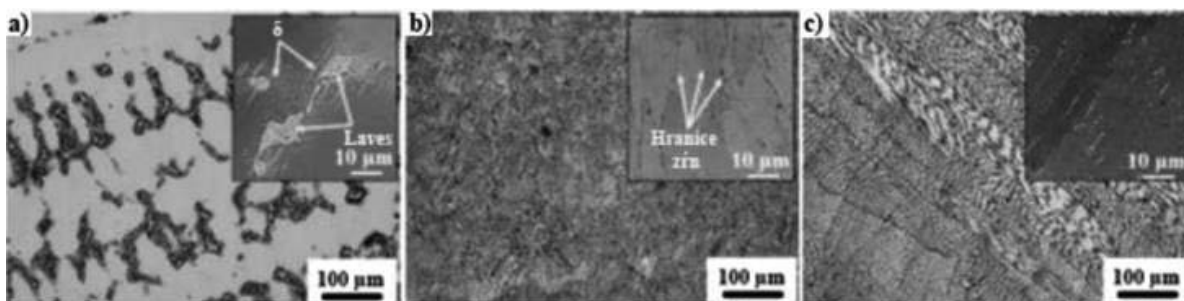
Rýchle tuhnutie každej tenkej vrstvy počas procesu aditívnej výroby má za následok rast zrna v jednom smere, mikrosegregáciu žiaruvzdorných prvkov ako sú Nb a Mo, vytváranie nerovnovážnych fáz vrátane karbidov, fáz Laves alebo následné precipitovanie vytvrdzujúcich fáz γ' a γ'' . Okrem toho je veľkosť fázy Laves vo vzorkách vyrobených pomocou 3D tlače omnoho menšia ako pri vzorke vyrobenej konvenčným odlievaním, čo uľahčuje rozpustenie tejto fázy do matrice. Tento jav je spôsobený rýchlosťou tuhnutia.

Obrázok 6. zobrazuje mikroštruktúru niklovej superzliatiny IN 718 vyrobenú odlievaním a aditívnymi technológiami SLM a DED po rozpúšťacom žíhaní. Ako už bolo uvedené v predchádzajúcej podkapitole, cieľom rozpúšťacieho žíhania je homogenizácia mikroštruktúry a rozpustenie sekundárnych fáz a karbidov pre prípravu následného precipitačného vytvrdzovania. Na obrázku 6. môžeme taktiež pozorovať, že frakcie fázy Laves sa čiastočne rozpustili v matrici. Nižšie množstvo tejto fázy môžeme vidieť vo všetkých vzorkách, no vo vzorke vyrobenej odlievaním (obrázok 6a) je väčšia ako pri vzorkách vyrobených procesmi SLM a DED. Z mikroštruktúr vyplýva, že teplota rozpúšťacieho žíhania nebola dostatočne vysoká na úplne rozpustenie fázy Laves a na začatie rekryštalizácie pri vzorkách vyrobených pomocou aditívnej technológie 3D tlače (Obrázok 6b, c).



Obrázok 6. Mikroštruktúra zliatiny IN 718: a) odlievanej, b) SLM, c) DED, po rozpúšťacom žíhaní
 Figure 6. Microstructure of IN 718: a) as cast, b) SLM, c) DED, after solution annealing

Na obrázku 7. pozorujeme mikroštruktúru superzliatiny IN 718 vyrobenú odlievaním a aditívnymi technológiami SLM a DED po dvojitom starnutí. Ako môžeme vidieť, v liatej zliatine (obrázok 7a) je stále veľké množstvo fázy Laves, avšak v medzidendritickej oblasti vyprecipitovala fáza δ v tvare ihlíc. Pretože fáza δ potrebuje menej Nb vzhľadom na Lavesovú fázu, táto premena naznačuje, že vysoká koncentrácia Nb v medzidendritickej oblasti sa čiastočne rozložila v matrici. V prípade vzoriek vyrobených aditívnymi technológiami SLM a DED (obrázok 7b, c) je možné pozorovať hranice zrn aj po tepelnom spracovaní. To sa môže eliminovať homogenizačným žíhaním pri vyššej teplote (1065 °C po dobu 1 h), ktoré vedie k rekryštalizácii zrn a následne k izotropickejšiemu vzhľadu.



Obrázok 7. Mikroštruktúra zliatiny IN 718: a) odlievanej, b) SLM, c) DED, po dvojitom starnutí
 Figure 7. Microstructure of IN 718: a) as cast, b) SLM, c) DED, after double aging

3. ZÁVER

Superzliatiny sa začali vyvíjať kvôli potrebe pracovať pri vysokých teplotách, pri ktorých vlastnosti žiaruvzdorných a žiarupevných ocelí neboli postačujúce. Niklová superzliatina Inconel 718 vznikla modifikovaním a úpravou chemického zloženia chróm-niklových nehrdzavejúcich ocelí. Postupným regulovaním chemického zloženia a použitím tepelného spracovania sa vyvinula zliatina Inconel 718 s unikátnou mikroštruktúrou, ktorú tvorí základná matrica (fáza γ), stabilná fáza γ' , metastabilná fáza γ'' , fáza δ , Lavesové fázy a karbidy. Zistilo sa, že pre vytvorenie optimálnej mikroštruktúry a mechanických vlastností je najlepším spôsobom tepelného spracovania pre zliatinu Inconel 718 rozpúšťacie žihanie a následné precipitačné vytvrdzovanie.

V súčasnosti sa okrem konvenčných spôsobov výroby zliatina Inconel 718 vyrába aj procesom aditívnej výroby - 3D tlačou. Superzliatiny vyrobené 3D tlačou sa vyznačujú heterogénnou mikroštruktúrou so stĺpcovými dendritickými zrnami rastúcimi v smere tlačeného „jazierkami“ taveniny v tvare oblúka. Mikroštruktúra je tvorená nerovnovážnymi fázami a karbidmi.

Superzliatina ATI Allvac 718 Plus bola vyvinutá ako variant zliatiny Inconel 718. Má porovnateľnú pevnosť v ťahu a zároveň vyššiu pracovnú teplotu o 55 °C oproti zliatine Inconel 718. V závislosti od druhu tepelného spracovania má tvrdosť 20 – 45 HRC, zatiaľ čo Inconel 718 má pri použití optimálneho tepelného spracovania maximálnu tvrdosť 40 HRC. Taktiež má zliatina ATI Allvac 718 Plus vyšší pomer Al/Ti a väčší obsah Co, čo má za následok vyššiu odolnosť voči tečeniu pri zachovaných mechanických vlastnostiach a obrábatelnosti zliatiny Inconel 718. Vďaka dobrej spracovateľnosti a metalurgickej flexibilitě zliatina ATI Allvac 718 Plus, podobne ako aj zliatina Inconel 718 otvára možnosti pre špeciálne spracovanie ako sú superplastické tvárnenie alebo priame starnutie, ktorým sa dosahuje veľmi jemné zrno. V porovnaní so zliatinou Waspaloy poskytuje zliatina ATI Allvac 718 Plus výhodu v nižších nákladoch na suroviny. Zliatina ATI Allvac 718 Plus nenahrádza zliatinu Inconel 718 ani Waspaloy, avšak vyplňuje medzeru medzi nimi spôsobenú pracovnými teplotami, cenou, spracovateľnosťou a vysokoteplotnou odolnosťou.

POĎAKOVANIE

Dielo vzniklo ako súčasť projektovo orientovaného vzdelávania - PBL, v súťaži IV v rámci programu Iniciatíva excelentnosti – Politechnika Śląska, Gliwice

LITERATURA

1. SKOČOVSKÝ, P., BOKŮVKA, O., KONEČNÁ, R., TILLOVÁ, E., *Náuka o materiáli*. Žilina: Edis. ISBN 978-80-554-1071-5, 2015.
2. SPECIALMETALS, *Inconel alloy 718*, <https://www.specialmetals.com/assets/smc/documents/alloys/inconel/inconel-alloy-718.pdf>, 2020
3. DONACHIE, M. J., DONACHIE, S. J., *Superalloys – A technical guide*. USA: ASM International. ISBN 0-87170-749-7, 2002

4. BELAN, J., 2015. *High frequency fatigue test of IN 718 alloy – microstructure and fractography evaluation*, 2015.
5. BELAN, J., HURTALOVÁ, L., TILLOVÁ, E., *Konštrukčné materiály: návody na cvičenia*. Žilina: Edis. ISBN 978-80-554-0787-6, 2013.
6. CHANDLER, H., *Heat Treater's Guide: Practices and Procedures for Nonferrous Alloys*. USA: ASM International. ISBN 0-87170-565-6, 1996.
7. DAVIS, J. R., *ASM specialty handbook: nickel, cobalt and their alloys*. USA: ASM International. ISBN 978-0-87170-685-0, 2000.
8. KENNEDY, R. L., *ALLVAC® 718PLUS™, SUPERALLOY FOR THE NEXT FORTY YEARS*, 2005.
9. GRAYBILL, B., a kol., 2018. *Additive manufacturing of nickel-based superalloys*, 2018.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Uhlíkové kompozity a ich použitie v automobilovom priemysle

M. Snopek^a, L. Markovičová^a, E. Tillova^a, M. Bonek^b

^a Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina.

email: snopek@stud.uniza.sk

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

email: mirosław.bonek@polsl.pl

Abstrakt: Tento článok sa zaoberá charakteristikou uhlíkových kompozitov, popisáním jednotlivých zložiek uhlíkového kompozitu a ich vlastností, spomína metódy výroby a využitie v rôznych odvetviach priemyslu, najmä o využívaní kompozitov z uhlíkových vlákien priamo v automobilovom priemysle a ich recykláciiou.

Abstract: This article deals with the characteristics of carbon composites, the description of individual components of carbon composites and their properties, mentions the methods of production and use in various industries, especially the use of carbon fiber composites directly in the automotive industry and their recycling.

Kľúčové slová: kompozit, matrica, výstuž, vlákno, uhlík

1. ÚVOD

V súčasnom období sú v technickej praxi veľmi rozšírené kompozitné materiály s nekovovou a kovovou matricou. Vysoká úroveň mechanických vlastností týchto materiálov sa získava vystužovaním matric vysokopevnými vláknami. Tento princíp zvyšovania mechanických charakteristík materiálu je už dávno známy. Napriek tomu sa však v poslednom čase venuje vývoju a spracovaniu kompozitných materiálov vystuženými vláknami veľká pozornosť vo všetkých vyspelých krajinách.

Pomerne veľké množstvo kompozitných materiálov spevnených vláknami v podstate môžeme rozdeliť do štyroch základných skupín, a to z hľadiska vlastností matrice a použitých vlákien.

Do prvej skupiny patria kompozitné materiály s plastickou matricou (kovovou), ktorá je spevnená vláknami s malou plasticitou (bórové, uhlíkové). Tieto kompozitné materiály sa vyznačujú vysokou mernou pevnosťou, medzou sklzu a žiarupevnosťou, lebo spevňujúce vlákna majú nízku mernú hmotnosť.

Do druhej skupiny patria kompozitné materiály s plastickou maticou (kovovou), ktorá je spevnená pomerne plastickými vláknami (oceľové, molybdénové, volfrámové). Tento druh kompozitných materiálov má nižšiu hodnotu pevnosti a modulu pružnosti než kompozitné materiály v prvej skupine. Na druhej strane sa však vyznačujú lepšou plasticitou a možnosťou mechanického spracovania.

Do tretej skupiny patria kompozitné materiály s krehkou maticou (oxidy háfnia, zirkónu, karbidy, nitridy, boridy) spevnenou vláknami vyznačujúcimi sa značnou plasticitou (kovové vlákna vysokotavitelných kovov). Úroveň pevnosti a teplotnej stability je daná typom systému, ako aj objemovým množstvom spevňujúcej fázy.

Do štvrtej skupiny patria kompozitné materiály s krehkou maticou ktoré sú spevnené vláknami uhlíka, ťažkotaviteľných zlúčenín a niektoré kryštály (whiskry), ktoré sa vyznačujú veľmi malou plasticitou. Hodnoty pevnostných vlastností materiálov tejto skupiny sú síce nižšie než v predchádzajúcich prípadoch, avšak ich hlavnou prednosťou je, že ich možno použiť až do teplôt 1500 až 2000 °C. (Havalda, 1994).

2. CHARAKTERISTIKA UHLÍKOVÝCH KOMPOZITOV

Kompozitné materiály sú materiály obsahujúce viac ako jednu fázu. Nejedná sa o viacfázové materiály, v ktorých sa rôzne fázy tvoria prirodzene reakciami, fázovými transformáciami alebo inými javmi. Kompozitný materiál typicky pozostáva z jedného alebo viacerých plnív v určitej maticii.

Kompozit z uhlíkových vlákien sa týka kompozitu, v ktorom je aspoň jedným z plnív uhlíkové vlákno, buď krátke alebo kontinuálne, jednosmerné alebo viacsmerné, tkané alebo netkané. Matrica je obvykle polymér, kov, uhlík, keramika alebo kombinácia rôznych materiálov.

Vysoká pevnosť a modul uhlíkových vlákien ich robí užitočnými ako vystuž aj keď sú krehké. Účinné vystuženie vyžaduje dobré spojenie medzi vláknami a maticou, najmä pre krátke vlákna. Uhlíkové vlákna sú elektricky a tepelne vodivé, na rozdiel od nevodivej povahy polymérnych a keramických matric. Preto uhlíkové vlákna môžu slúžiť nielen ako výstuž, ale tiež ako prísada na zvýšenie elektrickej alebo tepelnej vodivosti.

Uhlíkové vlákna majú takmer nulový koeficient tepelnej rozťažnosti, takže môžu tiež slúžiť ako prísada na zníženie tepelnej rozťažnosti. Kombinácia vysokej tepelnej vodivosti a nízkej tepelnej rozťažnosti robí z uhlíkových kompozitov užitočný materiál.

V dôsledku klesajúcej ceny uhlíkových vlákien sa ich aplikácia do kompozitov rýchlo rozširuje a zahŕňa letecký, automobilový, námorný, stavebný a biomedicínsky priemysel. Táto situácia predstavuje neobvyklý dopyt po výskume a vývoji v oblasti kompozitov z uhlíkových vlákien. (Deborah D. L. Chung, 1994)

3. ZLOŽKY UHLÍKOVÉHO KOMPOZITU

Matrica je v uhlíkovom kompozite zložkou, ktorá má nižšiu tuhosť a pevnosť, no vyššiu húževnatosť. Obklopuje výstuž a prenáša zaťaženie rovnomerne na celú plochu materiálu. Musí zabezpečiť správne rozmiestnenie a orientáciu fáz v materiály. Plní taktiež ochrannú funkciu výstuže pred vplyvom okolitého prostredia, ako je teplota, žiarenie a vlhkosť. Vytvára vonkajší

funkčný povrch telesa a estetický vzhľad vrátane farby. V kompozitoch z uhlíkových vlákien sa najčastejšie používa ako spojivo polymér, keramika, uhlík alebo kov.

Kompozitné materiály s polymérou matricou môžeme rozdeliť podľa druhu použitého polymérneho materiálu na kompozity s termosetickou matricou (reaktoplasty) (**Bľad! Nie možná odnález z ródla odvolania.**) a na kompozity s termoplastickou matricou (termoplasty) (Tab. 2).

Tab. 1. Mechanické vlastnosti reaktoplastov

Table 1. Mechanical properties of thermosets

reaktoplast	E (GPa)	ρ (10^3 kg.m^{-3})	R _m (MPa)	A (%)
epoxidová živica	2,1 - 6,0	1,1 - 1,4	35 - 90	1 - 10
polyester	1,3 - 4,5	1,1 - 1,5	45 - 85	1 - 5
fenolitická živica	4,4	1,3	50 - 60	1 - 3
polyamid	3,0 - 3,1	1,2 - 1,9	80 - 190	2 - 40

Tab. 2. Mechanické vlastnosti termoplastov

Table 2. Mechanical properties of thermoplastics

termoplast	E [GPa]	ρ [10^3 kg.m^{-3}]	R _m [MPa]	A [%]
polypropylén	1,1 - 1,5	0,9	28 - 41	10 - 700
polyamid	2,4 - 2,8	1,42	76 - 83	60 - 300
polykarbonát	2,1 - 2,8	1,21	62 - 76	110 - 130
polyether	3,8	1,31	70	50 - 130

Uhlíkové vlákno je dlhý, tenký prameň materiálu s priemerom približne 0,0002 až 0,004 mm (0,005 až 0,010 mm) a zložený prevažne z atómov uhlíka. Atómy uhlíka sú navzájom spojené v mikroskopických kryštáloch, ktoré sú takmer zarovnané rovnobežne s pozdĺžnou osou vlákna. Kryštálové zarovnanie robí vlákno neuveriteľne silné. Niekoľko tisíc uhlíkových vlákien je skrútených dohromady, aby vytvorili priadzu, ktorú je možné použiť samostatne alebo tkat' do textílie. Priadza alebo tkanina sa kombinuje s epoxidom a navíja sa alebo formuje do tvaru, aby sa vytvorili rôzne kompozitné materiály.

Tab. 3. Vlastnosti uhlíkových vlákien

Table 3. Properties of carbon fibers

Charakteristika	Vlákná s vysokým modulom pružnosti	Vlákná s vysokou pevnosťou
E [GPa]	350 - 420	180 - 230
R _m [MPa]	1900 - 2300	2500 - 3400
ρ [kg.m^{-3}]	1800	1800

Uhlíkové vlákna majú úplne odlišný spôsob výroby oproti kovovým, skleneným, kremičitým alebo polyméroum vláknám, pretože na rozdiel od týchto vlákien sa uhlík netopí, je

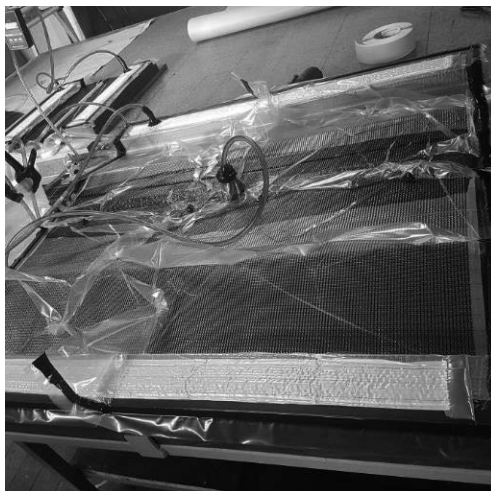
dokonale odolný voči rozpúšťadlám a nie je ťažný. Preto sú uhlíková vlákna, rovnako ako ostatné uhlíkové materiály, vyrábané pomocou riadenej pyrolýzy organických prekursorov. Tieto prekursorov musia mať už formu vlákna, prípadne plsti alebo textílie, pretože karbonizácia týchto netopiacich prekursorov uchováva ich tvar.

Z praktických dôvodov sa delia podľa modulu pružnosti a pevnosti na vysokopevné a vysokomodulárne. Ich vlastnosti sú popísané v tabuľke (Tab. 3) (Chris Cavette, 2006).

4. MÉTODY VÝROBY UHLÍKOVÝCH KOMPOZITOV

K najpoužívanejším metódam výroby patria:

1. Manuálne laminovanie - Je to veľmi jednoduchý spôsob výroby kompozitov z uhlíkových vlákien, ktorý sa často používa na výrobu kompozitov zo sklenených vlákien. Táto technológia sa používa na detaily jednoduchého dizajnu bez akýchkoľvek špecifických estetických a štrukturálnych požiadaviek, vyrábaných ručne pomocou valca a kefy. Tento výrobný postup nevyžaduje nákladné vybavenie, ako sú napríklad lisy.
2. Vákuové laminovanie - Technológia, ktorá používa vákuové vrečko, bola vyvinutá na základe manuálneho laminovania. Počiatočné kroky sú rovnaké ako pri manuálnom laminovaní, kde sa živica nanáša ručne pomocou valca alebo kefy a potom sa umiestnia vrstvy tkanín z uhlíkových vlákien. Rozdiel sa týka použitia vákuového vrečka v konečnej fáze. Vákuové vrečko poskytuje utesnenie okolo formy na odsávanie vzduchu pomocou vákuovej pumpy. Vytvorené vákuum zaisťuje priľnavosť tkanín z uhlíkových vlákien k povrchu a tlak na formu.
3. Laminovanie živicovou infúziou – Výroba spočíva v tom, že sa umiestnia suché tkaniny, napr. 5 vrstiev s hmotnosťou 200 g do foriem. Tieto látky sa postriekajú špeciálnym lepidlom, aby sa zaisťovalo dokonalé uchytenie k forme. Potom sa umiestni špeciálna sieťovina, aby sa zabezpečilo správne rozdelenie živice. Celok je utesnený filmom a butylovou páskou. Z jednej strany je pripojené vákuové čerpadlo, ktoré na začiatku nasáva vzduch pomocou vákuu, zatiaľ čo vákuové vrečko zaisťuje pritlačenie tkanín na formu. Ďalej, z druhej strany, sa ventil otvorí na prívodnom potrubí z nádrže na živicu. (Obr.1)



Obr. 1 Metóda výroby živnicovou infúziou

Figure 1. Method of production by resin infusion

4. RTM (Resin Transfer Molding) - Najskôr sa do formy umiestnia suché látky. Potom sa formy navzájom stlačia a okolo a medzi formami sa vytvorí tesnenie. Pri tejto technológii nasleduje vstrekovanie živice pri vysokom tlaku (10 - 20 barov). Proces impregnácie a tvrdnutia trvá 30 - 60 minút. Vysokotlaková RTM metóda nasleduje pri tlaku do 100 - 120 barov a celý výrobný proces trvá iba 10 minút.
5. Tvárnenie za tepla - Pri tejto metóde sa používajú uhlíkové prekurzory. Rozdiel sa týka lisu, ktorý sa používa na zabezpečenie pritlačenia prepreg vrstiev proti plesni namiesto tlaku vzduchu. Obe formy sa lisujú pomocou vyhrievacieho lisu, ktorý zaisťuje rýchle zahrievanie. Najčastejšie nasleduje tvárnenie za horúca s predpätím krátkeho času tvrdnutia iba 5 až 10 minút (Carbon fiber composites, 2020).

5. VYUŽITIE UHLÍKOVÝCH KOMPOZITOV

Uhlíkové kompozity majú široké uplatnenie v skoro každom jednom priemysle, vďaka svojim vynikajúcim vlastnostiam ktoré nadobúdajú použitím správneho druhu matrice vystuženej vláknami uhlíka, môžu plniť svoju úlohu.

V **automobilovom priemysle** sa kompozity vystužené uhlíkovými vláknami využívajú nie len kvôli ich fyzikálnym vlastnostiam ale aj kvôli ich dizajnu predovšetkým na výrobu šasi, karosárskych dielov, sedadiel, kolies, bŕzd, strešných boxov a interiérových doplnkov.

V **leteckom priemysle** sa uhlíkové kompozity využívajú najmä kvôli zníženiu celkovej váhy lietadla a tým aj zníženiu spotreby paliva a CO₂. Tvoria skelet trupu a krídel lietadla.

Vo **vesmírnom priemysle** plnia úlohu povrchových vrstiev na raketoplánoch a družiciach z dôvodu výdrže extrémnych okolitých podmienok a na výrobu nádrží pre raketové palivo. (Obr. 2)



Obr. 2. Palivová nádrž raketoplánu Falcon spoločnosti SpaceX

Figure 2. Fuel tank of the SpaceX Falcon space shuttle

V **lodnom priemysle** ich využívajú na stavbu pretekárskych člnov, kde tvoria až 90% materiálu z ktorého je čln postavený vďaka čomu v spojení s výkonným motorom dosahujú výborný pomer váha/výkon.

V **biomedicínskom priemysle** z nich vyrábajú rôzne protézy a taktiež invalidné vozíky.

Uhlíkové kompozity našli uplatnenie aj v športe, kde sa z nich vyrábajú golfové palice, tenisové rakety, hokejky, lyže, snowboardy a rámy bicyklov

6. VYUŽITIE V AUTOMOBILOVEJ VÝROBE

Kompozitné materiály môžu mať niekedy v porovnaní s oceľou pri výrobe automobilov veľké výhody. Kompozity sa považujú za ľahšie, bezpečnejšie a palivovo úspornejšie pri použití v automobiloch. Kompozit je zložený z vysoko výkonných uhlíkových vlákien v matricovom materiáli, ktorý keď sa skombinuje, poskytuje zlepšené vlastnosti v porovnaní s jednotlivými materiálmi samotnými. Kompozity s uhlíkovými vláknami vážia asi jednu pätinu hmotnosti ocele, ale sú rovnako dobré alebo lepšie, pokiaľ ide o tuhosť a pevnosť.

Podľa Národného laboratória Oak Ridge (ORNL) tiež nehrdzavejú ani ako oceľ alebo hliník a mohli by výrazne znížiť spotrebu paliva vozidla znížením hmotnosti vozidla až o 60 percent. „Pri kompozitných materiáloch získame vysoké pomery pevnosti k hmotnosti a tuhosti k hmotnosti a vynikajúcu schopnosť absorbovať energiu,“ hovorí Dan Adams, profesor strojárstva na univerzite v Utahu, ktorý spolupracuje s ORNL o vývoji skúšobných metód pre automobilové kompozity. Kompozity však môžu byť navrhnuté tak, aby boli pevné a ľahké, aby poskytovali lepšiu bezpečnosť a palivovú úspornosť.

Adams hovorí, že faktory pevnosti a tuhosti sú dôvodom, prečo sa kompozity v súčasnosti používajú v leteckých aplikáciách, ktoré tiež vyžadujú materiál, ktorý je extrémne ľahký. V porovnaní s jednovrstvovou oceľou v automobiloch môžu byť viacvrstvové kompozitné lamináty navrhnuté tak, aby absorbovali viac energie pri zrážke (Composites in Cars: Making Vehicles Lighter, Safer and More Fuel-Efficient, 2012).

7. RECYKLÁCIA

Vedci a startupy v súčasnosti riešia spôsoby recyklácie uhlíkových kompozitov. Vhodnými spôsobmi by sa dalo uhlíkové vlákno z poškodených kompozitov využiť opätovne ako prísada do nových uhlíkových kompozitov. Mohli by tiež ušetriť veľa energie, pretože výroba panenského materiálu je energeticky najnáročnejšou súčasťou procesu.

Kľúčovým problémom je, že uhlíkové vlákno sa nedá jednoducho roztaviť a reformovať ako hliník. Kompozity z uhlíkových vlákien získavajú svoju pevnosť z dlhých, presne zarovnaných uhlíkových vlákien fixovaných v lepidle podobnom polyméru, ktorý sa vytvrdzuje pri vysokých teplotách a tlakoch. Po vytvrdnutí sa väčšina z týchto tvrdých polymérov neroztaví a musí sa spáliť alebo chemicky rozpustiť, aby sa získali cenné vlákna.

Spoločnosť ELG Carbon Fiber vo svojom závode v blízkosti Dudley na západe Midlands recykluje uhlíkové vlákna spaľovaním polymérov od roku 2009. Vartega, startup so sídlom v Colorade, ktorý je technologickým centrom s uhlíkovými vláknami, robí s chemickými látkami niečo podobné.

Výsledkom obidvoch sú vlákna, ktoré sú kratšie a drsnejšie ako nové vlákna, čo znižuje ich schopnosť znášať vysoké zaťaženie, hovorí Steve Pickering, vedúci oddelenia strojárstva, materiálov a výrobných techník na University of Nottingham.

Recyklované uhlíkové vlákno často končí v tenisových raketách, golfových paliciach kde je nízka hmotnosť dôležitejšia ako sila, hovorí Pickering. "Je to stále dobrý materiál, ale nie je to o moc lepší než iné lacné materiály ako hliník a iné kompozity," dodáva (Mark Harris, 2017).

V automobilovom priemysle sa najviac zaoberá recykláciou uhlíkových vlákien spoločnosť BMW, ktorá pri výrobe modelu i3 používa približne 10 % recyklovaných uhlíkových vlákien. (Obr.3) (BMW i: karbonová revolúcia, 2013)



Obr. 3. BMW i3 z 10 % recyklovaných uhlíkových vlákien

Figure 3. BMW i3 of 10% recycled carbon fibers

7. ZÁVER

Kompozity vystužené uhlíkovými vláknami pokrývajú širokú škálu odvetví a využitia. V leteckom a vesmírnom priemysle sa uhlíkové kompozity využívajú vo veľkom množstve už niekoľko desaťročí. V súčasnosti sa tieto kompozity dostávajú čoraz viac do automobilového odvetvia vďaka výrobcam aktívnym v motoršporte.

Produkcia uhlíkových kompozitov každoročne stúpa. Čoraz viac spoločností zvyšuje dopyt po týchto kompozitoch z dôvodu ich vynikajúcich vlastností. Kompozitné materiály vystužené uhlíkovými vláknami v mnohých aplikáciách nahradia kovové materiály, čo bude mať za následok zníženie hmotnosti vozidiel.

Zníženie hmotnosti sa rapídne odzrkadlí na spotrebe paliva alebo elektrickej energie v prípade elektromobilov. Zvyšovaním objemu produkcie uhlíkových kompozitov sa bude znižovať ich cena a zlepšovať ich dostupnosť na trhu.

Získavanie uhlíkových vlákien z poškodených kompozitov zvýši ich recykláciu. S príchodom nových technológií spracovania sa zefektívni výroba a zníži cena. Z materiálového hľadiska predstavujú uhlíkové kompozity budúcnosť nie len v automobilovom odvetví.

Dokážeme vytvoriť takmer akýkoľvek predmet použitím správneho druhu matrice, správneho druhu uhlíkového vlákna a vhodného technologického procesu výroby. Jeho vlastnosti budú závisieť na vyššie spomenutých možnostiach výberu spojiva, výstuže a výrobného procesu.

POĎAKOVANIE

Dielo vzniklo ako súčasť projektovo orientovaného vzdelávania - PBL, v súťaži IV v rámci programu Iniciatíva excelentnosti – Politechnika Śląska, Gliwice

LITERATÚRA

1. A. DUMITRACHE: 2010 Paris Auto Show: Lamborghini Forged Composite, 2010, online: <https://www.autoevolution.com/news/2010-paris-auto-show-lamborghini-forged-composite-24969.html>
2. BMW i: karbonová revolúcia. 1.3 Recyklácia uhlíkových kompozitů a BMW i., 2013,
3. Carbon Fiber Composites, 2020, online: <http://www.dexcraft.com/carbon-fiber-composites>
4. CH. CAVETTE: Carbon fiber, online: <http://www.madehow.com/Volume-4/Carbon-Fiber.html>
5. Composites in Cars: Making Vehicles Lighter, Safer and More Fuel-Efficient, 2012, online: https://mech.utah.edu/composites_cars/
6. D. D. L. Chung: Carbon Fiber Composites, 1994. 213s, online: <https://epdf.pub/carbon-fiber-composites.html>
7. G. FINK: Lamborghini Sesto Elemento: Supercar Sunday, 2019, online: <https://www.motor1.com/features/369315/lamborghini-sesto-elemento-supercar-sunday/>
8. A. HAVALDA, Kompozitné materiály. Bratislava: STU, 1994. 196s
9. J. ŽÁK: Musk predstavil budúcnosť SpaceX, Falcon 9 a Falcon Heavy sa v nej už nenachádzajú, 2017, online: <https://emblog.sk/vesmir/spacex/musk-predstavil-buducnost-spacex-falcon-9-a-falcon-heavy-sa-v-nej-uz-nenachadzaju/>
10. JANOVEC, J., DOMÁNKOVÁ, M., GRGAČ, P. Progresívne materiály a technológie. E-skriptum, 2008, 216 s., ISBN 978-80-8096- 076-6.
11. M. HARRIS: Carbon fibre: the wonder material with a dirty secret, 2017, online: <https://www.theguardian.com/sustainable-business/2017/mar/22/carbon-fibre-wonder-material-dirty-secret>
12. N. JOSEPH, Driving Force: Lamborghini and Callaway Golf collaborate on new forms of carbon fiber, 2010, online: <https://www.autoblog.com/2010/10/04/driving-force-lamborghini-and-callaway-golf-collaborate-on-new/>
13. P. BHATT AND A. GOE: Carbon Fibres: Production, Properties and Potential Use, 2017, online: <https://www.materialsciencejournal.org/vol14no1/carbon-fibres-production-properties-and-potential-use/>

14. P. PATIL: Applications of Composite materials in Automobile industry, 2009-2010, online: <https://www.scribd.com/doc/32475280/Composites-in-the-Automobile-Industry>
15. L. PTÁČEK, Nauka o materiálu. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002, 392 s. ISBN 80-7204-248-3



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Struktura i własności stopów MgCaZn i MgCaZnGd

K. Sośniak^a, M. Ścieszka^a, A. Kania^b, A. Włodarczyk-Fligier^b, M. Polok-Rubiniec^b

^a Studenci kierunku Mechanika i Budowa Maszyn na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej
email: matesci354@student.polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: aneta.kania@polsl.pl

Streszczenie: W artykule omówiono podstawowe własności magnezu i jego stopów, szczególnie istotne w zastosowaniach na implanty ortopedyczne. Przedstawiono wyniki badań struktury, twardości, wytrzymałości na rozciąganie oraz ściskanie stopów MgCa₂Zn₁ i MgCa₂Zn₁Gd₃. Stwierdzono, że charakteryzują się one strukturą dendrytyczną, a ich wytrzymałość jest zbliżona do ludzkiej kości gąbczastej. Otrzymane wyniki są obiecujące i wskazują na możliwość zastosowania tych stopów w medycynie.

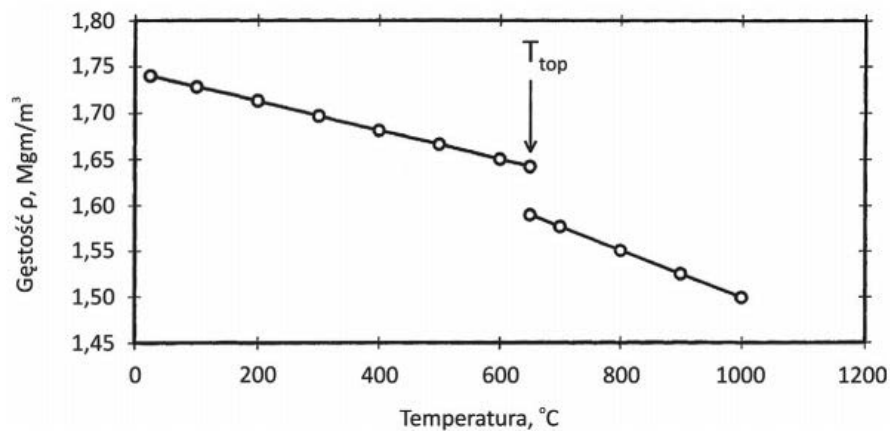
Abstract: The article discusses the basic properties of magnesium and its alloys, particularly important in applications as orthopedic implants. The results of research on the structure, hardness, tensile strength and compressive strength of MgCa₂Zn₁ and MgCa₂Zn₁Gd₃ alloys are presented. It was found that these alloys are characterized by a dendritic structure and their strength is similar to that of human bone. The obtained results are promising and indicate the possibility of using these alloys in medicine.

Słowa kluczowe: implantologia, stopy magnezu, struktura, własności mechaniczne

1. WSTĘP

Magnez jest jednym z pierwiastków o najmniejszej masie (gęstość 1,74 g/cm³), co sprawia, że jest to jeden z najlżejszych materiałów konstrukcyjnych. Magnez jest pierwiastkiem należącym do rodziny berylowców i stanowi 2,74% skorupy ziemskiej [1,2]. Pierwiastek ten jest dość twardy, a przy tym niezbyt kowalny i ciągliwy [3]. W suchym powietrzu oraz temperaturze pokojowej, magnez zachowuje swoje własności (może dojść jedynie do nieznacznego jego utlenienia). Wraz ze wzrostem temperatury gęstość magnezu maleje (Rysunek 1). W środowisku wodnym pierwiastek ten ulega utlenieniu i na swojej powierzchni tworzy warstwę wodorotlenku magnezu, która zabezpiecza go przed korozją [4,5]. Magnez cechuje się łatwą rozpuszczalnością nawet w słabych kwasach. Odznacza się również dużą reaktywnością, dzięki czemu znalazł zastosowanie jako reduktor wypierający inne metale z ich

związków [2]. Magnez posiada bardzo dobrą wytrzymałość względną. Prace badawcze na temat magnezu pokazują, że wykazuje on właściwości takie, jak biogodność oraz biodegradowalność, a także właściwości mechaniczne bardzo zbliżone do ludzkiej kości gąbczastej. Pozwala to na wykorzystanie go jako rusztowania tkankowego do regeneracji tkanki kostnej [6].



Rysunek 1. Zmiana gęstości magnezu w funkcji temperatury [1]

Figure 1. Magnesium density change as a function of temperature [1]

W implantologii materiały metalowe, takie jak, na przykład stal nierdzewna, stopy tytanu czy stopy na bazie kobaltu stanowią ważną klasę materiałów, ze względu na wysoką wytrzymałość, ciągliwość i dobrą odporność korozyjną. Materiały te pozostają w ciele po implantacji i należy je usunąć drugim zabiegiem chirurgicznym, po zagojeniu się tkanki [7]. Prowadzi to do zwiększenia kosztów systemu opieki zdrowotnej oraz powoduje zbędny stres dla pacjenta. Dlatego też prowadzone są liczne badania koncentrujące się na biodegradowalnych implantach, które rozpuszczają się w środowisku biologicznym po pewnym okresie czasu. Przykładem takich materiałów są stopy magnezu, potencjalnie stosowane jako przenoszące obciążenia implanty ortopedyczne, które pozostają w ciele i zachowują integralność mechaniczną od 12 do 24 tygodni. W tym czasie tkanka kostna goi się i ostatecznie zastępowana jest tkanką naturalną. Rozpuszczony w ciele magnez może mieć stymulujący wpływ na odbudowę kości, a jego nadmiar jest łatwo wydalany z moczem [8,9].

Szczególnie ważnymi stopami wśród biodegradowalnych implantów są stopy Mg-Zn-Ca. Zawierają one pierwiastki naturalnie występujące w organizmie człowieka, które mogą być w naturalny sposób metabolizowane i uwalniane. Magnez jest głównym kationem wewnątrzkomórkowym organizmu. Katalizuje wiele reakcji przemiany węglowodanowej, białkowej i tłuszczowej. Cynk uczestniczy w ponad 300 procesach enzymatycznych, a wapń jest kluczowym pierwiastkiem dla tworzenia się i przebudowy kości oraz jest niezbędny dla komórkowych funkcji [10].

Dodatek Ca do stopu Mg-Zn ma na celu poprawę zdolności utwardzania wydzieleniowego, co w konsekwencji poprawia wytrzymałość mechaniczną oraz granicę plastyczności materiału. Z punktu widzenia inżynierii materiałowej, dodatek wapnia do stopów magnezu poprawia również odporność na pełzanie oraz odporność na utlenianie. Wapń zwiększa także twardość oraz resorbowalność stopów [11].

Cynk jako pierwiastek stopowy poprawia wytrzymałość na rozciąganie i pełzanie, zmniejsza wielkość ziarna oraz poprawia lejność i zmniejsza zakres temperatur topnienia magnezu [12]. Zawartość Zn w stopach magnezu powoduje również ciągły wzrost granicy plastyczności wraz ze wzrostem stężenia Zn od 1 do 6%. Cynk poprawia także odporność korozyjną stopu [13].

Poprzez dodanie gadolinu do stopów magnezu można zwiększyć jego granicę plastyczności przy rozciąganiu oraz ścisaniu a także zmniejszyć wydłużenie [14]. Poprawa własności przy rozciąganiu wynika ze wzmocnienia roztworu stałego i utwardzenia wydzieleniowego spowodowanego wysoką rozpuszczalnością Gd w Mg, w temperaturach eutektycznych. Gadolin ogranicza efekt mikroporowatości, który wynika ze skurczu stopów magnezu. Poprawia również odporność na korozję [15].

2. MATERIAŁ DO BADAŃ

Badaniom poddano dwa stopy magnezu $MgCa_2Zn_1$ i $MgCa_2Zn_1Gd_3$, w celu obserwacji struktury i określenia ich własności mechanicznych.

Metale potrzebne do przygotowania stopów, o czystości 99%, topiono indukcyjnie, w atmosferze argonu, w temperaturze 750 °C. Tak przygotowane wlewki odlano następnie do form piaskowych. Z otrzymanych płyt przygotowano cylindryczne próbki o średnicy 13 mm i wysokości 6 mm. Następnie materiał ten poddano procesom szlifowania na papierach o gradacji 800 - 4000 oraz polerowania. Dodatkowo, przed obserwacją próbek w mikroskopie próbki wytrawiono w 4% roztworze nitalu.

3. METODOLOGIA BADAŃ

Strukturę badanych stopów obserwowano na przekrojach poprzecznych w stereoskopowym mikroskopie firmy Zeiss, przy powiększeniach 25x oraz 100x.

Analizę fazową przeprowadzono w dyfraktometrze rentgenowskim PANalytical (model X'Pert PRO) z wykorzystaniem promieniowania Co K α . Rentgenowska analiza jakościowa została wykonana przy użyciu oprogramowania HighScore Plus.

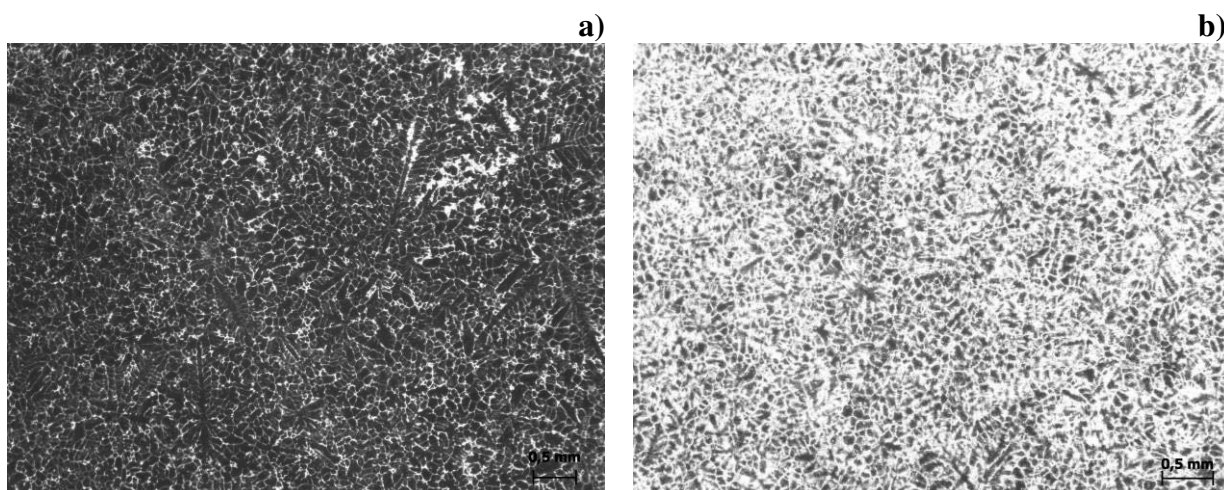
Badania twardości metodą Vickersa wykonano aparatem Future-Tech FM-ARS 9000 pod obciążeniem 0,5 N. Dla każdego badanego stopu wykonano 10 pomiarów.

Badania wytrzymałości na rozciąganie i ściskanie przeprowadzono w temperaturze pokojowej na statycznej maszynie wytrzymałościowej ZWICK Z100. Do prób rozciągania przygotowano próbki cylindryczne o średnicy roboczej 5 mm i długości 90 mm. Siła obciążenia wstępnego podczas badań wynosiła 2 N, a szybkość odkształcenia 0,0067 s⁻¹. Próbki do badań statycznej wytrzymałości na ściskanie miały średnice 10 mm i wysokość 15 mm. Założono siłę obciążenia wstępnego 2 N i prędkość przesuwu belki 100 mm·min⁻¹.

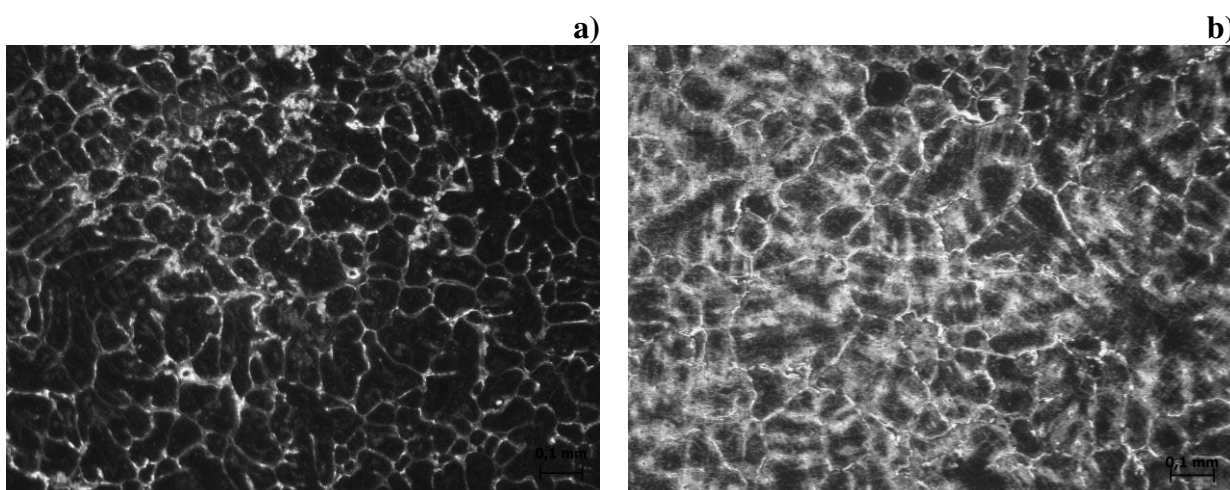
4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Na podstawie obserwacji w mikroskopie stereoskopowym stwierdzono, że badane stopy $MgCa_2Zn_1$ i $MgCa_2Zn_1Gd_3$ wykazują strukturę dendrytyczną (Rysunki 2 i 3).

Analiza fazowa ujawniła występowanie faz: α -Mg i Mg_2Ca , $Ca_2Mg_6Zn_3$ oraz dodatkowo w stopie $MgCa_2Zn_1Gd_3$ fazę $Mg_{26}Zn_{59}Gd_7$.



Rysunek 2. Struktura stopów: a) MgCa₂Zn₁, b) MgCa₂Zn₁Gd₃, 25x
Figure 2. Structure of alloys: a) MgCa₂Zn₁, b) MgCa₂Zn₁Gd₃, 25x



Rysunek 3. Struktura stopów: a) MgCa₂Zn₁, b) MgCa₂Zn₁Gd₃, 100x
Figure 3. Structure of alloys: a) MgCa₂Zn₁, b) MgCa₂Zn₁Gd₃, 100x

Kolejno, przeprowadzono badania twardości stopów MgCa₂Zn₁ oraz MgCa₂Zn₁Gd₃ metodą Vickersa oraz wytrzymałości na rozciąganie i ściskanie. Wyniki badań własności mechanicznych zestawiono w tabeli 1.

Wyniki badań wykazały, że twardość stopu MgCa₂Zn₁ wynosi 68 HV, a stopu MgCa₂Zn₁Gd₃ – 71 HV. Można zatem wnioskować, że dodatek gadolinu do stopu MgCa₂Zn₁ nieznacznie wpłynął na poprawę twardości.

Ponadto, na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że dodanie gadolinu do stopu magnezu poprawia wytrzymałość na rozciąganie (z 86 do 93 MPa) oraz wytrzymałość na ściskanie (z 226 do 248 MPa). Poprawia również granicę plastyczności przy rozciąganiu (z 43 do 48 MPa), jak i przy ścisaniu (z 130 do 134 MPa). Dodatkowo, można zauważyć, że zawartość Gd w stopie MgCa₂Zn₁ zmniejsza wydłużenie.

Tablica 1. Własności mechaniczne stopów MgCa2Zn1 i MgCa2Zn1Gd3
 Table 1. Mechanical properties of MgCa2Zn1 and MgCa2Zn1Gd3 alloys

Stop	MgCa2Zn1	MgCa2Zn1Gd3
Wartości parametrów wytrzymałości na rozciąganie		
Granica plastyczności, MPa	43 ± 2,4	48 ± 2,9
Wytrzymałość na rozciąganie, R_m , MPa	86	93
Maksymalne wydłużenie, A_t , %	4,4	4,2
Wartości parametrów wytrzymałości naściskanie		
Granica plastyczności, MPa	130 ± 3,4	138 ± 4,9
Wytrzymałość na ściskanie, R_c , MPa	226	248
Odształcenie, %	8,4 ± 0,9	9,1 ± 1,2

Lepsze własności wytrzymałościowe stopu MgCa2Zn1Gd3 są najprawdopodobniej związane z poprawą mikrostruktury, ze względu na występowanie faz $Mg_{26}Zn_{59}Gd_7$ na granicach ziaren oraz ze zmniejszeniem ilości kruchych faz Mg_2Ca .

5. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone obserwacje próbek stopów w mikroskopie stereoskopowym wskazują na dendrytyczną strukturę badanych stopów.

Wyniki badań własności mechanicznych wykazały, że stopy MgCa2Zn1 oraz MgCa2Zn1Gd3 pozwalają na wykorzystanie ich w implantologii, ponieważ swoimi własnościami przypominają ludzką kość gąbczastą (wytrzymałość na ściskanie – R_c , kości gąbczastej wynosi około 170 MPa, natomiast R_c dla badanych stopów wynosi odpowiednio 226 i 248 MPa, dla MgCa2Zn1 i MgCa2Zn1Gd3). Udowodniono, że dodatek gadolinu do stopu MgCa2Zn1 przyczynia się do poprawy twardości, wytrzymałości na ściskanie, wytrzymałości na rozciąganie oraz granicy plastyczności.

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu Project Based Learning (PBL) pt. Projektowanie własności mechanicznych i korozyjnych wybranych materiałów do zastosowań biomedycznych.

LITERATURA

1. A. Dziadoń, Magnez i jego stopy, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce, 2012.
2. A. Sobczak-Kupiec, Magnez jako modyfikator właściwości fizykochemicznych hydroksypatytu, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2011.

3. M. Avedesian, H. Baker, Magnesium and magnesium alloys, ASM Specialty Handbook USA, 1999.
4. E. Józefowicz, Chemia nieorganiczna, Wydanie III poprawione i uzupełnione, PWN, Warszawa, 1968.
5. W. Trzebiatowski, Chemia nieorganiczna, Wydanie III poprawione i uzupełnione, PWN, Warszawa, 1965.
6. A. Dziadoń, Magnez – kierunki kształtowania własności mechanicznych, *Obróbka Plastyczna Metali* 24/4 (2013) 253-277.
7. J. Park, J. Bronzino, Biomaterials: Principles and Applications, Taylor & Francis, 2002.
8. P. Cha, Biodegradability engineering of biodegradable Mg alloys, *Scientific Reports* 3 (2013) 2367.
9. A.F. Cipriano, Investigation of magnesium-zinc-calcium alloys and bone marrow derived mesenchymal stem cell response in direct culture, *Acta Biomaterialia* 12 (2015) 298-321.
10. M.P. Guerrero, S.L. Volpe, J.J. Mao, Therapeutic uses of magnesium, *American Family Physician* 80/2 (2009) 157-162.
11. R. Radha, D. Sreekanth, Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications, *Journal of Magnesium and Alloys* 5/3 (2017) 286-312.
12. T.B. Abbott, M.A. Easton, Designing with Magnesium: Alloys, Properties, and Casting Processes, In book: *Handbook of Mechanical Alloy Design*, CRC Press, 2004, 487-538.
13. D. Zander, Influence of Ca and Zn on the microstructure and corrosion of biodegradable Mg-Ca-Zn alloys, *Corrosion Science* 93 (2015) 222-233.
14. P.J. Apps, H. Karimzadeh, J.F. King, G.W. Lorimer, Precipitation reactions in magnesium-rare earth alloys containing Yttrium, Gadolinium or Dysprosium, *Scripta Materialia* 48 (2003) 1023-1028.
15. A. Kania, R. Nowosielski, A. Gawlas-Mucha, R. Babilas, Mechanical and corrosion properties of Mg-based alloys with Gd addition, *Materials* 12/11 (2019) 1775.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

In which situation to use transverse rupture strength or tensile properties in powder metallurgy

A. Stanula^a, W. Pilarczyk^a

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: Agnieszka.Stanula@polsl.pl

Abstract: The scientific publication aims to indicate the appropriate stretching method. The article covers the application of the relevant test for sintered materials, powder metallurgy. The material FC-0208, Fe-C-Cu was tested.

Key words: tensile strength, transverse rupture strength, powder metallurgy, FC-0208

1. INTRODUCTION

Powder Material components are designed to meet structural criteria in many applications. It is possible to produce sintered structural or mechanical parts with properties equal to and even superior to those of parts made in more traditional ways.

The structural performance of a PM component usually depends on several mechanical properties either alone or in combination. When components are designed tensile strength is a critical feature. Nevertheless, not every time properly assigned to sintered industry.

1.1. Tensile strength

Tensile properties indicate how the material will react to forces being applied in tension. A tensile test is a fundamental mechanical test where a carefully prepared specimen is loaded in a very controlled manner while measuring the applied load and the elongation of the specimen over some distance. Tensile tests are used to determine the modulus of elasticity, elastic limit, elongation, proportional limit, reduction in area, tensile strength, yield point, yield strength and other tensile properties. The main product of a tensile test is a load versus elongation curve which is then converted into stress versus strain curve. Since both the engineering stress and the engineering strain are obtained by dividing the load and elongation by constant values (specimen geometry information), the load-elongation curve will have the same shape as the engineering stress-strain curve. The stress-strain curve relates the applied stress to the resulting strain and each material has its own unique stress-strain curve. A typical engineering stress-strain curve is shown below. If the true stress, based on the actual cross-

sectional area of the specimen, is used, it is found that the stress-strain curve increases continuously up to fracture.

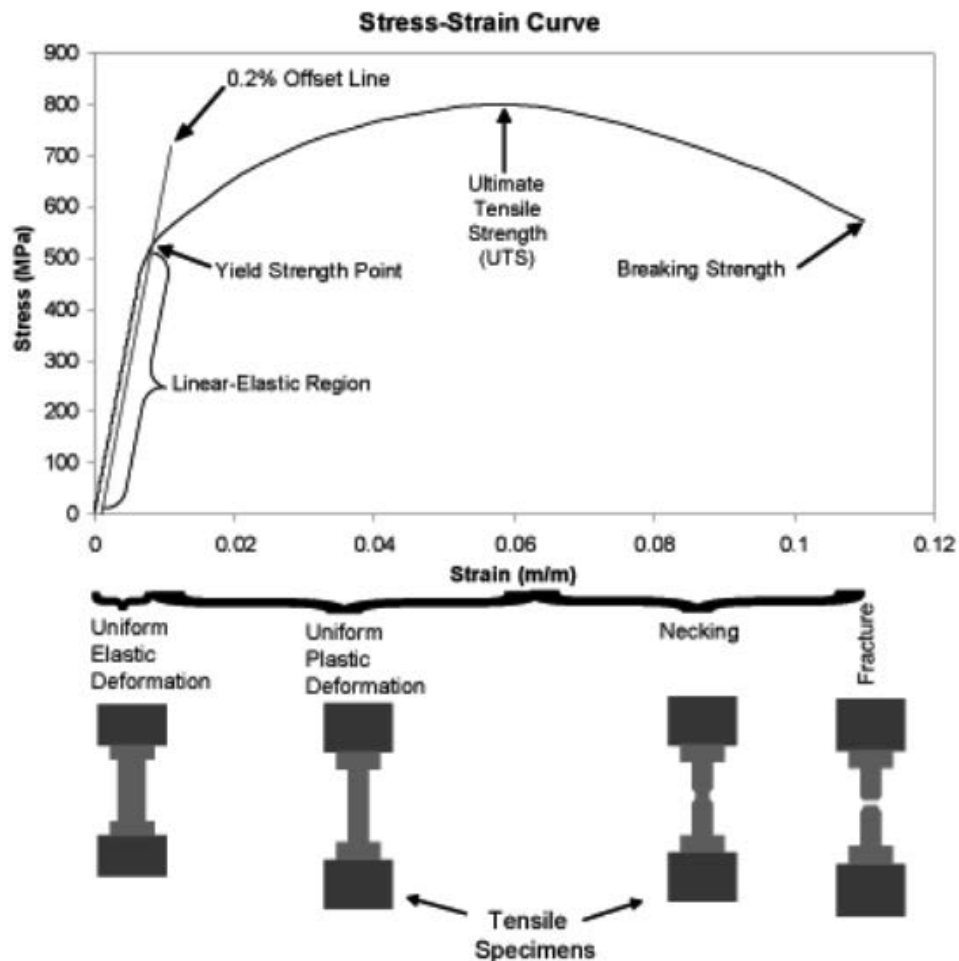


Figure.1 A typical engineering stress-strain curve [1].

The tensile properties of sintered products are directly influenced by porosity. Due to the presence of porosity, the tensile properties are somewhat lower than those of wrought materials of the same composition and structure. For sintered materials, machined test pieces are almost never used and test pieces are invariably obtained by pressing and sintering. With sintered materials, care should be taken when storing them before testing, because their interconnected porosity may give rise to internal corrosion. In the case of fully dense materials like PM-forged, machined test pieces may be used.

Porosity has a more pronounced effect on ductility than on strength. A pore content of a few percent can be rather detrimental to ductility. However, production variables, particularly in sintering, also have a significant effect on ductility, such that the ductility of similar materials of the same porosity but of different origins, may differ widely [2].

1.2. Transverse rupture strength (Bending strength)

This test is applicable only to materials of negligible ductility. In the ceramic, the property is commonly named as modulus of rupture (MOR). The test is carried out on a long rectangular bar, supported near its ends with a load applied to the central portion of the supported span. There are two methods for applying the load: three-point loading and four-point loading. In order to give correct results, a bar in three-point loading must fracture at the exact centre, but a bar in four-point loading can fracture at any point between the inner two loading points and still provide a valid measurement. Because of this less restrictive fracture requirement, four-point loading is preferred [2].

The test as described and specified herein is applicable only to materials of negligible ductility. If applied to materials showing noticeable plastic deformation (exceeds 0.02 inch [0.5mm] permanent deflection, the maximum load may not be equal to the break load, which could lead to misinterpretation of results. For such materials, the tensile strength test should be used [3].

2. MATERIALS AND METHODS

The material tested is FC-0208. This material consists of iron, copper (1.5-3.9 wt.%) and carbon (0.6-0.9 wt.%). The test method is based on ISO 6892: 2: 2018, Metallic materials, Tensile testing. The test involves straining a test piece by tensile force for the determination of one or more of the mechanical properties [4].

3. RESULTS

The compacts produced by the powder metallurgy method were examined with the Zwick / Roel Z100 machine with maximum force 100kN, with maximum the temperature of 1200°C and the Zwick-clip-on extensometer MN: 194699 Maytec extensometer was used for the tests. This machine is shown in Figure 2.

The ZWICK Z100 testing machine is used to perform static tensile tests of any materials at room temperature and elevated temperature up to 1200°C [5].



Figure.2 Zwick / Roel Z100 machine[5].

Below the description of data received during the tensile test:

- **R_{p0.05}** - tension, beyond which the body does not return to its original shape after removing the stress.
- **R_{p0.1}**- stress corresponding to permanent deformation 0.1%
- **E_m** - Young Modulus - the value determining the elasticity of a material in tension and compression, it expresses the dependence of the relative deformation characteristic for a given material.
- **R_{p0.2}** - yield point is the stress value at which irreversible microscopic plastic strains begin to appear in all grains or the stress in which metal flows under constant load.
- **R_m** - is the stress corresponding to the tensile force F_m obtained during the static tensile test, related to the original cross-sectional area of this specimen.

The behavior of materials in terms of stress - static tensile test. An example picture for shapes for tensile strength test is presented in Figure 3, and the results for tensile test data are shown in Table 1.

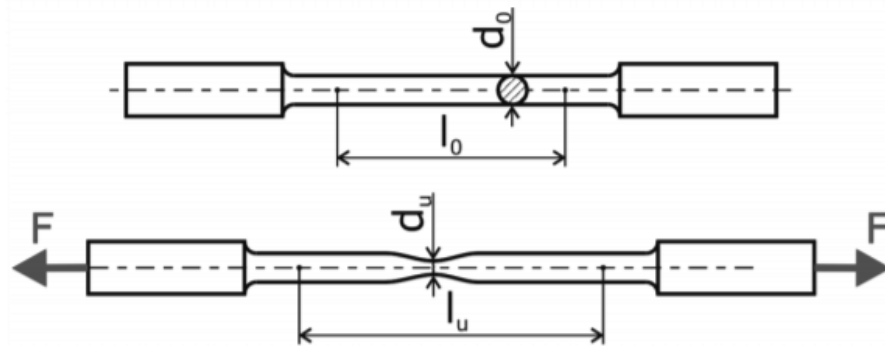


Figure.3 Behavior of materials in terms of stress - static tensile test [6].

Table 1. Tensile test data

Material type	In addition steaming	Density g/cm ³	Temp. [°C]	Rp0.05	Rp0.1	Em	Rp0.2	Rm
A	yes	5,9	22	173	173	149	172	174
A	no	6,9	22	319	366	188	405	464
A	yes	6,9	120	244	324	311	385	392
B	no	6,9	22	211	260	655	298	405
C	no	6,3	120	83,5	93,9	22,4	205	106
D	no	6,9	20	-	-	95,8	-	201
D	no	6,9	120	-	-	87,7	-	223
D	no	5,9	20	-	-	37,9	-	91,9
D	no	5,9	120	-	-	50,2	-	113
D	yes	6,9	22	-	-	-	-	28,6
D	yes	6,9	120	189	-	109	-	191
D	yes	5,9	22	-	-	120	-	132
D	yes	5,9	120	-	-	91	-	105
D	yes	5,9	20	-	-	138	-	145
D	no	6,3	120	-	-	49,9	-	163
D	yes	6,3	120	-	-	75,0	-	131
D	no	6,3	22	148	-	42	-	165
D	yes	6,3	22	-	-	85,5	-	131

4. SUMMARY

The compact made of material D, subjected to the tensile test, did not indicate the required data of the PN-EN ISO 6892-2 standard. The samples broke before the data could be determined. The compact, made of A, B, C material, after heat treatment, with a density of 6.3 g/cm³, and at room temperature, met the requirements of PN-EN ISO 6892-2. In this case, it was possible to determine Rp0.05; Rp0.1; Em; Rp0.2; Rm according to the requirements of PN-EN ISO 6892-2 norm.

The presented data indicate a significant role of the type of sintered material from which the compact is made, namely the powder metallurgy production method. This experiment shows that a classical tensile test should not be performed for FC-0208 materials, but a transverse rupture strength test.

LITERATURE

1. <https://www.nde-ed.org/Physics/Materials/Mechanical/Tensile.xhtml>
2. Anish Upadhyaya; G S Upadhyaya Powder Metallurgy, Science, Technology and Materials; ISBN 978 1 4398 5746 5, published by Universities Press (India) Private Limited; 2011.
3. MPIF 35 - Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products, 2016 Edition.
4. ISO 6892-2:2018 Metallic materials-Tensile testing-Part 2: Method of test at elevated temperature.
5. <https://www.imz.pl/pl/index.php>
6. Jerzy Lis; Nauka o Materiałach; Wykład VIII: Odształcenie materiałów - właściwości sprężyste; Akademia Górniczo-Hutnicza Im. Stanisława Staszica w Krakowie.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Analýza mechanických vlastností bedrovej endoprotézy

Z. Šurdová^a, P. Hanusová^a, D. Medvecká^a, E. Tillova^a, M. Bonek^b

^aŽilinská Univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina Slovenská Republika.
email: surdova@stud.uniza.sk

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: mirosław.bonek@polsl.pl

Abstrakt: Vedecký článok opisuje použitie zliatiny Ti-6Al-4V v medicíne, jej mechanické vlastnosti a biokompatibilitu. Ďalšou pasážou je popis bedrovej endoprotézy a popis jej komponentov. Experimentálny materiál bol dodaný firmou BEZNOSKA, s.r.o., ktorá vyrába implantáty, nástroje a operačné pomôcky určené pre potreby ortopédie a traumatológie. Metodika experimentu bola zvolená z dôvodu zistenia technológie výroby jednotlivých komponentov bedrovej endoprotézy a získania údajov o ich základných mechanických vlastnostiach. Skúmané boli vzorky zliatiny Ti-6Al-4V vytvorené priečnym a pozdĺžnym rezom a vzorky femorálneho drieku a krčka zlomenej bedrovej endoprotézy zo zliatiny Ti-6Al-4V od firmy BEZNOSKA, s. r. o. Analýza sa uskutočnila z dôvodu zistenia príčiny poškodenia bedrovej endoprotézy u pacienta – 61-ročného muža.

Abstract: The paper describes the use of Ti-6Al-4V alloy in medicine, its mechanical properties and biocompatibility. Following part focuses on hip endoprosthesis and a description of its components. The experimental material was provided by company BEZNOSKA, s. r. o., that manufactures implants, surgical instruments and tools intended for the needs of orthopaedics and traumatology. The methodology of the experiment was chosen in order to determine the technology of production of individual components of the hip endoprosthesis and to obtain data about their mechanical properties. The examined material consisted of two samples of Ti-6Al-4V alloy, formed by a latitudinal and a longitudinal cross-section (vertical and horizontal cut) and samples of both femoral stem and neck obtained from a broken hip endoprosthesis made of Ti-6Al-4V alloy manufactured by BEZNOSKA, s. r.o. The analysis was performed to determine the cause of hip endoprosthesis failure in a 61-year-old male patient.

Kľúčové slová: Titán, Ti-6Al-4V, Bedro, Endoprotéza

1. ÚVOD

Veľké množstvo populácie v dnešných časoch podstupuje výmenu bedrového kĺbu, no častým javom je poškodenie bedrovej endoprotézy a niekedy aj nutnosť jej reoperácie. Podľa Slovenského artroplastického registra sa v Slovenskej republike v roku 2020 vykonalo 5354 endoprotetických operácií bedrového kĺbu. Počet reoperácií endoprotéz bedrového kĺbu bol v tom istom roku 352. Najviac operácií, 453, sa vykonalo v Ústrednej vojenskej nemocnici Slovenského národného povstania v Ružomberku. Naopak najviac reoperácií, sa podľa Slovenského artroplastického registra, vykonalo v Univerzitnej nemocnici v Martine, a to 39 [1].

Vývoj endoprotéz je jedným z najťažších v histórii implantačných technológií. V priebehu storočí sa na výrobu endoprotéz použilo množstvo materiálov. Pravdepodobne najstarším známym pokusom o aloartroplastiku bola implantácia umelej náhrady temporomandibulárneho (čefustného) kĺbu, ktorú urobil Carnochan v roku 1840 a implantovaným materiálom bolo drevo. Za priekopníka totálnej endoprotézy bedrového kĺbu (THA) sa považuje Sir John Charnley [2, 3].

Endoprotéza bedrového kĺbu sa skladá z niekoľkých častí. Primárnou časťou je femorálny driek, ktorý slúži ako podpora pre nový bedrový kĺb; ďalšou časťou je hlavica bedrového kĺbu, ktorá je nasadená na femorálnom drieku a tá sa ďalej ukotvuje v jamke bedrového kĺbu. Aby každá táto časť spĺňala svoju funkciu, musí byť v tele pacienta dokonale osadená [4].

Časti totálnej bedrovej endoprotézy, o ktorých pojednáva tento článok boli vyrobené z titánovej zliatiny Ti-6Al-4V. Titán je polymorfný kov bielej farby, ktorý patrí medzi ľahké, ale pevné kovy. V bežnej praxi sa používajú hlavne zliatiny titánu, je to kvôli ich vysokému pomeru pevnosti k hmotnosti, dobrej húževnatosti a tepelnej odolnosti pri vysokých teplotách. K zvýšenému používaniu zliatin titánu ako biomateriálov dochádza vďaka ich nízkemu modulu pružnosti, vynikajúcej biokompatibilite [5, 6].

Zliatina Ti-6Al-4V je najbežnejšie používanou $\alpha + \beta$ zliatinou titánu. Využíva sa predovšetkým v oblastiach kde je dôležitá vysoká odolnosť voči korózií, kombinácia vysokej pevnosti pri nízkych teplotách a nízka hmotnosť. Biokompatibilita je jednou z najlepších vlastností tejto zliatiny. Práve vďaka tomu sa vo vysokej miere používa v medicíne. Nereaguje s telesnými tekutinami, okolitým tkanivom či kosťami a pomáha pri osseointegrácii. Pórovitá štruktúra umožňuje vaskularizáciu s priľnavosťou tkaniva k implantátu, čo umožňuje rýchlejšie zotavenie pacienta po výmene bedrového či kolenného kĺbu [7, 8].

2. EXPERIMENTÁLNE METÓDY

Skúmaný materiál bol odobratý z titánovej zliatiny Ti-6Al-4V. Táto zliatina sa na výrobu komponentov bedrových endoprotéz používa vďaka jej vysokej biokompatibilite a nízkemu modulu pružnosti (Tabuľka 1).

Tabuľka 1. Mechanické vlastni zliatiny Ti-6Al-4V

Table 1. Mechanical properties of alloy Ti-6Al-4V

Materiál	Pevnosť v ťahu [MPa]	Youngov modul [GPa]
Ti-6Al-4V	950	113,8

Materiál použitý v experimente bol odobratý z titánovej zliatiny Ti-6Al-4V od firmy BEZNOSKA, s. r. o. v priečnom a pozdĺžnom reze. Druhým experimentálnym materiálom boli vzorky femorálneho drieku a krčka zlomenej bedrovej endoprotézy zo zliatiny Ti-6Al-4V rovnako od firmy BEZNOSKA, s. r. o. Vzorky boli pre štruktúrnú analýzu pripravené štandardným metalografickým postupom a leptané 10 % HF. Štruktúrna analýza sa uskutočnila na inverznom svetelnom optickom metalografickom mikroskope NEOPHOT 32. Na zvýraznenie hraníc zŕn, bol použitý Nomarského interferenčný diferenciálny kontrast.

Ďalej boli skúmané vzorky odobraté priamo z femorálneho drieku a krčka zlomenej bedrovej endoprotézy (Obrázok 1) vyrobenej zo zliatiny Ti-6Al-4V od firmy Beznoska s.r.o. Vzorky boli pripravené rovnakým metalografickým postupom ako vzorky priečného a pozdĺžneho rezu. Na zvýraznenie jednotlivých štruktúrnych zložiek bolo použité polarizované svetlo. Štruktúrna analýza sa uskutočnila za účelom zistenia technológie výroby jednotlivých komponentov bedrovej endoprotézy zliatiny Ti-6Al-4V.



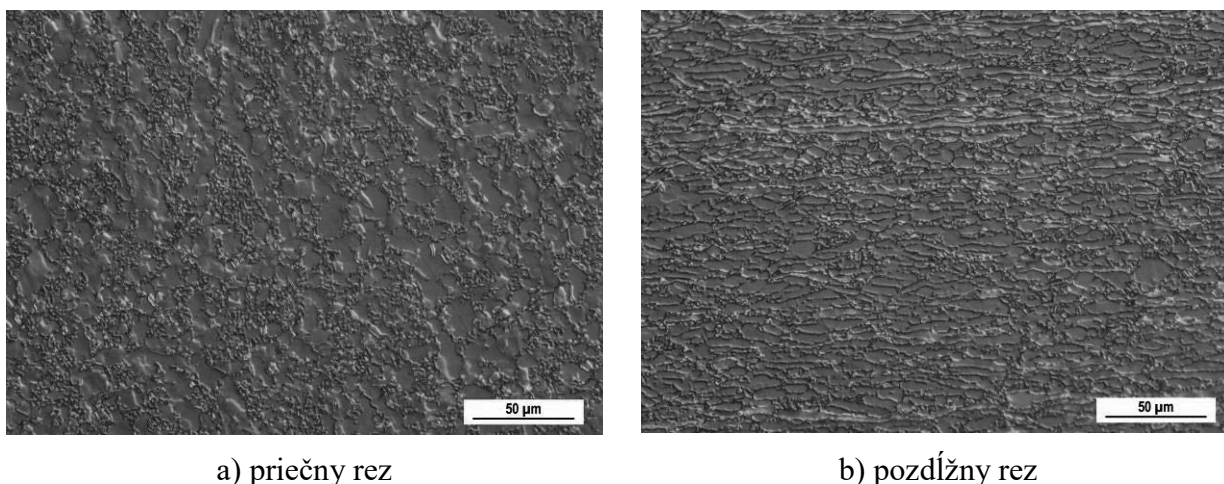
Obrázok 1. Necementovaná totálna endoprotéza bedrového kĺbu (Beznoska 2020)

Figure 1. Cementless total hip endoprosthesis (Beznoska 2020)

Druhá pasáž bola zameraná na uskutočnenie statickej skúšky mikrotvrdoosti podľa Vickersa. Tento experiment hodnotí dve vzorky zliatiny Ti-6Al-4V, a to z femorálneho drieku a krčka bedrovej endoprotézy od firmy Beznoska. Meranie mikrotvrdoosti bolo vykonané na prístroji ZHV μ Micro Vickers od firmy Zwick/Roell. Pre obe vzorky bolo použité zaťaženie HV 0,5 (4,903 N), a čas zaťaženia bol 10,5 s. Hodnotenú boli dve vzorky zliatiny Ti-6Al-4V, a to vzorka z femorálneho drieku a krčka bedrovej endoprotézy.

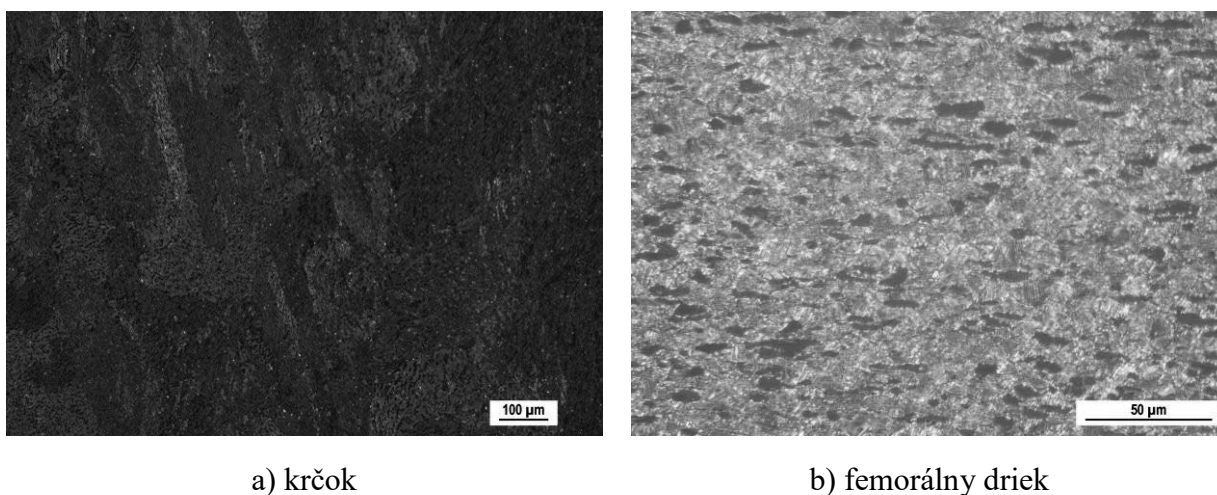
3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vo vzorkách priečného a pozdĺžneho rezu zhotovených zo základného materiálu, zliatiny Ti-6Al-4V (Obrázok 2.), bola pozorovaná α -fáza a β -fáza. Rovnako bolo možné sledovať lamely α -fázy, ktoré boli rôzneho tvaru a veľkosti. Vo vzorke pozdĺžneho rezu (Obrázok 2b)), bolo pozorované horizontálne usporiadanie zŕn, s pozdĺžnym riadkovaním.



Obrázok 2. Ti-6Al-4V (BEZNOSKA, s. r. o.), lept. 10 % HF, DIK-Nomarski zv. 500x
 Figure 2. Ti-6Al-4V (BEZNOSKA, s. r. o.), etched 10 % HF, DIC-Nomarski 500x magnification

Pozorovaním mikroštruktúry vzoriek femorálneho drieku a krčka zlomenej bedrovej endoprotézy sa zistilo, že krčok (Obrázok. 3a)) bedrovej endoprotézy bol vyrobený technológiou kovania, výsledkom čoho je jemnozrná polyedrická štruktúra tvorená lamelami α -fázy. Femorálny driek (Obrázok. 3b)) bol vyrobený odlievaním, čomu nasvedčuje charakteristická mikroštruktúra tvorená predĺženými zrnami, riadkovitosťou a pri menších zväčšeniach bola viditeľná aj linearita.

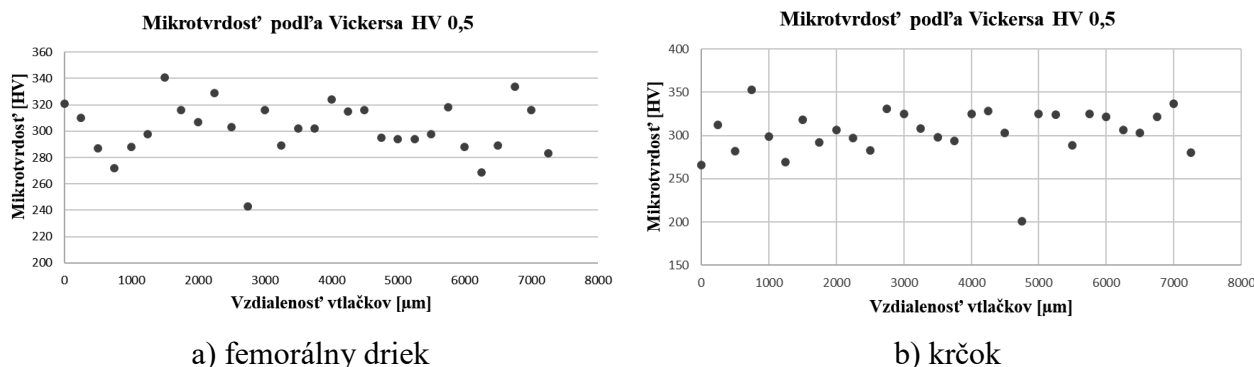


Obrázok 3. Ti-6Al-4V (Beznoska), lept. 10 % HF, polarizované svetlo zv. 100 x
 Figure 3. Ti-6Al-4V (Beznoska), etched 10 % HF, polarized light 100x magnification

Meranie mikrotvrdości na vzorke femorálneho drieku (Obrázok. 4a)) bolo uskutočnené tridsiatimi vpichmi v horizontálnej línii. Vzďialenosť medzi jednotlivými vtláčkami bola 250 μm . Nameraná mikrotvrdosť sa pohybovala v rozmedzí od 243 HV 0,5 do 341 HV 0,5. Po nameraní sa výpočtom aritmetického priemeru stanovila priemerná hodnota mikrotvrdości femorálneho drieku 301,9 HV 0,5.

Pri vzorke z krčka (Obrázok. 4b)) sa meranie uskutočnilo tridsiatimi vpichmi v horizontálnej línii. Vzďialenosť medzi jednotlivými vtláčkami bola rovnaká, 250 μm . Hodnoty mikrotvrdości

sa pohybovali v rozmedzí od 201 HV 0,5 do 353 HV 0,5. Následne bola vypočítaná priemerná hodnota mikrotvrdoosti, ktorá sa rovnala 304,1 HV 0,5.



Obrázok 4. Priebeg mikrotvrdoosti v jednotlivých častiach zlomenej bedrovej endoprotézy
 Figure 4. The charting of microhardness in individual parts of a broken hip endoprosthesis

Hodnoty mikrotvrdoosti sa v jednotlivých vtláčkoch líšili iba minimálne, Vykonaním merania mikrotvrdoosti vo vzorkách femorálneho drieku a krčka, bolo zistené, že zlomenie bedrovej endoprotézy v tele 61-ročného pacienta nebolo spôsobené zmenami mikrotvrdoosti v jednotlivých pozorovaných častiach bedrovej endoprotézy.

4. ZÁVER

Tento vedecký článok sa zaoberá skúmaním dôvodov zlyhania endoprotézy bedrového kĺbu v tele 61-ročného pacienta. Vo vykonaných experimentoch boli skúmané vzorky zliatiny Ti-6Al-4V v priečnom a pozdĺžnom reze a vzorky z femorálneho drieku a krčka zlomenej bedrovej endoprotézy.

Na základe vykonaných experimentov a pozorovaní môžeme vyvodit' nasledujúce závery:

- Mikroštruktúra a mechanické vlastnosti femorálneho drieku a krčka, ktoré boli experimente skúmané sú ovplyvňované technológiou spracovania materiálu a rovnako aj tepelným spracovaním.
- Nedodržanie výrobných a prevádzkových postupov pri výrobe jednotlivých komponentov bedrovej endoprotézy vedie k nedokonalému rozloženiu síl v endoprotéze pri jej mechanickom zaťažovaní. Pri pohybe pacienta potom dochádza k cyklickému namáhaniu, ktoré môže iniciovať vznik trhliny, jej šírenie a nakoniec môže dôjsť k lomu. Preto je potrebné, aby sa čo najdokonalejšie dodržiavali výrobné a rovnako aj operačné postupy.
- Vykonaním statickej skúšky mikrotvrdoosti podľa Vickersa no vzorkách zo zlomenej bedrovej endoprotézy od firmy BEZNOSKA, s. r. o. bolo zistené, že vzorky z femorálneho drieku a krčka bedrovej endoprotézy nevykazujú významné odchýlky v hodnotách ich mikrotvrdoosti.
- Výsledky experimentu potvrdili homogenitu oboch vzoriek. Vzorka, odobratá z krčka mala mierne vyššiu tvrdosť. Meranie potvrdilo, že zlomenie endoprotézy nebolo spôsobené zmenou tvrdosti v jednotlivých častiach vzoriek.

POĎAKOVANIE

Dielo vzniklo ako súčasť projektovo orientovaného vzdelávania - PBL, v súťaži IV v rámci programu Iniciatíva excelentnosti – Politechnika Śląska, Gliwice

LITERATÚRA

1. SAR. [online register]. Slovenský artroplastický register. [cit. 2021-05-21]. Dostupné z: <https://sar.mfn.sk/pracoviska> LONG, M., RACK, HJ. 1998.
2. MEROLA, M., AFFATATO, S. 2019. Materials for Hip Prostheses: A Review of Wear and Loading Considerations. [online]. 2019 [cit. 2020-1-19]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6384837/>
3. ČECH, O., PAVLANSKÝ, R. 1983. Aoplastika kyčelního kloubu, 2 vyd. Praha: Avicenum, zdravotnické nakladatelství. ISBN 08-028-83.
4. Totálna endoprotéza kĺbu. [online]. 2017 [cit. 2021-05-20]. Dostupné z: <http://hovormeoklboch.sk/2017/12/totalna-endoproteza-klbu/>
5. SKOČOVSKÝ, P., BOKŮVKA, O., KONEČNÁ, R., et al. 2014. Náuka o materiáli. Žilinská univerzita v Žiline: EDIS. ISBN 978-80-554-0871-2.
6. LONG, M., RACK, HJ. 1998. Titanium alloys in total joint replacement--a materials science perspective [online]. 1998 [cit. 2021-05-25]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9839998>
7. TITANIUM TI6AL4V GRADES. [online]. 2016 [cit. 2021-05-19]. Dostupné z: <https://www.titanium.com.sg/2016/09/15/titanium-ti6al4v-grades/>
8. MITCHELL, J. 2017. Ti-6Al-4V Titanium – Essential Reading. [online]. 2017 [cit. 2021-03-16]. Dostupné z: <https://www.engineeringclicks.com/ti-6al-4v-titanium-essential-reading/>

Porównanie mikrostruktury i wybranych własności powłok natryskiwanych metodą HVOF na podłożu ze stali S235

M. Szukała^a, E. Jonda^b, Ł. Reimann^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

e-mail: ewa.jonda@polsl.pl, lukasz.reiman@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań mikrostruktury i wybranych własności powłoki WC-Co-Cr natryskiwanej cieplnie metodą HVOF (High Velocity Oxy Fuel) na podłożu z niskostopowej stali S235. Celem pracy było porównanie wpływu odległości wylotu dyszy palnika względem natryskiwanego podłoża na mikrostrukturę, mikrotwardość, chropowatość, oraz odporność na korozję powłok. Na podstawie badań mikrostruktury stwierdzono, że powłoki wykazują w miarę gęstą i jednolitą strukturę, a cząsteczki materiału powłokowego są równomiernie rozłożone na powierzchni. Porowatość badanych powłok jest typowa dla innych natryskiwanych metodą HVOF i wzrasta wraz ze zwiększeniem odległości natryskiwania.

Abstract:

The article presents the investigations results of the microstructure and selected properties of the WC-Co-Cr coating thermal-sprayed with the HVOF (High Velocity Oxy Fuel) method on the substrate made of low-alloy S235 steel. The aim of the work is to compare the effect of the distance between the torch nozzle from the sprayed substrate to the microstructure, microhardness, roughness and corrosion resistance of steel. Based on the microstructure investigations, it was found that the coatings show a relatively dense and uniform structure, and the coating material particles are evenly distributed over the surface. The porosity of the tested coatings is typical of other HVOF sprayed and increases with increasing spray distance.

Słowa kluczowe: natryskiwanie cieplne naddźwiękowe HVOF, mikrostruktura, porowatość, mikrotwardość, odporność na korozję.

1. WSTĘP

Podstawowymi przyczynami niszczenia większości urządzeń technicznych są procesy korozji, zużycia ściernego oraz erozyjnego, które stanowią poważny problem w zapewnieniu wymaganej trwałości użytkowej maszyn oraz mają istotny wpływ na całkowite koszty eksploatacji. Jedną z metod pozwalających zminimalizować straty spowodowane procesami zużycia jest wytwarzanie powłok ochronnych (zabezpieczających materiał konstrukcyjny przed ich wpływem) bądź też regeneracyjnych, technologią natrysku cieplnego, która umożliwia

kształtowanie własności powierzchniowych poprzez wytworzenie warstw o znacznej odporności na ścieranie, zabezpieczenie przed wpływem wysokiej temperatury oraz korozją. Jedną z najczęściej stosowanych technologii nanoszenia powłok ochronnych jest m.in. naddźwiękowe natryskiwanie powłok HVOF (High Velocity Oxy Fuel), a powłoki natryskiwane tą metodą charakteryzują się bardzo wysoką jakością, dobrymi własnościami mechanicznymi, relatywnie dużą siłą przylegania do podłoża, niską porowatością, odpornością korozyjną oraz niskimi naprężeniami wewnątrz powłoki. Do najistotniejszych zastosowań metody HVOF należy natryskiwanie powłok cermetalowych na bazie węgla wolframu (WC), gdzie ze względu na niską temperaturę uzyskiwaną przez cząstki w niewielkim stopniu zachodzi przemiana węgla. Ze względu na to, że węgiel wolframu (WC) może być dobrze zwilżany m.in. przez kobalt (Co), nikiel (Ni), żelazo (Fe) i kobalt - chrom (Co - Cr), materiały cermetalowe na bazie tego węgla są jednym z najczęściej stosowanych materiałów cermetalowych [1-4].

Powłoki na bazie WC-Co natryskiwane metodą HVOF stanowią szeroko stosowaną grupę materiałów wykorzystywanych w warunkach, których wymagana jest wysoka wytrzymałość na zużycie ściernie, erozję, kawitację. W środowiskach, które są zarówno erozyjne, jak i korozyjne, należy wziąć pod uwagę własności korozyjne spoiwa metalicznego. Czysty kobalt ulega korozji, gdy jest narażony na działanie środowisk korozyjnych, takich jak np. woda morską. Odporność korozyjną można poprawić przez dodanie chromu do spoiwa metalicznego. Przykładami udanego zastosowania takich powłok są np. zasuwki i zawory kulowe stosowane w przemyśle morskim, w którym stosuje się powłoki HVOF z węgla wolframu, kobaltu i chromu WC-Co-Cr. W celu osiągnięcia pożądanego odporności na zużycie ściernie oraz korozję, ważne jest zoptymalizowanie materiału powłokowego i warunków procesu natryskiwania [5-8].

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

2.1. Materiał do badań

Badania wykonano na próbkach z niskostopowej stali S235 o składzie chemicznym podanym w tablicy 1. Materiał do badań wycięto z arkusza blachy (4 x 10 m) o grubości 4 mm walcowanej na gorąco.

Tablica 1. Skład chemiczny stali S235 [9]

Table 1. Chemical composition of S235 [9]

Gatunek stali	Granica plastyczności $R_e, N/mm^2$	Udarność KV, J	Wytrzymałość na rozciąganie $R_m, N/mm^2$
S235	235	27	360 ÷ 510

Przed wykonaniem natryskiwania cieplnego powierzchnię materiału podłoża poddano piaskowaniu korundem i czyszczeniu w płuczce ultradźwiękowej. Na tak przygotowanej powierzchni stalowych płytek natryskiwano powłoki z komercyjnego proszku WC-Co-Cr (86-10-4; Amperit 554.071) marki Höganäs (Rys. 1) z wykorzystaniem pistoletu do natryskiwania płomieniowego naddźwiękowego HVOF (High Velocity Oxy Fuel) firmy C-CJS spray system Thermico (CERTECH Company, Wilamowice, Polska). Wielkość cząstek proszku użytego

do natryskiwania powłok wynosiła - $25 \pm 5 \mu\text{m}$. Skład chemiczny proszku WC-Co-Cr przedstawiono w tabelicy 2.



Rysunek 1 Morfologia proszku WC-Co-Cr użytego do natryskiwania cieplnego, SEM

Figure 1 The morphology of WC-Co-Cr powder used for thermal spraying, SEM

Tablica 2 Skład chemiczny proszku WC-Co-Cr (Amperit 554.071) [10]

Table 2 Skład chemiczny proszku WC-Co-Cr (Amperit 554.071) [10]

Proszek	Stężenie masowe pierwiastków,%					
	Co	Cr	Fe	C	O	W
WC-Co-Cr	8,5-11,5	3-5	maks. 0,6	5-6	maks. 0,2	reszta

Wykonano trzy powłoki z tego samego proszku WC-Co-Cr, zmieniając odległość wylotu dyszy pistoletu od podłoża w kolejności: 240 (A1), 280 (A2) i 320 (A3) mm. Pozostałe parametry procesu pozostały bez zmian. Parametry procesu zamieszczono w tabelicy 3.

Tablica 3 Parametry procesu natryskiwania powłoki WC-Co-Cr metodą HVOF

Table 3 Parameters of the spraying process of the WC-Co-Cr coating by the HVOF method

Przepływ paliwa, l/min	600
Przepływ tlenu, l/min	250
Przepływ gazu, l/min	28
Prędkość podawania proszku, g/min	30
Odległość natrysku, mm	A1-240
	A2-280
	A3-320

2.2. Metodyka badań

Materiał do badań z naniesioną powłoką WC-Co-Cr cięto w płaszczyźnie prostopadłej do powierzchni natryskiwanej na urządzeniu Discotom-60, przy jednoczesnym chłodzeniu wodą w celu uniknięcia przegrzania. Przecięte próbki inkludowano na gorąco w automatycznej prasie CitoPress-20 firmy Struers. Zainkludowane próbki poddano obróbce mechanicznej przy użyciu półautomatycznej szlifierki - polerki Tegamin - 30 Struers podzielonej na dwa

procesy: szlifowanie na papierach ściernych o ziarnistości 220 – 1200 μm i polerowanie z wykorzystaniem past diamentowych o ziarnistości 6 – 1 μm .

Obserwacje mikrostruktur natryskiwanych powłok oraz pomiary ich grubości wykonano w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) Supra 35 Zeiss, z wykorzystaniem detektora elektronów wtórnych oraz wstecznie rozproszonych. Analizę składu chemicznego badanych powłok wykonano na mikroskopie skaningowym wyposażonym w spektrometr rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS (Energy Dispersive Spectrometer). Pomiary porowatości wykonano na przekrojach poprzecznych zgodnie z normą ASTM E2109-01. Wykorzystano mikrofotografie wykonane przy powiększeniach 500x. Do obliczenia porowatości metodą analizy obrazu zastosowano oprogramowanie ImageJ. Pomiary. Analizę topografii oraz pomiary chropowatości powłok wykonano z wykorzystaniem konfokalnego mikroskopu skanującego laserowo (ang. Scanning Laser Confocal Microscopes) firmy LSM5 Excite Zeiss.

Mikrotwardość naniesionych powłok mierzono wgłębnikiem Vickresa pod obciążeniem 2,94 N (HV0,3) za pomocą testera twardości HV-1000 (Sinowon). Dla każdej powłoki wykonano 10 wgłębień, następnie obliczono wartości średnie i odchylenia standardowe.

Nieelektrochemiczne badania odporności korozyjnej natryskiwanych powłok wykonano przy użyciu komory do cyklicznych testów korozyjnych firmy ASCOTT CCP 450ip Ascott zgodnie z normą [11], w roztworze mgły solnej 5 % NaCl, w temperaturze 35 °C. Analizę wyników wykonano przy wykorzystaniu metody grawimetrycznej, stosowanej do ilościowej oceny procesów korozyjnych oraz poprzez obserwację wizualną powierzchni po upływie 2, 6, 24, 48 i 96 godzin, która ma charakter jakościowy i dostarcza danych ogólnych.

Badania odporności na korozję elektrochemiczną wykonano przy użyciu Potencjostatu/Galwanostatu ATLAS 0531 EU firmy Atlas-Sollich, zgodnie z normą [12], które zrealizowano w dwóch etapach:

1. Wyznaczenie potencjału obwodu otwartego w warunkach bezprądowych;
2. Polaryzacja metodą potencjodynamiczną od potencjału startowego pomniejszonego o 100 mV.

Tempo przyrostu potencjału wynosiło 1 mV/s, warunki przerywania polaryzacji to osiągnięcie przez potencjał wartości 1V lub przez prąd wartości 1mA. Testy korozyjne wykonano w środowisku wodnym roztworu NaCl o stężeniu 0,01 M. Wyniki eksperymentu wyznaczono przy zastosowaniu metody ekstrapolacji Tafela. Parametry urządzenia przedstawiono w tabelicy 4.

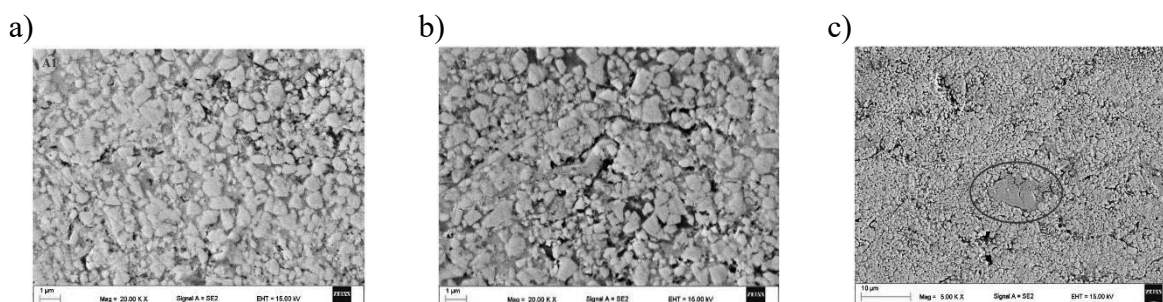
Tablica 4 Dane techniczne potencjostatu ATLAS 0531 EU

Table 4 Technical data of the ATLAS 0531 EU potentiostat

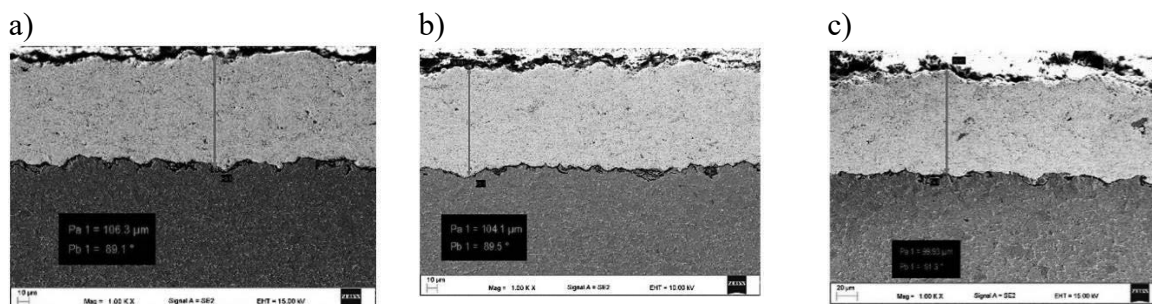
Ilość elektrod do podłączenia	Max 5
Liniowy zakres pracy elektrody badanej, V	10
Maksymalny prąd elektrody badanej, A	2
Dokładność potencjału, %	około 2
Impedancja wejściowa, TOhm	>1
Oprogramowanie	NOVA 1.11

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Na podstawie obserwacji w skaningowym mikroskopie elektronowym stwierdzono, że mikrostruktura badanych powłok A1, A2 i A3 charakteryzuje się dużą gęstością oraz porowatością typową dla powłok natrykiwanych metodą HVOF (rys. 2). Ponadto wytworzone powłoki wykazują w miarę jednolitą strukturę, a cząsteczki materiału powłokowego są równomiernie rozłożone na powierzchni. Powłoki połączone są z podłożem w sposób adhezyjny, o czym świadczy falista linia tych połączeń (rys.3) powstająca w wyniku mechanicznego zakleszczania uplastycznionych zairon proszku w trakcie procesu natrykiwania. Cząstki WC są osadzone w matrycy Co-Cr (faza spoiwa), jest to cecha charakterystyczna dla tego rodzaju osadzanych powłok metodą HVOF. Oprócz występujących porów, w powłokach zidentyfikowano również niewielkie pęknięcia (rys. 2b) oraz niestopione cząstki węgla w metalicznej osnowie (rys. 2c).

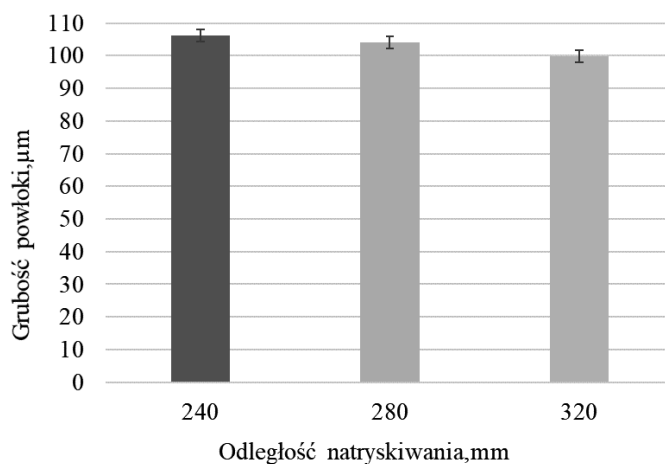


Rysunek 2 Mikrostruktura powłok WC-Co-Cr: a) A1, b) A2, c) A3 (SEM)
 Figure 2 Microstructure of WC-Co-Cr sprayed coatings: a) A1, b) A2, c) A3 (SEM)



Rysunek 3 Typowy obraz SEM na przekroju poprzecznym powłok natrykiwanych metodą HVOF: a) A1, b) A2, c) A3
 Figure 3 Typical SEM image on the cross section of HVOF sprayed coatings: a) A1, b) A2, c) A3

Pomiary grubości wytworzonych powłok A1, A2 i A3 (rys. 3) wskazują, że największą grubością wynoszącą $106,3 \pm 2,38 \mu\text{m}$ charakteryzuje się powłoka A1, natomiast najmniejszą – $99,93 \pm 5,30 \mu\text{m}$ powłoka A3. Na rysunku 4 przedstawiono porównanie wpływu odległości natrykiwania na grubość otrzymanych powłok.



Rysunek 4 Wpływ odległości natrykiwania na grubość natrykiwanych powłok WC-Co-Cr: A1, A2 i A3.

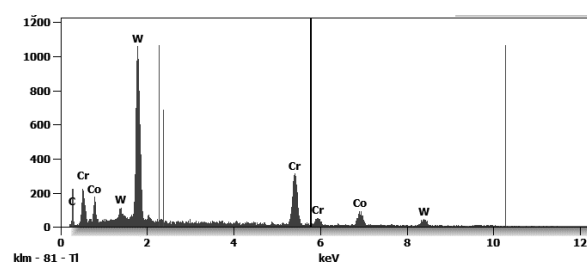
Figure 4 The influence of spraying distance on the thickness of sprayed WC-Co-Cr: A1, A2 and A3 coatings

Wykonane pomiary porowatości powłok, wskazują, że najmniejszą porowatością wynoszącą $2,5 \pm 0,4$ % charakteryzuje się powłoka A1. Wraz ze wzrostem odległości natrykiwania poziom porowatości wzrasta. Dla próbki A2 wartość ta wynosi $3,4 \pm 0,6$ %. Największą porowatość, wynoszącą $4,2 \pm 0,7$ % zanotowano w przypadku powłoki A3.

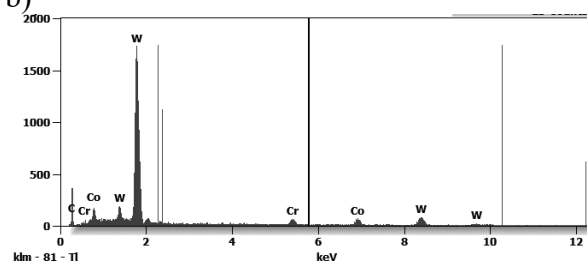
Wyniki analizy składu chemicznego (EDS) powłok A1, A2 i A3 potwierdzają obecność pierwiastków W, Co, Cr, C, co pokazano na rysunku 5.



a)

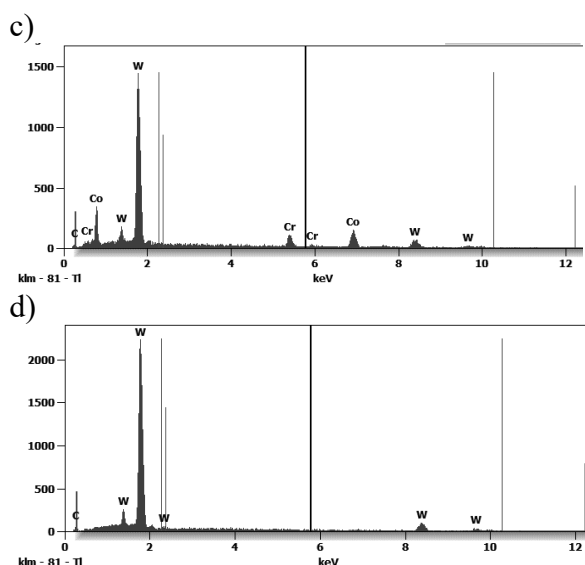


b)



Wyniki analizy składu chemicznego
powłoki A3

Pierwiastek, %	C	Cr	Co	W
pkt. 1	3,6	27,3	12,9	56,2
pkt. 2	3,7	4,5	9,3	82,5
pkt. 3	2,0	6,9	21,8	69,2
pkt. 4	2,0	8,0	19,8	70,3
pkt. 5	3,7	-	-	96,3



Rysunek 5 Mikrostruktura powłoki A3; analiza składu chemicznego (EDS) a)-pkt.1, b)-pkt.2, c)-pkt.3, d)-pkt.4

Figure 5 *Microstructure of A3 sprayed Coatings; chemical composition analysis (EDS) from: a) -point 1, b) -point 2, c) -point 3, d) -point 4*

Pomiary chropowatości powierzchni natrykiwanych powłok, wskazują, że najmniejszą chropowatością (R_a - średnia arytmetyczna rzędnych profilu chropowatości), wynoszącą $4 \pm 0.5 \mu\text{m}$ charakteryzuje się powłoka A1, natomiast największą A3, której chropowatość wynosi $4.7 \pm 0.1 \mu\text{m}$. Wiadomo, że mniejsza chropowatość korzystnie wpływa na podwyższenie odporności na zużycie ściernie. Wielkość chropowatości powłok związana jest morfologią oraz wielkością ziaren materiału powłokowego, a także szybkością przepływu tlenu. Ponadto niższa prędkość i temperatura cząstek, wynikające ze zwiększonego dystansu dyszy palnika względem natrykiwanego podłoża, wpływają na mniejszy stopień przetopienia bądź uplastycznienia cząstek materiału powłokowego i zwiększają tym samym chropowatość osadzonej powłoki. Rysunek 6 przedstawia zależność chropowatości powłoki od zastosowanej odległości natrykiwania materiału powłokowego.

Rysunek 6 Wpływ odległości natrykiwania na chropowatość powłoki
Figure 6 *Effect of the spray distance on the roughness of the coating*

Na podstawie wyników badań mikrotwardości, stwierdzono, że największą mikrotwardość wynoszącą 1211 ± 101 HV0.3 odnotowano dla próbki A1, natomiast najmniejszą 1099 ± 110 dla A3. Wyniki mikrotwardości powłok WC-Co-Cr przedstawiono w tabelicy 5.

Tablica 5 Mikrotwardość powłoki WC-Co-Cr

Table 5 The microhardness of the WC-Co-Cr coating

Oznaczenie próbki	Mikrotwardość, HV0,3
A1	1211±101
A2	1193±126
A3	1099±110

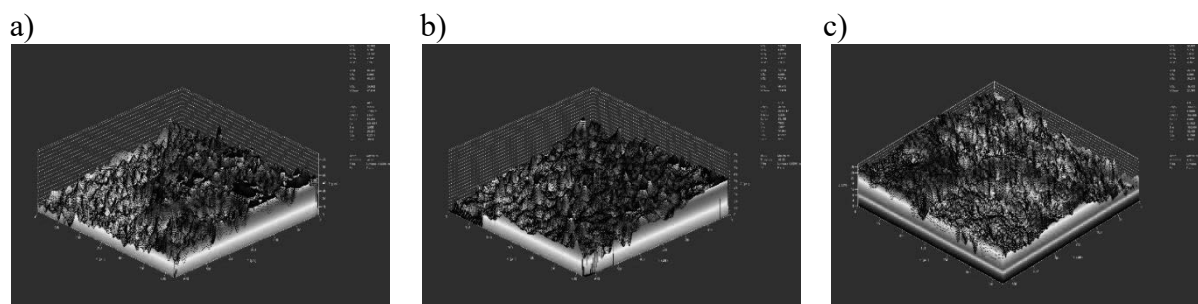
Próbki do badań odporności na korozję w komorze solnej zważono przed badaniem i następnie każdorazowo po wyjęciu z komory solnej po upływie czasu ekspozycji w 5% r-NaCl, zgodnie z normą, a uzyskane wyniki zestawiono w tabelicy 6.

Tablica 6 Zmiana masy próbek w trakcie testu korozyjnego w komorze solnej

Table 6 Mass change of samples during the corrosion test in the salt spray chamber

Czas testu korozyjnego w komorze solnej, h	Masa próbek, g		
	A1	A2	A3
0	24,8016	26,0388	25,3870
2	24,8021	26,0396	25,3880
6	24,8066	26,0469	25,3959
24	24,8169	26,0620	25,4071
48	24,8255	26,0712	25,4135
96	24,8403	26,0888	25,4230

Największą odporność na korozję wykazuje próbka A3, której przeciętne zużycie przekroju na rok (V_p) wynosi $0,7788$ mm/rok. Należy ona do grupy materiałów o mniejszej odporności korozyjnej. Najgorszy wynik po teście korozyjnym uzyskała próbka A2, dla której V_p wynosi $1,0816$ mm/rok. Należy ona do grupy materiałów mało odpornych na korozję. Próbka A1, której V_p wynosi $0,836994$ mm/rok, została sklasyfikowana podobnie, jak próbka A3 do grupy materiałów o mniejszej odporności korozyjnej. Na rysunku 7 pokazano topografię powłok WC-Co-Cr: a) A1, b) A2), c) A3 po teście korozyjnym w komorze solnej po upływie 96h.



Rysunek 7. Topografia powierzchni powłok WC-Co-Cr: a) A1, b) A2), c) A3 po teście korozyjnym w komorze solnej po upływie 96 h

Figure 7 Surface topography of WC-Co-Cr coatings: a) A1, b) A2), c) A3 after the corrosion test in the salt spray chamber after 96 h

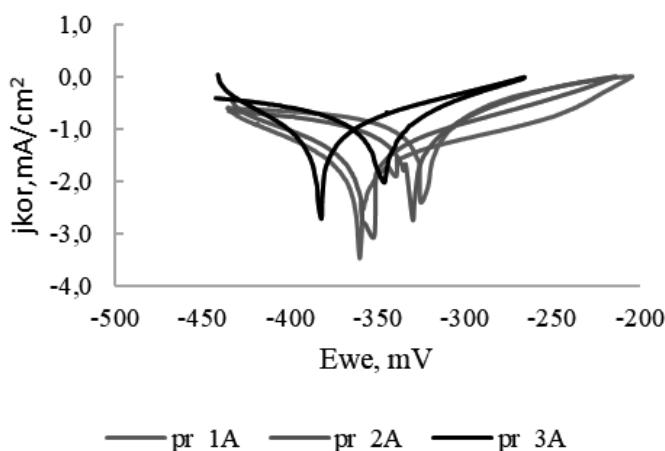
W badaniach korozji elektrochemicznej potencjał korozyjny (E_{kor}) i gęstość prądu korozyjnego (I_{kor}) wyznaczono zgodnie z prawem Tafela. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabelicy 7.

Tablica 7 Wyniki testu korozyjnego na potencjostacie dynamicznym

Table 7 Corrosion test results on dynamic potentiostat

	A1	A2	A3
E_{ocp} , mV	-337	-335	-344
R_p , Ohm/cm ²	1069	643	255
E_{kor} , mV	-360	-356	-384
I_{kor} , μA/cm ²	17,7	27,8	51,2
E_{pr} , mV	-230	-242	-293
E_{rp} , mV	-316	-308	-

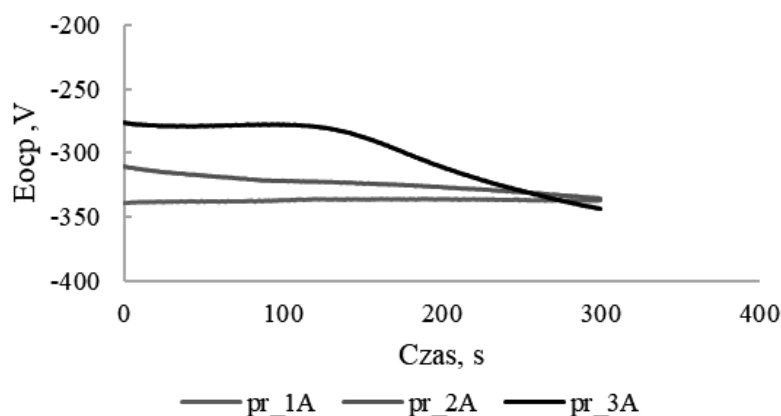
Na rysunku 8 przedstawiono potencjodynamiczne krzywe polaryzacji powłok A1, A2 i A3. Wygląd i przebieg krzywych polaryzacji wskazuje, że powłoki próbek A1 oraz A2 uzyskały zbliżone wartości potencjału korozyjnego (E_{kor}), tj. odpowiednio -360 oraz -356 mV. Dla próbki A3 odnotowano potencjał korozyjny na poziomie -384 mV. Wyższa porowatość w powłoce próbki A3 sprzyja mechanizmowi korozji mikroszczelinowej wzdłuż granic faz. Najwyższą gęstość prądu - 51,2 μA/cm² uzyskała próbka A3, a najniższą - 17,7 μA/cm² próbka A1. Wyższe wartości gęstości prądu wpływają niekorzystnie na odporność korozyjną materiału. Na podstawie krzywej można wnioskować, że nie utworzyła się warstwa pasywna, ponieważ materiał aktywnie roztwarza się w środowisku NaCl.



Rysunek 8 Potencjodynamiczne krzywe polaryzacji powłok WC-Co-Cr: A1, A2, A3

Figure 8 Potentiodynamic polarization curves of WC-Co-Cr coatings: A1, A2, A3

Na przedstawionym wykresie potencjału otwartego (rys. 9) widać, że potencjał próbki A3 spada po upływie 150 sekund, co wskazuje na brak możliwości wytworzenia na jej powierzchni warstwy pasywnej. Próbki A1 i A2 utrzymywały wartości na stałym poziomie, jednak ze względu na krótki czas trwania testu nie można dokładnie określić „zachowania” powłok A1 i A2.



Rysunek 9 Wykres EOCp dla powłok WC-Co-Cr: A1, A2, A3
 Figure 9 EOCp diagram for WC-Co-Cr coatings: A1, A2, A3

4. PODSUMOWANIE

W pracy zbadano i porównano wpływ odległości natrykiwania cieplnego naddźwiękowego HVOF na mikrostrukturę oraz wybrane własności cermetalowych powłok WC-Co-Cr. Materiał podłoża stanowiła blacha ze stali niskostopowej S235. Na wypiąskowanej powierzchni podłoża natrykiwano powłoki z komercyjnego proszku WC-Co-Cr (86-10-4; Amperit 554.071) marki Höganäs z wykorzystaniem pistoletu do natrykiwania płomieniowego naddźwiękowego HVOF (High Velocity Oxy Fuel) firmy C-CJS spray system Thermico. Powłoki natrykiwano z trzema różnymi odległościami dyszy palinka (A1, A2, A3) w stosunku do podłoża, pozostałe parametry procesu pozostały bez zmian. Następnie wykonano badania mikrostruktury, składu chemicznego, porowatości, chropowatości, mikrotwadości oraz nieelektrochemiczne i elektrochemiczne testy odporności korozyjnej.

6. WNIOSKI

Na podstawie wykonanych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Mikrostruktura badanych powłok A1, A2 i A3 charakteryzuje się dużą gęstością oraz porowatością typową dla powłok natrykiwanych metodą HVOF. Niezależnie od odległości natrykiwania powłoki, cząstki WC są osadzone w matrycy Co-Cr. Oprócz występujących porów, w powłokach zidentyfikowano również niewielkie pęknięcia oraz niestopione cząstki węgla w metalicznej osnowie.
2. Największą grubością wynoszącą $106,3 \pm 2,38 \mu\text{m}$ charakteryzuje się powłoka A1, natomiast najmniejszą – $99,93 \pm 5,30 \mu\text{m}$ powłoka A3. Grubość powłoki maleje wraz ze wzrostem odległości dyszy palinka w stosunku do podłoża.
3. Najmniejszą porowatością wynoszącą $2,5 \pm 0,4 \%$ charakteryzuje się powłoka A1. Wraz ze wzrostem odległości natrykiwania poziom porowatości wzrasta. Dla próbki A2 wartość ta wynosi $3,4 \pm 0,6 \%$. Największą porowatość, wynoszącą $4,2 \pm 0,7 \%$ zanotowano w przypadku powłoki A3.
4. Najmniejszą chropowatością wynoszącą $Ra=4 \pm 0,5 \mu\text{m}$ charakteryzuje się powłoka A1, natomiast największą A3, której chropowatość wynosi $Ra=4,7 \pm 0,1 \mu\text{m}$. Mniejsza prędkość i temperatura cząstek, wynikające ze zwiększonego dystansu wylotu dyszy palinka

względem natryskiwanego podłoża, wpływają na mniejszy stopień przetopienia bądź uplastycznienia cząstek materiału powłokowego i zwiększają tym samym chropowatość osadzonej powłoki.

5. Największą mikrotwardość wynoszącą 1211 ± 101 HV0.3 odnotowano dla próbki A1, natomiast najmniejszą 1099 ± 110 dla A3. Wysoka twardość osadzanych powłok może przyczynić się do wzrostu ich odporności na zużycie ściernie.
6. Wyniki badań nieelektrochemicznych w komorze solnej wskazują, że powłoka A3 wykazuje najlepszą odporność korozyjną ($V_p = 0,7788$, mm/rok), natomiast najgorszą A2 ($V_p = 1,0816$ mm/rok). Topografia powłok wykonana po teście korozyjnym w komorze solnej wskazuje na rozpuszczenie twardej fazy WC, inicjując korozję na granicy węglík-metal.
7. Powłoki próbek A1 oraz A2 uzyskały lepsze wartości potencjału korozyjnego (E_{kor}) odpowiednio -360 oraz 356 mV, niż A3, której potencjał korozyjny wynosi -384 mV. Wyższa porowatość w powłoce próbki A3 sprzyja mechanizmowi korozji mikroszczelinowej wzdłuż granic faz.

LITERATURA

- [1]. Kotnarowska D., Powłoki ochronne, wyd. Politechniki Radomskiej, Radom, 2007.
- [2]. Hejwowski T., Nowoczesne powłoki nakładane cieplnie odporne na zużycie ściernie i erozyjne, Monografie – Politechnika Lubelska, Lublin, 2013.
- [3]. Zavareh M. A. i in., Fundamentals and Applications of Thermal Spray Coating, PERAL, 2017, 178-181.
- [4]. Żórawski W. Properties of plasma and HVOF sprayed Coatings, Tribologia, 2010; 6: 319-327.
- [5]. Meincke E. L., Carolina P. P., Study and characterization of the alloy WC-Co-Cr deposited by HVOF, Materialstoday Proceedings, 2020, 4315-4320.
- [6]. Lee Seoung. S. Wear Behaviors of WC-CoCr and WC-CrC-Ni Coatings Sprayed by HVOF, Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, 2020, 21(6): 204-211.
- [7]. Oksa M., Turunen E., Suhonen T., Varis T. and Hannula S.-P. Optimization and Characterization of High Velocity Oxy-fuel Sprayed Coatings: Techniques, Materials, and Applications. Coatings, 2011, 1, 17-52.
- [8]. Hong S., Wu Y. P., Gao W.W., Wang B., Guo W.M. and Lin J. R. Microstructural characterisation and microhardness distribution of HVOF sprayed WC– 10Co–4Cr coating. Surface Engineering, 2014, 30(1), 53-58.
- [9]. Polska norma, Stal niskostopowa o podwyższonej wytrzymałości ogólnego przeznaczenia– gatunki, PN-H-84018:1972.
- [10]. Strona internetowa: <https://www.hoganas.com/globalassets/download-media/stc/pd-4046.pdf>
- [11]. Europejska norma, Badania korozyjne w sztucznych atmosferach – Badania w rozpylonej solance, PN-EN ISO 9227:2017-16
- [12]. Korozja metali i stopów -- Elektrochemiczne metody badań -- Wytyczne wykonania potencjostatycznych i potencjodynamicznych pomiarów polaryzacyjnych, PN-EN ISO 17475:2010.



STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Korózna odolnosť komponentov z nehrdzavejúcich ocelí v podmienkach chemickej údržby ciest

D. Valčuhová^a, V. Zatkalíková^a, E. Tillova^a, M. Bonek^b

^a Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina.
email: valcuho3@stud.uniza.sk

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: mirosław.bonek@polsl.pl

Abstrakt: Príspevok sa zaoberá hodnotením koróznej odolnosti Cr-Ni nehrdzavejúcej ocele AISI 304, používanej na výrobu komponentov pre automobilový priemysel, ktoré sú v priamom kontakte s vonkajším prostredím. Korózna odolnosť testovanej ocele bola analyzovaná na základe výsledkov expozičnej ponorovej skúšky v 1 %, 5 % a 10 % roztoku posypovej soli na báze NaCl.

Abstract: This article deals with the topic of evaluation of the corrosion resistance of AISI 304 Cr-Ni stainless steel, used for manufacturing of components for automobile industry, which are in direct contact with the ambient environment. The corrosion resistance of tested steel is evaluated on the base of results of exposure immersion test in 1 %, 5 % and 10 % solutions of NaCl based road salt.

Kľúčové slová: korózia, nehrdzavejúca oceľ, AISI 304, ponorová skúška

1. ÚVOD

Nehrdzavejúce ocele sa používajú pre automobilové aplikácie, pretože sú odolné proti korózii a oxidácii pri vysokej teplote. Ponúkajú vysokú schopnosť absorpcie energie a zachovávajú si svoje mechanické vlastnosti v širokom rozmedzí teplôt. Pre aplikácie kde je najdôležitejšia odolnosť proti korózii sa používa austenitická Cr-Ni nehrdzavejúca oceľ AISI 304 (palivové nádrže, výfukové systémy, nárazníky atď.) [2]. Vyznačuje sa výbornou odolnosťou proti korózii v agresívnom prostredí, výbornou zvarateľnosťou, vysokou húževnatosťou a plasticitou, ale nízkou pevnosťou, nízkou tvrdosťou a zlou odolnosťou proti opotrebovaniu [5]. Táto oceľ má vyšší obsah chrómu a nižší obsah uhlíka. Nižší obsah uhlíka minimalizuje zrážanie karbidov chrómu v dôsledku zvarania a jeho náchylnosť na medzikrištálovú koróziu. V žíhanom stave má oceľ AISI 304 vysokú ťažnosť a dá sa ľahko

opracovať za studena napr. valcovaním, hlbokým ťahaním, alebo ohýbaním. Používa sa na výrobu komponentov a zariadení, najmä automobilového, chemického, farmaceutického a potravinárskeho priemyslu [4], [6].

Predložený článok sa zameriava na zhodnotenie koróznej odolnosti nehrdzavejúcej ocele AISI 304, ktorá má výbornú odolnosť proti celkovej korózii v mnohých prostrediach a pri kontakte s rôznymi korozívnymi médiami. Napriek tomu má nižšiu odolnosť v prostrediach obsahujúcich chloridy, v ktorých môže dôjsť k bodovej a štrbinovej korózii [3], [8], [9]. Modelovým koróznym prostredím na testovanie koróznej odolnosti danej ocele sú rôzne koncentrované roztoky posypovej soli na báze chloridu sodného (1 %, 5 %, 10 %). Hodnotenie koróznej odolnosti sa zakladá na výsledkoch expozičnej ponorovej skúšky. Sleduje sa miera korózie vypočítaná z úbytku hmotnosti vzoriek, vizuálne a mikroskopicky poškodené povrchy.

2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

2.1. Experimentálny materiál

Ako experimentálny materiál bola použitá austenitická nehrdzavejúca Cr-Ni oceľ AISI 304 od spoločnosti ITALINOX. Oceľ bola vyrobená kontinuálnym liatím v oblúkovej peci a následne bola žíhaná pri teplotách 1040 - 1100 °C. Hladký matný povrch bol získaný morením po mierne hladiacom valcovaní. Bola dodaná vo forme plechu s rozmermi 1000 x 2000 mm a s hrúbkou 1,5 mm. Chemické zloženie dané atestom je uvedené v tab. 1 a mechanické vlastnosti v tab. 2.

Tabuľka 1. Chemické zloženie ocele AISI 304

Table 1. Chemical composition of the AISI 304 steel

Chemické zloženie v %												
Prvok		Cr	Ni	Mo	Mn	N	Ti	C	Si	P	S	Fe
Atest		18,00	8,01	-	1,4	0,075	-	0,027	0,38	0,031	0,0037	zv.
Norma	min.	17,50	8,00	-	-	-	-	-	-	-	-	zv.
	max.	19,50	10,50	-	2,00	0,100	-	0,030	0,75	0,045	0,0150	

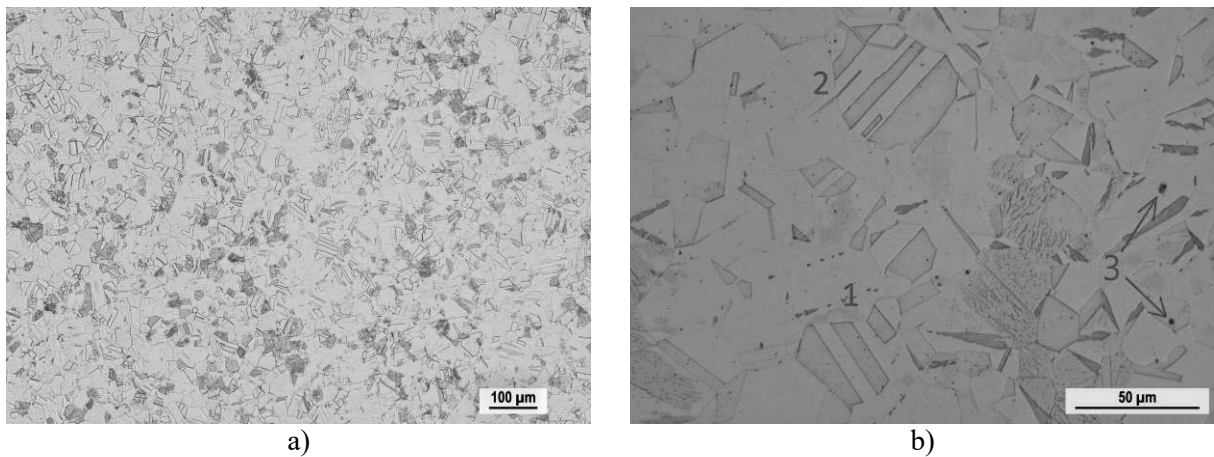
Tabuľka 2. Mechanické vlastnosti ocele AISI 304

Table 2. Mechanical properties of the AISI 304 steel

Mechanické vlastnosti					
		Rp 0,2% [MPa]	Rp 1% [MPa]	Rm [MPa]	HB
Norma	min.	230	260	540	-
	max.	-	-	700	92
Atest		335	386	640	86

Metalografické hodnotenie bolo robené na vzorkách pripravených bežným metalografickým postupom, pozostávajúcím z odberu a preparácie vzoriek, brúsenia, leštenia a leptania. Na zviditeľnenie štruktúry bolo použité leptadlo Kallings2. Štruktúra bola pozorovaná a hodnotená v pozdĺžnom reze na optickom mikroskope Neophot 32 a je dokumentovaná na obr. 1.

Z mikroštruktúrnej analýzy vyplýva, že oceľ AISI 304 je nehrdzavejúca Cr-Ni oceľ s rovnomernou polyedrickou austenitickou štruktúrou (obr. 1a). Štruktúru tvoria polyedrické zrná austenitu, v ktorých sú pozorovateľné dvojčatá (obr. 1b) [7]. Tieto mohli vzniknúť pri valcovaní alebo v dôsledku žihania. Na metalografickom výbruse sú tiež pozorovateľné vtrúseniny (obr. 1b).

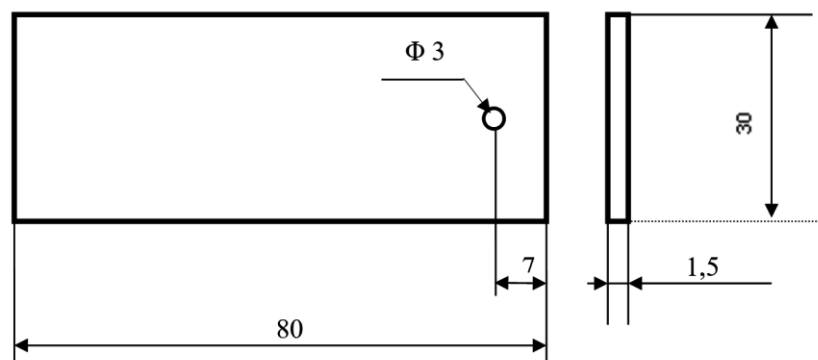


Obrázok 1. Mikroštruktúra ocele AISI 304: a) celkový pohľad, b) detail austenitických zrn; 1,2 - dvojčatá austenitu; 3 - vtrúseniny; lept.

Figure 1. Microstructure of the AISI 304 steel: a) basic view, b) detail of austenite grains; 1,2 - austenitic twins; 3 - inclusion; etch.

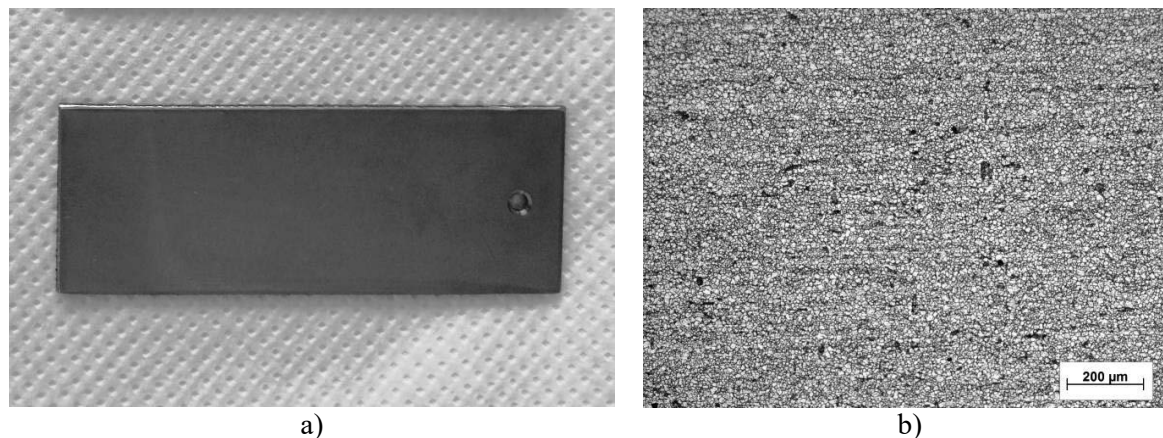
2.1.1 Príprava vzoriek AISI 304 na ponorovú skúšku

Pri expozičnej ponorovej skúške boli použité vzorky v tvare kvádra s rozmermi 30 mm x 80 mm x 1,5 mm (obr. 2). Vzorky boli oddelené z plechu strihaním (nie rezaním), aby sa teplotou neovplyvnili vlastnosti hrán. Do každej vzorky bola navŕtaná diera (priemer 3 mm) na jej uchytenie a zavesenie počas ponorovej skúšky. Plocha vzoriek sa neupravovala, hrany boli brúsené za mokra pod 45° uhlom pomocou brúsneho papiera so zrnitosťou 600. Po brúsení sa vzorky opláchlí vodou, liehom a usušili.



Obrázok 2. Tvar a rozmery skúšobných vzoriek na expozičnú ponorovú skúšku
Figure 2. Shape and dimensions of the specimen for exposure immersion test

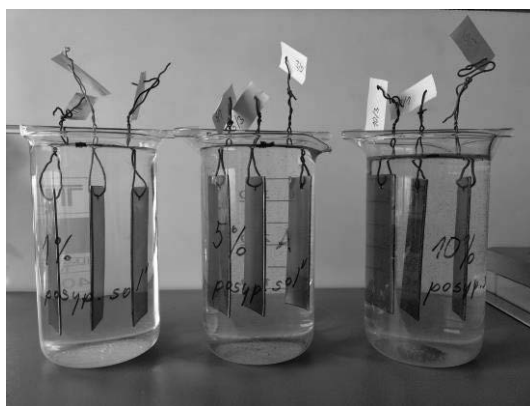
Pôvodná vzorka mala pri sledovaní voľným okom matný hladký povrch (obr. 3a). Ako vidieť pri pozorovaní optickým mikroskopom Axio Imager.A1m, v povrchu sú mnohé priehlbiny, ktoré sa javia ako „tmavé miesta“ (obr. 3b).



Obrázok 3. Vzorky AISI 304 pred ponorovou skúškou: a) pôvodný povrch, b) detail
Figure 3. AISI 304 samples before immersion test: a) surface of samples, b) detail

2.2 Expozičná ponorová skúška

Ponorová skúška prebiehala v 1 %, 5 % a 10 % roztoku posypovej soli. Použitá posypová soľ obsahovala 98 % NaCl a bola vyrobená v Poľsku (Kopalnia Soli „KŁODAWA” S.A). Pred ponorením do korózneho prostredia boli vzorky odmastené etanolom, odvážené na analytických váhach Mettler Toledo XS 205 s presnosťou $\pm 0,00001$ g a označené papierovými štítkami. Počas ponorovej skúšky boli zavesené pomocou izolovaných drôtov na sklenených tyčinkách, preložených cez kadičky s roztokmi NaCl tak, aby sa navzájom nedotýkali a nedošlo tak k vzájomnému ovplyvňovaniu korózných procesov (obr. 4) [1]. Ponorová skúška prebiehala pri laboratórnej teplote 20 ± 2 °C po dobu 60 dní. Hladina roztoku bola pravidelne kontrolovaná a dopĺňaná demineralizovanou vodou.



Obrázok 4. Vzorky AISI 304 ponorené v roztoku posypovej soli
Figure 4. AISI 304 samples immersed in solution of road salt

Po 60 dňovej expozícii boli vzorky opláchnuté demineralizovanou vodou a etanolom, následne vysušené prúdom vzduchu a odvážené na rovnakých analytických váhach. Z rozdielu hmotností pred a po skúške podelenom dĺžkou expozície sa vypočítali rýchlosti korózie vzoriek. Hmotnostný úbytok [g] každej vzorky bol vypočítaný ako rozdiel hmotností (m_1 a m_2) pred a po expozícii. Korózna rýchlosť [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{deň}^{-1}$] sa vypočítala podelením hmotnostného úbytku plochou vzorky ($0,0048 \text{ m}^2$) a dĺžkou expozície (60 dní). Pre každú koncentráciu roztoku NaCl bola potom určená priemerná korózna rýchlosť. Povrch vzoriek bol následne skontrolovaný a dokumentovaný na optickom mikroskope Axio Imager.A1m.

3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Hmotnostné úbytky a korózne rýchlosti vzoriek v rôzne koncentrovaných roztokoch NaCl sú uvedené v tab. 3 a priemerné korózne rýchlosti pri jednotlivých koncentráciách roztokov sú graficky znázornené na obr. 5.

Tabuľka 3. Výsledky korózneho skúšky

Table 3. Results of the corrosion test

Označenie vzorky (%/č.v.)	m_1 [g]	m_2 [g]	Hmotnostný úbytok [g]	Korózna rýchlosť [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{deň}^{-1}$]	Priemerná korózna rýchlosť [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{deň}^{-1}$]
1/1	28,34575	28,34574	0,00001	0,0000347947	0,000058
1/2	27,81631	27,81630	0,00001	0,0000347947	
1/3	27,69184	27,69181	0,00003	0,0001043841	
5/1	27,81374	27,81370	0,00004	0,0001391788	0,000116
5/2	27,32943	27,32941	0,00002	0,0000695894	
5/3	27,38435	27,38431	0,00004	0,0001391788	
10/1	28,66536	28,66528	0,00008	0,0002783577	0,000278
10/2	27,75841	27,75834	0,00007	0,0002435629	
10/3	28,33238	28,33229	0,00009	0,0003131524	

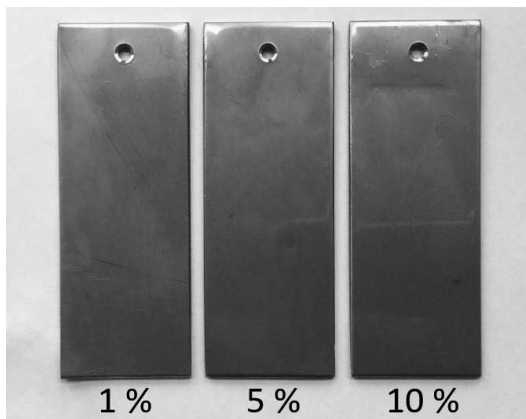
Z tab. 3 je zrejmé, že u všetkých vzoriek došlo k úbytku hmotnosti. Najnižšia strata hmotnosti bola zaznamenaná u vzoriek v 1 % roztoku, naopak najvyššia strata hmotnosti bola zaznamenaná v 10 % roztoku.

Obrázok 5. Priemerné korózne rýchlosti vypočítané z hmotnostných úbytkov

Figure 5. Average corrosion rates calculated from mass losses during the immersion test

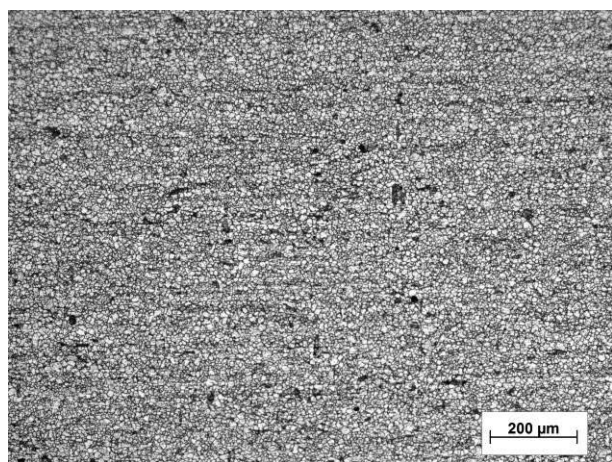
Na základe vypočítaných korózných rýchlostí môžeme konštatovať, že korózne rýchlosti sú celkovo veľmi nízke, ale na obr. 5 vidieť výraznú tendenciu zvyšovať sa v závislosti od hmotnostného percenta posypovej soli v roztoku. Vzorky, ktoré boli ponorené v 1 % roztoku dosahovali najnižšie hodnoty korózneho rýchlosti, zatiaľ čo korózna rýchlosť pri 10 % roztoku je viac ako dvojnásobná v porovnaní s 5 % roztokom.

Pri pozorovaní voľným okom bol vzhľad všetkých vzoriek po 60 dňovej expozícii v roztokoch posypovej soli nezmenený, na žiadnej z nich sa neobjavilo korózne poškodenie povrchu, ako je znázornené na obr. 6.

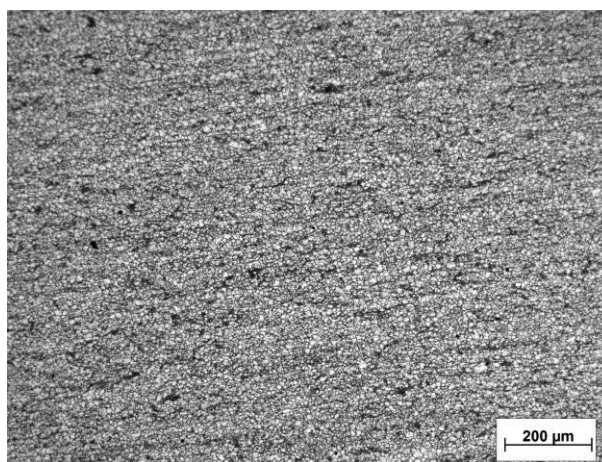


Obrázok 6. Povrch vzoriek AISI 304 po ponorovej skúške
Figure 6. Surface of AISI 304 samples after immersion test

Pozorovanie povrchov vzoriek optickým mikroskopom Axio Imager.A1m po 60 dňovej expozičnej ponorovej skúške v 1 % a 5 % roztoku NaCl (obr. 8 a obr. 9) odhalilo veľmi malé rozdiely oproti pôvodnému povrchu (obr. 7), čo zodpovedá veľmi malým úbytkom hmotnosti (tab. 3).

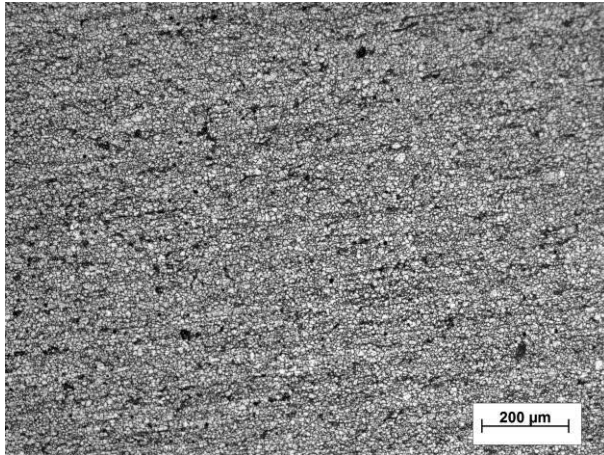


Obrázok 7. Pôvodný povrch vzorky AISI 304 pred ponorovou skúškou
Figure 7. Surface of AISI 304 samples before immersion test

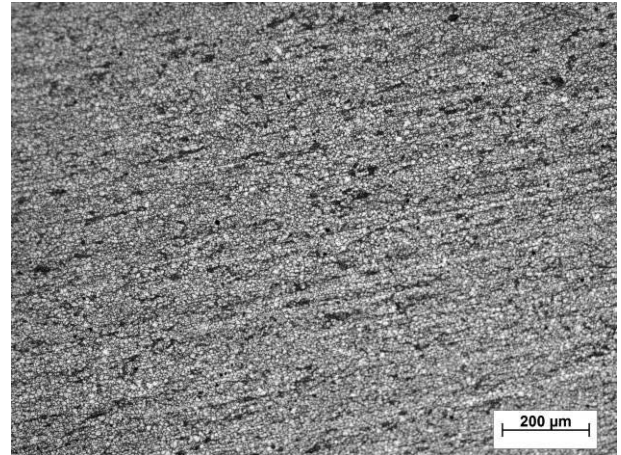


Obrázok 8. Povrch vzorky AISI 304 po ponorovej skúške v 1 % roztoku posypovej soli
Figure 8. Surface of AISI 304 samples after immersion test in 1% solution of road salt

Výraznejšie zmeny na povrchu sa prejavili po ponorovej skúške v 10 % roztoku. Povrch vzoriek je zreteľnejšie lokálne poškodený, možno pozorovať nárast počtu priehlbín pretiahnutého tvaru s nepravidelným okrajom, o ktorých sa dá predpokladať, že ide o korózne jamky (obr. 10). Podobný vzhľad korózneho poškodenia na vzorke nehrdzavejúcej Cr-Ni-Mo oceli AISI 316L s neupraveným povrchom po 50 dňoch v 0,9 % roztoku NaCl pri 37 °C pozorovala aj Čujová [10]. O prítomnosti lokálneho korózneho poškodenia nasvedčujú aj väčšie hmotnostné úbytky a zodpovedajúci nárast korózných rýchlostí (tab. 3).



Obrázok 9. Povrch vzorky AISI 304 po ponorovej skúške v 5 % roztoku posypovej soli
Figure 9. Surface of AISI 304 samples after immersion test in 5% solution of road salt



Obrázok 10. Povrch vzorky AISI 304 po ponorovej skúške v 10 % roztoku posypovej soli
Figure 10. Surface of AISI 304 samples after immersion test in 10 % solution of road salt

4. ZÁVER

Predložená práca skúmala koróznou odolnosť austenitickej nehrdzavejúcej ocele AISI 304 v rôzne koncentrovaných roztokoch posypovej soli expozičnou ponorovou skúškou.

Z realizovaných výsledkov je možné vyvodiť tieto závery:

- Korózne rýchlosti vypočítané z hmotnostných úbytkov vzoriek sú veľmi nízke pri všetkých troch koncentráciách (%) roztokov posypovej soli, ale nárast korózneho rýchlosti je výrazný od 1 % roztoku až po 10 % roztok NaCl.
- Pri pozorovaní voľným okom sa vzhľad povrchu vzoriek nezmenil oproti pôvodnému stavu, na žiadnej z nich nedošlo k zjavnému koróznemu poškodeniu povrchu.
- Pri pozorovaní povrchu vzoriek po ponorovej skúške na optickom mikroskope boli pozorované malé rozdiely na vzorkách v 1 % a 5 % roztoku NaCl oproti pôvodnému povrchu. Výraznejšia zmena povrchu sa prejavila v 10 % roztoku NaCl, nárast počtu priehlbín pretiahnutého tvaru s nepravidelným okrajom svedčí o napadnutí vzoriek lokálnou bodovou koróziou a je v súlade s nárastom korózných rýchlostí vypočítaných z hmotnostných úbytkov.

POĎAKOVANIE

Dielo vzniklo ako súčasť projektovo orientovaného vzdelávania - PBL, v súťaži IV v rámci programu Iniciatíva excelentnosti – Politechnika Śląska, Gliwice

LITERATÚRA

1. HADZIMA, B., LIPTÁKOVÁ, T., 2008. Základy elektrochemickej korózie kovov, Žilina, EDIS, 116 s.
2. Stainless Steel Applications - Automotive. <https://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/Automotiveapplications.pdf>
3. www.thyssenkrupp-materials.co.uk/stainless-steel-304-14301.html
4. www.aksteel.com/sites/default/files/2018-01/304304L201706_1.pdf
5. H. ZHAO, L. DUAN, G. CHEN, H. FAN, J. WANG, CH. ZHOU, 2018, High corrosion resistance performance of 304 stainless steel after liquid nitrocarburization, Volume 155.
6. M. NAEEM, JAVED IQBAL, M. ZAKAULLAH, M. SHAFIQ, Z.I. MUJAHID, J.C. DÍAZ-GUILLÉN, C.M. LOPEZ-BADILLO, R.R.M. SOUSA, M.A. KHAN, 2019. Enhanced wear and corrosion resistance of AISI-304 steel by duplex cathodic cage plasma treatment, Surface and Coatings Technology, Volume 375.
7. W. CHUAIPHAN, L. SRIJAROENPRAMONG, 2020, Evaluation of microstructure, mechanical properties and pitting corrosion in dissimilar of alternative low cost stainless steel grade 204Cu and 304 by GTA welding joint, Journal of Materials Research and Technology, Volume 9, Issue 3.
8. SAAD R. AHMED, Influence of high temperature on corrosion behavior of 304 stainless steel in chloride solutions, 2016.
9. LIPTÁKOVÁ, T., 2009. Bodová korózia nehrdzavejúcich ocelí. Žilinská univerzita EDIS.
10. ČUJOVÁ, V., 2019. Hodnotenie koróznej odolnosti elektrochemicky lešteného biomateriálu AISI 316L expozičnou ponorovou skúškou, UNIZA, diplomová práca.



STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Własności mechaniczne i elektryczne wybranych tlenkowych powłok ALD

D. Wilczek^a, K. Kopec^b, D. Pakuła^c

^a student, Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny,
e-mail: dawiwil533@student.polsl.pl

^b student, Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Biomedycznej
e-mail: klaukop075@student.polsl.pl

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów
Inżynierskich i Biomedycznych
e-mail: daniel.pakula@polsl.pl

Streszczenie: Celem niniejszej pracy jest przedstawienie własności oraz struktury powłok tlenkowych, nanoszonych metodą osadzania warstw atomowych z fazy gazowej (ALD). W szczególności skupiono się na własnościach mechanicznych i elektrycznych, jak również na wpływie parametrów osadzania na strukturę przedstawionych powłok. Na podstawie przeglądu literatury, przedstawiono wyniki badań różnych autorów, dotyczących tlenkowych powłok ALD, w szczególności TiO₂, ZnO, SnO₂.

Abstract: Main goal of this work, is to describe oxide coatings properties, and their structure, prepared by atomic layer deposition (ALD). The article is especially focused on mechanical and electrical properties, also influence of deposition parameters on coatings structure is introduced. Research results of different authors based on literature study are presented. Main subjects of those researches are oxide ALD coatings, especially ZnO, SnO, TiO₂

Słowa kluczowe: osadzanie warstw atomowych, ALD, ZnO, SnO, TiO₂, własności powłok, struktura powłok

1. WPROWADZENIE

W dzisiejszym przemyśle, aby polepszyć właściwości wyrobów czy półproduktów stosowanych w różnych dziedzinach, nanosi się na nie cienkie warstwy powierzchniowe. Bardzo popularną metodą stosowaną na skalę przemysłową jest nanoszenie warstw powierzchniowych z fazy gazowej CVD. Można się spotkać z różnymi odmianami metody CVD. Na szczególną uwagę zasługuje tutaj osadzanie warstw atomowych z fazy gazowej ALD. Przez swoje unikalne możliwości, jest powszechnie stosowana w mikroelektronice, biomechanice, fotowoltaice oraz przy wytwarzaniu różnego rodzaju nanomateriałów.

Nieodłącznym elementem nakładania powłok, jest badanie ich własności. W niniejszym dokumencie skupiono się głównie na właściwościach mechanicznych i elektrycznych powłok nanoszonych metodą ALD. W przypadku mechanicznych własności powłok, jedną z

kluczowych, jest ich przyczepność do podłoża. W przypadku powłok ALD, do badania adhezji, często używa się metody zarysowania (scratch test), w której miarą adhezji jest siłą krytyczna: pęknięcia warstwy - L_{C1} oraz zniszczenia warstwy - L_{C2} [1–3]. Badania adhezji warstw powierzchniowych wykonuje się również zgodnie ze standardem VDI 3198 [2]. W przypadku tej metody, badanie wykonuje się wgłębnikiem Rockwella C, a odkształcenia powłoki klasyfikuje się jako akceptowalne i nieakceptowane, oraz przyporządkowuje się je do kategorii (HF1 – HF6), gdzie HF1 prezentuje najwyższą jakość powierzchni.

Kolejną z istotnych własności powłok jest nanotwardość. Popularną w badaniu nanotwardości jest metoda Olivera & Pharra. Używa się wgłębnika Berkovicha i w przeciwieństwie do standardowych pomiarów twardości, odczytuje się krzywą zależności zadanej siły od zagłębienia penetratora. [2]

Podstawową własnością elektryczną jest rezystancja, mówiąca o przewodności bądź rezystywności danego materiału. Do pomiaru małych rezystancji stosuje się czteropunktową metodę pomiaru rezystancji. Źródło prądu wymusza stały prąd o znanym natężeniu. Spadek napięcia jest mierzony najczęściej za pomocą multimetru którego zaciski umieszczone są bardzo blisko końcówek mierzonej rezystancji. Znając rezystancję można skorzystać ze wzoru na rezystywność dla cienkich warstw powierzchniowych: $\rho = R \cdot t$; gdzie R – rezystancja, t – grubość warstwy. [4]

Metodę ALD często stosuje się w mikro-elektronice i fotowoltaice. Dlatego bada się własności elektryczne takie jak stała dielektryczna czy gęstość prądu upływu. Można je odczytać za pomocą analizatora impedancji. Jest to urządzenie pozwalające na automatyczny pomiar po podpięciu do obwodu i ustawieniu odpowiednich parametrów. [5–7]

2. METODA ALD

ALD (atomic layer deposition) – metoda jest podklasą chemicznego nanoszenia powłok z fazy gazowej CVD. Pozwala na nanoszenie warstw o grubości kilku nanometrów. Proces nakładania warstw powierzchniowych odbywa się w specjalnego typu reaktorach umożliwiających sterowanie jego parametrami. Poszczególne pierwiastki są nakładane w wyniku samoograniczającego się procesu chemicznego, oddzielnie w kolejnych etapach po jednej warstwie atomowej na cykl. Czyli są nakładane warstwa po warstwie. Powłoki są wytwarzane z prekursorów, które mogą występować w fazie gazowej, ciekłej, bądź stałej. Prekursory wytwarzają silne wiązania chemiczne z podłożami umieszczonymi w ogrzewanej komorze. Cykl w metodzie ALD składa się z następujących etapów: wprowadzenie poprzez impuls niewielkiej ilości pierwszego prekursora do komory reakcyjnej, oczyszczenie komory reaktora gazem obojętnym, impuls kolejnego prekursora, oczyszczenie komory reakcyjnej. Przykład cyklu przedstawiono na rysunku 1. [8]

Przedstawiony wcześniej mechanizm jest zaletą metody ALD, gdyż eliminuje w dużym stopniu niechciane reakcje chemiczne w fazie gazowej między prekursorami. Impuls prekursora trwa określony czas, aby umożliwić reakcje z podłożem. Proces zachodzi z reguły pod ciśnieniem w komorze reakcyjnej (< 1 Tor) [5]. Temperatura w procesie nanoszenia powłok metodą ALD mieści się w zakresie ($25^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$) [8], przy czym najczęściej są to temperatury ($< 350^{\circ}\text{C}$) [5]. Charakterystycznym dla metody ALD jest istnienie „okna temperaturowego”, jest to zakres efektywnych temperatur specyficzny dla konkretnego procesu. Za niska temperatura procesu może prowadzić do zbyt wolnego zachodzenia reakcji oraz kondensacji prekursorów, natomiast zbyt wysoka do rozkładu prekursorów. [5,8]

Rysunek 1. Cykl osadzania warstwy Al_2O_3 metodą ALD [6,8]

Figure 1. ALD deposition cycle of Al_2O_3 layer.

Metoda ALD daje też możliwość precyzyjnego wytwarzania powłok wielowarstwowych, które łączą własności kilku związków chemicznych [2]. Za pomocą ALD wytwarza się różne rodzaje powłok. Często są to powłoki tlenkowe, z których najbardziej znaną i przebadaną jest Al_2O_3 . W niniejszym artykule skupiono się na nieco mniej powszechnych powłokach tlenkowych, głównie TiO_2 , ZnO oraz SnO_2 .

3. POWŁOKI TiO_2

Dwutlenek tytanu znalazł szereg zastosowań w technice, dzięki swym właściwościom: wysoki współczynnik załamania światła, dobra przepuszczalność światła widzialnego, stabilność chemiczna, własności adhezyjne oraz wysoka przenikalność, wysoka stała dielektryczna. W naturze występuje w trzech odmianach: rutil, anataz oraz brukit. Jest to najpowszechniejszy i najtrwalszy tlenek tytanu. Jego przerwa energetyczna wynosi 3.02 eV, 3.20 eV, 3.26 eV kolejno dla rutilu, anatazu, brukitu [9]. Rutil oraz anataz wykazują tetragonalną strukturę krystaliczną, natomiast brukit rombowa. Zdjęcie SEM morfologii powłoki TiO_2 przedstawiono na rysunku 2.[7,9]

Dwutlenek tytanu jest często stosowanym materiałem na warstwy powierzchniowe, o czym świadczy szeroka gama publikacji. Powłoki TiO_2 nanosi się przy wykorzystaniu różnych metod. Często wybierana jest metoda ALD, ze względu na charakterystyczne cechy procesu. Własności powłok TiO_2 są silnie związane z parametrami procesu nanoszenia (temperatura wzrostu powłoki, zastosowane prekursory, liczba cykli) [1–3,10], dlatego należy zwrócić szczególną uwagę na ich dobór. Powłoki TiO_2 nanoszone w temperaturze poniżej 200°C wykazują strukturę amorficzną, anataz oraz brukit obserwuje się w temperaturach pomiędzy 200°C a 500°C, natomiast rutil powyżej 400°C [9]. Sterując parametrami procesu mamy możliwość wpływania na powstawanie poszczególnych faz dwutlenku tytanu, co z kolei wpływa na własności powłoki, które otrzymamy i możliwości ich zastosowań.

Na własności adhezyjne powłok TiO_2 znaczny wpływ mają temperatura oraz ilość cykli osadzania. Zmieniając temperaturę procesu osadzania powłoki TiO_2 tak jak w pracach [1,10],

najlepsze własności adhezyjne wykazują powłoki naniesione w temperaturze ok. 300°C. W przytoczonych badaniach można też zauważyć pewną tendencję: własności adhezyjne rosną wraz z zwiększaniem temperatury procesu, jednak po przekroczeniu pewnej temperatury, znacznie spadają.

Na własności adhezyjne mogą mieć w takim wypadku wpływ przemiany fazowe dwutlenku tytanu. Jak wcześniej wspomniano, TiO_2 poniżej temperatury 200°C wykazuje strukturę amorficzną, od 200°C do 500°C obserwuje się fazy krystaliczne anatazu oraz brukitu, a powyżej 400°C fazy rutyłu. W pracy [9] nie przedstawiono wyników analizy fazowej naniesionych powłok, jednak można przypuszczać obecność anatazu, którą dla TiO_2 obserwuje się dla temperatur osadzania powyżej 200°C [2,9]. Należy jednak pamiętać, że przy cienkich powłokach struktura często jest amorficzna [11]. Dodatkowo na skład fazowy, oprócz temperatury mają wpływ również inne czynniki jak np. materiał podłoża, zastosowane prekursorzy. Przykładowe wyniki badania adhezji przy zmianie temperatury procesu przedstawiono w tabeli 1.

Rysunek 2. Zdjęcie SEM rurki ze stali SS316 pokrytej powłoką TiO_2 [11]

Figure 2. SEM image of SS316 steel tubes coated with TiO_2 layer

Kolejnym z istotnych parametrów jest ilość cykli. W pracy [10] przedstawiono wyniki, w których najlepszą adhezję do podłoża uzyskano dla 500 cykli. Przy zwiększaniu ilości cykli adhezja malała. Natomiast w artykule [3] najlepsze wyniki uzyskano dla 1250 cykli przy dwóch różnych materiałach podłoża. Tak jak w publikacji [10], zanotowano też znaczny spadek własności adhezyjnych przy 2500 cyklach. Autorzy badań nanosili powłoki TiO_2 w tej samej temperaturze osadzania (200°C) i z zastosowaniem tych samych prekursorów (TiCl_4 , H_2O), jednak różniły się materiały podłoża. Przykładowe wyniki badania adhezji przy zmianie ilości cykli przedstawiono w tabeli 1.

Interesujące wyniki przedstawiono w artykule [2]. W badaniu scratch test, dla powłoki TiO_2 na podłożu $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ uzyskano wynik $L_{C1} = 20\text{N}$. Jest to znacznie większa wartość niż ta uzyskana przez Autorów pracy [3] dla powłoki na tym samym podłożu. Temperatura procesu w tym przypadku wynosiła 250°C, jednak nie podano informacji na temat ilości cykli jak i użytych prekursorów. Uzyskane w tym przypadku wyniki potwierdzają wzrost własności adhezyjnych powłoki TiO_2 przy wzroście temperatury procesu osadzania, szczególnie dla

temperatury 300°C. Ponadto zanotowano obecność anatazu, co potwierdzało by wpływ tej fazy na polepszenie własności adhezyjnych powłoki TiO₂.

W przypadku nanotwardości powłok TiO₂, przy zmianie temperatury osadzania, obserwujemy podobną zależność jak dla adhezji. Mianowicie, nanotwardość rośnie wraz z wzrostem temperatury, aż osiągnie maksymalną wartość. Przy dalszym zwiększaniu temperatury nanotwardość znacznie spada [1]. W artykule [2] zanotowano gorsze własności w porównaniu do publikacji [1] (nanotwardość 6.86 ± 0.78 GPa) dla temperatury osadzania 250°C, jednak w tym przypadku mamy do czynienia z innym materiałem podłoża. Według C. Zhu [11] zmiana liczby cykli nie ma większego wpływu na nanotwardość. Zaobserwowano wartości około 10GPa dla różnej liczby cykli. Warto jednak wspomnieć, że nieznacznie lepsze własności od pozostałych wykazały próbki wykonane przy najmniejszej ilości cykli (500 cykli).

Tabela 1. Adhezja powłoki TiO₂ do podłoża (Stal 316 LVM), dla stałej ilości cykli oraz dla stałej temperatury [10].

Table 1. Adhesion of TiO₂ coating prepared on 316 LVM steel substrate, for constant cycle number and constant deposition temperature.

Modyfikacja powierzchni	Stała ilość cykli				Stała temperatura			
	Ilość cykli	Temp. [°C]	Średnia L _{C1} , [N]	Średnia L _{C2} , [N]	Temp. [C]	Ilość cykli	Średnia L _{C1} , [N]	Średnia L _{C2} , [N]
Polerowanie elektrochemiczne	500	100	1,06	5,33	200	500	3,88	6,8
		200	3,88	6,8		1250	1,62	6,14
		300	4,20	8,36		2500	0,99	3,63
		400	0,39	3,15				
Polerownie mechaniczne	500	100	1,71	4,56	200	500	2,9	6,91
		200	2,90	6,57		1250	2,04	6,57
		300	2,92	7,83		2500	0,42	1,73
		400	2,91	7,44				

Autorzy publikacji [4] wykazali, że pokrycie sieci z nanorurek Ag45 naniesionej na szkło, cienką powłoką ochronną TiO₂ (5nm), poprawiło własności elektryczne badanych próbek. Próbka pokryta powłoką metodą ALD, wykazywała stabilną rezystancję ok. 50Ω aż do temperatury 300°C, ponadto punkt krytyczny - 10⁶ Ω osiągnięto dopiero przy temperaturze 420°C.

W związku z częstym zastosowaniem ALD w elektronice, bada się takie własności jak stała dielektryczna czy prąd upływu. H.K. Chung [7] zauważył korelację zmiany temperatury procesu ALD ze zmianą stałej dielektrycznej. Stałą dielektryczną dla temperatury 186°C otrzymano w przybliżeniu równą 20, co ma związek ze strukturą amorficzną powłoki dla tej temperatury. Natomiast dla temperatury 236°C odnotowano stałą dielektryczną równą około 40 co jest zbliżone do stałej dla anatazu. Dalsze zwiększanie temperatury nanoszenia, nie miało znacznego wpływu na zmianę wartości stałej dielektrycznej. Odnotowano również ogólną tendencję spadku gęstości prądu upływu wraz ze wzrostem temperatury. Znaczną poprawę, czyli spadek gęstości prądu upływu uzyskano dla temperatur powyżej 291°C co umotywowano wzrostem gęstości powłoki oraz spadkiem zanieczyszczeń.

Sterując liczbą cykli podczas nanoszenia powłok, można uzyskać różną ich strukturę. Zauważa się ogólną tendencję w której dla małej liczby cykli, przeważa struktura amorficzna, natomiast wraz ze wzrostem liczby cykli uzyskuje się więcej odczytów fazy krystalicznej [11]. Badania przedstawione w publikacji [11] dla 500 cykli wykazały obecność anatazu o orientacji (211). Przy zwiększaniu liczby cykli odnotowywano więcej wskazań struktury krystalicznej z preferowaną orientacją (101).

Przy zmianie temperatury, mamy do czynienia z podobną zależnością. Wraz ze wzrostem temperatury faza amorficzna przechodzi w krystaliczną. H.K. Chung [7] dla temperatury 182°C odnotował strukturę amorficzną, natomiast już dla 236°C zaczęły pojawiać się wskazania z fazy krystalicznej (anatazu). Dla temperatur 236°C, 263°C, 291°C i 318°C badania wykazały obecność fazy krystalicznej anatazu o preferowanej orientacji (101). Dla temperatury 345°C odnotowano wskazania orientacji (101) z tym, że mniej wyraźne.

W pracy [7] przedstawiono wyniki badania AFM, które wykazało jednolitą powierzchnię przy temperaturze 182°C, charakterystyczną dla struktury amorficznej, dla wyższych temperatur powierzchnia odpowiadała strukturze krystalicznej, jednak powyżej temperatury 300°C była znowu bardziej jednolita. Ponadto dla najcieńszych powłok nie odnotowano wskazań fazy krystalicznej (XRD), co wskazuje na stan amorficzny, natomiast powłoki w których wykryto fazę krystaliczną były w każdym przypadku o około 2µm grubsze od amorficznych. Autorzy publikacji [7] twierdzą, że takie zjawisko wskazuje na szybką krystalizację od konkretnej grubości warstwy. Badania wykazały także następującą zależność: krytyczna grubość (przy której zaczęła pojawiać się faza krystaliczna) i wielkość kryształów malała wraz ze wzrostem temperatury.

4. POWŁOKI ZnO

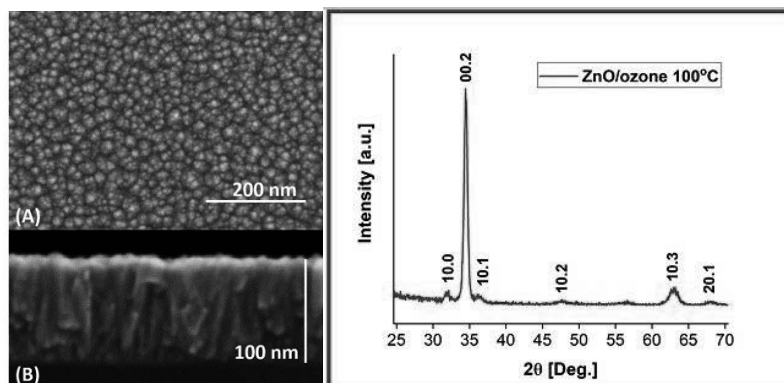
Tlenek cynku jest związkami półprzewodnikowym z grupy II-IV, znany w postaci naturalnej pod nazwą cynkit. Jest materiałem powszechnie stosowanym w wielu sektorach życia. Dzięki swoim właściwościom wykorzystuje się go między innymi w przemyśle kosmetycznym, wulkanizacyjnym i budowlanym. Najważniejsze zastosowania ZnO wykazuje w fotowoltaice. W elektronice znalazł zastosowanie przede wszystkim jako materiał półprzewodnikowy. Warstwy tlenku cynku charakteryzują się, oprócz szerokiej przerwy energetycznej, wysoką transmisją optyczną w przedziale widzialnym oraz parametrami elektrycznymi kontrolowanymi, w zależności od warunków osadzania. [15]

Dzięki wyżej wymienionym cechom ZnO wykorzystywany jest w aspektach takich jak:

- Przezroczysta elektronika - szeroka przerwa energetyczna powoduje, że ZnO jest przezroczyste w zakresie światła widzialnego, co potencjalnie może zostać wykorzystane w przezroczystej elektronice [24], na przykład poprzez zastosowanie tlenku cynku jako kanału w TTFT35 (ang. Transparent ThinFilm Transistors), jako elementu diod hybrydowych ZnO-materiał organiczny
- Przezroczysty tlenek przewodzący - silnie domieszkowane glinem ZnO można wykorzystać do uzyskania przezroczystego tlenku przewodzącego (ang. Transparent Conductive Oxide, TCO). Tak przygotowany tlenek może zostać wykorzystany jako przezroczysta elektroda górna w bateriach słonecznych. [14]

- Smart Windows - kolejną zaletą tej przezroczystości może być wykorzystanie go w celu zachowania energii cieplnej w domach poprzez użycie go w tzw. „smart windows”, dzięki którym nie następuje gwałtowna wymiana ciepła z otoczeniem [15].
- Zastosowania sensorowe – ze względu na silny wpływ gazów na przewodnictwo powierzchniowe tlenku cynku podejmuje się próby stworzenia sensora gazowego na bazie ZnO [15]
- Detektor promieniowania nadfioletowego (UV) – ze względu na przerwę energetyczną ZnO absorbuje promieniowanie ultrafioletowe [17].
- LED - idea stworzenia diod świecących opiera się na heterozłączach ZnO(n typu) oraz innego półprzewodnika typu p na przykład azotku galu (GaN) lub węgliku krzemu (SiC) [17]

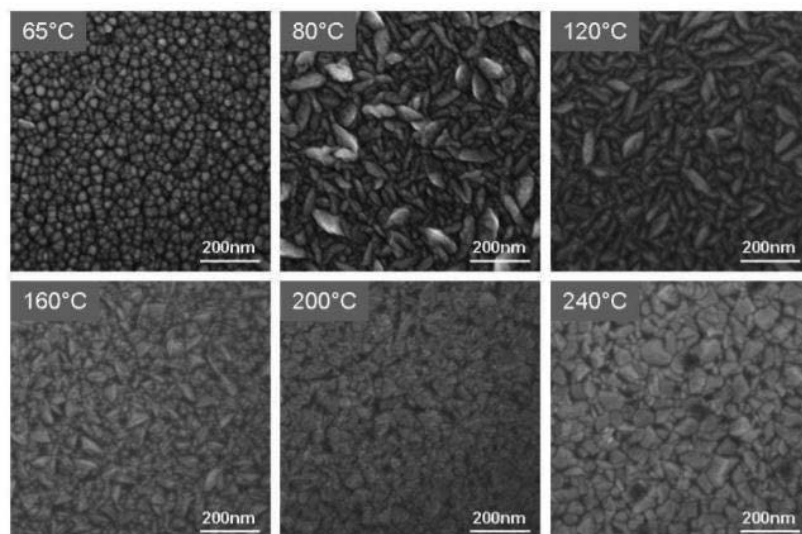
Cienkie warstwy ZnO posiadają najczęściej strukturę polikryształu tekstuowanego o osi c krystalitów skierowanej prostopadle do płaszczyzny warstwy. ZnO osadzony na podłożu amorficznym lub Si tworzy z reguły warstwę polikrystaliczną bez uporządkowania w płaszczyźnie warstwy, zaś warstwa epitaksjalna ZnO może powstawać na podłożu monokrystalicznym takim jak GaN, Al₂O₃, LiNbO₃, MgO nawet w temperaturze pokojowej [20].



Rysunek 3. Obrazy mikrostruktury warstw tlenku cynku nanoszonych metodą ALD, A) widok z góry, B) przekrój, oraz wykres XRD 100nm warstwy tlenku cynku uzyskanej w temperaturze 100 °C z użyciem prekursorów DEZ oraz O₃ [12]

Figure 3. Microstructure of zinc oxide layers deposited by the ALD method, A) top view, B) cross-section and XRD diagram of a 100nm zinc oxide layer obtained at a temperature of 100°C with the use of DEZ and O₃ precursors [12]

W pracy G,Łuki [13] osadzano warstwy ZnO na powierzchniach szklanych oraz krzemowych z użyciem prekursorów DEZ i H₂O. Gazem nośnym był azot. Raportowane w literaturze warstwy ZnO otrzymywane metodą ALD wzrastane są najczęściej z użyciem metaloorganicznych prekursorów cynkowych, tj. dwuetylocynku (Zn(C₂H₅)₂, DEZ) i dwumetylocynku (Zn(CH₃)₂, DMZ) oraz wody dejonizowanej (H₂O) jako prekursora tlenowego [14]. Warstwy ZnO osadzone na krzemie posłużyły jako warstwy referencyjne do pomiaru grubości (pomiar odbicia) oraz zostały użyte do badań przekroju poprzecznego (wykonanych mikroskopem SEM). Dla warstw otrzymanych na szkle przeprowadzono pozostałą charakteryzację. [13].



Rysunek 4. Morfologia powierzchni warstw ZnO na szkle otrzymanych w podanych temperaturach wzrostu [13]

Figure 4. Surface morphology of ZnO layers on glass obtained at the given growth temperatures [13]

Rysunek 4 przedstawia uzyskane z SEM obrazy morfologii warstw ZnO. Na każdym ze zdjęć zaobserwowano strukturę ziarnistą. Zbadano wpływ temperatury wzrostu i właściwości strukturalnych warstw na ich właściwości elektryczne. W tabeli 2 zawarto wyniki pomiarów parametrów elektrycznych, tj. koncentracji elektronów (n), ruchliwości elektronów (μ), oporności właściwej (ρ) oraz oporności powierzchniowej (R_{sh}).

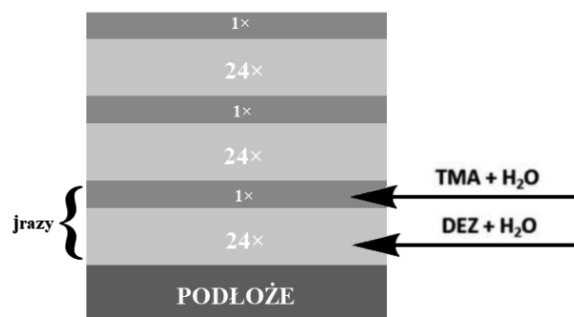
Tabela 2. Parametry elektryczne warstw ZnO [13]

Table 2. Electrical parameters of ZnO layers [13]

Lp.	$T_{gr}(^{\circ}C)$	$n(cm^{-3})$	μ (cm^2/Vs)	ρ [Ωcm]	R_{sh} (Ω)
1	65	5.4×10^{17}	1.27	9.07	4.5×10^5
2	80	1.9×10^{17}	0.31	1.0×10^2	5.2×10^6
3	100	1.2×10^{18}	1.34	4.21	2.1×10^5
4	120	1.4×10^{19}	22.5	2.0×10^{-2}	1.0×10^3
5	160	2.5×10^{19}	36.9	6.7×10^{-3}	335
6	200	1.3×10^{20}	28.7	1.7×10^{-3}	85
7	240	3.9×10^{19}	31.5	5.1×10^{-3}	225

W artykule [14] autorstwa zespołu R. Pietruszki, w pierwszym etapie prac, podobnie jak w pracy [13], optymalizowano proces otrzymywania warstw ZnO w procesie ALD. Następnie opracowano metodę domieszkowania warstw glinem. Warstwy AZO ($ZnO > 98\%$, $Al_2O_3 < 2\%$) były wzrastane w temperaturze $160^{\circ}C$ w otoczeniu gazu obojętnego (N_2) pod ciśnieniem $\sim 10^{-1}$ mBara. Jako prekursor wybrano dietylocynk "DEZ" (w oparciu o prace nad warstwami niedomieszkowanymi), wodę dejonizowaną jako prekursor tlenu oraz trimethylaluminum

”TMA” jako prekursor glinowy. Otrzymywanie warstw AZO na szklanych podłożach przebiegało zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 4.



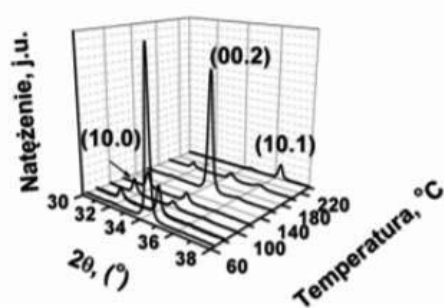
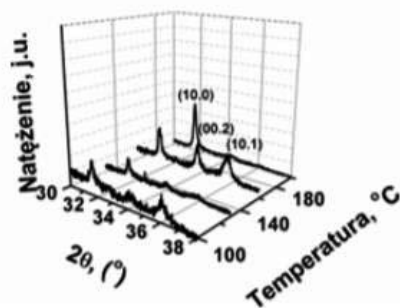
Rysunek. 5 Schemat otrzymania warstw ZnO:Al metodą osadzania warstw atomowych ALD. [14]

Figure 5. Scheme for obtaining ZnO: Al layers by ALD atomic layer deposition [14]

Opisane wyżej prekursory, autorzy pracy wybrali ze względu na możliwość obniżenia temperatury wzrostu w procesie nawet poniżej 100°C. Badania wykazują jednak, że dla tak niskich temperatur procesu ALD, tempo wzrostu warstwy tlenku cynku z DMZ jest niezwykle powolne [15]. Wiąże się to z małą reaktywnością prekursora DMZ z wodą. Dla warstw ZnO wzrastanych w temperaturze powyżej 130°C z prekursora DMZ zaobserwowano gwałtowny spadek tempa wzrostu, co w konsekwencji prowadzi do nieuporządkowanego modułu wzrostu [14].

DMZ + H₂O (seria A)

DEZ + H₂O (seria B)



Rysunek. 6 Obrazy dyfrakcyjne warstw ZnO otrzymanych z prekursorów DMZ i DEZ. [14]

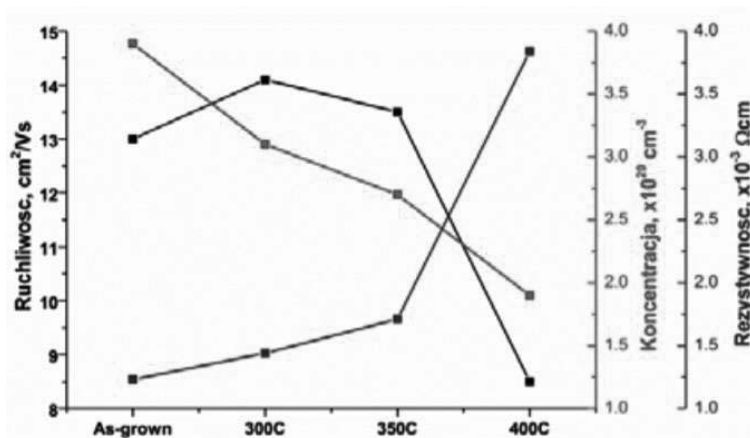
Figure 6. Images of diffraction ZnO layers obtained from DMZ and DEZ precursors. [14]

Dla domieszkowanych glinem powłok ZnO osadzanych na szklanym podłożu została przeprowadzona charakteryzacja parametrów elektrycznych oraz optycznych, natomiast dla warstw na krzemie – wykonywano pomiar grubości osadzonego tlenku. Gdy temperatura osadzania wzrastała z 120°C do 160°C, warstwa ZnO zaczynała wykazywać charakter metaliczny. W takiej sytuacji, aby uzyskać możliwie najbardziej optymalne własności, stosuje się domieszkowanie tlenku cynku glinem. Niska temperatura osadzania warstw ZnO, ma znaczący wpływ na własności elektryczne powłoki. Dla niskich temperatur w zakresie 80-100°C zaobserwowano wysoką wartość rezystywności warstwy oraz niskie wartości koncentracji nośników oraz ich ruchliwości. Wraz z podnoszeniem temperatury zauważono

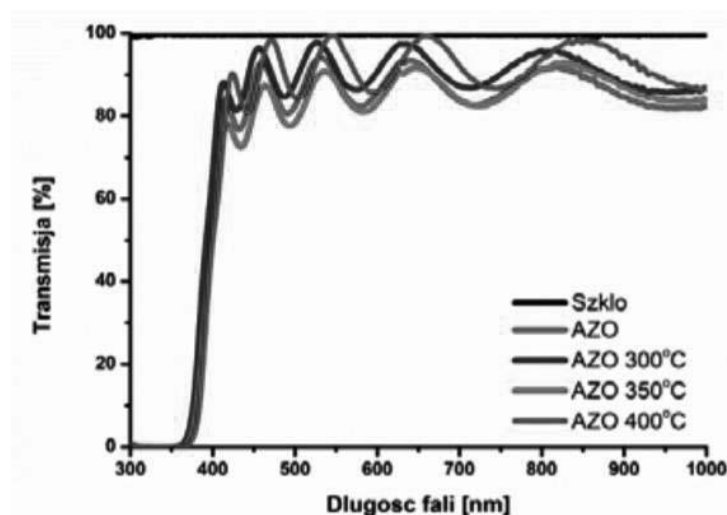
tendencję wzrostową ruchliwości oraz koncentracji nośników w warstwie ZnO. Optymalne parametry elektryczne otrzymano dla warstwy wzrastanej w temperaturze 160°C. Zmierzona rezystywność warstwy wyniosła $8.3 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$. [14].

Jak wskazują przeprowadzone badania, proces domieszkowania powoduje zmniejszenie rezystancji powłoki oraz zwiększenie koncentracji nośników a także obniżenie ich ruchliwości. Warstwa AZO (Oprócz oznaczenia ZnO:Al, w literaturze używa się również oznaczenia AZO (ZnO:Al = AZO)) została zoptymalizowana pod względem parametrów elektrycznych a następnie poddano ją procesowi wygrzewania w zakresie temperatur od 300°C do 400°C w atmosferze gazu obojętnego (w tym przypadku argonu). Warstwy poddano także pomiarom transmisji światła w zakresie długości fal od 300 nm do 1000 nm. Wyniki obu przedstawionych testów zaprezentowano na rysunkach 7a i 7b.

a)



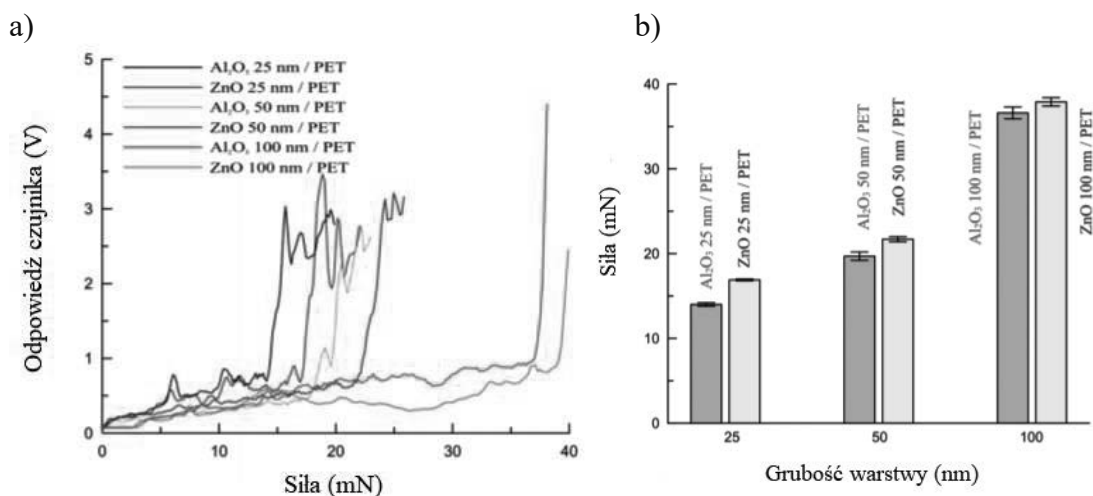
b)



Rysunek 7. (a) Parametry elektryczne, oraz (b) transmisja światła dla warstw ZnO:Al. [14]
Figure 7. (a) Electrical parameters, and (b) light transmission for ZnO layers: Al. [14]

Na przedstawionym wykresie (rys.7a) zaobserwowano dla powłoki ZnO:Al, że wraz ze wzrostem temperatury nastąpił spadek koncentracji nośników. Warstwy ZnO nanoszone z wykorzystaniem metody ALD mogą być osadzane na różnorodnych podłożach. Przykład ich osadzania jako powłok hybrydowych, na podłożach polimerowych został opisany w artykule [20]. Autorzy zastosowali ALD do nanoszenia cienkich warstw Al_2O_3 i ZnO na podłożach z

politereftalanu etylenu. Następnie scharakteryzowano chropowatość ich powierzchni, przepuszczalność optyczną, adhezję, szybkość przepuszczania pary wodnej oraz kąt zwilżania. Do uzyskania warstw ZnO ponownie zastosowano DEZ, jako prekursor cynkowy oraz H₂O jako prekursor tlenkowy. [20]



Rysunek 8 a) Wykres wyników testu mikrozarysowań dla pojedynczych warstw tlenków, w tym ZnO o różnych grubościach warstw b) Siła przyczepności pojedynczych warstw tlenkowych. Słupki błędów wskazują najniższe i najwyższe wartości pomiaru [20]
 Figure 8 a) Graph of the micro-scratch test results for single oxide layers, including ZnO with different layer thicknesses. B) Adhesion strength of single oxide layers. Error bars show the lowest and highest measurement values [20]

Wyniki badań wykonanych w pracy 20 wskazują, że wraz z wzrostem grubości warstwy ZnO adhezja powłoki, do podłoża wykonanego z politereftalanu etylenu, wzrasta.

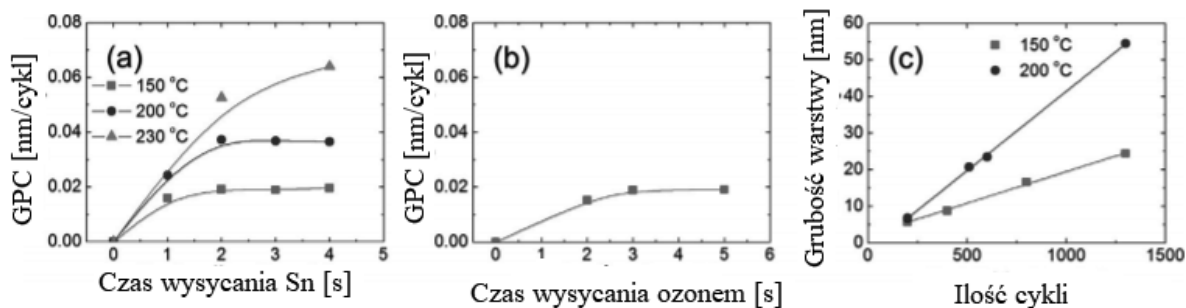
5. POWŁOKI SnO₂

Istnieją dwa główne tlenki cyny – tlenek cyny (II) i tlenek cyny (IV). Obydwa są substancjami o charakterze półprzewodnikowym. SnO₂ jest o wiele lepiej zbadany niż SnO. Tlenek cyny (IV) otrzymuje się laboratoryjnie przez rozpuszczenie cyny w kwasie azotowym. W wyniku tej reakcji otrzymujemy kwas β -cynowy. Natomiast hydroliza wodnych roztworów soli cyny (IV) daje kwas α -cynowy. W wyniku prażenia obu tych kwasów powstaje SnO₂. [22] Właściwości półprzewodnikowe SnO₂ są determinowane przez szeroką przerwę energetyczną (3,5–4 eV) [23]. Sam tlenek cyny (IV) stosunkowo słabo przewodzi prąd elektryczny, dlatego w rozwiązaniach praktycznych stosuje się go w postaci domieszkowanej fluorem lub antymonem. SnO₂ jest materiałem nietoksycznym i stosunkowo tanim, a jego warstwy charakteryzują się bardzo dobrą przyczepnością do szkła i wysoką odpornością mechaniczną po obróbce termicznej. [18]. Jedną z najważniejszych cech tego tlenku oprócz przewodnictwa elektrycznego jest jego wysoka transparentność dla światła. Warstwy o grubości 0,1-1 μ m wykazują 97% transparentności w zakresie światła widzialnego [23]. Optyczna przerwa wzbroniona dla warstewek tlenku cyny powstałych na metalicznej cynie wynosi 2,2 eV. Tak niska wartość wynika tego, że odpowiedzi w badaniach fotoelektrochemicznych nie daje tlenek

cyny krystaliczny czy amorficzny, tylko układ złożony z tlenków i wodorotlenków cyny $\text{Sn}_{(2-x)}\text{OH}_{(2x)}$. [16]

Wykonane z tlenku cyny (IV) cienkie warstwy wykazują wysoką stabilność aż do temperatury 800°C w powietrzu i znajdując się w atmosferach obojętnych. Pośród przewodzących materiałów tlenkowych, tlenek cyny (IV) w postaci cienkich warstw znalazł szerokie zastosowanie ze względu na dobrą wydajność, wysoką odporność mechaniczną, chemiczną i środowiskową, stabilność oraz niski koszt. Jako prekursor tlenku cyny (IV) w technologii cienkich warstw stosuje się zarówno związki nieorganiczne, głównie chlorek cyny(II), chlorek cyny(IV) oraz cynę metaliczną oraz szereg związków organicznych [16].

Wykorzystując różne prekursory w procesie nanoszenia warstw atomowych tlenku cyny (IV) zauważono, że ich dobór i temperatura mają znaczący wpływ na zanieczyszczenia wchodzące w skład nanoszonej warstwy, a tym samym pogorszenie jej właściwości optycznych, chemicznych i elektrycznych. W artykule [19] przeprowadzono badania mające na celu zdefiniowanie najbardziej optymalnego prekursora cynowego. Do wzrostu niskotemperaturowych, cienkich warstw zasugerowano dimetyloamino-2-metylo-2-propoksy-cynę(II)($\text{Sn}(\text{dmamp})_2$) oraz O_3 .



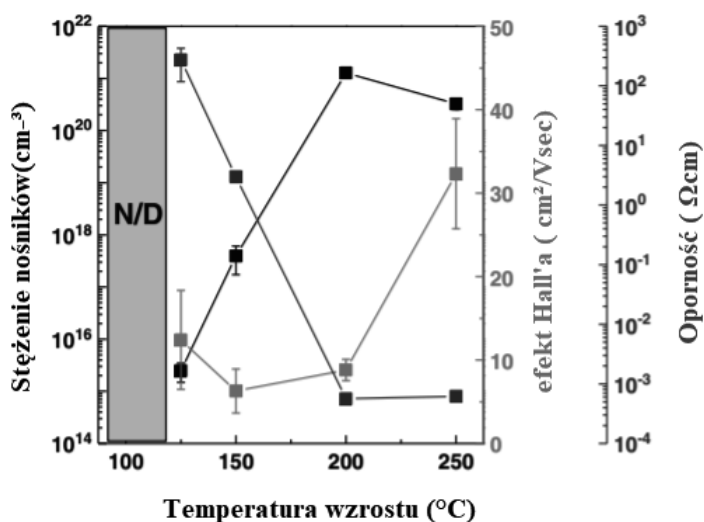
Rysunek 9 Zmiany w grubości fizycznej warstwy SnO_2 nanoszonej w temperaturze 150°C przez 300 cykli jako funkcja czasu wysycania, odpowiednio (a) $\text{Sn}(\text{dmamp})_2$ i (b) O_3 . (c) zmienność grubości warstw SnO_2 nanoszonych w temperaturze 150°C jako funkcja liczby cykli. [19]

Figure 9 Changes of the thickness of the physical SnO_2 layer applied at 150°C for 300 cycles as a function of the saturation time of (a) $\text{Sn}(\text{dmamp})_2$ and (b) O_3 (c) variation in the thickness of the SnO_2 layers applied at 150°C as a function of the number of cycles. [19]

Samoograniczający się wzrost ALD przy użyciu $\text{Sn}(\text{dmamp})_2$ i O_3 został poddany badaniu. Rys. 9 (a) przedstawia zmienność GPC (Growth per cycle) SnO_2 nanoszonego w temp. 150, 200 i 230°C w funkcji wysycenia $\text{Sn}(\text{dmamp})_2$. W przedstawionym przykładzie osiągnęła 0,019 i 0,037 nm/cykl w odpowiednio, 150 i 200°C , przy czasie wysycenia $\text{Sn}(\text{dmamp})_2$ wynoszącym 2s. Oznacza to, że wzrost w tym zakresie temperatur jest regulowany przez samoograniczający się mechanizm ALD co jest unikalną cechą tej reakcji. Przy 230°C wartość GPC nie osiągnęła wysycenia i nieznacznie wzrosła w kolejnym etapie wystawiania na $\text{Sn}(\text{dmamp})_2$. Świadczy to, że w tej temperaturze wzrost jest poza reakcją charakterystyczną dla ALD. Rys.9 (b) przedstawia zmienność wartości GPC dla warstw SnO_2 nanoszonych w 150°C . GPC osiągnął wartość w przybliżeniu 0,019 nm/cykl w odniesieniu do czasu wysycenia O_3 wynoszącego 3 sekundy. Samo nasycenie wzrostu w odniesieniu do każdego prekursora wskazuje, że wzrost warstwy z $\text{Sn}(\text{dmamp})_2$ i O_3 jest regulowany przez reakcję ALD poniżej 200°C . Rys.9 (c) przedstawia zmiany grubości warstw SnO_2 nanoszonych w 150 i 200°C w

odniesieniu do liczby wykonanych cykli. Grubość warstwy wzrosła liniowo z liczbą cykli. Doskonała liniowość wskazuje, że proces jest kontrolowany przez ALD [19].

W pracy [21] cienkie warstwy SnO₂ osadzono w reaktorze ALD przy użyciu TDMASn (cyna tetrakisdimetylo-aminowa) i ozonu, w zakresie 50–250°C. Do celów pomiarowych, wszystkie warstwy SnO₂ były o grubości około 40 nm. Aby potwierdzić właściwości elektryczne w tym główny typ nośnika, stężenie nośnika i efekt Hall'a wykonano pomiar metodą Halla.



Rysunek 10 Właściwości elektryczne cienkich warstw SnO₂ mierzone pomiarem Halla. Wartości stężenia nośników, efekt Halla i rezystywność cienkich warstw SnO₂ w zależności od temperatury.[21]

Figure 10 Electrical properties of thin SnO₂ layers measured by Hall measurement. Carrier concentration values, Hall effect and the resistivity of thin SnO₂ layers depending on the temperature [21]

Wszystkie badane warstwy SnO₂ wykazywały zachowania przewodników typu n. Ponadto rezystywność warstw SnO₂ osadzonych w wysokiej temperaturze (>200°C) jest o 6 rzędów mniejsza niż tych osadzonych w niskiej temperaturze (<125°C), ze względu na mniejszą oporność oraz efekt Hall'a. Zauważono również, że efekt Hall'a znacząco poprawił się w zakresie od 200°C do 250°C (Rys. 10) [21].

6. PODSUMOWANIE

Cienkie powłoki wytwarzane metodą ALD są stosowane z powodzeniem od lat. Istotną rolę odgrywają w tym temacie nanowarstwy tlenkowe z uwagi na szeroki wachlarz zastosowań. Z uwagi na coraz większe wymagania, istnieje potrzeba ciągłego ich rozwijania, w związku z czym powstaje wiele prac o tej tematyce. Autorzy publikacji przedstawiają różne wyniki badań, zależne od przyjętych parametrów nanoszenia powłok. Po przeanalizowaniu literatury na której oparty został niniejszy artykuł można dojść do następujących konkluzji:

TiO₂

- Powyżej 300°C własności mechaniczne powłok TiO₂ spadają
- Przy małej liczbie cykli powłoki z reguły są amorficzne

- Przy zbyt dużej liczbie cykli adhezja TiO_2 znacznie spada
- Własności elektryczne powłok TiO_2 znacznie poprawiają się przy około 300°C

ZnO

- Warstwy tlenku cynku wykazują 90% transmisji światła
- W temperaturze wzrostu 160°C ZnO wykazuje optymalne parametry elektryczne
- Wraz ze wzrostem temperatury rezystywność warstw ZnO wzrasta
- Największą odporność na mikrozarysowania a tym samym najlepszą adhezję do podłoża wykazują warstwy ZnO o grubości ok. 100nm

SnO₂

- Im wyższa temperatura procesu tym szybciej dochodzi do wysycenia warstwy SnO_2
- W temperaturze $200\text{--}250^\circ\text{C}$ warstwy SnO_2 wykazują najmniejszą rezystancję
- Wraz ze wzrastającą temperaturą koncentracja nośników w warstwie SnO_2 rośnie
- Efekt Hall'a znacząco poprawił się w zakresie od 200°C do 250°C
- Faza warstwy SnO_2 uzyskana przy użyciu O_3 , w temperaturze powyżej 250°C z bezpostaciowej, zmienia się w polikrystaliczną

ACKNOWLEDGMENT

Publikacja współfinansowana przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach projektu „Politechnika Śląska jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje” nr POWR-03.05.00-00-Z098/17/00.

LITERATURA

- [1] M. Basiaga, W. Walke, M. Staszuk, W. Kajzer, A. Kajzer, K. Nowińska, Influence of ALD process parameters on the physical and chemical properties of the surface of vascular stents, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 17 (2017) 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.acme.2016.08.001>.
- [2] P.A. Radi, G.E. Testoni, R.S. Pessoa, H.S. Maciel, L.A. Rocha, L. Vieira, Tribocorrosion behavior of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanolaminate, Al_2O_3 , and TiO_2 thin films produced by atomic layer deposition, *Surface and Coatings Technology*. 349 (2018) 1077–1082. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.06.036>.
- [3] M. Basiaga, W. Kajzer, W. Walke, A. Kajzer, M. Kaczmarek, Evaluation of physicochemical properties of surface modified Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys used for orthopedic implants, *Materials Science and Engineering: C*. 68 (2016) 851–860. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.042>.
- [4] M. Lagrange, T. Sannicolo, D. Muñoz-Rojas, B.G. Lohan, A. Khan, M. Anikin, C. Jiménez, F. Bruckert, Y. Bréchet, D. Bellet, Understanding the mechanisms leading to failure in metallic nanowire-based transparent heaters, and solution for stability enhancement, *Nanotechnology*. 28 (2016) 055709. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/28/5/055709>.

- [5] R.W. Johnson, A. Hultqvist, S.F. Bent, A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications, *Materials Today*. 17 (2014) 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.026>.
- [6] A. Säynätjoki, Atomic-layer-deposited thin films for silicon nanophotonics, (n.d.). <https://www.spie.org/news/4218-atomic-layer-deposited-thin-films-for-silicon-nanophotonics>.
- [7] H.K. Chung, S.O. Won, Y. Park, J.-S. Kim, T.J. Park, S.K. Kim, Atomic-layer deposition of TiO₂ thin films with a thermally stable (CpMe₅)Ti(OMe)₃ precursor, *Applied Surface Science*. 550 (2021) 149381. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149381>.
- [8] L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, *Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich*, Open Access Library. Volume 5 (2011).
- [9] M.P. Gonullu, H. Ates, Investigation of the impact of annealing on the structural, optical and morphological evolution of mixture-phase ALD-TiO₂ films containing brookite, *Superlattices and Microstructures*. 147 (2020) 106699. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106699>.
- [10] K. Wnętrzak, M. Basiaga, Wpływ parametrów nanoszenia warstw TiO₂ metodą ALD na ich adhezję do metalicznego podłoża, *Aktualne Problemy Biomechaniki*. 10 (2016) 85–90.
- [11] C. Zhu, F. Ma, Z. Dai, D. Ma, Atomic Layer Deposition of TiO₂ Thin Films on the Inner Walls of Steel Tubes Increases Anti-coking Properties, *ACS Omega*. 5 (2020) 32102–32111. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05195>.
- [12] A. Seweryn, R. Pietruszka, B.S. Witkowski, A. Wierzbicka, R. Jakiela, P. Sybilski, M. Godlewski, Structural and Electrical Parameters of ZnO Thin Films Grown by ALD with either Water or Ozone as Oxygen Precursors, *Crystals*. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/cryst9110554>.
- [13] G. Łuka, *Warstwy ZnO i ZnO:Al otrzymane metodą osadzania warstw atomowych do zastosowań w organicznej elektronice*, Rozprawa doktorska, Polska Akademia Nauk, Warszawa, 2011.
- [14] R. Pietruszka, G. Łuka, B. Witkowski, L. Wachnicki, S. Gieraltowska, K. Marszałek, T. Stapiński, M. Godlewski, Opracowanie efektywnych metod domieszkowania warstw ZnO glinem w procesie ALD i optymalizacja tych warstw, *Przeegląd Elektrotechniczny*. R90 (2014) 203–205. <https://doi.org/10.12915/pe.2014.10.49>.
- [15] Ł. Wachnicki, *Strukturalna, optyczna i elektryczna charakteryzacja warstw monokrystalicznych oraz nanostruktur tlenku cynku otrzymanych metodą osadzania warstw atomowych*, Rozprawa doktorska, Polska Akademia Nauk, Warszawa, 2014.
- [16] K. Jurak, *Charakterystyka impedancyjna tlenku cyny*, Rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2015.
- [17] R. Gordon, Criteria for Choosing Transparent Conductors, *Mrs Bull.* 25 (2000) 52–57.
- [18] Z. Pająk, *Przewodzące warstwy tlenkowe (SnO₂) wytwarzane metodą pyrolizy ultradźwiękowej*, praca magisterska, AGH, 2007.
- [19] M.-J. Choi, C.J. Cho, K.-C. Kim, J.J. Pyeon, H.-H. Park, H.-S. Kim, J.H. Han, C.G. Kim, T.-M. Chung, T.J. Park, B. Kwon, D.S. Jeong, S.-H. Baek, C.-Y. Kang, J.-S. Kim, S.K. Kim, SnO₂ thin films grown by atomic layer deposition using a novel Sn precursor, *Appl. Surf. Sci.* 320 (2014) 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.054>.
- [20] S. Hayamizu, H. Tabata, H. Tanaka, T. Kawai, Preparation of crystallized zinc oxide films on amorphous glass substrates by pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 787–791. <https://doi.org/10.1063/1.362887>.

- [21] F.-T. Tsai, C.-K. Chao, K.-J. Jhong, R.-C. Chang, Characterization of oxide barrier layers prepared by atomic layer deposition, *Adv. Mech. Eng.* 9 (2017) 1687814017711809. <https://doi.org/10.1177/1687814017711809>.
- [22] D. Choi, J.-S. Park, Highly conductive SnO₂ thin films deposited by atomic layer deposition using tetrakis-dimethyl-amine-tin precursor and ozone reactant, *TACT 2013 Int. Thin Films Conf.* 259 (2014) 238–243. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.02.012>.
- [23] A. Kawalko, Synteza i właściwości fizykochemiczne układu SiO₂-SnO₂ otrzymanego metodą zol-żel w środowisku bezwodnym, *Rozprawa doktorska, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań, 2012.*
- [24] A. Marzec, Otrzymywanie nanokrystalicznych kompozytów w układzie TiO₂-SnO₂, *Rozprawa doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, 2017.*

Symulacja numeryczna przemian fazowych w nowo opracowanych stalach wielofazowych przeznaczonych na odkuwki

A. Wojtacha^a, M. Opiela^a

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: anna.wojtacha@polsl.pl, marek.opiela@polsl.pl

Streszczenie: Celem pracy było wyznaczenie wykresów ewolucji faz w warunkach równowagowych oraz symulacja numeryczna przemian fazowych austenitu w warunkach nierównowagowych i wyznaczenie wykresów CCT i TTT za pomocą oprogramowania JMatPro. Przedmiotem analizy były dwie nowo opracowane stale wielofazowe przeznaczone do wytwarzania odkuwek: stal A zawierająca 0.165% C, 2% Mn, 1.11% Si oraz stal B zawierająca 0.175% C, 1,87% Mn, 1% Si, 0.22% Mo oraz mikrodotatki Ti i V o stężeniu 0.031% i 0.022% odpowiednio. Przeprowadzona symulacja wykazała, że badane stale w warunkach równowagowych mają podobne temperatury krytyczne. Skład chemiczny stali B, a zwłaszcza oddziaływanie Mo, Ti i V decyduje, że na opracowanych wykresach CCT i TTT przemiany dyfuzyjne, tj. ferrytyczna i perlityczna są znacznie przesunięte w kierunku dłuższego czasu względem położenia tych przemian na wykresach dla stali A. Wyraźne opóźnienie dotyczy także przemiany bainitycznej. Stwierdzono ponadto, że stal B posiada nieznacznie niższą temperaturę M_s . Wyznaczone wykresy CCT i TTT stanowią istotną pomoc w opracowywaniu warunków obróbki cieplnej i cieplno-plastycznej nowych gatunków stali.

Abstract: The aim of the work was to determine the diagrams of phase evolution under equilibrium conditions and numerical simulation of austenite phase transformations under non-equilibrium conditions, as well as to determine CCT and TTT with the use of JMatPro software. The subject of the analysis were two newly elaborated multiphase steels assigned for production of forgings: steel A, containing of 0.165% C, 2% Mn, 1.11% Si and steel B, containing 0.175% C, 1,87% Mn, 1% Si, 0.22% Mo and Ti and V microadditions at a concentration of 0.031% and 0.022%, respectively. The performed simulation revealed that the investigated steels have similar critical temperatures under equilibrium conditions. The chemical composition of steel B and the interaction of Mo, Ti and V in particular, determine that diffusion transformations, i.e. ferritic and pearlitic, in the elaborated CCT and TTT diagrams are significantly shifted to longer times in relation to the position of these transformations in the diagrams for steel A. A distinct delay also concerns the bainitic transformation. Moreover, it was found that the M_s temperature of steel B is slightly lower. The determined CCT and TTT diagrams are essentially helpful in the development of heat and thermo-mechanical treatment conditions for new steel grades.

Słowa kluczowe: symulacja numeryczna, wykres CCT, wykres TTT, stale wielofazowe

1. WSTĘP

W ostatnich latach można zauważyć wyraźny postęp w zakresie metod umożliwiających modelowanie i symulację procesów technologicznych wytwarzania, przetwórstwa oraz kształtowania struktury i własności mechanicznych materiałów inżynierskich. Wspomagane komputerowo obliczenia – stosowane zarówno w badaniach naukowych, jak i w praktyce przemysłowej, stwarzają szansę redukcji kosztów dzięki zmniejszeniu liczby niezbędnych eksperymentów. W tym kontekście istotnego znaczenia nabiera możliwość modelowania przemian fazowych i wyznaczania wykresów CCT i TTT, co jest szczególnie ważne dla nowo opracowanych gatunków stali. W modelowaniu przemian austenitu można wskazać dwa obszary. Pierwszy jest związany z opisem przebiegu przemian austenitu podczas chłodzenia, natomiast drugi – obejmuje obliczanie temperatury przemian, twardości oraz udziału składników strukturalnych. Modele oparte głównie na równaniach Johnsona-Mehla-Avramiego [1,2] oraz Koistinena [3] pozwalają na obliczanie udziału objętościowego produktu przemiany w danej temperaturze. Bardzo duże znaczenie mają modele termodynamiczne [4,5].

Istnieje wiele doniesień literaturowych dotyczących przemian fazowych w stali, ale tylko niewielka ich część dotyczy obliczania wykresów CCT i TTT [6-9]. Pionierskie prace w tym zakresie opublikowane przez Kirkaldy'ego i współpracowników [5,10,11] wykazały możliwość obliczania dokładnych wykresów przemian fazowych dla stali niskostopowych. Nieco inną metodologię wyznaczania krzywych przemian austenitu zaproponował Badeshia w pracach [4,12,13], w których przetestował opracowany model i porównał otrzymane krzywe z uzyskanymi na podstawie eksperymentu. Lee [14] zmodyfikował model Badeshi tak, aby był on akceptowalny także dla stali o wyższym stężeniu pierwiastków. Współcześnie dzięki wykorzystaniu modeli termodynamicznych można z dużą dokładnością wyznaczyć krzywe przemian fazowych dla różnych grup stali. Wciąż proponowane są nowe modele, które mogą być stosowane w szerokim zakresie stężeń masowych pierwiastków lub są dedykowane określonej grupie stali. Należy pamiętać, że każda metoda modelowania wymaga dostępu do bazy danych, co jest niezbędne podczas obliczania parametrów modelu i podczas jego weryfikacji [15-20].

Zastosowanie stali wielofazowych z austenitem szczątkowym na odkuwki, stanowi odpowiedź na aktualne zapotrzebowanie przemysłu motoryzacyjnego. Odkuwki z tych stali spełniają w szerokim zakresie wymagania jakościowe i łączą wysoką wytrzymałość, odporność na pękanie i wytrzymałość zmęczeniową. Wskazują na to prace prowadzone w ostatnich latach głównie w ośrodkach niemieckich [21, 22] i japońskich [23-26]. Cechą szczególną tych stali jest obecność w strukturze plastycznego austenitu szczątkowego, co jest możliwe dzięki jego stabilizacji za pomocą podwyższonego stężenia C, kilkietapowej obróbce cieplnej oraz obecności Si, który opóźnia wydzielanie cementytu w ferrycie bainitycznym. Mimo prowadzonych badań do tej pory nie opracowano optymalnych warunków obróbki plastycznej na gorąco oraz profili temperaturowo-czasowych kilkietapowego chłodzenia zapewniających połączenie wszystkich wspomnianych wcześniej własności.

Uzyskanie pożądanej struktury wielofazowej o właściwych udziałach poszczególnych składników, determinującej otrzymanie optymalnego zespołu własności mechanicznych wymaga znajomości wykresów przemian austenitu. Stąd celem niniejszej pracy jest wyznaczenie wykresów ewolucji faz w warunkach równowagowych oraz symulacja numeryczna przemian fazowych austenitu i wyznaczenie krzywych CCT i TTT dla nowo opracowanych stali wielofazowych.

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Skład chemiczny badanych stali (**tablica 1**) został opracowany pod kątem możliwości wytwarzania odkuwek o strukturze wielofazowej z austenitem szczątkowym.

Tablica 1. Skład chemiczny badanych stali

Table 1. Chemical composition of investigation steels

Zawartość masowa pierwiastków, % wag.									
Stal	C	Mn	Si	P	S	Mo	Cr	Ti	V
A	0.165	2.00	1.11	0.014	0.020	–	0.028	–	–
B	0.175	1.87	1.02	0.014	0.020	0.218	0.028	0.031	0.022

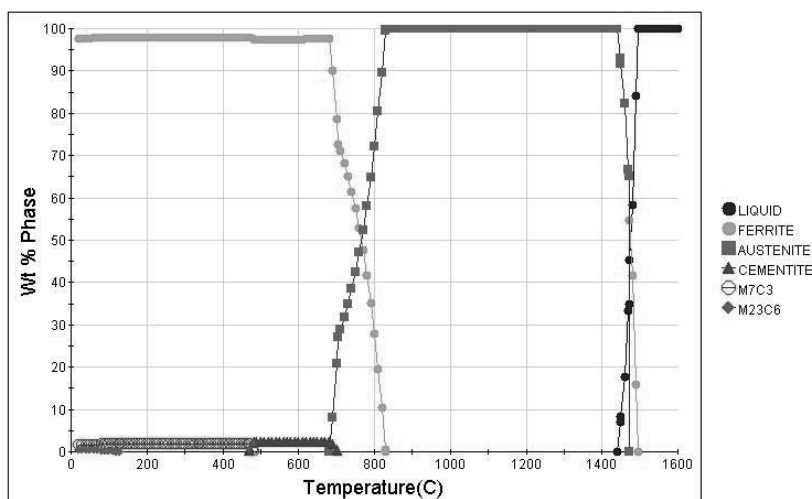
Wlewki wytopiono w piecu elektrycznym indukcyjnym VEM I20 z wymurówką korundową. Wsad metalowy w postaci blach z żelaza Armco topiono ze ściśle określonym dodatkiem nawęglacza w postaci grafitu syntetycznego, żelazostopu FeSi75A oraz czystego Mn (stal A), a w przypadku stali B – czystego Mo, Ti i V. Temperaturę zalewania wytopionej stali mierzono każdorazowo przy użyciu termoelementu Pt-PtRh10 z czujnikiem DIGILANCE IV firmy HARAEUS ELECTRO-NITE. Temperatura zalewania dla stali A wynosiła 1672°C, a w przypadku stali B wynosiła 1650°C. Stal odlewano metodą zalewania od góry form piaskowych wykonanych z samoutwardzalnej masy formierskiej na osnowie piasku kwarcowego ze spoiwem w postaci żywicy furanowej. W ten sposób wykonano wlewki o średnicy 30 mm i długości 400 mm. Skład chemiczny wykonanych wlewków stalowych oznaczono przy użyciu optycznego spektrometru emisyjnego ze wzbudzeniem jarzeniowym LECO GDS500A.

Analizowane stale mają zbliżoną zawartość węgla, a zawartość Mn ze względu na jego umocnienie roztworowe, wzrost hartowności oraz austenitotwórcze oddziaływanie wynosi ok. 2%. Zasadnicze znaczenie dla stabilizacji austenitu szczątkowego w analizowanych stalach ma Si. Pierwiastek ten nie wykazuje rozpuszczalności w cementycie, co ma zazwyczaj miejsce podczas przemiany bainitycznej [27, 28]. Podobne oddziaływanie wykazuje aluminium. W przypadku obecności Si lub/i Al podczas przemiany bainitycznej nie następuje wydzielanie węglików, lecz węgiel dyfunduje do austenitu, sprzyjając jego stabilizacji termicznej [29-31]. W celu dodatkowego umocnienia i rozdrobnienia struktury [32, 33] do stali B wprowadzono dodatek Mo w stężeniu ok.0.2% oraz mikrodotatki Ti i V o stężeniu 0.031% i 0.022% odpowiednio.

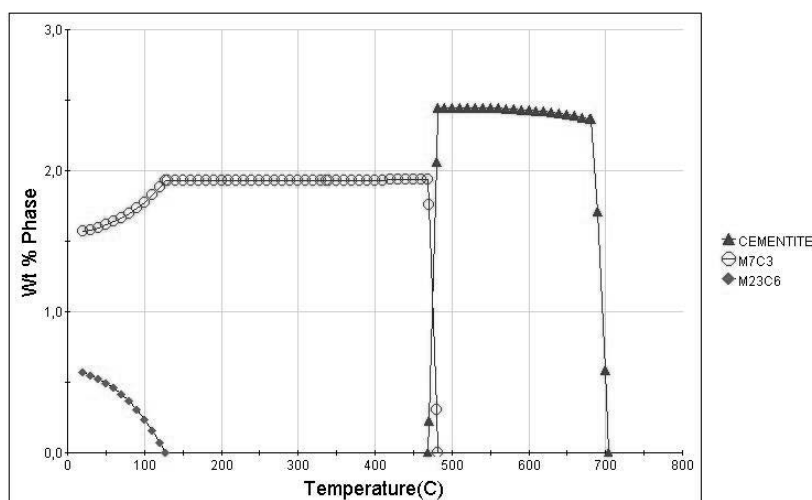
Do wyznaczenia wykresów ewolucji faz w warunkach równowagowych oraz symulacji numerycznej przemian fazowych austenitu i wyznaczenia krzywych CCT i TTT posłużono się oprogramowaniem JMatPro (database ver. 11.2) general steel module [34]. Zestaw narzędzi programowych JMatPro, który jest akronimem oprogramowania Materials Properties opartego na języku Java – został opracowany przez Sente Software Ltd. na potrzeby przewidywania szerokiej gamy własności materiałów. Jedną z wielu możliwości tego oprogramowania jest numeryczna symulacja przemian fazowych i wyznaczenie wykresów CCT i TTT. Oprogramowanie JMatPro wykorzystuje synergicznie termodynamikę oraz modele fizyczne do opisu przemian fazowych w stalach. Do opisu krzywych CCT i TTT wykorzystano model zaproponowany w pracach [5,11,35], oparty na równaniach opracowanych przez Zenera i Hillerta [36,37]. Do obliczeń teoretycznych przyjęto temperaturę austenitowania 1100°C, zbliżoną do warunków przemysłowych stali tego typu.

3. WYNIKI BADAŃ

W pierwszej kolejności przeprowadzono teoretyczne obliczenia ewolucji faz w funkcji temperatury z wykorzystaniem oprogramowania JMatPro. Na **rys. 1** przedstawiono diagram ewolucji poszczególnych faz w warunkach równowagowych dla stali zawierającej 0.165% C, 2% Mn i 1.11% Si (stal A). Z przedstawionego diagramu wynika, że austenit występuje w zakresie temperatury od ok. 1472°C do ok. 830°C. W temperaturze 830°C rozpoczyna się przemiana alotropowa austenitu w ferryt, która przebiega do temperatury ok. 680°C. Oznacza to tym samym, że obliczona dla analizowanej stali temperatura A_{c3} wynosi ok. 830°C, a temperatura A_{c1} wynosi ok. 680°C.



Rysunek 1. Wykres ewolucji fazowych w stali A w warunkach równowagi
 Figure 1. Phase evolution diagram of the steel A in equilibrium conditions



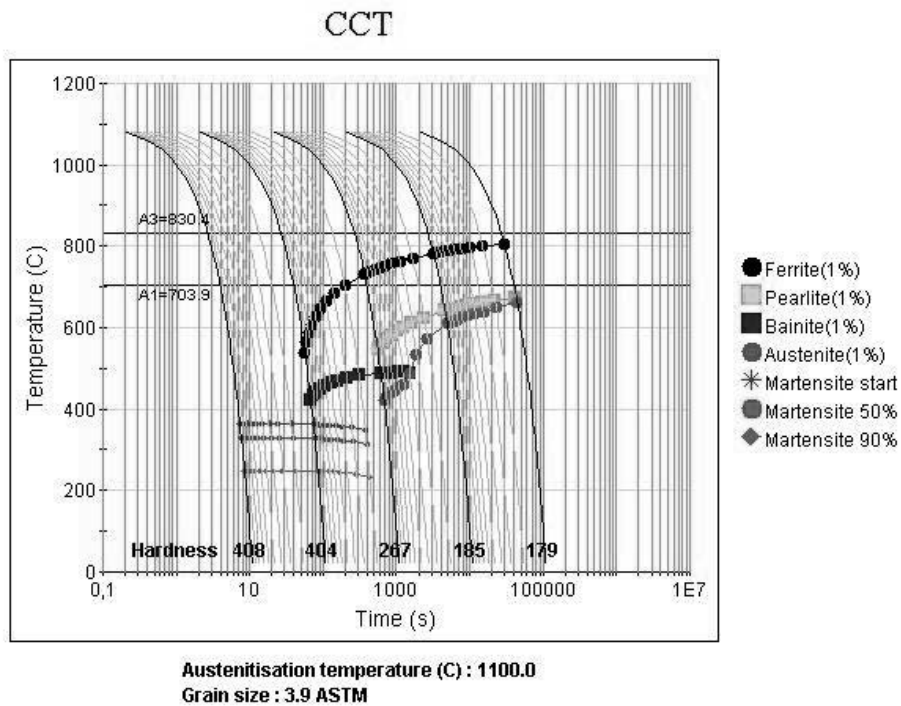
Rysunek 2. Wykres ewolucji fazowych w stali A w warunkach równowagi: powiększona lewa dolna część wykresu
 Figure 2. Phase evolution diagram of the steel A in equilibrium conditions: left bottom magnified part of the diagram

Przeprowadzone obliczenia wykazały ponadto, że w warunkach równowagowych poniżej temperatury 700°C może dochodzić do wydzielania się cementytu oraz węglików typu M_7C_3 i $M_{23}C_6$, które mogą wpływać na zmniejszenie stabilności austenitu. Z danych zestawionych na **rys. 2** wynika, że temperatura początku wydzielania się cementytu wynosi ok. 700°C, natomiast w temperaturze 470°C rozpoczyna się proces wydzielania węglików typu M_7C_3 . Węgliki tego typu o niewielkim udziale w mikrostrukturze będą stabilne do temperatury ok. 125°C, w której może dochodzić do powstania znikomej frakcji węglików typu $M_{23}C_6$. Z przeprowadzonej analizy wynika, że w temperaturze pokojowej mikrostruktura stali A może zawierać pewien nieznaczący udział węglików. Należy podkreślić, że przedstawiona ewolucja rozwoju faz dotyczy chłodzenia w warunkach równowagowych.

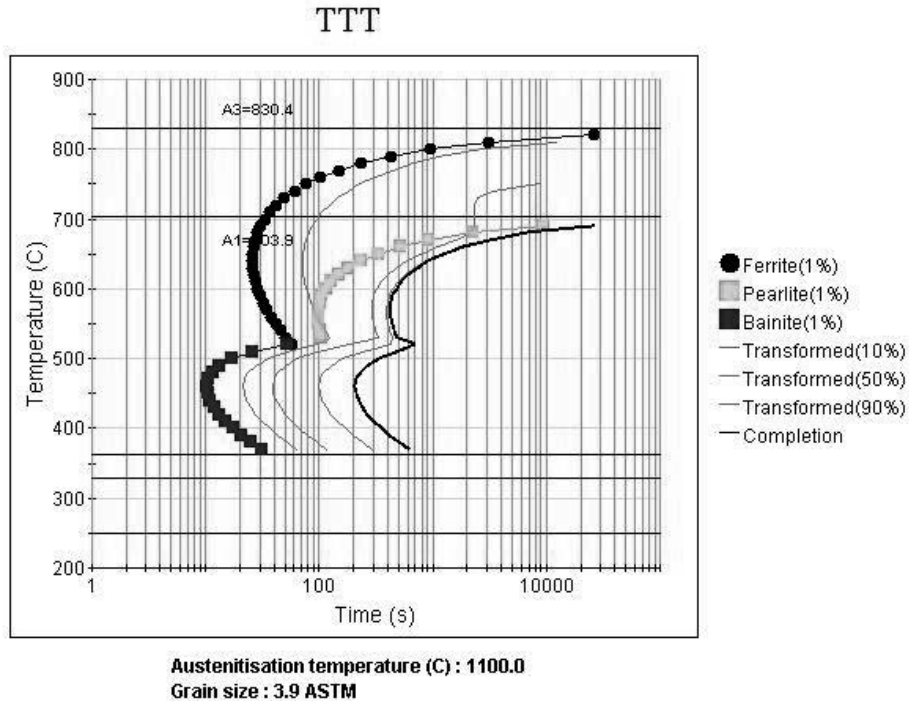
Na **rys. 3** przedstawiono wykres CCT (Continuous Cooling Transformation), a na **rys. 4** wykres TTT (Temperature Time Transformation) obliczone dla stali A dla nierównowagowych warunków chłodzenia. Przeprowadzone obliczenia wykazały, że temperatura A_{c1} jest nieco wyższa od temperatury uzyskanej w warunkach równowagowych (680°C) i wynosi ok. 704°C. Powodem tej różnicy jest prawdopodobnie zmniejszona szybkość przebiegu dyfuzji w stosunku do dużej szybkości nagrzewania [39]. Analizowana stal posiada stosunkowo niską temperaturę początku przemiany martenzytycznej M_s wynoszącą ok. 375°C. Chłodzenie w zakresie szybkości, tj. od 100°C/s do 20°C/s zapewnia uzyskanie struktury czysto martenzytycznej, przy czym obliczona twardość wynosi ok. 408 HV. Temperatura początku przemiany ferrytycznej zmniejsza się od ok. 800°C dla szybkości chłodzenia 0.01°C/s do ok. 520°C dla szybkości chłodzenia 10°C/s. Bainit w analizowanej stali tworzy się w temperaturze niższej niż 490°C i/lub szybkości chłodzenia mniejszej niż 10°C/s. Trójfazowa struktura stali, w skład której wchodzi martenzyt, bainit i ferryt występuje w stosunkowo wąskim zakresie szybkości chłodzenia, tj. od 10°C/s do 2°C/s. Obliczona twardość stali chłodzonej w analizowanym zakresie szybkości zmniejsza się od ok. 400 HV do ok. 275 HV. Zastosowanie szybkości chłodzenia mniejszej niż 1°C/s spowoduje utworzenie w strukturze perlitu. Analizowana stal A chłodzona wolno, w warunkach zbliżonych do równowagowych, będzie wykazywać strukturę ferrytyczno-perlityczną o twardości ok. 180 HV.

Wyniki przeprowadzonej dla stali A symulacji w warunkach izotermicznych przedstawiono na **rys. 4**. Z danych zestawionych na tym rysunku wynika, że czas potrzebny do utworzenia zarodków ferrytu jest dłuższy od czasu wymaganego do rozpoczęcia przemiany bainitycznej. Tworzenie bainitu w temperaturze 450°C powinno rozpocząć się po upływie 10s, a zakończyć się po upływie 200s. W temperaturze 400°C przemiana bainityczna powinna się rozpocząć po upływie 20s i zakończyć po upływie 300s. Oznacza to, że wraz z obniżeniem temperatury wymagany czas do zakończenia przemiany bainitycznej wydłuża się.

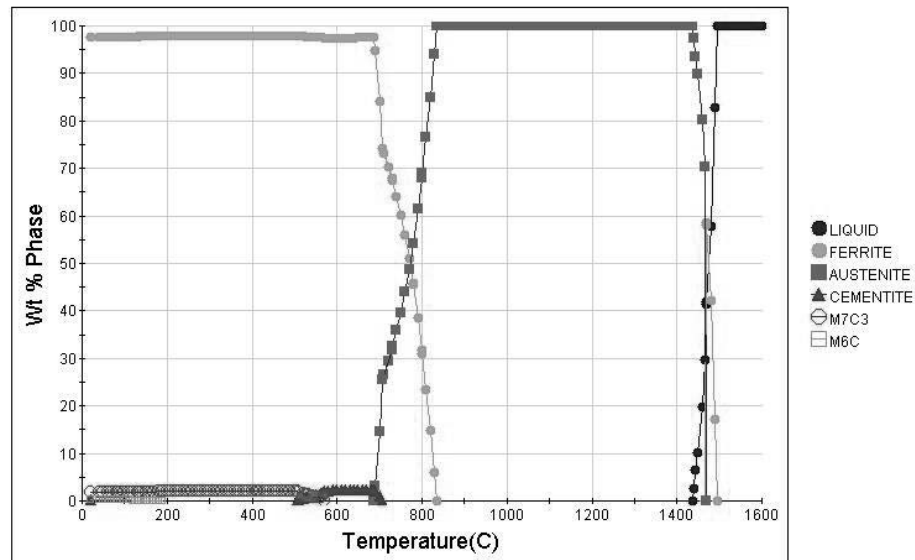
Wykres zmian udziału procentowego poszczególnych faz w funkcji temperatury w warunkach równowagowych dla stali B, do której oprócz Mn i Si wprowadzono dodatek Mo o stężeniu 0.22% oraz mikrododatki Ti i V o stężeniu 0.031% i 0.022% odpowiednio, przedstawiono na **rys. 5**. Z diagramu wynika, że proces krystalizacji analizowanej stali rozpoczyna się w temperaturze ok. 1490°C, a 100% udział austenitu występuje w zakresie temperatury od ok. 1440°C do ok. 835°C. W tej temperaturze rozpoczyna się przemiana alotropowa $\gamma \rightarrow \alpha$, która przebiega do temperatury ok. 680°C. Z diagramu przedstawionego na **rys. 6** wynika, że w temperaturze ok. 710°C rozpoczyna się wydzielanie cementytu, przy czym w temperaturze ok. 565°C i tak bardzo mały jego udział będzie się zmniejszał na korzyść węglików typu M_7C_3 . Ponadto, w temperaturze niższej niż 190°C w mikrostrukturze mogą pojawić się węgliki typu M_6C .



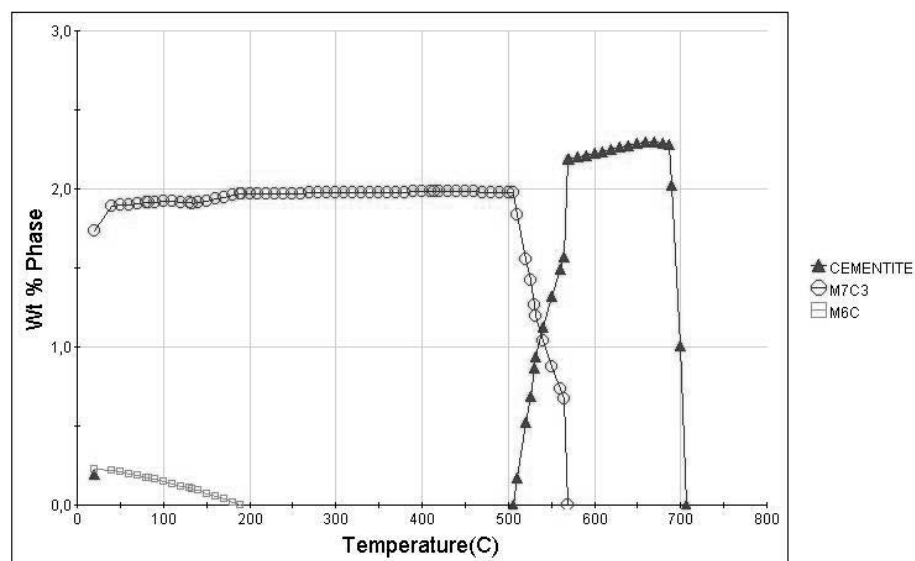
Rysunek 3. Wykres CCT w warunkach nierównowagowych dla stali A
 Figure 3. Non-equilibrium diagrams CCT for the steel A



Rysunek 4. Wykres TTT w warunkach nierównowagowych dla stali A
 Figure 4. Non-equilibrium diagrams TTT for the steel A



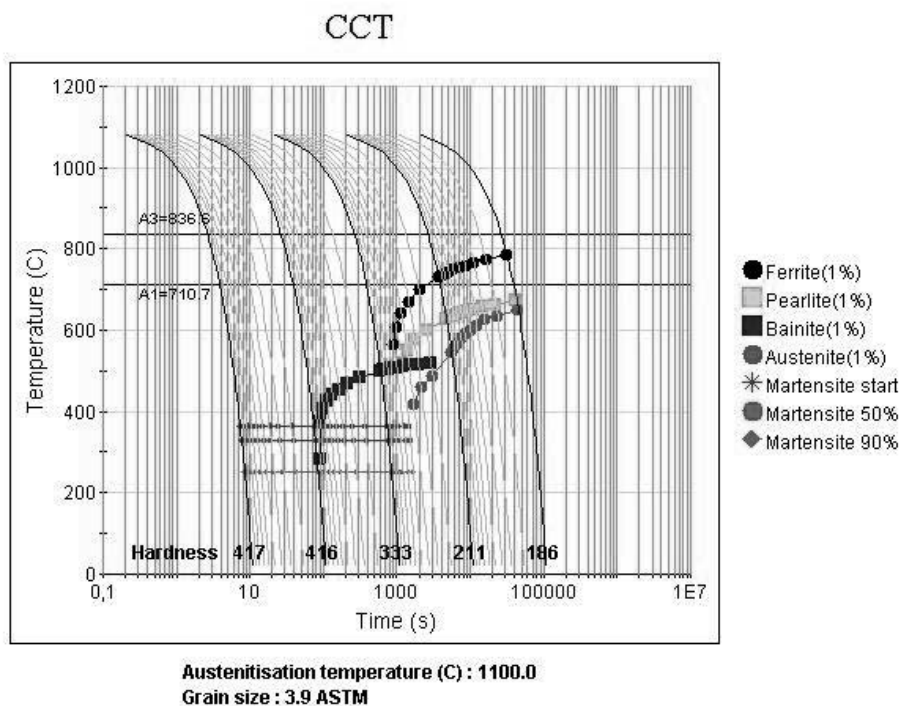
Rysunek 5. Wykres ewolucji fazowych w stali B w warunkach równowagi
 Figure 5. Phase evolution diagram of the steel B in equilibrium conditions



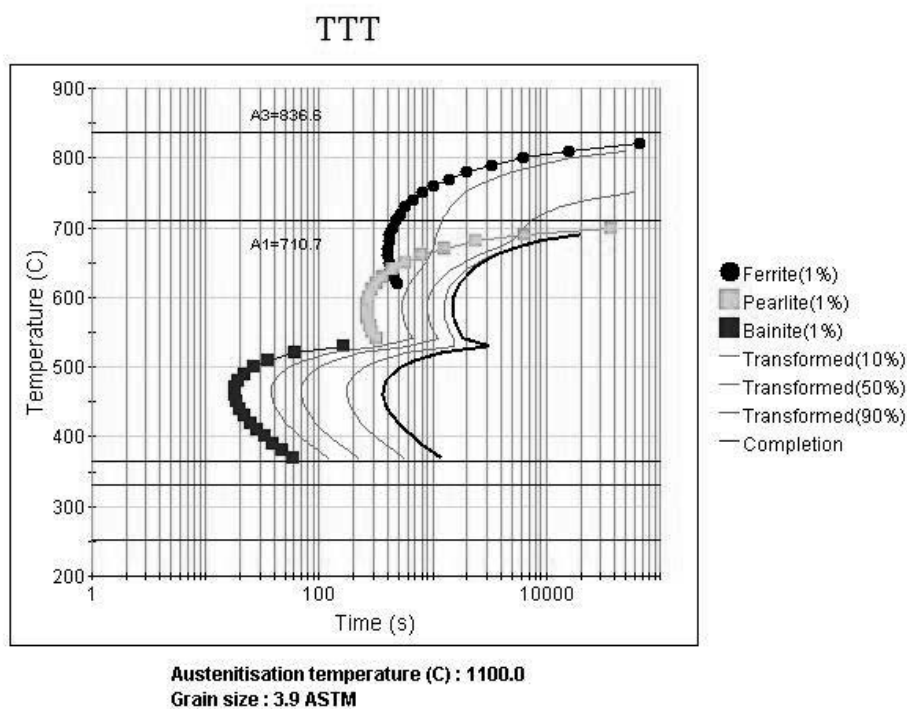
Rysunek 6. Wykres ewolucji fazowych w stali B w warunkach równowagi: powiększona lewa dolna część wykresu
 Figure 6. Phase evolution diagram of the steel B in equilibrium conditions: left bottom magnified part of the diagram

Wykresy CCT i TTT obliczone dla stali B dla nierównowagowych warunków chłodzenia przedstawiono na **rys. 7** i **rys. 8**. Przeprowadzone obliczenia wykazały, że temperatura A_{c3} wynosi ok. 836°C , a temperatura A_{c1} wynosi ok. 710°C i jest ona o ok. 20°C wyższa od temperatury obliczonej dla warunków równowagowych. Ponadto, zgodnie z oczekiwaniem, wyznaczona w warunkach nierównowagowych temperatura A_{c1} dla stali B jest nieco wyższa od obliczonej dla tych samych warunków temperatury A_{c1} dla stali A. Przyczyną tego jest

obecność w stali B dodatku Mo oraz mikrododatku Ti, które wpływają na podwyższenie temperatury A_{c1} .



Rysunek 7. Wykres CCT w warunkach nierównowagowych dla stali B
Figure 7. Non-equilibrium diagrams CCT for the steel B



Rysunek 8. Wykres TTT w warunkach nierównowagowych dla stali B
Figure 8. Non-equilibrium diagrams TTT for the steel B

Obliczona temperatura M_s wynosi 370°C i jest o kilka stopni Celsjusza niższa w stosunku do temperatury M_s wyznaczonej dla stali A. Nieznaczne obniżenie temperatury M_s w stali B jest wynikiem większego stężenia węgla oraz obecnością dodatku molibdenu. Strukturę wyłącznie martenzytyczną o twardości ok. 416HV analizowana stal B będzie uzyskiwała dla szybkości chłodzenia w zakresie od 100°C/s do 10°C/s (rys. 7). Natomiast w zakresie szybkości chłodzenia od 9°C/s do 0.7°C/s stal B będzie wykazywała strukturę złożoną z martenzytu i bainitu o twardości zmniejszającej się w tym przedziale szybkości chłodzenia od ok. 415 HV do ok. 320 HV.

Na uwagę zasługuje silne przesunięcie w prawo – w kierunku dłuższego czasu – przemiany ferrytycznej oraz w mniejszym stopniu przemiany perlitycznej w porównaniu z położeniem tych przemian na wykresie CCT dla stali A. Temperatura początku przemiany ferrytycznej zmienia się w zakresie od ok. 790°C dla szybkości chłodzenia 0.01°C/s , do ok. 560°C – dla szybkości chłodzenia 0.6°C/s . Bainit w analizowanej stali B tworzy się w temperaturze niższej niż 510°C i/lub szybkości chłodzenia mniejszej niż 10°C/s . Porównując ze sobą wykresy CCT obu stali można zauważyć nieco wyższe wartości twardości dla stali B w całym zakresie szybkości chłodzenia.

Wyniki symulacji w postaci wykresu TTT w warunkach izotermicznych dla stali B przedstawia rys. 8. Z danych zestawionych na tym rysunku wynika, że przemiana bainityczna w temperaturze 450°C powinna rozpocząć się po upływie 20s, a zakończyć po upływie 400s. Świadczy to o przesunięciu zatoki przemiany bainitycznej w kierunku dłuższego czasu w stosunku do jej położenia na wykresie TTT dla stali A. Jeszcze silniejsze przesunięcie w prawo względem stali A dotyczy przemiany ferrytycznej i perlitycznej. Przykładowo, czas do rozpoczęcia przemiany ferrytycznej dla stali A w temperaturze 650°C wynosi ok. 30s, podczas gdy dla stali B wynosi ok. 400s, przy czym czasy zakończenia tej przemiany w wymienionej temperaturze wynoszą 2000s i 5000s – odpowiednio dla stali A i B.

4. WNIOSKI

Wykorzystanie oprogramowania JMatPro pozwoliło na wyznaczenie ewolucji składników fazowych w funkcji temperatury w warunkach równowagowych oraz symulację numeryczną przemian fazowych austenitu i wyznaczenie krzywych CCT i TTT nowo opracowanych stali wielofazowych. Znajomość tych wykresów jest niezbędnym warunkiem prawidłowego projektowania procesów obróbki cieplnej i cieplno-plastycznej stali.

Przeprowadzona symulacja ewolucji faz w funkcji temperatury dla warunków równowagowych wykazała, że nowo opracowane stale mają podobne temperatury krytyczne A_{c1} i A_{c3} , które wynoszą ok. 680°C i ok. 830°C odpowiednio. W warunkach równowagowych w zakresie temperatury od ok. 700°C do ok. 565°C w analizowanych stalach może wydzielać się cementyt. Dodatkowo w niższym zakresie temperatury w mikrostrukturze mogą występować węgliki typu M_7C_3 i $M_{23}C_6$ w stali A oraz węgliki typu M_7C_3 i M_7C_3 w stali B, przy czym ich sumaryczny udział będzie znikomy.

Przeprowadzone obliczenia dla warunków nierównowagowych wykazały, że temperatury krytyczne A_{c1} i A_{c3} dla obu stali są nieznacznie wyższe od tych, które zostały wyznaczone dla warunków równowagowych. Przyczyną tego jest prawdopodobnie zbyt małe tempo dyfuzji w stosunku do szybkiego tempa nagrzewania. Przeprowadzona symulacja wykazała, że granice międzyfazowe i obszary temperaturowo-czasowe poszczególnych przemian fazowych austenitu dla stali B są przesunięte względem granic fazowych austenitu dla stali A w kierunku dłuższego czasu. Na podstawie analizy opracowanych wykresów CCT i TTT stwierdzono

wydatne opóźnienie przemian dyfuzyjnych, tj. ferrytycznej i perlitycznej oraz przesunięcie do dłuższego czasu przemiany bainitycznej, a także nieznaczne obniżenie temperatury M_s stali. Czynnikiem decydującym o przesunięciu granic fazowych austenitu w stali B jest obecność dodatku Mo oraz mikrododatków Ti i V.

Należy jednak pamiętać, że zaimplementowane w komercyjnych oprogramowaniach modele zawierają konieczne uproszczenia, a uzyskane wyniki mogą być obarczone błędem. Dlatego kolejnym etapem badań będzie doświadczalna weryfikacja uzyskanych obliczeń metodą dylatometryczną dla nowo opracowanych stali wielofazowych.

LITERATURA

1. Avrami M.: Kinetics of Phase Change I. General Theory. *Journal of Chemical Physics* 7, 1939, p.1103–1112.
2. Johnson J., Mehl R.: Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Transactions of the AIME* 135, 1939, p.416–458.
3. Koistinen D.P., Marburger R.E.: A general equation prescribing extent of austenite-martensite transformation in pure Fe-C alloys and plain carbon steels. *Acta Metallurgica* 7, 1959, p.59–60.
4. Badeshia H.K.D.H.: Thermodynamic analysis of isothermal transformation diagrams. *Metal Science* 16, 1982, 159–165.
5. Kirkaldy J.S., Thomson B.A., Baganis E.A.: Prediction of Multicomponent equilibrium and transformation diagrams for low alloy steels, [in:] Doane D.V., Kirkaldy J.S. (eds.): *Hardenability concepts with applications to steel*. The Metallurgical Society of AIME, New York 1978, p.82–119.
6. Saunders N., Guo Z., Li X., Miodownik A.P., Schillé J.P.: Using JMatPro to Model Materials Properties and Behavior. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society* 55, 2003, p.60–65.
7. Guo Z., Saunders N., Miodownik A.P., Schille J.P.: Modelling phase transformations and material properties critical to the prediction of distortion during the heat treatment of steels. *International Journal of Microstructure and Materials Properties* 4(2), 2009, p.187–195.
8. Diekmann U.: Calculation of steel data using JMatPro. *International Conference on Recent Trends in Structural Materials*. Plzeň, Czech Republic, 2012, p.1–6.
9. Morawiec M., Grajcar A., Zalecki W., Garcia-Mateo C., Opiela M.: Dilatometric study of phase transformation in 5 Mn steel subjected to different heat treatments, *Materials* 13, 958, 2020, p.1–15.
10. Kirkaldy J.S., Sharma R.C.: A new phenomenology for steel it and CCT curves. *Scripta Metallurgica* 6(10), 1982, p.1193–1198.
11. Kirkaldy J.S., Venugopalan D.: Prediction of microstructure and hardenability in low alloy steels, [in:] Marder A.R. and Goldstein J.I. (eds.), *Phase Transformations in Ferrous Alloys*, The Metallurgical Society of AIME, Philadelphia 1984, p.125–148.
12. Badeshia H.K.D.H.: Driving force for martensitic transformation in steels. *Metal Science* 15, 1981, 175–177.
13. Badeshia H.K.D.H.: Thermodynamic extrapolation and martensite-start temperature of substitutionally alloyed steels. *Metal Science* 15, 1981, 178–180.
14. Lee J-L., Badeshia H.K.D.H.: A methodology for the prediction of time-temperature-transformation diagrams. *Materials Science and Engineering A* 171(1-2), 1993, p.223–230.

15. Pernach M., Pietrzyk M.: Numerical solution of the diffusion equation with moving boundary applied to modelling of the austenite-ferrite phase transformation. *Computational Materials Science* 44, 2008, p.783–791.
16. Trzaska J., Dobrzański L.A.: Modelling of CCT diagrams for engineering and constructional steels. *Journal of Materials Processing Technology* 192-193, 2007, p.504–510.
17. Isati N., Garcia-Riesco P.M., Jorge-Badiola D., Taheri M., Lopez B., Uranga P.: Modelling of CCT diagrams and ferrite grain size prediction in low carbon Nb-Mo microalloyed steels. *ISIJ International* 55, 2015, p.1963–1972.
18. Trzaska J.: Empirical formulae for the calculation of austenite supercooled transformation temperatures. *Archives of Metallurgy and Materials* 60(1), 2015, p.181–185.
19. Badeshia H.K.D.H., Dimitriu R.C., Forsik S., Pak J.H., Ryu J.H.: Performance of neural networks in material science. *Materials Science and Technology* 25(4), 2009, p.504–510.
20. Zhang J.C., Mo C., Li D., Li Y.: Modeling of phase transformation of plain carbon steels during continuous cooling. *Journal of Materials Science and Technology* 19(3), 2003, p.262–264.
21. Keul C., Wirths V., Bleck W.: New bainitic steel for forgings. *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 12, 2012, p. 119–125.
22. Gramlich A., Emmrich R., Bleck W.: Austenite reversion tempering-annealing of 4 wt.% manganese steels for automotive forging application. *Metals* 9, 575, 2019, p.1–10.
23. Sugimoto K., Hojo T., Mizuno Y.: Torsional fatigue strength of newly developed case hardening TRIP-aided steel. *Metals* 7, 375, 2017, p.1–13.
24. Sugimoto K., Hojo T., Kobayashi J.: Critical assessment of TRIP-aided bainitic ferrite steels. *Materials Science and Technology* 33(17), 2017, p.2005–2009.
25. Sugimoto K., Hojo T., Srivastava A.K.: An Overview of fatigue strength of case-hardening TRIP-aided martensitic steels. *Metals* 8(5), 355, 2018, p.1–19.
26. Sugimoto K., Hojo T., Srivastava A.K.: Low and Medium Carbon Advanced High-Strength Forging Steels for Automotive Applications. *Metals* 9, 1263, 2019, p.1–14.
27. De Cooman B.C., Speer J.G.: *Fundamentals of steel product physical metallurgy*. Association for Iron and Steel, Pittsburgh 2011.
28. Grajcar A.: *Structure of the C-Mn-Si-Al steel formed with strain-induced martensitic transformation*. The Silesian University of Technology Publishers, Gliwice 2009, (in Polish).
29. Traint S., Pichler A., Sierlinger R., Pauli H., Werner E.A.: Low-alloyed TRIP-steels with optimized strength, forming and welding properties. *Steel Research* 77, 2006, p.641–649.
30. Timokhina I.B., Hodgson P.D., Pereloma E.V.: Effect of alloying elements on the microstructure-property relationship in thermomechanically processed C-Mn-Si TRIP steels. *Steel Research* 73, 2002, p.274–279.
31. Grajcar A.: *High strength multiphase steels engineering*. The Silesian University of Technology Publishers, Gliwice 2019, (in Polish).
32. Grajcar A., Woźniak D., Kozłowska A.: Non-metallic inclusions and hot-working behavior of advanced high-strength medium-Mn steels. *Archives of Metallurgy and Materials* 61(2), 2016, p.811–820.
33. Opiela M.: Thermomechanical treatment of Ti-Nb-V-B microalloyed steel forgings. *Materiali in Tehnologije* 48, 2014, p.587–591.
34. Sente Software Ltd. *A Collection of Free Downloadable Papers on the Development and Application of JmatPro*. 2005. Available online: <http://www.sentesoftware.co.uk/biblio.html>

35. Kirkaldy J.S.: Diffusion controlled phase transformation in steel. *Scandinavian of Metallurgy* 20, 1991, p.50–61.
36. Zener C.: Kinetics of the decomposition of austenite. *Transaction of the Metallurgical Society of AIME* 167, 1946, p.550–559.
37. Hillert M.: The role of interfacial energy during solid-state phase transformations. *Jernkontorets Annaler* 141, 1957, p.757–789.
38. Traint S., Pichler A., Sierlinger R., Pauli H., Werner E.A.: Low-alloyed TRIP-steels with optimized strength, forming and welding properties. *Steel Research* 77, 2006, p.641–649.
39. Navarro-Lopez A., Sietsma J., Santofimia M.J.: Effect of prior a thermal martensite on the isothermal transformation kinetic below M_s in a low-C high-Si steel. *Metallurgical and Materials Transactions A* 47(3), 2016, p.1028–1039.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Projekt przyłbicy ochronnej do zastosowań w stomatologii

G. Ziemiak^a, B. Ziębowicz^b

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Studenckie Koło Naukowe Nanotechnologii i Materiałów Nanostrukturalnych
email: g.ziemiak@gmail.com

Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: boguslaw.ziebowicz@polsl.pl

Streszczenie: W pracy przedstawiono projekt przyłbicy ochronnej spełniającej wymogi stawiane przez środowisko pracy stomatologa. Przeprowadzono analizę MES rozkładu naprężeń, przemieszczeń oraz odkształceń wizjera przyłbicy ochronnej w zależności od zastosowanego materiału: TPU, PET, ABS. Określono miejsca o najwyższych wartościach naprężeń, przemieszczeń i odkształceń oraz zbadano współczynnik bezpieczeństwa. Projekt i badania wykonano przy użyciu oprogramowania Autodesk Fusion 360.

Abstract: The paper presents project of face protective shield meeting the requirements of dentists working conditions and FEM analysis of stress distribution, displacements and deformations of visor depending on the material used: TPU, PET, ABS. Locations of stresses, displacements, deformations and safety factor were specified. The project and analysis were carried on using the Autodesk Fusion 360 software.

Słowa kluczowe: przyłbica, stomatologia, MES, Autodesk Fusion 360, TPU, PET, ABS

1. WSTĘP

Stosowanie środków ochrony osobistej jest w dobie pandemii jednym z głównych tematów poruszanych w świecie nauki, polityki oraz codziennym życiu. Są z nim związane dwa problemy: mała dostępność sprzętu i jego niewłaściwe użytkowanie, które przekłada się na poziom zapewnionej ochrony [1].

Rozwój transportu i łatwość przemieszczania się ludzi sprzyja rozprzestrzenianiu się wirusów na całym świecie. Największy wpływ ma na to transport lotniczy, który umożliwia przeniesienie choroby na duże odległości w bardzo krótkim czasie. Z każdą dekadą znacząco zwiększa się ryzyko wybuchu pandemii, co zmusza nas do wypracowania procedur, zaprojektowania sprzętu i nauczania się pewnych zachowań, które spowolnią przyrost przypadków zakażenia lub całkowicie go ograniczą. Tworzy to również potrzebę modyfikacji

istniejących rozwiązań i sprzętu, by spełniały wymogi bezpieczeństwa i były dostosowane do konkretnej sytuacji czy stanowiska, na jakim będą wykorzystywane [2].

Wirusy przenoszone drogą kropelkową dostają się do organizmu człowieka poprzez drogi oddechowe, śluzówkę nosa czy oczy. Takim wirusem jest SARS-CoV-2. Ważne jest więc, by zabezpieczyć te drogi kontaktu zarówno osób zdrowych jak i osób, które są nosicielami wirusa, by ograniczyć jego rozprzestrzenianie się. W tym celu stosuje się środki ochrony osobistej, do których zaliczane są elementy ochraniające twarz, usta, nos i oczy. Jednym z takich narzędzi są przyłbice [3].

Przyłbica to jeden z elementów środków ochrony osobistej, której zadaniem jest ochrona twarzy użytkownika i zapewnia fizyczną barierę dla niektórych cząsteczek aerozolu. Oferuje ona szereg zalet i wad w porównaniu do innych form ochrony oczu, nosa i ust. Głównymi użytkownikami przyłbic są przedstawiciele służby zdrowia, w tym lekarze, dentyści, lekarze weterynaryjni, pracownicy laboratorium, policjanci oraz strażacy [4]. Współczesna technologia pozwala na zaprojektowanie przyłbic wykorzystując oprogramowanie komputerowe [5].

Projektowanie wspomagane komputerowo (ang. Computer Aided Design, CAD) to każdy typ projektowania, które do stworzenia, analizy lub modyfikacji projektu inżynierskiego wykorzystuje komputer. Oprogramowanie CAD jest wykorzystywane do zwiększenia produktywności projektanta, polepszenia jakości projektu, prowadzenia dokumentacji i stworzenia bazy danych umożliwiającej późniejsze wytwórstwo. Pozwala ono nie tylko na wykonanie projektu, ale również symulacje funkcjonowania danego elementu w odwzorowanym środowisku. Skraca to czas przygotowania projektu oraz koszt wykonania elementu i przeprowadzenia badań [5].

Celem pracy jest wykonanie projektu przyłbicy ochronnej, która będzie dostosowana do warunków pracy stomatologa. Projekt przewiduje użycie przez lekarza lup powiększających, które są stosowane w mikrochirurgii. Jednocześnie przyłbica musi spełniać możliwie najwyższe standardy bezpieczeństwa i nie może pogarszać jakości pracy stomatologa.

2. OPTYMALIZACJA ELEMENTÓW PRZYŁBICY

Optymalizacja elementów przyłbicy opiera się na ocenie cech i funkcjonalności jej trzech elementów: uchwytu, zapięcia i wizjera.

2.1. Uchwyt

Uchwyt jest jedną z głównych części składowych przyłbicy. Od jakości jego wykonania zależy późniejsze działanie ochronne. Powinien pozwolić na komfortowe umocowanie przyłbicy na głowie użytkownika, przy jednoczesnym zachowaniu bezpieczeństwa noszącego. Musi wygodnie przylegać do czoła i skroni, by możliwe było wielogodzinne użytkowanie. Wykonanie z wytrzymałego materiału pozwoli na wydłużenie czasu użytkowania elementu. Również powinien być wyposażony w mechanizm, pozwalający na wymianę zużytego lub uszkodzonego wizjera, bez konieczności wymiany całej przyłbicy. Zmniejszyłoby to koszt użytkowania i pozytywnie wpłynęłoby na środowisko, generując mniej odpadów. Wykorzystany materiał nie powinien być porowaty, by ułatwić jego czyszczenie i zachowanie higieny. Kształt uchwytu i jego wielkość powinna zapewniać bezpieczeństwo i wygodę użytkowania. Obecnie dostępne na rynku rozwiązania są optymalne w tej kwestii, stąd nie ma potrzeby modyfikacji i proponowania innych rozwiązań. Wielkość elementu powinna być dobrana tak, by zapewniać odpowiednią wytrzymałość przy jednoczesnej lekkości elementu

i przy optymalnym wykorzystaniu materiału. Rysunek 1 przedstawia schemat blokowy optymalizacji uchwytu.

Rysunek 1. Schemat blokowy przedstawiający optymalizację uchwytu przyłbicy
Figure 1. Flowchart showing the optimization of the helmet handle

2.2. Zapięcie

Zapięcie jest elementem, który pozwala na dopasowanie przyłbicy do kształtu głowy użytkownika. Powinno być ono elastyczne i posiadać regulację długości, by zapewnić komfort noszenia. Materiał, z którego wykonane jest zapięcie powinien być elastyczny i nie powinien pękać pod wpływem wielokrotnego rozciągania. Nie może być porowaty, by ułatwić zachowanie higieny i nie powodować wplątywania się w niego włosów. Nie powinien być drogim materiałem, by nie zwiększać znacząco kosztów wykonania przyłbicy. Zapięcie musi posiadać możliwość regulacji długości, co pozwoliłoby na dokładne dopasowanie przyłbicy do obwodu głowy. Bezpośrednio przekłada się na wygodę użytkownika i pozwala na wielogodzinne noszenie przyłbicy. Stworzenie jednego, uniwersalnego produktu do zastosowania przez szerokie grono ludzi, pozwala na zoptymalizowanie linii produkcyjnej i zmniejszenie kosztów produkcji elementu. Na rysunku 2 przedstawiono schemat blokowy optymalizacji zapięcia.

Rysunek 2. Schemat blokowy przedstawiający optymalizację zapięcia przyłbicy
Figure 2. Flowchart showing the optimization of the helmet handle

2.3. Wizjer

Rolą wizjera jest mechaniczna ochrona przed zachlapaniami i aerozolem, stąd jest to najważniejszy element przyłbicy. Musi on odznaczać się wytrzymałością mechaniczną, która pozwoli na jego wielokrotne użytkowanie. Element musi być całkowicie transparentny, by nie zaburzać widzenia lekarza. Materiał dobrany na wykonanie wizjera musi być odporny na zadrapania, co wydłuży żywotność elementu i zminimalizuje ilość odpadów. Nie może być kruchy, by nie pękać pod wpływem uderzenia, powodując realne zagrożenie dla oczu i twarzy użytkownika. Przezroczystość to kolejna ważna cecha, która nie może zostać pominięta. Powinien też być lekki, by możliwe było całonocne użytkowanie przyłbicy, nie powodując zmęczenia. Wizjer nie może pogarszać jakości widzenia użytkownika. Porowatość materiału wpłynęłaby negatywnie na utrzymanie jego czystości. Kształt wizjera musi być dopasowany do wymogów wynikających z pracy stomatologów. Jego powierzchnia musi zostać zmodyfikowana tak, by możliwe było równoczesne użytkowanie lup powiększających. Wymaga to wykonanie wybrzuszenia w części środkowej, które pozwoli na pomieszczenie dodatkowego oprzyrządowania. Część przednia wybrzuszenia nie może być zaokrąglona, ponieważ skutkowałoby to zniekształceniem widzialnego obrazu. Nie można zignorować funkcji ochronnej przyłbicy, stąd oddalenie całego wizjera od powierzchni twarzy lub wykonania w nim otworów nie jest możliwe, ponieważ znacząco pogorszyłoby ochronę przed kropelkami wody zawartymi w powietrzu. Zasięg wizjera musi być wystarczający, by ochronić całą twarz stomatologa, jednak nie może ograniczać jego ruchów lub robić to w minimalny sposób. Rysunek 3 przedstawia schemat blokowy optymalizacji wizjera przyłbicy.

Rysunek 3. Schemat blokowy przedstawiający optymalizację wizjera przyłbicy
Figure 3. Flowchart showing the optimization of the helmet viewfinder

3. Analiza wielokryterialna doboru materiału na wykonanie wizjera przyłbicy

Analiza została przeprowadzona w oparciu o następujące kryteria główne: gęstość, transparentność, moduł sprężystości, odporność na zarysowania, cena. Poszczególnym kryteriom przypisano określoną wagę, która jest współczynnikiem ważności danej grupy w porównaniu do pozostałych grup (wartości od 0 do 1). Wagi dla poszczególnych kryteriów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wagi przypisane poszczególnym kryteriom analizy wielokryterialnej
 Table 1. Weights assigned to multi-criteria analysis

Lp.	Nazwa kryterium	Waga kryterium
1	Gęstość	0,15
2	Transparentność	0,3
3	Moduł sprężystości	0,25
4	Twardość	0,2
5	Cena	0,1
suma		1

Na podstawie źródeł literaturowych wybrano 5 materiałów, których własności poddano analizie wielokryterialnej: ABS, PC, PET, PVC oraz TPU. Każdy z materiałów oceniono na podstawie określonych kryteriów w skali od 0 do 1. Wartości zestawiono w tabeli poniżej.

Tabela 2. Oceny przyznane wybranym materiałom na podstawie kryteriów
 Table 2. Evaluations awarded to selected materials on the basis of criteria

Lp.	Material	Kryterium				
		1	2	3	4	5
1	ABS	1	0,5	0,4	0,4	0,7
2	PC	0,6	0,7	0,3	0,6	0,4
3	PET	0,2	1	0,2	0,8	1
4	PVC	0,4	0,5	0,1	1	0,8
5	TPU	0,5	0,5	1	0,75	0,6

Dokonano obliczenia punktacji kryteriów poprzez pomnożenie wagi kryterium przez ocenę. Wyższy wynik oznaczał materiał lepiej spełniający założone kryteria. Wyniki przedstawiono w tabeli poniżej.

Tabela 3. Wyniki analizy wielokryterialnej
 Table 3. Results of multi-criteria analysis

Lp.	Material	Kryterium					Suma
		1	2	3	4	5	
1	ABS	0,15	0,15	0,1	0,16	0,07	0,63
2	PC	0,09	0,21	0,075	0,2	0,03	0,605
3	PET	0,03	0,3	0,05	0,16	0,1	0,64
4	PVC	0,06	0,15	0,025	0,16	0,08	0,475
5	TPU	0,075	0,15	0,25	0,08	0,06	0,615

Najlepszy wynik

Alternatywne rozwiązania

Na podstawie analizy wielokryterialnej wykazano, że najlepszym materiałem na wykonanie wizjera przyłbicy jest PET. Charakteryzuje się najwyższą twardością, niezłym modułem sprężystości oraz akceptowalną przezroczystością. Najgorzej podczas analizy wypadł PVC, głównie ze względu na niski moduł sprężystości. Na uwagę zasługuje również ABS, który uzyskał nieznacznie gorszy wynik od PET.

4. Projekt przyłbicy ochronnej z wykorzystaniem oprogramowania CAD

Projekt przyłbicy ochronnej wykonano z uwzględnieniem potrzeb związanych ze środowiskiem pracy stomatologa. Kształt wizjerów przyłbic dostępnych na rynku uniemożliwia korzystanie z lup stomatologicznych, więc zaprojektowano odpowiednie wybrzuszenie w środkowej części wizjera, które pozwala na wspólne korzystanie z lup powiększających oraz przyłbicy. W tym celu wykorzystano oprogramowanie CAD firmy Autodesk Fusion 360. Modele popiersia oraz okularów pobrano ze strony grabcad.com i wykorzystano na zasadach licencji Creative Common.

Pierwszym etapem tworzenia projektu był import pobranych modeli popiersia i okularów. Model popiersia wyskalowano tak, by rozstaw środka źrenic mieścił się w granicach typowego rozstawu źrenic człowieka i wynosił 63 mm. Następnie na jego podstawie ustalono skalę modelu okularów i jego położenie w przestrzeni. W wyniku tych operacji otrzymano model bazowy, na podstawie którego możliwe było wykonanie dalszych czynności.

Kolejnym etapem było wykonanie szkicu uchwytu przyłbicy. Kształt i wymiary dobrano na podstawie modelu głowy. Przewidziano w nim szczelinę o szerokości 2 mm, która pozwoli na umocowanie wizjera. Zasięg uchwytu został tak dobrany, by wizjer nie kolidował z nosem popiersia oraz jego tył kończył się blisko miejsca, w którym głowa zaczyna się zwaćać. W wyniku tych założeń, długość całego uchwytu wyniosła około 143 mm, w części czołowej 40 mm, a szerokość w najszerszym punkcie to 157 mm. Szkic umieszczono nieco poniżej środka czoła, by gotowy uchwyt znajdował się na środku czoła.

Wykonanie szkicu pozwoliło na stworzenie modelu uchwytu. W tym celu wybrano odpowiednie elementy szkicu i stworzono bryłę przy użyciu narzędzia „Wyciągnij”. Zewnętrzne ścianki uchwytu wyciągnięto zgodnie z osią Z na odległość 15 mm, zaś środkową część na 3 mm. Szersze ścianki zewnętrzne zapewniły sztywność, wytrzymałość oraz komfortowe oparcie o czoło użytkownika, natomiast cieńsza środkowa część pozwoliła na zmniejszenie wagi oraz bardziej optymalne wykorzystanie materiału budulcowego. Podczas tej operacji pominięto jeden z elementów szkicu, który był przewidziany jako szczelina do umocowania wizjera przyłbicy.

Wykorzystując szczelinę pozostawioną w uchwycie, metodą „Wyciągnij” wykonano wizjer przyłbicy. Szkic wyciągnięto w obu kierunkach osi Z. Długość wyciągnięcia zgodna z osią Z wyniosła 20 mm, a przeciwna do osi Z 170 mm. Pozwoliło to na uzyskanie elementu, który wystaje 5 mm ponad uchwyt, dzięki czemu jest stabilnie w nim umocowany. Długość wizjera była podyktowana koniecznością całkowitego osłonięcia twarzy użytkownika, z tego powodu dolna krawędź znajduje się poniżej brody modelu. Kolejnym etapem było zaokrąglenie dolnych rogów wizjera, by zminimalizować ryzyko zahaczenia o ubranie użytkownika i ułatwić korzystanie z przyłbicy.

Wykonano płaszczyznę pomocniczą, przy użyciu której zaprojektowano wkrety utrzymujące wizjer w uchwycie. Umieszczono na niej szkic, na którym narysowano dwa wkrety w rzucie z przodu. Następnie, wykorzystując narzędzie „Wytnij”, utworzono dwa symetrycznie oddalone

od osi Z otwory w uchwycie i wizjerze. Kolejnym krokiem było wykonanie dówch wkrętów przy użyciu narzędzia „Wyciągnij” na podstawie wykonanego wcześniej szkicu.

Następnym krokiem było wykonanie mocowań zapięcia w tylnej części uchwytu. W tym celu utworzono szkic na płaszczyźnie przechodzącej przez osie Z i X oraz wykonano konieczny rysunek. Przy wykorzystaniu narzędzia „Wyciągnij”, na podstawie wykonanego rysunku utworzono bryłę na prawej części uchwytu. Zmniejszono grubość wykonanej bryły dopasowując ją do kształtu uchwytu i wycięto otwory pozwalające na umieszczenie w nich zapięcia. Taką samą bryłę utworzono po przeciwległej stronie uchwytu, używając narzędzia „Lustrzane odbicie” względem płaszczyzny szkicu. Ostatnim krokiem było scalenie wykonanych brył z uchwytym, by uzyskać jeden model.

Ostatnim etapem wykonywania podstawowego modelu przyłbicy było zaprojektowanie paska utrzymującego ją na głowie użytkownika. W tym celu stworzono szkic na płaszczyźnie równoległej do płaszczyzny przechodzącej przez osie X i Y, który posłużył do wykonania paska łączącego oba końce uchwytu z tyłu głowy.

Na Rysunku 4 przedstawiono model przyłbicy.



Rysunek 4. Model przyłbicy wraz z zapięciem

Figure 4. Helmet model with clasp

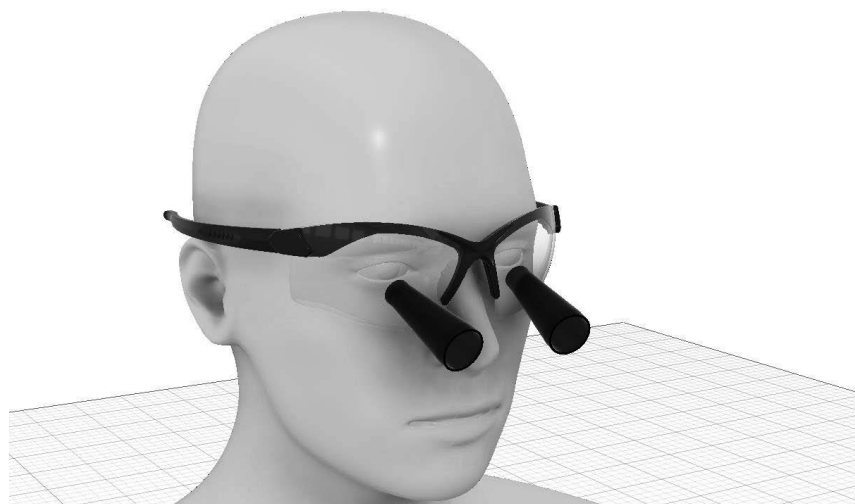
4.1. Wykonanie modelu lup stomatologicznych

Kolejnym etapem pracy było stworzenie modelu lup stomatologicznych. W tym celu wykorzystano gotowy model okularów sportowych, które zmodyfikowano i wyposażono w tubusy powiększające umieszczone w szklach okularów.

Model okularów osadzono w projekcie tak, by ich noski dotykały nosa popiersia a zauszniki opierały się na uszach. Wykonano szkic tubusu powiększającego o długości 50 mm, najmniejszej średnicy 12 mm i największej średnicy 20 mm. Model tubusu stworzono przy użyciu narzędzia „Obróć”. Za oś obrotu wybrano oś przechodzącą przez środek symetrii szkicu. Oddzielnie wykonano bryły obudowy tubusu i dwóch szkieł, co pozwoliło na zastosowanie różnych materiałów na poszczególne elementy modelu. Ustalono odpowiednią pozycję tubusu względem okularów: poniżej linii wzroku, lekko skierowanym w stronę osi symetrii twarzy. Takie ułożenie umożliwi lekarzowi swobodne patrzenie na wprost i stworzy ogniskową w odpowiedniej odległości od okularów. Narzędziem „Lustrzane odbicie”

wykonano drugi tubus, mieszczący się w przeciwległym szkłe okularów. Za płaszczyznę odbicia wybrano płaszczyznę przechodzącą przez osie Z i X.

Na Rysunku 5 przedstawiono modele tubusów powiększających.



Rysunek 5. Modele tubusów powiększających

Figure 5. Models of magnifying tubes

4.2. Modyfikacje wizjera przyłbicy

Finalną częścią pracy było wprowadzenie modyfikacji w modelu wizjera, które umożliwiłyby wspólne korzystanie z przyłbicy ochronnej wraz z lupami powiększającymi.

Tubusy lup powiększających kolidowały z wizjerem przyłbicy. Konieczne było wprowadzenie zmian w projekcie, które wyeliminowałyby ten problem, jednocześnie nie zmniejszając własności ochronnych przyłbicy. Zdecydowano się na zmianę kształtu poprzez stworzenie wypukłości w środkowej części wizjera, która pozwoliłaby na umieszczenie lup powiększających pod przyłbicą, przy zachowaniu założonej wcześniej odległości wizjera od twarzy i brody użytkownika.

W tym celu, utworzono płaszczyznę oddaloną od krawędzi tubusów o około 12 mm, na której narysowano szkic wypukłości wizjera. Musiał on obejmować swoim zasięgiem tubusy lup powiększających oraz górną część oprawy okularów, by umożliwić patrzenie użytkownika na wprost. Szerokość szkicu wyniosła 100 mm a wysokość 71 mm.

Przy użyciu narzędzia „Wyciągnij”, wykonano bryłę o wysokości 4 mm będącą pierwszym etapem wykonania wybrzuszenia. Narzędziem „Pociągnij” nachylono górną i dolną ściankę bryły wypukłości o kąt 25°, by łagodniej przechodziły w bryłę wizjera. Zaokrąglono ostre krawędzie by poprawić wygląd i własności użytkowe.

Ustalono odpowiednie położenie wypukłości tak, by jej krawędzie nie znajdowały się na liniach wzroku użytkownika patrzącego na wprost oraz na linii patrzenia przez lupy powiększające, ponieważ zniekształciłoby to widziany obraz i uniemożliwiłoby korzystanie z przyłbicy. Wypukłość ustawiono symetrycznie względem osi Z i 30 mm od górnej krawędzi wizjera.

Przy użyciu narzędzia „Skorupa” usunięto materiał z wnętrza wybrzuszenia w taki sposób, by grubość ścian bryły wyniosła tyle samo ile grubość wizjera, tj. 2 mm. Krawędzie wybrzuszenia stykające się z wizjerem posłużyły jako narzędzie do wycięcia w nim

otworu. Utworzyło to przestrzeń pozwalającą na umieszczenie lup stomatologicznych pod przyłbicą, bez przenikania tubusów przez wizjer. Był to ostatni krok modyfikacji wizjera przyłbicy (Rysunek 6).



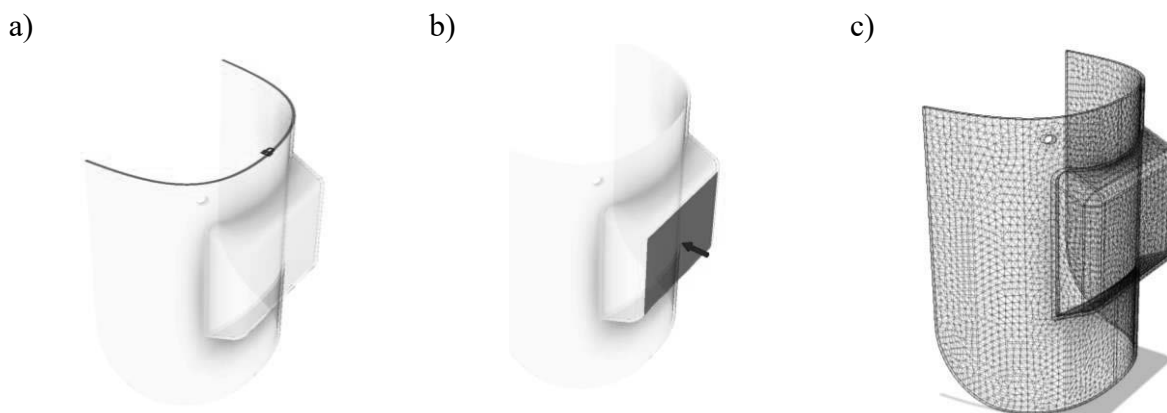
Rysunek 6. Gotowy projekt przyłbicy wraz z lupami powiększającymi
Figure 6. Finished helmet design with magnifying magnifying glass

5. SYMULACJE BADAŃ WYTRZYMAŁOŚCIOWYCH

Przeprowadzono symulacje badań wytrzymałościowych z podziałem na trzy materiały, które osiągnęły najlepsze wyniki w analizie wielokryterialnej: TPU, PET oraz ABS. Do badań wykorzystano środowisko CAD firmy Autodesk Fusion 360. Analizie poddano naprężenia, przemieszczenia i odkształcenia modelu przy zadaniu jednakowej siły o tym samym kierunku.

5.1. Warunki brzegowe

Symulacja komputerowa badań wytrzymałościowych została przeprowadzona przy wykorzystaniu oprogramowania Autodesk Fusion 360. Próbkom poddano jedynie model wizjera, ponieważ pozostałe elementy przyłbicy ochronnej nie wpływają na jego wytrzymałość. Badania wykonano przy zadanym obciążeniu wynoszącym 100 N.



Rysunek 7. Warunki brzegowe
Figure 7. Boundary conditions

Dla każdego z badań przyjęto te same warunki brzegowe: odebrano stopnie swobody w osiach X, Y i Z górnej płaszczyzny modelu wizjera (Rys. 7a), siłę przyłożono przeciwnie do osi X, prostopadłe do całej powierzchni przedniej części wybruszenia wizjera (Rys. 7b), wygenerowano siatkę modelu posiadającą elementy średniej wielkości 5% całego modelu, co przełożyło się na 62027 węzłów i 30744 elementy skończone (Rys. 7c).

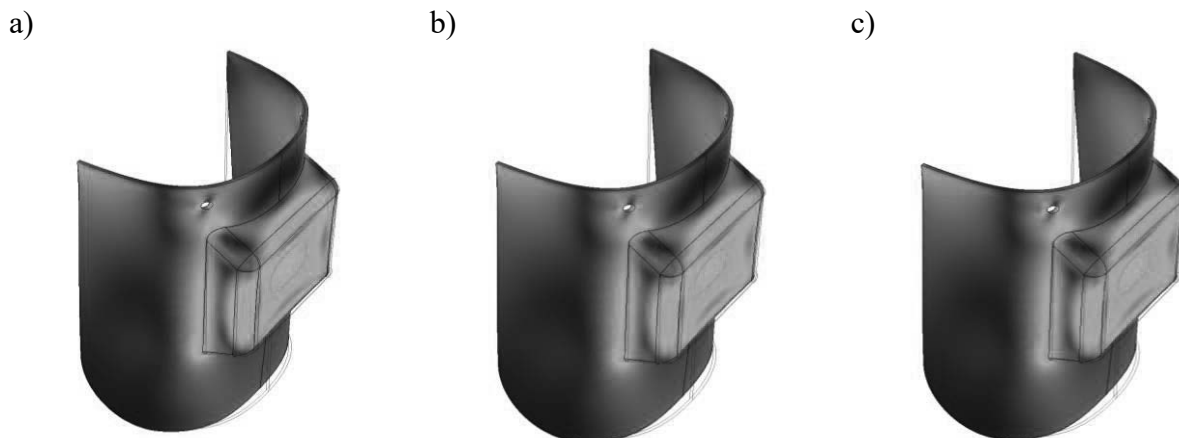
5.2. Wyniki analiz naprężeń

Po przeprowadzeniu symulacji otrzymano rozkłady naprężeń na modelu, wyrażone w MPa. Na podstawie wyników można stwierdzić, że największe naprężenia wystąpiły w środkowej części wybruszenia, na powierzchni którego oddziaływała siła. Wyniki zestawiono w tabeli 8. Dla TPU maksymalna wartość naprężenia wyniosła 9,095 MPa, dla PET 9,357 MPa, dla ABS 9,288 MPa. Wyniki w formie graficznej przedstawiono na rysunku 8.

Tabela 5. Maksymalne naprężenia dla badanych materiałów

Table 5. Maximum stresses for test materials

Materiał	TPU	PET	ABS
Maksymalne naprężenie [MPa]	9,095	9,357	9,288



Rysunek 8. Rozkład naprężeń na modelu wykonanym z: a) TPU, b) PET, c) ABS

Figure 8. Stress distribution on a model made of: a) TPU, b) PET, c) ABS

5.3. Wyniki analiz przemieszczeń

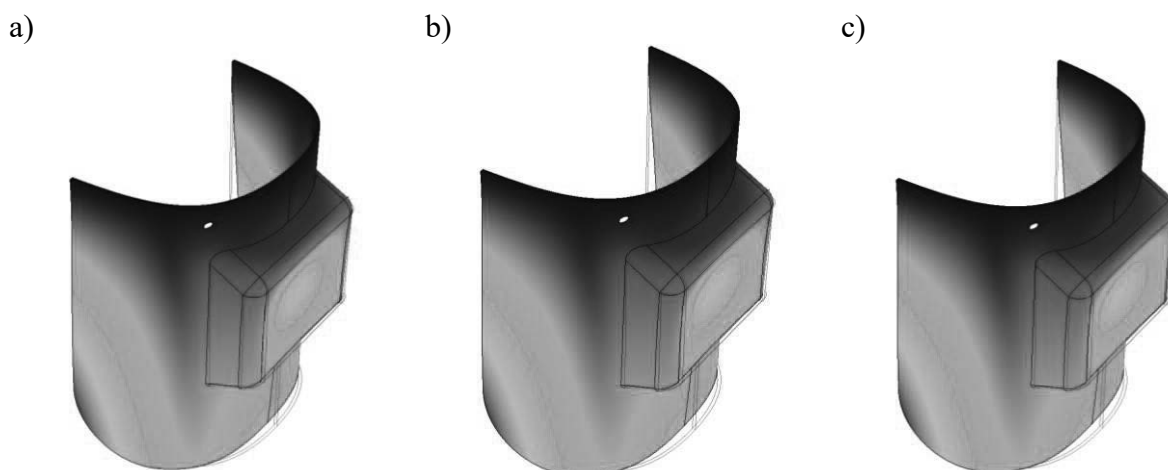
Analiza wyników pozwoliła ustalić, że przemieszczenia rosły wraz ze zwiększaniem się odległości od górnej krawędzi wizjera, której odebrano wszystkie stopnie swobody. Doszło również do odkształcenia środkowej części wybruszenia w kierunku zgodnym z kierunkiem przyłożonej siły. Największe przemieszczenia zaobserwowano w dolnej części modelu, w okolicy zaokrąglonej krawędzi. Maksymalne przemieszczenia wynosiły kolejno

11,51 mm dla TPU, 1,08 mm dla PET i 1,48 mm dla ABS, co zestawiono w tabeli 6. Rysunek 9 przedstawia mapy rozkładu przemieszczeń dla każdego z materiałów.

Tabela 6. Maksymalne przemieszczenia dla badanych materiałów

Table 6. Maximum displacements for test materials

Materiał	TPU	PET	ABS
Maksymalne przemieszczenie [mm]	11,51	1,08	1,48



Rysunek 9. Rozkład przemieszczeń na modelu wykonanym z: a) TPU, b) PET, c) ABS
Figure 9. Distribution of displacements on a model made of: a) TPU, b) PET, c) ABS

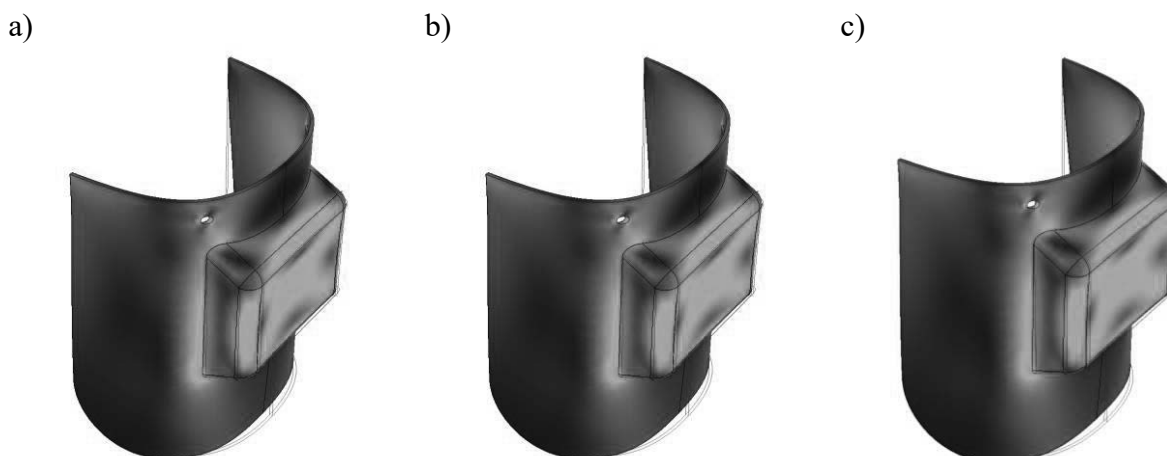
5.4. Wyniki analiz odkształceń

Największe odkształcenia powstały na przednich krawędziach wybrzuszenia oraz w miejscu łączenia wizjera i wypukłości. Największe odkształcenie zanotowano dla modelu wykonanego z TPU, które wyniosło 0,0675. PET zanotował odkształcenie wynoszące 0,0059, a ABS 0,0082. Wyniki zestawiono w tabeli 7 i przedstawiono na rysunku 10.

Tabela 7. Maksymalne odkształcenia dla badanych materiałów

Table 7. Maximum deformations for test materials

Materiał	TPU	PET	ABS
Maksymalne odkształcenie	0,0675	0,0059	0,0082



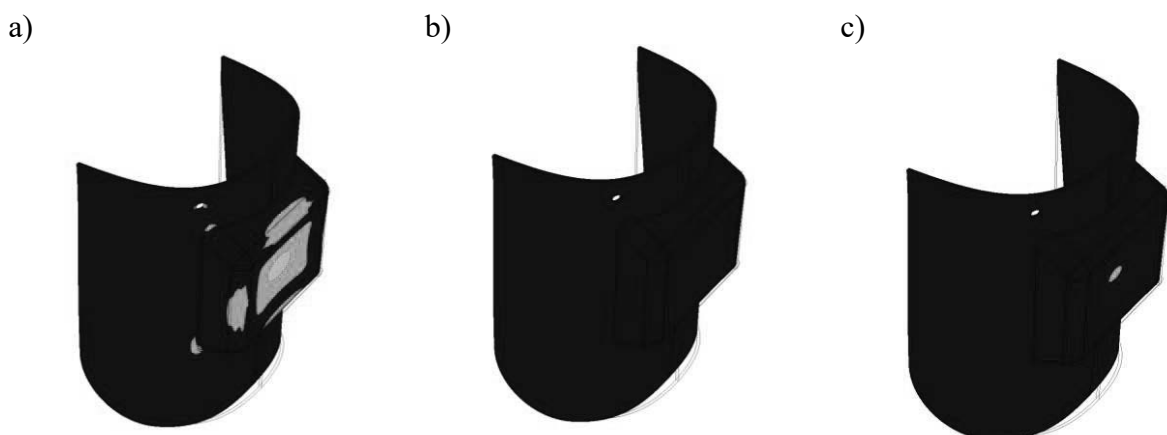
Rysunek. 10. Rozkład odkształceń na modelu wykonanym z: a) TPU, b) PET, c) ABS
 Figure 10. Distribution of deformation on a model made of: a) TPU, b) PET, c) ABS

5.5. Współczynnik bezpieczeństwa

Ostatnim przeprowadzonym badaniem było zmierzenie współczynnika bezpieczeństwa. Przyjęta w badaniach siła nie spowodowała trwałego odkształcenia lub uszkodzenia elementu. Największe wartości odnotowano w środkowej części wypukłości, na którą oddziaływała zadana siła oraz na jej krawędziach. Dla TPU najmniejsza wartość współczynnika bezpieczeństwa wyniosła 1,759, dla PET 5,814 oraz dla ABS 3,553. Wyniki zestawiono w tabeli 8 i przedstawiono na rysunku 11.

Tabela 9. Wartości współczynnika bezpieczeństwa badanego elementu
 Table 9. Values of the safety factor of the test piece

Materiał	TPU	PET	ABS
Minimalny współczynnik bezpieczeństwa	1,759	5,814	3,553



Rysunek 11. Rozkład wartości współczynnika bezpieczeństwa dla wizjera wykonanego z: a) TPU, b) PET, c) ABS
 Figure 11. Distribution of the safety factor value for a viewfinder made of: a) TPU, b) PET, c) ABS

6. PODSUMOWANIE

Istnieje potrzeba powszechnego stosowania środków ochrony osobistej, w tym przyłbic, by ograniczyć rozprzestrzenianie się chorób wywoływanych przez wirusy przenoszone drogą kropelkową.

Komputerowe wspomaganie projektowania CAD jest idealnym narzędziem do projektowania środków ochrony osobistej, pozwalając na stosunkowo łatwe wykonanie projektu oraz przeprowadzenie badań skuteczności ochrony.

Analiza wielokryterialna wykazała, że najlepszym materiałem na wykonanie wizjera przyłbicy jest PET. Odznaczył się on najwyższą twardością (111 HRR), najlepszą transparentnością (99%) i najlepszą średnią ceną (0,33 EUR/kg).

Symulacje badań wytrzymałościowych wizjera przyłbicy wykonanej z PET wykazały wartości:

- Maksymalne naprężenie: 9,357 MPa,
- Maksymalne przemieszczenie: 1,08 mm,
- Maksymalne odkształcenie: 0,0059,
- Minimalny współczynnik bezpieczeństwa: 5,814.

Wyniki symulacji badań wytrzymałościowych pokrywają się z wynikami analizy wielokryterialnej, wyznaczając PET jako najlepszy materiał na wykonanie wizjera przyłbicy ochronnej.

Metoda formowania wtryskowego byłaby bardziej słuszną do zastosowania, ponieważ gwarantuje gładką powierzchnię elementu oraz oferuje nieporównywalnie krótszy czas wytworzenia elementu, co jest szczególnie ważne w produkcji wieloseryjnej.

LITERATURA

1. T.M. Cook, Personal protective equipment during the coronavirus disease (COVID) 2019 pandemic – a narrative review, *Anaesthesia* 2020, 75, 920–927
2. B.S. Cooper, R.J. Pitman, W. J. Edmunds, N.J. Gay, Delaying the International Spread of Pandemic Influenza, *PLoS Med* 3(6):e212, 2006
3. A. Ronen, H. Rotter, S. Elisha, S. Sevilia, B. Parizer, N. Hafif, A. Manor, Examining the protection efficacy of face shields against cough aerosol droplets using water sensitive papers, medRxiv 2020.07.06.20147090
4. R. J. Roberge, Face shields for infection control: A review, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, vol. 13, no. 4, 2016
5. K. Lalit Narayan, K. Mallikarajana Rao, M.M.M. Sarcar M.M.M., *Computer Aided Design and Manufacturing*, Prentice-Hall of India Private Limited, New Delhi, 2008



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Nanowłókna stosowanie do produkcji elementów półprzewodnikowych ze szczególnym uwzględnieniem nanostruktur tlenku cynku

M. Żebrowska^a, W. Smok^a, M. Zaborowska^a, W. Matysiak^a

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: wiktormatysiak@polsl.pl, weronika.smok@polsl.pl, marta.zaborowska@polsl.pl

Streszczenie: Celem tego artykułu było wytworzenie nanowłókien ZnO w procesie elektroprzędzenia z roztworu polialkoholu winylowego (PVA), dwuwodnego octanu cynku ($\text{Zn}(\text{COOH})_2$) oraz dimetyloformamidu (DMF). Jednowymiarowe (1D) nanostruktury tlenku cynku badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) w celu analizy morfologii i struktury otrzymanych nanomateriałów. Analizę własności optycznych oraz szerokości przerwy energetycznej przeprowadzono na podstawie widm absorbancji UV-Vis w funkcji długości fali.

Abstract: The purpose of this article was to produce zinc oxide nanofibres via by electrospinning process from a polivinyl alcohol (PVA), zinc acetate dihydrate ($\text{Zn}(\text{COOH})_2$), dimethylformamide (DMF) solution. The one-dimensional zinc oxide nanostructures were studied using a scanning electron microscope (SEM) to analyse the morphology and structures of the obtained nanomaterials. The optical property analysis and the energy band was performed on the basis of UV-Vis spectra of absorbance as a function of the wavelength

Słowa kluczowe: electrospinning, nanowłókna, ZnO, nanogenerator

1. WSTĘP

Jednowymiarowe (1D) nanostruktury takie jak nanodruty, nanopręty czy nanorurki przyciągnęły w ostatnich latach wiele uwagi ze względu na ich unikalne właściwości. Posiadają odmienne właściwości fizyczne jak i chemiczne dzięki nanometrycznym rozmiarom i dużej powierzchni właściwej w porównaniu z tymi samymi materiałami w większej skali. Dzięki temu wzbudzają szczególne zainteresowanie wielu badaczy. Ich właściwości pozwalają na zastosowanie ich jako elementy składowe elektroniki i fotoniki, w ogniwach słonecznych, paliwowych, czujnikach gazu, diodach elektroluminescencyjnych czy też nanogeneratorach. Obecnie wśród czołowych nanostruktur miejsce znajdują nanowłókna tlenku cynku (ZnO) ze względu na swoje niezwykle właściwości półprzewodnikowe, piezoelektryczne,

piroelektryczne i optyczne [1-3]. Tlenek cynku jest związkiem chemicznym z grupy tlenków, połączeniem tlenu z cynkiem na II stopniu utlenienia. ZnO może występować w trzech różnych odmianach krystalicznych. Pierwsza z nich to wurcyt, kolejne dwie to blenda cynkowa oraz struktura kubiczna. W warunkach otoczenia, termodynamicznie stabilną fazą jest struktura wurcytowa, w której każdy atom cynku jest czterościanem skoordynowanym z czterema atomami tlenu. W każdej postaci ZnO jest materiałem półprzewodnikowym. Charakteryzuje się szerokim pasmem energetycznym (3,37 eV), wysoka energią wiązań (60 meV) oraz wysoką stabilnością termiczną i mechaniczną w temperaturze pokojowej. Wykazuje emisję w pobliżu promieniowania UV, a ponadto jest biozgodny i biokompatybilny i może być wykorzystany do zastosowań biomedycznych [2,5].

Skoncentrowano się na intensywnych badaniach wytwarzania jednowymiarowych nanostruktur ZnO i badanie ich morfologii związanej z ich właściwościami optycznymi i elektrycznymi [2-6]. Wytworzone zostały różne rodzaje nanostruktur 1D, takie jak nanodruły, nanosłupki, nanorurki czy nanopręty [7]. Jedną z powszechniej stosowanych metod wytwarzania jest metoda VLS (Vapour-Liquid-Solid), w której reakcja zachodzi w trójfazowym układzie zawierającym fazę stałą, ciekłą i gazową. Wzrost wg VLS zakłada użycie płynnego katalizatora, który pośredniczy w formowaniu nanosłupków. Prekursory lub czyste pierwiastki w formie lotnej rozpuszczają się w płynnym katalizatorze, który staje się przesycony, co prowadzi do krystalizacji materiału, formując w ten sposób słupki. Według klasycznego mechanizmu, katalizator pozostaje na szczycie słupka, płynąc na froncie wzrostu. Nanostruktury mają wtedy na szczycie charakterystyczną nanometrową kulkę. Istnieje również mechanizm, w którym słupki wyrastają z katalizatora i pozostaje on w ten sposób na podłożu przez cały proces wzrostu. Obie odmiany mechanizmu łączy obecność płynnego katalizatora, który pośredniczy między fazą gazową i fazą stałą. Rozpatrując proces VLS, należy zwrócić uwagę na następujące aspekty: katalizator musi tworzyć ciekły roztwór z materiałem, z którego są wytwarzane nanostruktury 1D, prężność par katalizatora powinna być jak najniższa, tak aby katalizator nie odparował w trakcie trwania procesu. Gdy będzie następowało stopniowe odparowanie katalizatora, otrzymane struktury będą miały kształt o schodkowo zmieniającej się średnicy lub kształt stożka (tzw. nanowąsy, katalizator nie powinien reagować z reagentami i produktami ubocznymi (z wyjątkiem sytuacji, gdy katalizator stanowi jeden z reagentów), średnicę nanostruktury można w pewnym zakresie modyfikować, zmieniając wielkość kropli katalizatora, o długości nanostruktury decyduje czas prowadzenia procesu i ilość wprowadzanego prekursora. W przypadku tlenku cynku jako katalizator używane są najczęściej nanometrowe kulki złota lub mieszaniny eutektycznej np. złoto – gal. Kontrola długości słupków odbywa się poprzez dobór czasu ich wzrostu [2, 8]. Inną metodą wytwarzania nanostruktur 1D jest metoda hydrotermalna. Standardowy wzrost polega na przygotowaniu mieszaniny reakcyjnej, czyli roztworu zawierającego prekursor, domieszki, surfaktanty, regulatory pH oraz inne związki chemiczne wspomagające reakcję chemiczną. Skład mieszaniny reakcyjnej jest jednym z kluczowych czynników determinujących właściwości otrzymanych nanostruktur. Najczęściej używanymi prekursorami cynku są azotan cynku, octan cynku i chlorek cynku, natomiast rodzajów mieszanin reakcyjnych oraz metod ich przygotowania jest nieograniczona ilość. Gotowa mieszanina reakcyjna umieszczana jest w reaktorze hydrotermalnym, w którym mieszanina jest podgrzewana i na skutek reakcji chemicznych następuje wzrost nanostruktur. Czynnikiem wpływającym na właściwości fizyczne i chemiczne otrzymanych nanostruktur jest sam proces hydrotermalny i związane z nim parametry: czas prowadzenia reakcji, ciśnienie, temperatura, sposób podgrzewania itp. [9]. Kolejną metodą jest synteza według szablonu, w której stosuje się odpowiednio przygotowaną

matrycę, która stanowi wzornik dla uzyskania nanostruktur o określonych wymiarach. Najczęściej wykorzystuje się do tego celu nanoporowate membrany wykonane z tlenku glinu. Przygotowanie membrany polega na elektrochemicznym utlenianiu cienkiej folii aluminiowej w środowisku elektrolitu jakim może być kwas siarkowy czy fosforowy. Na powierzchni folii tworzy się wówczas porowata warstwa tlenku o grubości i wielkości porów zależnych od zastosowanych warunków tj. stężenia elektrolitu, stosowanego napięcia i szybkości utleniania.

Tlenek glinu w postaci korundu to po diamencie najtwardsza naturalnie występująca substancja, zatem utworzona matryca charakteryzuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi. Jest także odporna chemicznie, dlatego też można ją wykorzystywać jako matrycę w większości reakcji chemicznych służących do otrzymywania nanostruktur 1D [10]. Kolejną metodą wytwarzania nanostruktur, a konkretniej nanowłókien jest elektroprzędzenie (electrospinning), które polega na otrzymywaniu nanowłókien ze stopionych polimerów (elektroprzędzenie ze stopu) lub z ich roztworów (elektroprzędzenie z roztworu) za pomocą pola elektrycznego. Urządzenie składa się ze zbiornika na rozpuszczony lub stopiony polimer zakończony dyszą, dwóch elektrod, stałoprądowego źródła wysokiego napięcia i kolektora w formie uziemionej płyty, na której osadzone jest przędzone włókno. Stopiony lub rozpuszczony polimer wychodzący przez dyszę poddawany jest działaniu sił pola elektrostatycznego, które nadają mu kształt włókna. Kształtowane włókno przesuwane jest w kierunku kolektora ruchem spiralnym, wzdłuż linii sił pola elektrostatycznego, zmniejszając jednocześnie swoją średnicę. Morfologia utworzonych nanowłókien zależy nie tylko od parametrów przędzenia, ale również od składu roztworu polimeru. Aby uzyskać włókna jednorodne, rozpuszczalnik musi charakteryzować się małym napięciem powierzchniowym, bądź należy dodawać środki powierzchniowo czynne (surfaktanty). Rozpuszczalnik o lepszych właściwościach dielektrycznych powoduje powstawanie włókien o mniejszej średnicy i zmniejsza ryzyko powstawania koralików. Temperatura wpływa na szybkość odparowania roztworu, poprzez redukcję jego lepkości. W wyższych temperaturach otrzymywane włókna mają bardziej jednorodne średnice. Odległość między igłą a kolektorem powinna być na tyle duża, aby uniemożliwić przeskoczenie iskry elektrycznej, jednak nie powinna być zbyt duża, z uwagi na możliwość zbyt szybkiego odparowania rozpuszczalnika [11].

Nanogeneratory to nowoczesne urządzenia do poboru energii, posiadające własne zasilanie. Przetwarzają one energię kinetyczną, wytwarzaną przez drgania oraz energię pochodzącą ze źródeł mechanicznych. W tym przypadku nie występuje wtedy potrzeba stosowania obiegu zewnętrznego lub baterii w urządzeniach elektronicznych. Nanotechnologia z własnym źródłem zasilania oparta jest na jednym z typów nanogeneratorów – piezoelektrycznych (PENG). Kolejnym typem nanogenerators jest nanogenerator tryboelektryczny (TENG). Mają one na celu zasilanie nanourządzeń i nanosystemów dzięki energii uzyskanej ze środowiska, w którym te systemy pracują. Pierwszy piezoelektryczny nanogenerator (PENG) został opracowany przez Wang'a w 2006 r. [12, 13]. Mógł on przekształcić energię mechaniczną z losowych małych drgań środowiska w energię elektryczną za pomocą piezoelektrycznych półprzewodnikowych nanodrutów ZnO. Zgodnie z podstawowymi zasadami pracy PENG, dynamiczne naprężenie półprzewodnikowej nanostruktury piezoelektrycznej jednowymiarowej (1D) skutkuje generowaniem potencjału piezoelektrycznego, który może służyć jako siła napędowa dla przepływu ładunku. Nanourządzenia z własnym zasilaniem są wysoce pożądane w przypadku nowych technologii „zielonej” energii, różnego rodzaju urządzeń noszonych przez człowieka, czujników oraz wszczepionych urządzeń biomedycznych. W celu zwiększenia wydajności urządzeń piezoelektrycznych i PENG, jednym z głównych podejść jest poszukiwanie nowych materiałów o wyższych współczynnikach piezoelektrycznych.

Jednowymiarowe nanostruktury należą do idealnych struktur tworzących PENG, ponieważ mogą tolerować duże naprężenia mechaniczne, charakteryzują się wysoką czułością co daje możliwość wykorzystania ich do pozyskiwania energii nawet gdy zaburzenia mechaniczne są bardzo niewielkie, ich duża powierzchnia właściwa stwarza możliwość poprawy ich właściwości fizycznych i chemicznych. Typowymi nanostrukturami wykorzystywanymi do tworzenia nanogeneratorów są ZnO, GaN, InN, ze względu na właściwości półprzewodnikowe i piezoelektryczne [14, 15]. W poniższej pracy przedstawiono metodologię wytworzenia jednowymiarowych nanostruktur (1D) tlenku cynku (ZnO), a konkretniej nanowłókien tlenku cynku metodą elektroprzędzenia z roztworu polimerowego. Następnie w celu dokonania analizy ich morfologii, struktury i własności optycznych zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy oraz zarejestrowano widmo UV-Vis w celu wyznaczenia szerokości przerwy energetycznej oraz maksimum absorpcji.

2. MATERIAŁY I METODOLOGIA

2.1. Materiały

Do otrzymania roztworu przewodniczącego wykorzystano: polialkohol winylowy (PVA, $(C_2H_4O)_n$, >99%, $M_w=146.000-186.000$ g/mol), dimetyloformamid (DMF, C_3H_7NO , czystość 99.8%) oraz dwuwodny octan cynku ($ZnC_4H_6O_4 \cdot 2H_2O$, $M_w=219.51$ g/mol). Octan cynku został zakupiony w Honeywell, pozostałe odczynniki w Sigma – Aldrich.

W pierwszym etapie przygotowano roztwór dimetyloformamidu (30 ml) oraz dwuwodnego octanu cynku (11 g). Następnie do powyższej mieszaniny dodano 3,75 g PVA, a otrzymany roztwór poddano mieszaniu przy pomocy mieszadła magnetycznego. Mieszanie odbywało się w temperaturze pokojowej. Kolejnym etapem było przędzenie włókien za pomocą urządzenia FLOW – Nanotechnology Solutions Electrospinner 2.2.0-500. Bezpośrednio po procesie mieszania, roztwór umieszczony był w pompie urządzenia, którą stanowiła strzykawka. Proces elektroprzędzenia prowadzono przy następujących parametrach: odległość i różnica potencjałów pomiędzy dyszą i kolektorem wynoszące odpowiednio 20 cm i 20 kV. Szybkość doprowadzenia roztworu przewodniczącego do dyszy wynosiła 0,6 ml/h. Bezpośrednio po procesie wytwarzania maty włóknistej przeprowadzono jej suszenie w temperaturze pokojowej.

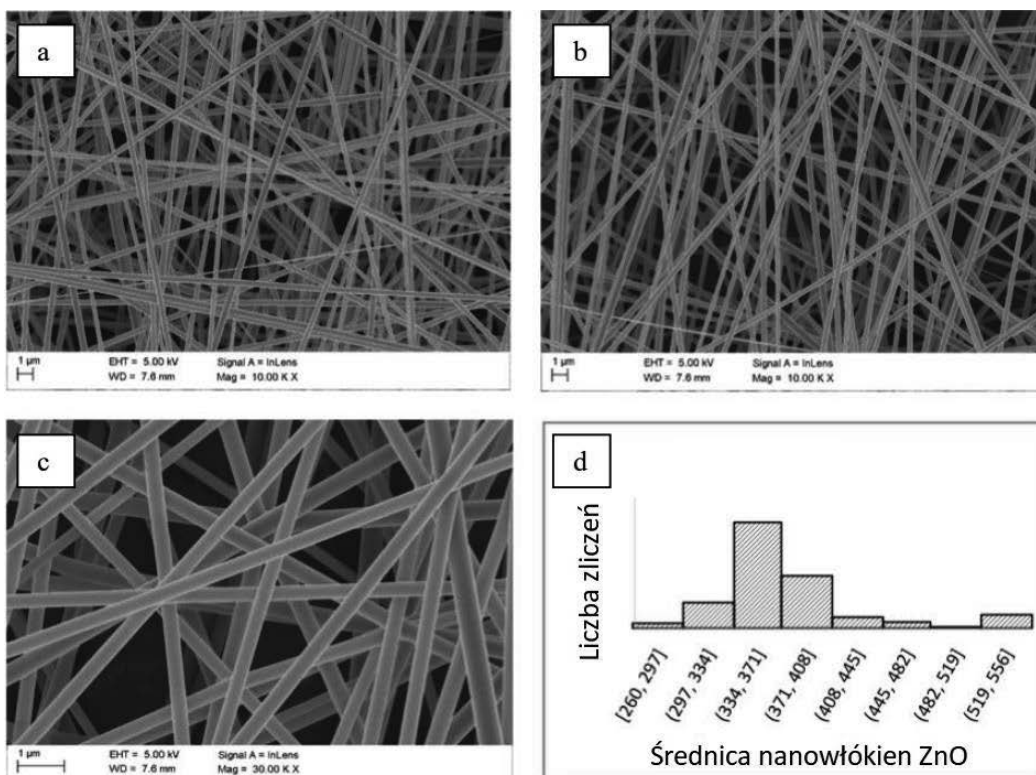
2.2. Metodologia

Aby zobrazować topografię wytworzonego nanomateriału zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy Zeiss Supra 35 ze spektrometrem rentgenowskim Trident XM4 (EDS). Na podstawie obrazów SEM przeprowadzono pomiar losowo wybranych średnic wytworzonych nanowłókien oraz obliczono średnią wartość średnicy. Przeprowadzono mikroanalizę EDS w celu identyfikacji składu chemicznego badanej próbki. Ponadto przeprowadzono spektrofotometryczne badanie UV-Vis w celu zbadania właściwości optycznych otrzymanych nanowłókien polimerowych oraz obliczenia przerwy energetycznej. Pomiary absorbancji w funkcji promieniowania elektromagnetycznego padającego na próbkę wykonano przy użyciu spektrofotometru UV/VIS Evolution 220, producenta Thermo-Scientific.

3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

3.1. Analiza morfologii i struktury

W celu analizy morfologii i struktury wytworzonych nanowłókien polimerowych, przeprowadzono obrazowanie topografii powierzchni, wykonane przy zastosowaniu skaningowego mikroskopu elektronowego. Zdjęcia SEM wskazują na stałą wartość średnicy włókna na całej jego długości i brak wad strukturalnych, również w postaci koralików, co może wynikać z niskiej lepkości roztworu przedzalniczego. Można także stwierdzić, że prawidłowo zostały dobrane parametry procesu przędzenia oraz skład roztworu. Stukrotny pomiar średnic wykonanych włókien wykazał, że średnia średnica włókna wynosi 368 nm. Wartość ta mieści się w przedziale 334-371 nm i stanowi około 49% wszystkich zmierzonych średnic dla tej próbki. Analiza topografii powierzchni próbki wykazała, że średnice nanowłókien nie przekraczają wartości 556 nm. Najmniejsza wartość średnicy wynosi 260 nm. może wynikać z niskiej lepkości roztworu przedzalniczego. Można także stwierdzić, że prawidłowo zostały dobrane parametry procesu przędzenia oraz skład roztworu. Stukrotny pomiar średnic wykonanych włókien wykazał, że średnia średnica włókna wynosi 368 nm. Wartość ta mieści się w przedziale 334-371 nm i stanowi około 49% wszystkich zmierzonych średnic dla tej próbki. Analiza topografii powierzchni próbki wykazała, że średnice nanowłókien nie przekraczają wartości 556 nm. Najmniejsza wartość średnicy wynosi 260 nm.

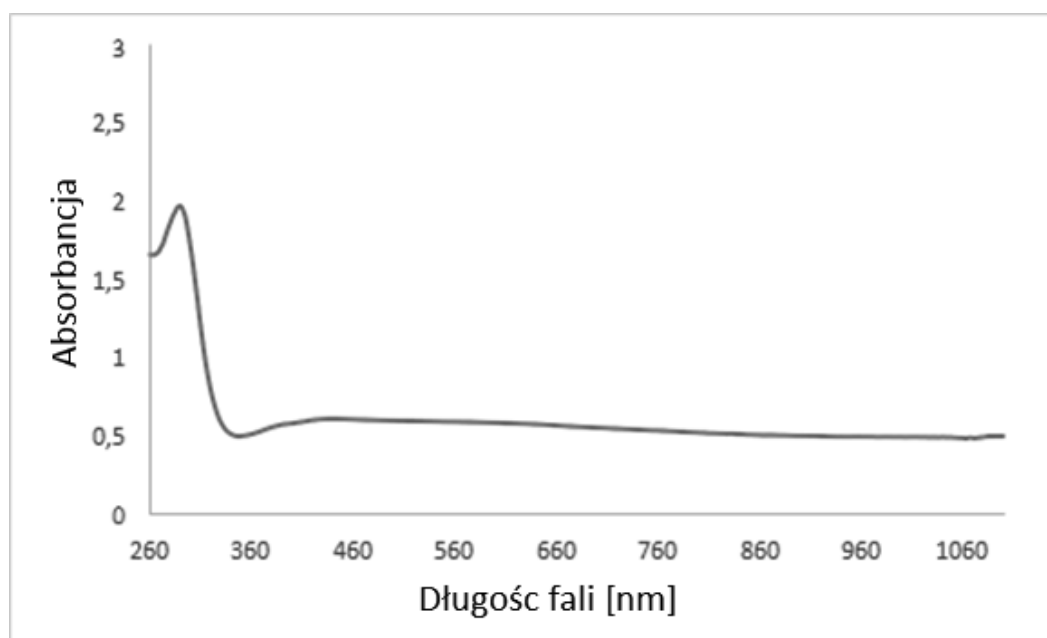


Rysunek 1 Zdjęcia SEM morfologii nanowłókien ZnO (a,c,b); histogram przedstawia rozkład średnic nanowłókien ZnO (d)

Figure 1 SEM images of the morphology of ZnO nanofibers (a,b,c); histogram showing diameter distribution of ZnO nanofibers

3.2. Analiza widma UV-Vis

Analizę własności optycznych wytworzonych nanowłókien ZnO, przeprowadzono na podstawie zarejestrowanych widm absorpcji w funkcji promieniowania elektromagnetycznego w zakresie ultrafioletu, światła widzialnego i podczerwieni. W przypadku widma absorpcji w funkcji długości fali dla otrzymanych nanowłókien, zarejestrowano maksimum absorpcyjne dla fal o długości 288 nm, które świadczy o szybkim wzroście absorpcji dla tej długości fali. Zarejestrowano także krawędź absorpcji w zakresie bliskiego ultrafioletu przypadającą dla fal o długości wynoszącej 339 nm.



Rysunek 2 Widmo UV-Vis, absorbcja w funkcji długości fali dla nanowłókien tlenku cynku ZnO

Figure 2 Spectra of absorbance as a function of the wavelength of electromagnetic radiation recorded to the obtained nanofibers ZnO

4. WNIOSKI

W zaprezentowanej pracy przedstawiono sposób otrzymywania nanowłókien tlenku cynku. Zastosowano do tego celu roztwór przewodniczący składający się z polialkoholu winylowego (PVA), dwuwodnego octanu cynku oraz dimetyloformamidu (DMF). Do ich wytworzenia zastosowano metodę elektroprzędzenia (electrospinning). Wytworzone w ten sposób nanowłókna ZnO poddano analizie morfologii, struktury i właściwości optycznych przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego oraz spektrometru UV-Vis. Przygotowane długie nanowłókna PVA/ZnO mają gładką powierzchnię oraz średnicę około 368 nm. Spektrofotometryczne badanie UV-Vis pozwoliło otrzymać widma absorpcji w funkcji długości fali, co pozwoliło na określenie maksimum absorpcji oraz wyznaczenie szerokości przerwy energetycznej. Maksimum absorpcji przypada dla długości fali równej 288 nm, a krawędź absorpcji przypada dla fali o długości 339 nm. Otrzymane nanowłókna ZnO, charakteryzujące się dobrymi właściwościami półprzewodnikowymi,

piezoelektrycznymi oraz piroelektrycznymi mogą w dalszym procesie być wykorzystane do produkcji nanogeneratorów.

LITERATURA

1. M. Imran, S. Haider, K. Ahmad, A. Mahmood, W. A. Al-masry, Fabrication and characterization of zinc oxide nanofibers for renewable energy applications, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) 1067- 1072.
2. Gyu-Chul Yi, C. Wang and Won II Park, ZnO nanorods: synthesis , characterization and applications, *Semiconductor Science and Technology* 20 (2005) 22-34.
3. D.C. Look, Recent advances in ZnO materials and devices, *Materials Science and Engineering B80* (2001) 383-387.
4. K. Keem, H. Kim, G.T. Kim, J.S. Lee, B. Min, Photocurrent in ZnO nanowires grown from Au electrodes, *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 4375.
5. C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81 (2018) 536-551.
6. C.J. Lee, T.J. Lee, S.C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruth, Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature, *Applied Physics Letters*, 81 (2002) 3648.
7. Z.L. Wang, Nanostructures of zinc oxide, School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, 2004.
8. L. Liao, D.H. Liu, J.C. Li, C. Liu, Q. Fu, M.S. Ye, Synthesis and Raman analysis of 1D-ZnO nanostructure via vapor phase growth, *Applied Surface Science* 240 (2005) 175-179.
9. D. Liu, Y. Liu, R. Zong, X. Bai, Y. Zhu, Controlled synthesis of 1D ZnO nanostructures via hydrothermal process, *Materials Research Bulletin* 49 (2014) 665-671.
10. L. Li, T. Zhai, Y. Bando, D. Golberg, Recent progress of one-dimensional ZnO nanostructured solar cells, *Nano Energy*, 1 (2012) 91-106.
11. S. Bose, D. Sanyal, Synthesis and Characterization of ZnO Microfiber By Electrospinning Technique, *Materials Today: Proceedings*, 5 (2018) 9860-9865.
12. Y. Zi, Z. L. Wang, Nanogenerators: An emerging technology towards nanoenergy, *APL Materials*, 5 (2017) 074103.
13. W. Yang, J. Chen, G. Zhu, J. Yang, P. Bai, Y. Su, Q. Jing, X. Cao, Z. L. Wang, Harvesting Energy from Natural Vibration of Human Walking, *ACS Nano*, 7 (2013) 11317-11324.
14. M.S. Al-Ruqeishi, T. Mohiuddin, B. Al-Habsi, F. Al-Ruqeishi, A. Al-Fahdi, A. AlKhusaibi, Piezoelectric Nanogenerator Based on ZnO Nanorods, *Arabian Journal of Chemistry*, 2016.
15. M. S. Al-Ruqeshi, T. Mohiuddin, B. Al-Habsi, F. Al-Ruqeishi, A. Al-Fahdi, A. Al-Khusaibi, Piezoelectric nanogenerator based on ZnO nanorods, *Arabian Journal of Chemistry*, 12 (2019) 5173-5179.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Polymer and composite materials based on plant polysaccharides

K. Chabko^a, M. Krawczyńska^a, J. Popis^a, A. Wanat^a, A. Pieczka^a, Ł. Zyg^a, K. Koryciak^a, P. Radek^a, M.M. Szindler^b, M. Szindler^c

^aSilesian University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Students' Scientific Club "LabTech",

^bDepartment of Engineering Materials and Biomaterials, Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology

^c Scientific and Didactic Laboratory of Nanotechnology and Material Technologies, Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology
email:Magdalena.szindler@polsl.pl

Abstract: The gradual depletion of crude oil resources and the development of science towards environmental protection as well as the problem of storing plastic waste contributed to the search for an alternative to this type of material. For this reason, research has begun on the development of a technology for the production of biodegradable polymers. Biodegradable polymers are an important group of polymers that could solve both raw material and waste disposal problems in the future. The article presents research aimed at verifying the possibility of producing layers from biodegradable polymer materials including those based on plant polysaccharides. Samples were made from materials of natural origin and examined using a stereoscopic microscope, FTiR spectrometer, and an impact test of composites made of them was also carried out.

Słowa kluczowe: Polymer materials, Composite materials, polysaccharides

1. INTRODUCTION

The increasing use of biodegradable polymers is the result of the increasing amount of residual waste. For years, plastics were produced to obtain durable, environmentally-resistant products [1-2]. The change of strategy aimed at searching for alternative sources of materials has resulted in the development of knowledge in the field of environmental protection [3-4]. One of the new global problems is the presence of microplastics in the aquatic environment. High consumption Polymer materials, e.g. in the form of beverage packaging, bags, plates, cutlery, contribute to a huge burden on the environment, as these materials do not decompose and are deposited on landfills [5-6]. The gradual depletion of oil resources and the development of science towards environmental protection, as well as the problem of landfilling plastic waste has contributed to looking for an alternative to this type of material [7-8].

The scientific goal of this research was to develop and prepare biodegradable polymer materials, including those based on plant polysaccharides. Biodegradable polymer materials are

increasingly used in various industries. As part of the work, the possibility of preparing biodegradable polymer materials from natural raw materials that could replace traditional, non-biodegradable materials was investigated.

2. MATERIAL DESCRIPTIONS AND RESEARCH METHODOLOGY

The polymer materials were prepared from different kind of starch. Polymer materials were prepared by sol-gel method and deposited on glass substrates (Figure 1). If the obtained polymer materials was continuous then the composite materials were prepared from them (Figure 2). Composites samples from polymeric material based on rice, wheat and potato starch with glass fibres were prepared.



Figure 1 Preparation of polymer samples

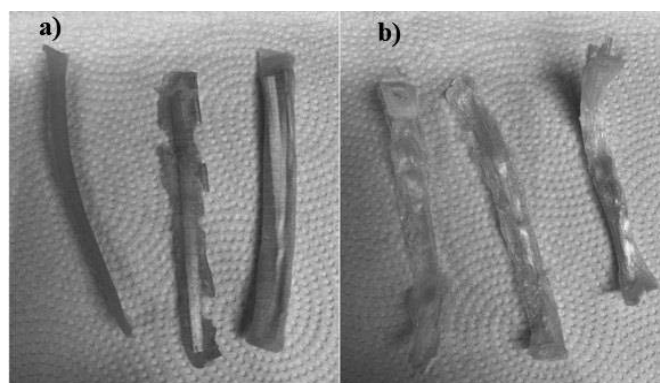


Figure 2 Composite samples prepared from: a) wheat starch; b) potato starch

The prepared samples were observed under a stereoscopic microscope. The ZEISS SteREO Discovery.V12 stereoscopic microscope was used. The observations were made at 30x, 60x and 100x magnification. The produced samples then were tested using a Fourier transform infrared spectrometer equipped with an ATR adapter for absorbance tests. Infrared spectroscopy makes it possible to analyze the morphology of molecules as well as the interaction with the environment. It is one of the methods used in the study of hydrogen bonding. With this type of spectroscopy, it is possible to clarify which functional groups are present in the test compound. Identification of hydrogen bonds in the tested samples was performed using infrared spectrometry using the Fourier transform (FTiR). The study was carried out on the company's Nicolet 6700 spectrometer THERMO SCIENTIFIC. Selected composite materials were subjected to an impact test consisting in breaking a specimen without a notch, freely supported at both ends, with a single blow, and measuring its fracture work. For this purpose, the ZwickRoell Charpy HIT 25P pendulum hammer was used (Fig. 41). The samples were arranged in such a way that the hammer blow came from the opposite side. The work of the hammer was 1 J.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The prepared samples were observed with using a stereoscopic microscope. Photos of the prepared samples were taken at 30x, 60x and 100x magnification. The photos with 60x magnification were presented (Figure 2a-c). The sample made of coconut starch was not continuous and heterogeneous (Figure 2a). After deposition the sample on the glass substrate,

one place contains compact particles of the produced material, and the other place does not settle. The consistency of the sample did not allow it to be evenly deposited on the glass substrate, which was observed under a microscope. The sample made of wheat starch is characterized by a continuous and homogeneous structure. It is not very transparent to visible light. In one place, there was a small crack in the sample, which appeared during drying process. The sample made of rice starch is characterized by a continuous structure (Figure 2b). This sample is transparent to visible light. There are cavities on the surface and a lots of air bubbles which were observed in the sample volume. On the other hand, the potato starch sample is continuous and smooth and an even surface (Figure 2c). It is transparent to visible light, and contains a few air bubbles.

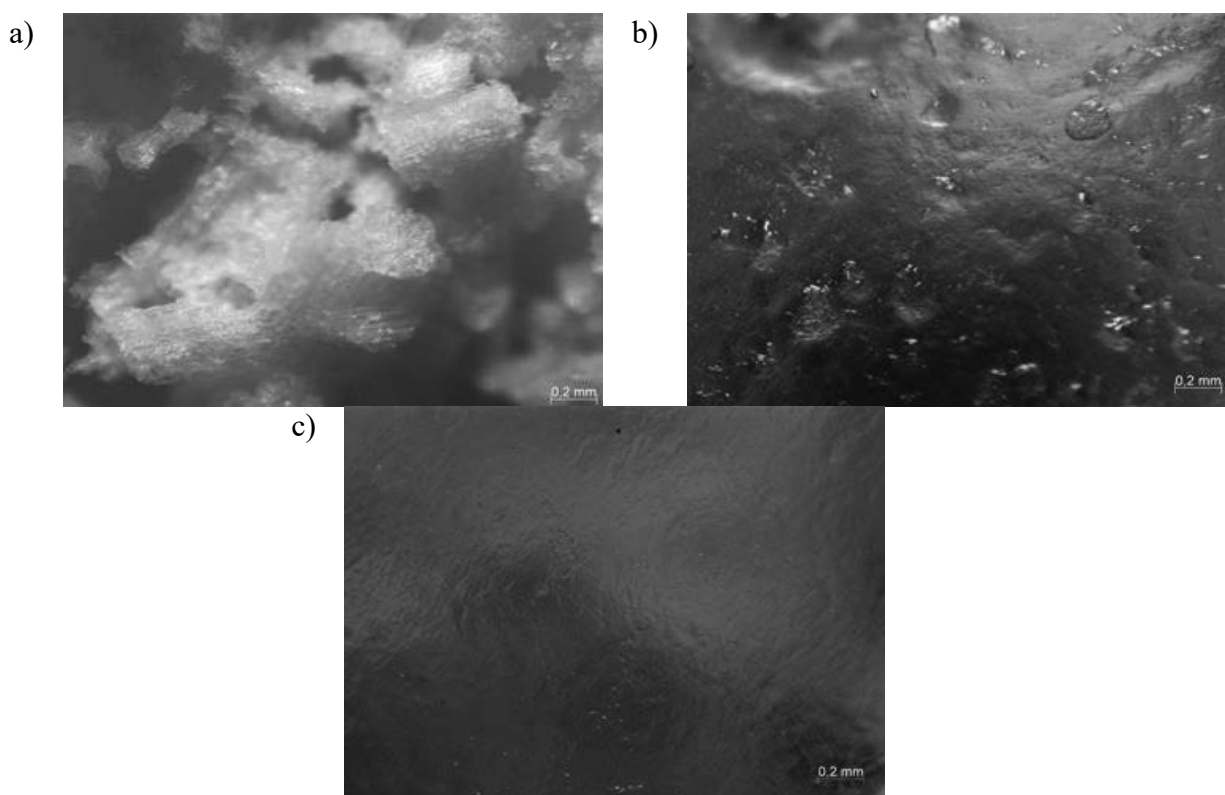


Figure 2 Microscopic image (magnification 60x) of sample prepared from coconut starch (a) rice starch (b) and potato starch (c).

Prepared samples of polymeric materials from various starches were tested using a Fourier transform infrared spectrometer equipped with an ATR attachment. The bands originating from vibrations of bonds belonging to the amylose and amylopectin molecules, of which starch is made, were recorded (Figure 3). In the region of $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, a wide band of OH group stretching vibrations was identified. Another recorded band oscillating in the range of $1200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ is the band of stretching vibrations of the C-O bonds. However, in the range of $1700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, a band of vibrations stretching double bonds C=O was recorded.

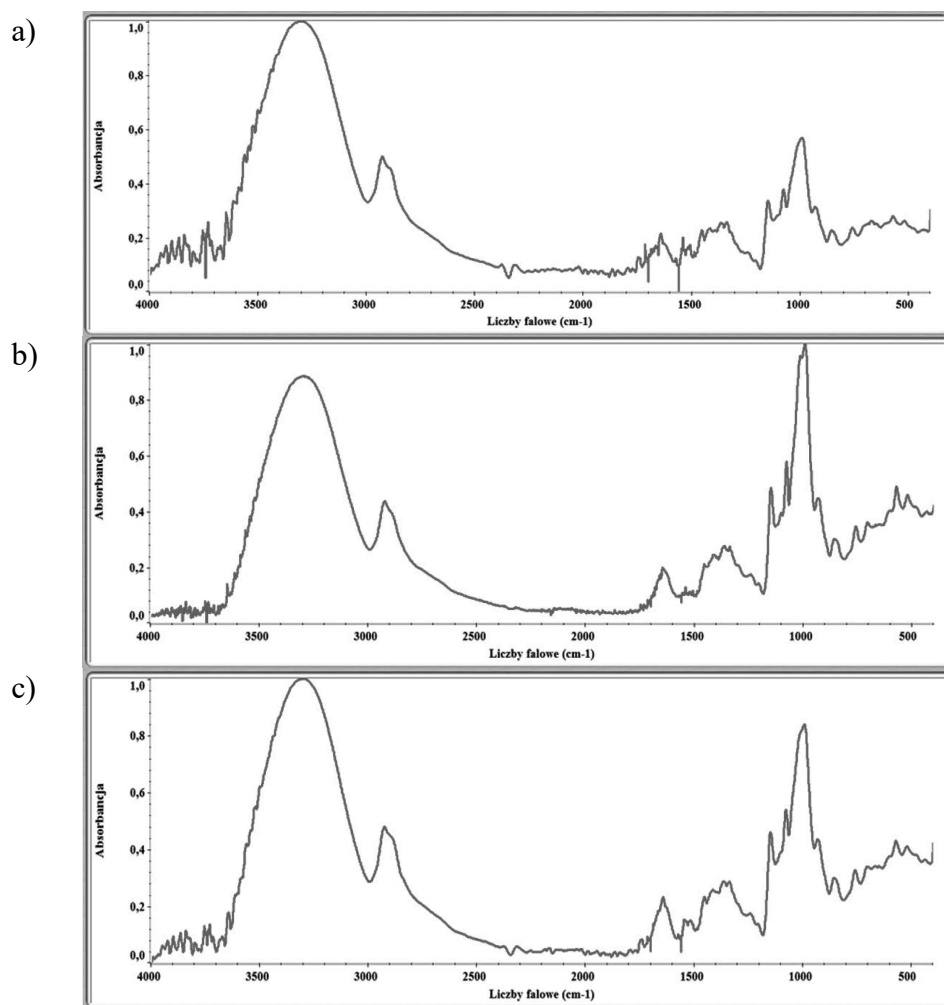


Figure 3 Normalized FTiR spectrum of polymeric materials prepared from wheat starch (a), potato starch (b) and rice starch (c)

Table 1. The averaged results of the impact test

Materials	Strands of glass fibers	Impact strength [J/cm^2]
Potato starch	0	0.16
	1	0.44
	2	0.83
Wheat starch	0	0.16
	1	0.56
	2	0.87

The impact test on the Zwick/Roell Charpy HIT 25P pendulum impact tester was carried out. The value of the hammer's energy was 1 Joule, and the averaged results of the impact test are presented in the Table 1. Specimens reinforced with strands of glass fiber are more impact resistant than specimens without fibers. The most impact-resistant samples are those reinforced with two strands of glass fibers. The average values of the impact toughness for specimens reinforced with two strands of glass fiber are similar. The same amount of energy was used to break samples without reinforcement, regardless of the type of starch from which they were made.

4. CONCLUSION

Based on the conducted research, the following conclusions were drawn:

- It has been proved that it is possible to obtain the polymer materials based on plant polysaccharides.
- The uniform and continuous samples were prepared from wheat, rice and potato starch but sample prepared from coconut starch isn't uniform and continuous, which was confirmed by stereoscopic microscope research.
- Using a FTiR spectrometer, the bands from vibrations of bonds of amylose and amylopectin molecules, which make up starch, were recorded and identified in all the prepared samples.
- Composites samples from polymeric material based on rice, wheat and potato starch with glass fibres were prepared.
- Specimens reinforced with strands of glass fiber are more impact resistant than specimens without fibers.

ACKNOWLEDGMENTS

The research was supported by funding from the Silesian University of Technology as part of a project carried out by the Students' Scientific Club "LabTech", (2021).

REFERENCES

1. Vroman I, Tighzert L, Biodegradable Polymers, Materials 2009, 2(2), 307-344
2. Panchal S.S, Vasava D.V, Biodegradable Polymeric Materials: Synthetic Approach, ACS Omega 5(9), 2020, 4370-4379
3. Omerović N, Djisalov M, Živojević K, et al. Antimicrobial nanoparticles and biodegradable polymer composites for active food packaging applications. Compr Rev Food Sci Food Saf., 2021, 1-27
4. Andrady A., Elastic behavior of chitosan films. It is chemically poly (β (1-4) - 2acetamide -D-glucose, Journal of Polymer Science 1997, 2(5), 517-521.
5. Muzzarelli R., Chitosan-based dietary foods , Carbohydrate Polymer, 1996, 29, 309-316.
6. Thunwall M., Boldizar A., Rigdahl M. Compression Molding and tensile Properties of Thermoplastic Potato Starch Materials. Biomacromolecules 2006, 7, 981-986
7. Thunwall M., Kuthanová V., Boldizar A., Rigdahl M. Film blowing of thermoplastic starch. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(4), 583-590.
8. Suppakul P., Miltz J., Sonneveld K., Bigger SW. Characterization of antimicrobial films containing basil extracts Packaging Technology and Science 2006, 19, 259-268.



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Analiza wpływu koloru żywicy i kluczowych parametrów drukowania techniką SLA na własności wytrzymałościowe materiałów

M. Gara, P. Zielonka, P. Dryka, K. Kowacz, G. Kaczmarczyk, P. Stryczek, J. Mazurkiewicz

Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, SKN Mikroskopii Światłnej i Elektronowej
email: Janusz.Mazurkiewicz@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono wstępne wyniki badań oraz wnioski uzyskane w wyniku realizacji projektu SKN MŚiE pt. „Analiza z wykorzystaniem mikroskopu cyfrowego i maszyn wytrzymałościowych wpływu parametrów druku techniką SLA z wykorzystaniem drukarek Formlabs Form3 oraz Anycubic Photon S na strukturę i własności wybranych materiałów kompozycyjnych”. Celem projektu jest określenie wpływu parametrów technologicznych druku wykonanego technologią SLA takich jak czas naświetlania warstwy, orientacja drukowanego przedmiotu oraz koloru materiału na strukturę uzyskiwanych materiałów polimerowych. W celu oceny wpływu wyżej wymienionych parametrów na własności mechaniczne materiałów wykonano badania wytrzymałości na rozciąganie, ściskanie i zginanie, których wyniki przedstawiono w niniejszej pracy.

Abstract: The article presents partial results of research and conclusions obtained during the SKN project entitled "Analysis of the influence of SLA printing parameters using Formlabs Form3 and Anycubic Photon S printers on the structure and properties of selected composite materials". The aim of the project is to determine the influence of technological parameters of printing performed with SLA technology, such as layer exposure time, printed object orientation and material color on the structure of the obtained polymeric materials. In order to assess the impact of the above-mentioned parameters on the mechanical properties of the materials, tensile, compression and bending strength tests were carried out, the results of which are presented in this paper.

Słowa kluczowe: Druk 3D techniką SLA, Żywica światłoutwardzalna 405 nm, własności wytrzymałościowe, czas naświetlania warstwy, Anycubic,

1. WSTĘP

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań związane z realizacją projektu poświęconego badaniu własności wytrzymałościowych materiałów uzyskiwanych w technologii druku techniką stereolitografii (z ang. SLA) z wykorzystaniem drukarki Photon S firmy Anycubic. Projekt skupia się na analizie wpływu parametrów takich jak; czas

naświetlania warstwy, orientacja przedmiotu drukowanego oraz kolor materiału. Możliwość drukowania elementów prototypowych techniką druku 3D jak FDM czy SLA daje szansę na korelację projektu i gotowego elementu (jego prototypu), ale trzeba pamiętać, że każda z tych technik przyrostowych posiada ograniczoną paletę materiałów i wiele z materiałów polimerowych stosowanych w typowych procesach wtrysku jest niedostępna dla technologii 3D nie mówiąc już o własnościach wytrzymałościowych jakie zapewniają w stosunku do technologii wtrysku. Dlatego z tym większym zainteresowaniem i nadzieją w niniejszej pracy podjęto się szczegółowej analizie możliwości wykorzystania do uzyskania dobrych własności wytrzymałościowych materiałów jedną z najstarszych i najpopularniejszych metod druku 3D jakim jest stereolitografia [1-3]. Technika ta datuje swoje początki w połowie lat 80-tych ubiegłego wieku. Ciągłe doskonalenie procesu technologicznego metody SLA oraz nowe grupy materiałów, a także coraz większe drukarki, które obecnie mogą drukować detale o wielkości ponad 400x200x200 cm daje podstawy do szerszego wykorzystania tej metody także do produkcji seryjnej w tym form wtryskowych. Materiałem używanym w tego typu drukarkach SLA jest żywica fotopolimeryzacyjna w stanie ciekłym. Fotoinicjator znajdujący się w żywicy rozpada się pod wpływem światła UV wytwarzanego przez lampę lub laser inicjując w ten sposób proces polimeryzacji polegający na wytworzeniu się cząstek w stanie stałym tworzącym wydruk.

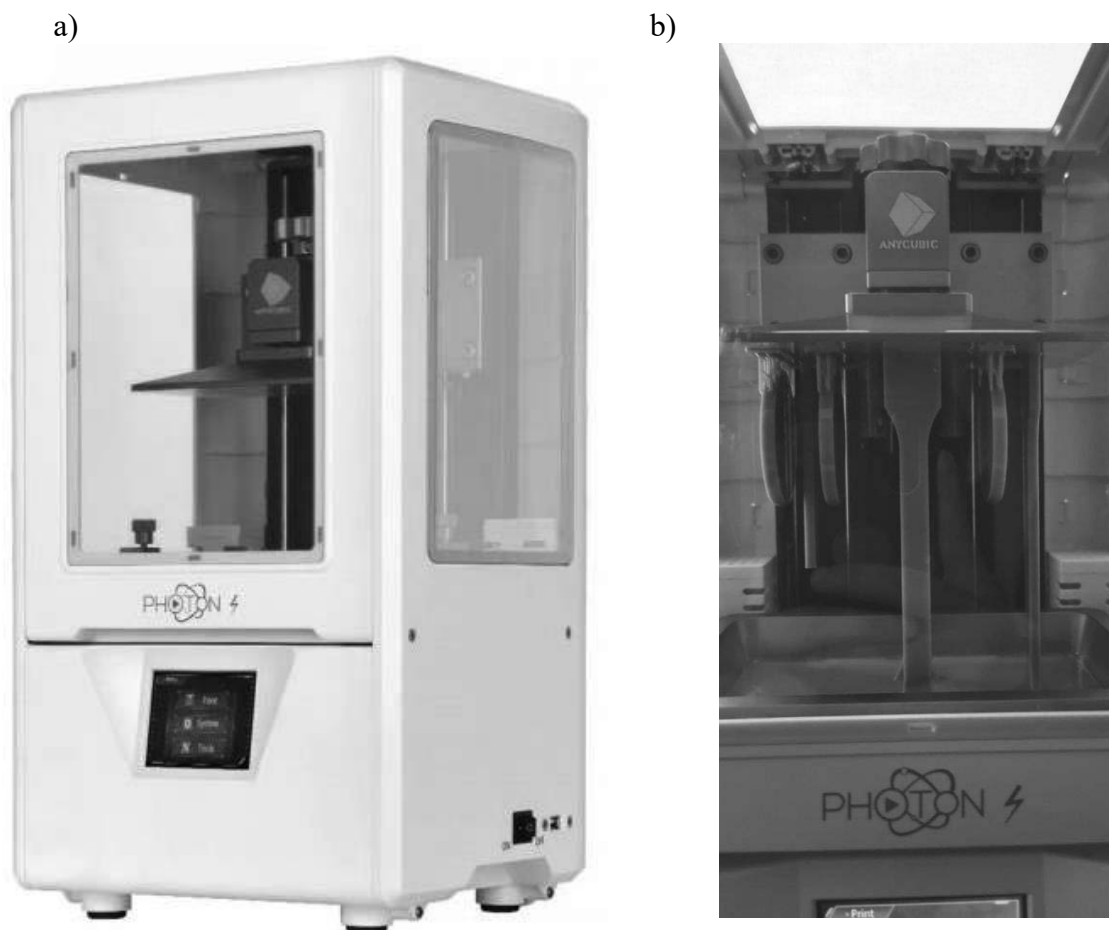
2. METODYKA BADAŃ

Badania wykonane w niniejszej pracy oparto na wydrukach z drukarki firmy Anycubic Photon S (rys.1). Wszystkie wydruki po wykonaniu są poddawane czyszczeniu i dodatkowemu utwardzaniu poprocesowemu za pomocą urządzenia Wash & Cure firmy Anycubic. Zadaniem końcowego utwardzania jest zakończenie procesu sieciowania żywic po procesie oczyszczania wydruków w izopropanolu. Próbki do badań wytrzymałościowych wykonano techniką SLA zgodnie z normami dedykowanymi do badania materiałów polimerowych. Badania wytrzymałościowe na rozciąganie, zginanie i ściskanie wykonano na maszynie Z020 firmy Zwick. Do badań wykorzystano komercyjne żywice światłoutwardzalne dedykowane przez Firmę Anycubic do dla w/w drukarki w kolorze biały, czarnym i przezroczystym.

W czasie badań założono zmianę następujących parametrów wytwarzania próbek co pozwoli na ocenę ich wpływu na końcowe własności analizowanych materiałów:

- czas naświetlania poszczególnych warstw podczas druku. Producent drukarki rekomenduje czasy z przedziału od 5 do 15 sekund [1], zdecydowano przeanalizować w pracy czasy naświetlania 5, 10 oraz 15 sekund na poszczególną warstwę;
- kierunek druku. Założono, że pozycja przedmiotu w trakcie druku może mieć kluczowe znaczenie dla jego własności wytrzymałościowych. Wykonano próbki drukowane w kierunku zgodnym (druk wzdłużny) z kierunkiem rozciągania czy ściskania próbek w czasie badań oraz w poprzek tego kierunku;
- kolor materiału. Założono hipotezę, że kolor żywicy może mieć wpływ na intensywność penetracji światła do wnętrza próbek w czasie końcowej obróbki gotowego detalu w urządzeniu Wash & Cure. Wybrane kolory żywic czarny, biały oraz transparentny zapewniają silnie zróżnicowaną penetrację światła UV do wnętrza drukowanego detalu co może się przekładać na zmianę własności wytrzymałościowych materiału;

Druk próbek do badań wykonano zgodnie z technologią zalecaną przez producenta drukarki. Wszystkie badania wytrzymałościowe wykonano w temperaturze 20°C zgodnie z obowiązują-



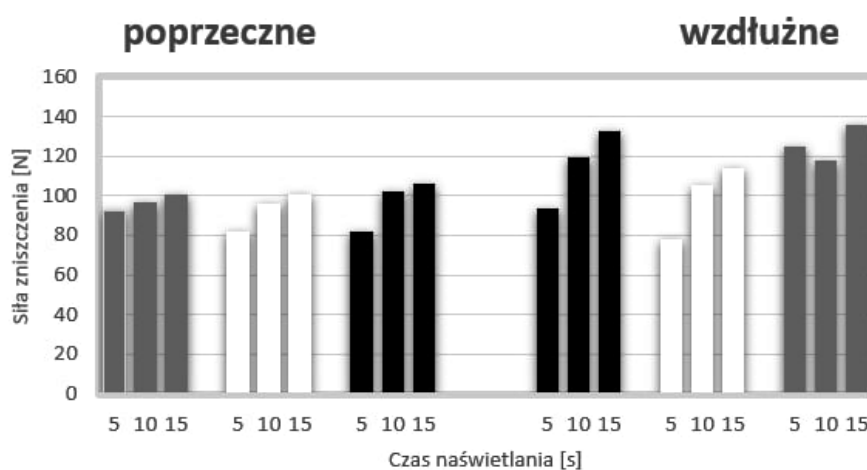
Rysunek 1. a) Widok drukarki Photon S firmy Anycubic, b) Widok wnętrza drukarki 3D w czasie drukowania próbki do badań wytrzymałości na rozciąganie w orientacji wzdłużnej.

cymi normami dla materiałów polimerowych (tworzyw sztucznych) takimi jak PN-EN ISO 178 (badanie wytrzymałości na zginanie), PN-EN ISO 527 (badanie wytrzymałości na rozciąganie), oraz PN-EN ISO 604 (badanie wytrzymałości przy ściskaniu). Wydrukowano po 18 serii próbek dla testów wytrzymałości ściskanie i trójpunktowe zginanie oraz 9 serii dla testów wytrzymałości na rozciąganie uwzględniając odpowiednio kolor (czarny, biały i przezroczysty), czasy naświetlania (5, 10 i 15 s) oraz kierunek druku (wzdłuż osi Z lub w poprzek osi Z drukarki). Wartości wytrzymałościowe dla każdej serii zostały wyliczone jako wartość średnia z 4 badanych próbek.

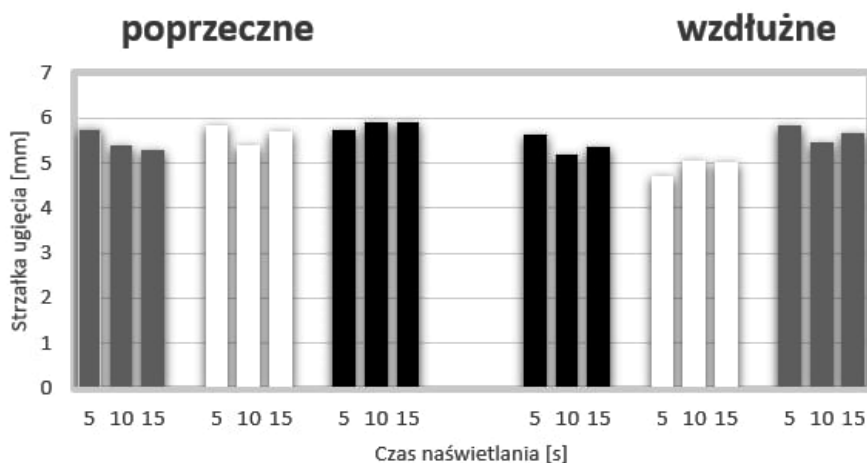
3. WYNIKI BADAŃ

Wyniki badań wytrzymałości na zginanie analizowanych materiałów w zależności od koloru i czasu naświetlania oraz kierunku drukowania przedstawiono na rys. 2 i 3. Na rys. 4a przedstawiono widok próbki w czasie testu wytrzymałości na zginanie na maszynie Z020 firmy Zwick dla wybranej serii próbek. Stwierdzono, że czas naświetlania warstwy ma wpływ na wartość siły przy jakiej następuje pęknięcie próbek w czasie trójpunktowego zginania. Najmniejsze różnice siły niszczącej materiał próbki w czasie zginania dla różnych czasów

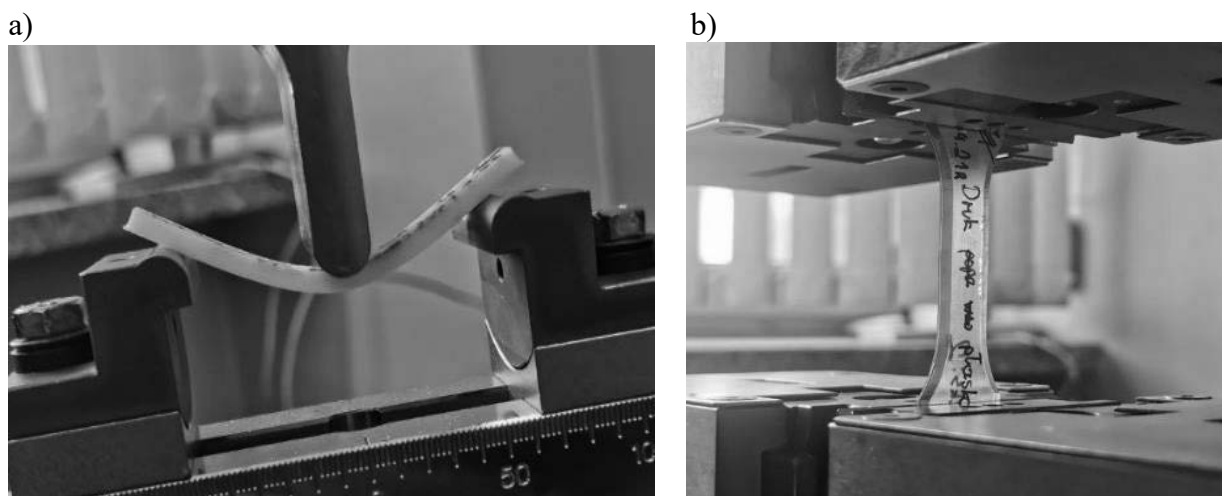
naświetlania zaobserwowano dla żywicy przezroczystej, że względu na dobrą penetrację światła w całej objętości warstwy zarówno dla próbek drukowanych poprzecznie jak i wzdłużnie. Najsilniej różnice w czasie naświetlania warstwy są widoczne dla żywicy czarnej gdzie siła niszcząca próbkę dla 5s naświetlania wynosi 80N dla poprzecznego i 95N dla wzdłużnego kierunku drukowania, a dla 15s naświetlania warstwy wartości te zwiększają się odpowiednio do 105 i 135N czyli o 31-42% w zależności od kierunku drukowania. Warto więc w czasie drukowania detali, dla których siła niszcząca przy zginaniu jest istotna zwiększyć czas naświetlania warstwy co zmniejsza wydajność druku ale istotnie zwiększa wytrzymałość na zginanie materiału. Stwierdzono ponadto, że strzałka ugięcia w czasie próby zginania wykazuje mniejszą wrażliwość na czas naświetlania warstwy, a różnice w zależności od kierunku drukowania są niewielkie. Wartości strzałki ugięcia próbek wahają się dla analizowanych zmiennych generalnie w przedziale od 5-6 mm.



Rysunek 2. Wykres przedstawiający średnią wartość siły niszczącej próbki w czasie próby trójpunktowego zginania analizowanych materiałów w zależności od czasu naświetlania, koloru żywicy i kierunku drukowania. Kolor szary na wykresie odpowiada żywicy przezroczytej.

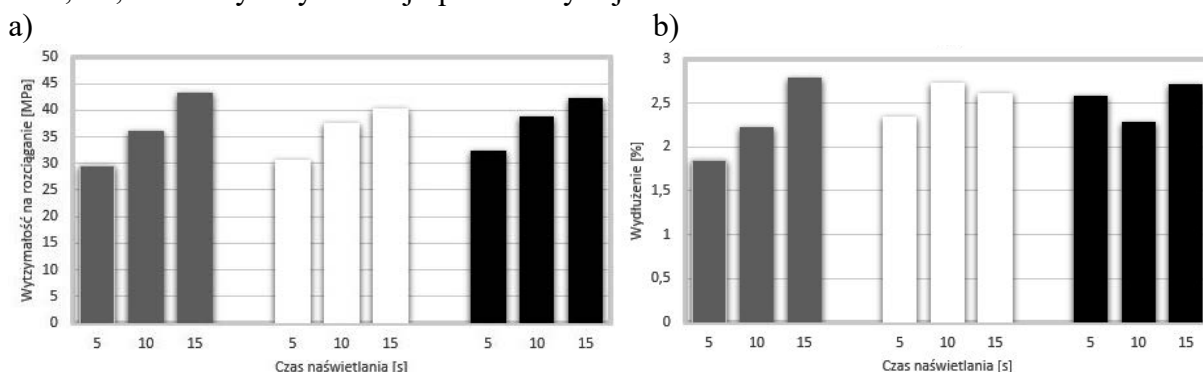


Rysunek 3. Wykres przedstawiający średnią wartość strzałki ugięcia próbki w czasie próby trójpunktowego zginania analizowanych materiałów w zależności od czasu naświetlania, koloru żywicy i kierunku drukowania. Kolor szary na wykresie odpowiada żywicy przezroczytej.



Rysunek 4. a) Widok próbki w czasie próby trójpunktowego zginania, b) Widok próbki w czasie próby rozciągania.

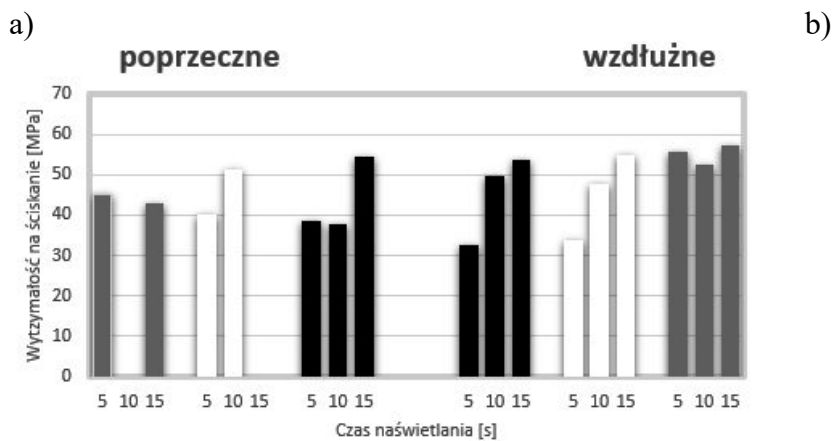
Na rys. 5 a i b przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie analizowanych materiałów w zależności od koloru i czasu naświetlania. Ze względu na wymiary próbek zgodnie z normą nie analizowano szczegółowo wpływu kierunku drukowania na zmianę wytrzymałości na rozciąganie. Próbkę do rozciągania drukowano poprzecznie. Wstępne wyniki badań wykazały silny wpływ kierunku drukowania na wytrzymałość na rozciąganie. Drukowanie próbek poprzecznie pozwoliło uzyskać wytrzymałość o 80-120% większą niż dla próbek drukowanych wzdłużnie. W przypadku badania wytrzymałości na rozciąganie stwierdzono, że wpływ koloru żywicy jest nieistotny, natomiast znaczenie ma czas naświetlania warstwy. Im dłuży czas naświetlania tym wyższe wartości wytrzymałości zmieniające się od 29 do 44 MPa. Różnice te mogą sięgać nawet 50% w zależności od czasu naświetlania. W przypadku własności plastycznych określanych przez wydłużenie względne próbek stwierdzono, że czas naświetlania ma największy wpływ na żywicę przezroczystą. Najdłuższe czasu naświetlania pozwoliły na uzyskanie maksymalnych wartości wydłużenia na poziomie od 2,5-2,8% dla żywicy czarnej i przezroczystej.



Rysunek 5. Wykresy zmian wytrzymałości na rozciąganie (rys.a) oraz wydłużenia (rys. b) materiału próbek drukowanych poprzecznie w zależności od czasu naświetlania i koloru żywicy. Kolor szary na wykresie odpowiada żywicy przezroczystej.

Wykonane badania wytrzymałości na ściskanie przedstawione na rys. 6 pozwalają stwierdzić, że dla próbek drukowanych wzdłużnie dla żywicy czarnej i białej widać silny wpływ czasu naświetlania na wartość wytrzymałości na ściskanie. Wartości zmieniają się odpowiednio od 31 MPa do 55MPa. Żywica przezroczysta uzyskuje najwyższe wartości

wytrzymałości na ściskanie dla wzdłużnego kierunku drukowania. Różnice dla poszczególnych wartości czasu naświetlania są nieistotne. W przypadku badań wytrzymałości na ściskanie dla próbek drukowanych poprzecznie do osi Z drukarki próbki w czasie próby ulegały pękaniu i rozwarstwieniu stąd matryca wyników jest niepełna a wyniki nie są spójne. Niemniej stwierdzono, że czas naświetlania dla żywicy białej i czarnej ma duże znaczenie dla wytrzymałości na ściskanie. Podsumowując można stwierdzić, że dla detali pracujących na ściskanie należy je drukować uwzględniając kierunek działania siły ściskającej.



Rysunek 6. a) Wykres zmiany wytrzymałości na ściskanie analizowanych materiałów w zależności od czasu naświetlania, koloru żywicy i kierunku drukowania. Kolor szary na wykresie odpowiada żywicy przezroczystej b) Widok próbki w czasie próby ściskania.

4. WNIOSKI

Analizując przedstawione wyniki badań stwierdzono, że wszystkie analizowane parametry druku 3D techniką SLA mają wpływ na własności wytrzymałościowe materiałów. W przypadku próby trójpunktowego zginania jak i ściskania silny wpływ ma kolor żywicy a najlepsze własności uzyskuje żywica przezroczysta dla której minimalne znaczenie ma czas naświetlania. Kierunek drukowania próbek wykazał najsilniejszy wpływ zarówno na wytrzymałość na rozciąganie (gdzie najlepsze własności uzyskuje materiał drukowany poprzecznie) oraz na wytrzymałość na zginanie i ściskanie (gdzie najlepsze własności uzyskuje materiał drukowany wzdłużnie). Wyraźny jest dla wszystkich metod badań wytrzymałościowych wpływ czasu naświetlania warstwy na uzyskiwane własności. Zwiększenie czasu naświetlania warstwy zwiększa wytrzymałość oraz własności plastyczne.

LITERATURA

1. N. A. Meisel, "Design for Additive Manufacturing Considerations for Self-Actuating Compliant Mechanisms Created via Multi-Material PolyJet 3D Printing", Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg VA, 2015;
2. J. Kechagias, P. Stravropoulos, A. Koutsomichailis, I. Ntintakis, N. Vaxevanidis, „Dimensional Accuracy Optimization of Prototypes produced by PolyJet Direct 3D Printing Technology”, 2014;
3. I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, "Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping and Direct Digital Manufacturing", Springer Science Business Media, New York, 2015;



25 czerwca 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Badania wytrzymałościowe kompozytu poli styreno-co-akrylonitrylu wzmocnianego ciętymi włóknami szklanymi

M. Juszczyk, M. Bilewicz^a

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: marcin.bilewicz@polsl.pl

Streszczenie: Praca skupia się na badaniach poli styreno-co-akrylonitrylu wzmocnianego ciętymi włóknami szklanymi. Materiały były ze sobą mieszane przy użyciu mieszalnika turbulენტnego i wtryskiwane do gniazda formy. Wypraska miała kształt próbki do badań wytrzymałości na rozciąganie i takie badanie wykonano w celu określenia różnic pomiędzy kompozytami. Dodatkowo wykonano badania udarności przy użyciu młota Charpy'ego.

Abstract: The work focuses on the research of poly styrene-co-acrylonitrile reinforced with chopped glass fibers. The materials were mixed together using turbular mixer and injected into the cavity of the mold. The molding was in the shape of a specimen to tensile strength test, and such a test was performed to determine the differences between the composites. Additionally, impact tests were carried out using a Charpy hammer.

Słowa kluczowe: formowanie wtryskowe, poli(styreno-co-akrylonitryl), włókno szklane

1. WSTĘP

Spośród materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej wzmocnianych włóknami można wyróżnić kompozyty umacniane włóknami węglowymi, szklanymi, aramidowymi oraz bazaltowymi. Do napełniania stosuje się również materiały naturalne jak włókna jedwabiu, kokosa czy też palmy. Dzięki możliwości tworzenia kompozytów na bazie różnych materiałów inżynierskich, spełniają one wiele funkcji i znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach. Napełniacze wprowadzane do osnowy polimerowej mają skutecznie wpływać na własności takie jak twardość, odporność na pękanie, zwiększona wytrzymałość na rozciąganie itp. Podejmuje się próby dobierania różnych umocnień i materiałów osnowy w celu uzyskania kompozytów o optymalnych własnościach. Technologia wytwarzania ma istotny wpływ na finalny produkt, zarówno parametry procesu jak i zastosowane modyfikacje często zwane niekonwencjonalnymi rozwiązaniami [1-9].

2. MATERIAŁY I TECHNOLOGIE

Do wytworzenia kompozytów użyto poli(styren-co-akrylonitryl) oraz włókna szklane cięte typu E o długości 3mm. Poli(styren-co-akrylonitryl) w postaci granulatu został poddany suszeniu w temperaturze 80°C przez 3 godziny. Plan eksperymentu obejmował wytworzenie próbek czystego poli(styren-co-akrylonitrylu) oraz poli(styren-co-akrylonitrylu) umocnionego włóknem szklanym w różnym stosunku masowym (tablica 1).

Tablica 1. Plan eksperymentu - zastosowane materiały

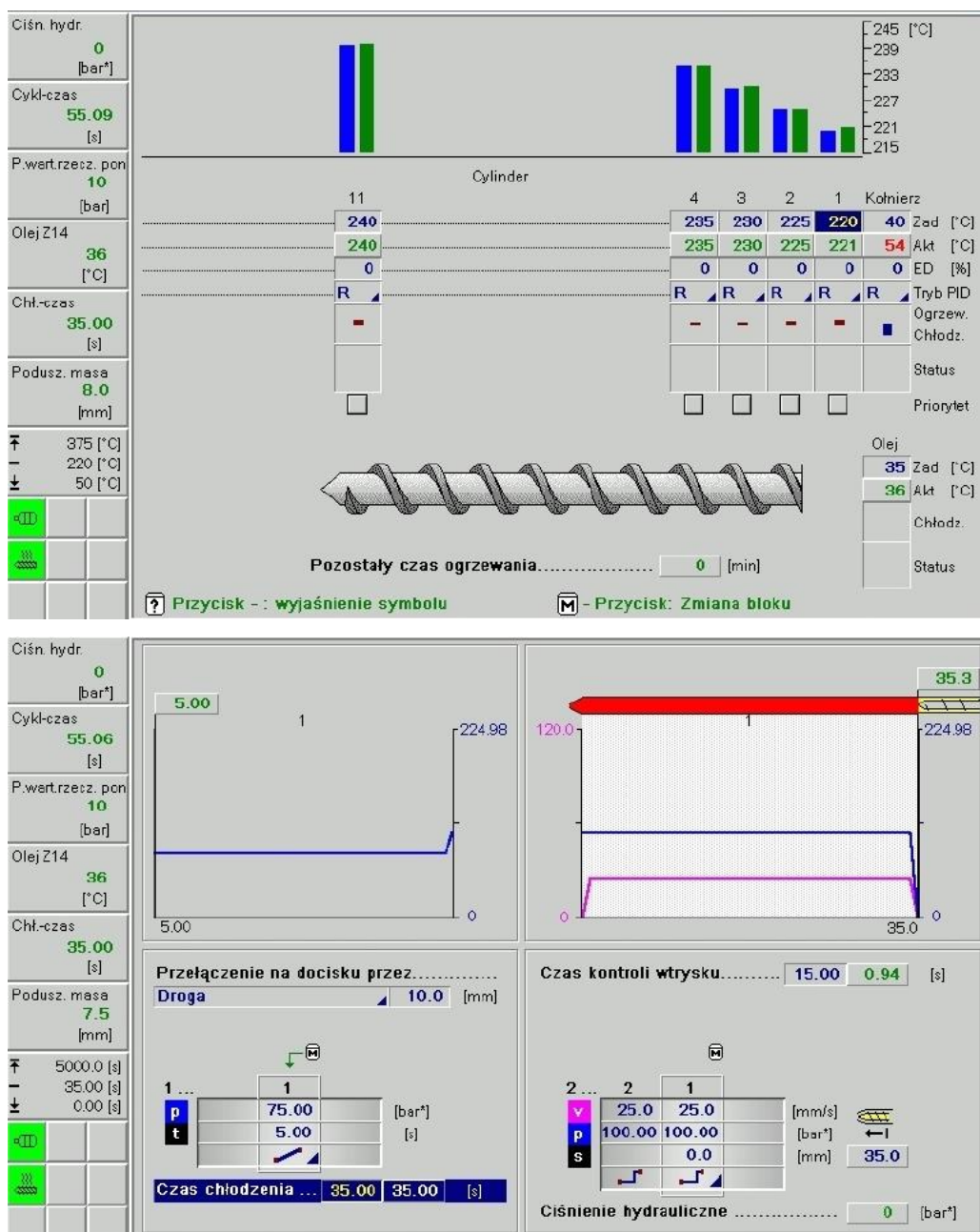
Nazwa	Masa [g]	Składnik	Rola w kompozycie
Matrix	300	poli (styren-co-akrylonitryl)	osnowa
Matrix/GF 2,5	292,5	poli (styren-co-akrylonitryl)	osnowa
	7,5	włókno szklane (2,5% masowo)	umocnienie
Matrix/GF 2,5	285	poli (styren-co-akrylonitryl)	osnowa
	15	włókno szklane (5% masowo)	umocnienie

Przygotowane mieszanki wprowadzono do pojemnika mieszalnika turbulenta Turbula T2F firmy Glen Mills i poddano mieszaniu przez czas 5 minut. Gotowe mieszanki materiałów wprowadzono do zasobnika wtryskarki CX-50-180 firmy Krauss Maffei (rysunek 1). Po przejściu przez układ uplastyczniający urządzenia poddano je wtryskowi do gniazda formy. Proces technologiczny zrealizowano przy parametrach przedstawionych na rysunku 2.



Rysunek 1. Wtryskarka CX-50-180 firmy Krauss Maffei.

Figure 1. Injection molding machine type CX 50-180 from Krauss Maffei.



Rysunek 2. Parametry procesu – widok panelu sterowania wtryskarki.

Figure 2. Process parameters – view of the control panel of injection molding machine.

W procesie formowania wtryskowego wytworzono próbki o wymiarach 150 x 20 x 4mm przy wykorzystaniu formy z kształtem gniazda próbek do rozciągania oraz próbki 100 x 80 x 40mm przy wykorzystaniu formy z kształtem gniazda próbek do badania uderności typu V i U. Widok kształtki z kanałami doprowadzającymi po opuszczeniu gniazda formy przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3. Kształtka do badania na rozciąganie; widoczny kanał doprowadzający.
Figure 3. Molding in the shape of tensile specimen; visible hot runner channel.

Otrzymane w procesie formowania wtryskowego próbki każdego z wariantów zważono przy użyciu wagi precyzyjnej PS 0.6.R2 firmy Radwag. Pomiar masy zrealizowano dla kształtek wraz z kanałami doprowadzającymi tworzywo, oraz dla kształtek po ich usunięciu. Badanie przeprowadzono w znormalizowanych warunkach określonych przez normę PN-EN ISO 291:2010 tj. w temperaturze $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ oraz przy wilgotności $50\% \pm 2\%$. Otrzymane podczas pomiaru masy próbek wartości przedstawiono w tabelicy 6. Największą masą charakteryzowały się kształtki Matrix/GF 5 – masa wyniosła 14,20 g. Najmniejszą zaś, kształtki Matrix równe 14,13 g.

Tablica 1. Wyniki pomiaru masy próbek.
Table 1. Measurement results of samples' mass.

Materiał	Masa całej wypraski [g]	Masa pojedynczej próbki do badania [g]
Matrix	14,13	3,43
Matrix/GF 2,5	14,18	3,48
Matrix/GF 5	14,20	3,50

3. TECHNIKI BADAWCZE

3.1. Badanie udarności

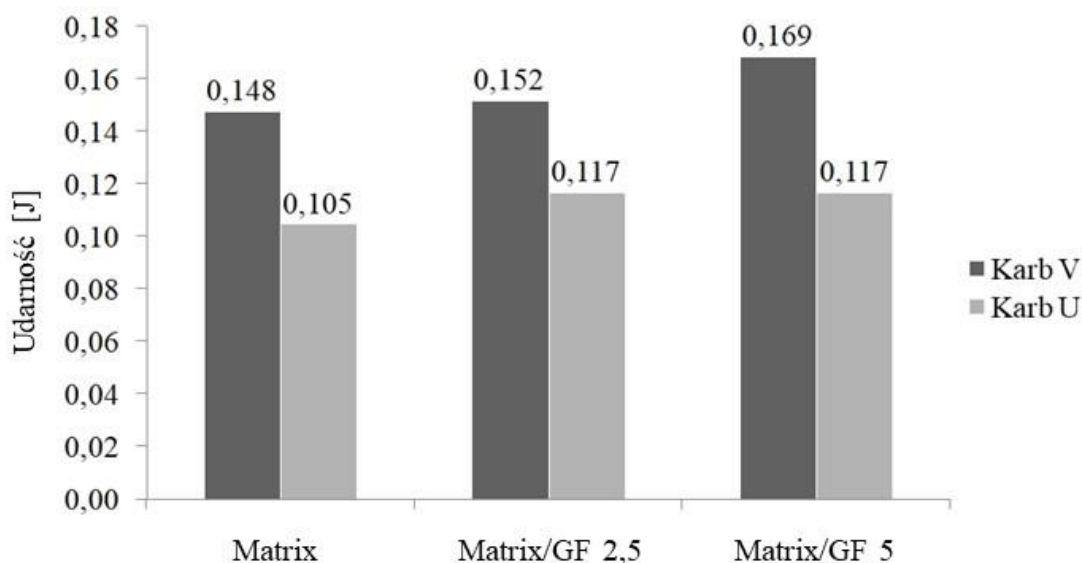
Badanie udarności przeprowadzono metodą Charpy'ego zgodnie z normą PN-EN ISO 179-1:2010 przy użyciu młota Charpy'ego HIT25P firmy Zwick/Roell. Badanie przeprowadzono w znormalizowanych warunkach tj. w temperaturze $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ oraz przy wilgotności $50\% \pm 2\%$, określonych przez normę PN-EN ISO 291:2010. Do pomiaru udarności przygotowano sześć zestawów po siedem próbek reprezentujących każdy z wytworzonych wariantów materiału z uwzględnieniem rodzaju karbu. Młot o energii łamania wynoszącej 1 J ustawiono w pozycji pionowej, a próbki zamocowano w uchwycie tak, aby uderzenie młota było skierowane w powierzchnię próbki naprzeciw karbu. Kształtkę złamano jednym uderzeniem i odczytano energię zużytą do zniszczenia próbki. Rozstaw podpór, na których ułożone były próbki wynosił 40mm.

3.2. Badanie wytrzymałości na rozciąganie

Badanie statycznej próby rozciągania przeprowadzono zgodnie z normą EN ISO 6892-1:2009 na maszynie wytrzymałościowej firmy Zwick/Roell Z020. Badanie przeprowadzono w znormalizowanych warunkach tj. w temperaturze $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ oraz przy wilgotności $50\% \pm 2\%$, określonych przez normę PN-EN ISO 291:2010. Próbki umieszczono w uchwycie i rozciągano z zadaną stałą prędkością. Podczas próby zarejestrowano zależność przyrostu długości próbki od wielkości siły rozciągającej oraz wytrzymałość na rozciąganie.

4. WYNIKI I WNIOSKI

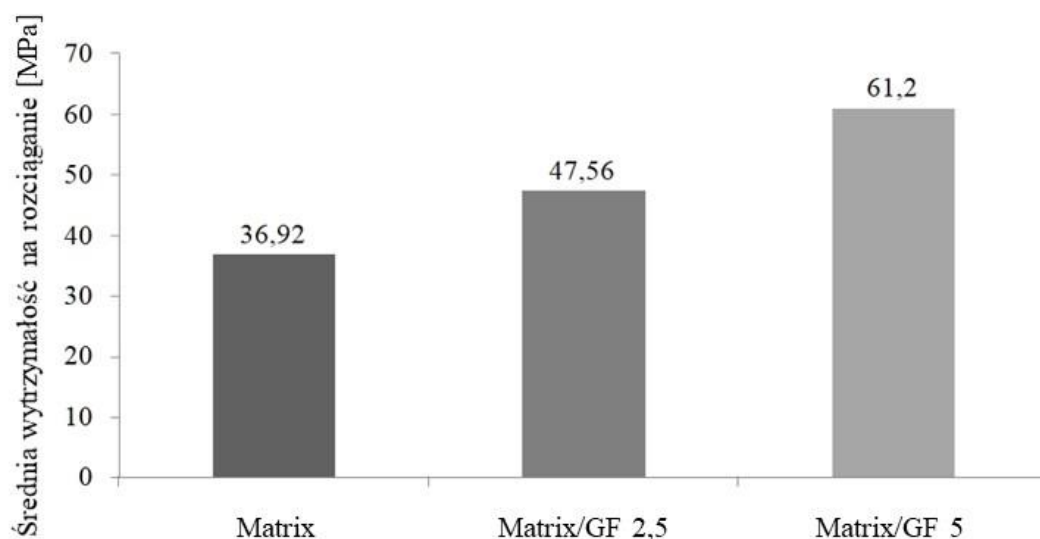
Po przeprowadzeniu testów udarnościowych zebrane dane przedstawiono na wykresie (rysunek 5).



Rysunek 5. Wyniki pomiarów średniej udarności dla badanych kompozytów.

Zaobserwowano, że najwyższą średnią udarność charakteryzują się próbki z najwyższą zawartością włókna szklanego. Energia młota potrzebna do ich zniszczenia wynosiła średnio 0,169 J dla karbu V i 0,117 J dla karbu U. Najniższą wartością energii uderzenia odznaczały się próbki czystego poli(styreno-co-akrylonitrylu), które ulegały uszkodzeniu przy energii młota równej 0,148 J dla karbu V oraz 0,105 J dla karbu U. W przypadku analizy wyników udarności dla próbek kompozytów Matrix/GF 2,5 i Matrix/GF 5 zaobserwowano tendencję wzrostową udarności będącą wynikiem wprowadzenia włókna szklanego do osnowy.

Badanie wytrzymałości na rozciąganie wykazało duży stopień umocnienia osnowy, w obu przypadkach dodanie włókien szklanych do czystego poli(styreno-co-akrylonitrylu) powoduje zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie (rysunek 6).



Rysunek 6. Wyniki pomiarów średniej wytrzymałości na rozciąganie dla badanych kompozytów.

Największą wytrzymałością na rozciąganie charakteryzowała się próbka poli(styreno-co-akrylonitrylu) z 5% napełnieniem włóknem szklanym, wynoszącą 61,20 MPa. Jest to 66% wzrost względem próbki Matrix, której wytrzymałość na rozciąganie wyniosła 36,92 MPa. Wzrost średniej wytrzymałości na rozciąganie po wprowadzeniu 2,5% włókna szklanego do osnowy względem próbki Matrix wyniósł 29%.

LITERATURA

1. W. Łużny, Wstęp do nauki o polimerach, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 1999
2. J. Rabek, Polimery – otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013
3. M. Bilewicz, Microstructure of polymer composites obtained by non-conventional molding, 25th International Seminar of Ph.D. Students SEMDOK 2020
4. I. Hyla, Tworzywa sztuczne. Własności – Przetwórstwo – Zastosowanie, Gliwice 2004
5. Fejdyś M., Łandwajt M., Włókna techniczne wzmacniające materiały kompozytowe, Instytut Technologii Bezpieczeństwa "MORATEX"
6. Hameed N., Sreekumar P. A., Selvin T., Jyotishkumar P., Sabu T., Mechanical Properties of Poly(styrene-co-acrylonitrile)- Modified Epoxy Resin/Glass Fiber Composites, Journal of Applied Polymer Science 110(6), s. 3431 – 3438.
7. Podstawy Techniki Wytwarzania PTW, Ćwiczenie 1 „Formowanie wtryskowe termoplastycznych tworzyw sztucznych”, Warszawa 2012
8. PN-EN ISO 291:2010 Tworzywa sztuczne – Znormalizowane warunki klimatyczne kondycjonowania i badania
9. PN-EN ISO 179-1:2010 Tworzywa sztuczne – Oznaczanie udarności metodą Charpy'ego – Część 1: Nieinstrumentalne badanie udarności.

Obserwacje i pomiary twardości kompozytu SAN/włókno szklane

M. Juszczyk, M. Bilewicz^a

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: marcin.bilewicz@polsl.pl

Streszczenie: W pracy wykonano eksperyment poprzez wytworzenie kompozytów polimerowych metodą formowania wtryskowego i zbadanie własności mechanicznych niedomieszkowanego SAN-u oraz wzmacnianego włóknem szklanym w różnej proporcji. Wykonano badania twardości kulkowej, przeprowadzono analizę FTIR oraz dokonano obserwacji mikroskopowych w celu porównania własności i wpływu umocnienia na osnowę polimerową.

Abstract: The paper presents an experiment by obtaining polymer composites using injection molding and investigating the mechanical properties of undoped SAN and glass fiber reinforced SAN in various proportions. Tests of ball hardness, FTIR and microscopic observations were performed in order to compare the properties and influence of strengthening on the polymer matrix.

Słowa kluczowe: kompozyty polimerowe, formowanie wtryskowe, napełniacze włókniste

1. WSTĘP

Ciągły rozwój technologii i potrzeby konsumentów powoduje wzrost zainteresowania kompozytami wzmacnianymi włóknami. Spośród wielu włókien można wyróżnić włókna syntetycznie pozyskiwane oraz włókna pochodzenia roślinnego m.in. z drzew liściastych i iglastych, z łądyg jak np. len, konopie, juta; z liści jak np. szał czy ananas oraz z nasion np. bawełny lub kapoka. Kompozyty, od których wymagana jest zwiększona wytrzymałość umacniane są włóknami szklanymi, jak również stosuje się włókna węglowe i mikro włókna bazaltowe. W zależności od przeznaczenia finalnego produktu należy dobrać odpowiednie proporcje umocnienia do osnowy i wybrać odpowiednią metodę wytwarzania jak np. formowanie wtryskowe, rozdmuch folii lub napyłanie, które zapewnią wzrost wymaganych własności, poprawę walorów estetycznych i zmniejszenie kosztów produkcji finalnego wyrobu. Metodologia badań wykorzystana w tym eksperymencie posłużyła do określenia własności mechanicznych oraz obserwacji mikroskopowych [1-12].

2. METODYKA BADAWCZA

Jako materiał bazowy zastosowano amorficzny SAN - poli(styren-co-akrylonitryl), który posiada stosunkowo dużą sztywność, twardość powierzchniową i odporność na zarysowania (rysunek 1). W porównaniu z amorficznym ABS (akrylonitryl/butadien/styren) posiada lepszą przezroczystość, odporność na działanie światła i promieniowania UV oraz odporność chemiczną. Pozostałe własności są przedstawione w tabelicy 1.

Tablica 1. Wybrane własności poli(styreno-co-akrylonitrylu) [2]

Gęstość	1,20÷1,40 g/cm ³
Skórcz przetwórczy	0,1 ÷ 0,3%
Temperatura zeszklenia	100 ÷ 115°C
Absorpcja wilgoci	0,1 ÷ 0,2%
Wydłużenie przy zerwaniu	1 ÷ 2 %
Min/max. temp. pracy ciągłej	20/95°C

Zgodnie z zaleceniem producenta materiał był poddany suszeniu przez 3 godziny w temperaturze 80°C. Pozostałe zalecenia dotyczące przetwórstwa to:

- temperatura przetwórstwa: 220-270 °C
- temperatura formy: 40-80 °C.

Materiał osnowy został napełniony włóknem szklanym o długości 3mm z proporcji 2,5% masowo oraz 5% masowo [rysunek 1].



Rysunek 1. Granulat SAN (po lewej) i włókno szklane (po prawej).

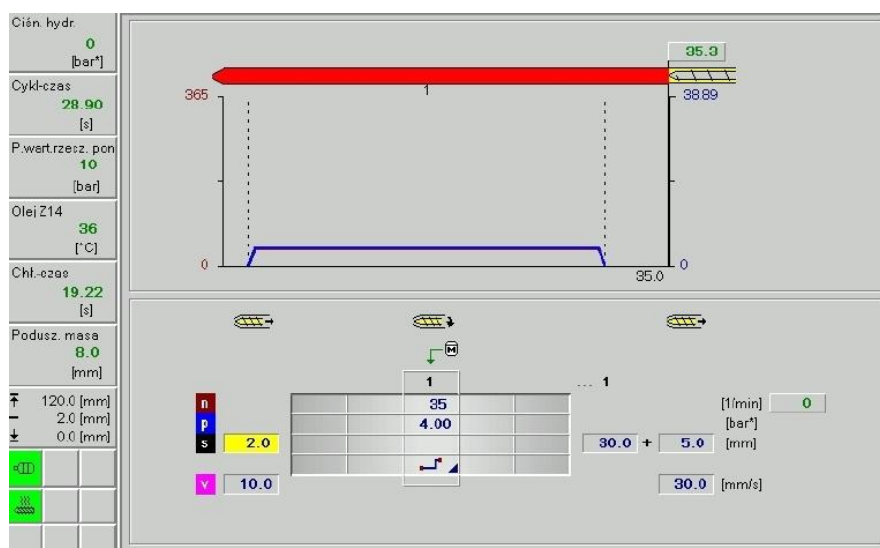
Figure 1. Pellet of SAN (on the left) and glass fiber (on the right).

Materiały, tj. czysty SAN, SAN z domieszką 2,5% masowo włókien szklanych oraz SAN z domieszką 5% masowo włókien szklanych w postaci granulatu przetworzono przy użyciu wtryskarki. Parametry procesu wtryskiwania przedstawiono w tabelicy 2. Parametry ustawiono przy użyciu panelu sterowania (rysunek 2).

Tablica 2. Parametry procesu formowania wtryskowego.

Table 2. Parameters of injection molding process.

Parameter wtrysku	Wartość
Temperatura wtrysku	240°C
Temperatura formy	85°C
Temperatura suszenia	85°C
Zadana temperatura oleju	35°C
Czas chłodzenia	35s
Prędkość wypychacza	2 mm/s
Ciśnienie wtrysku	100 bar



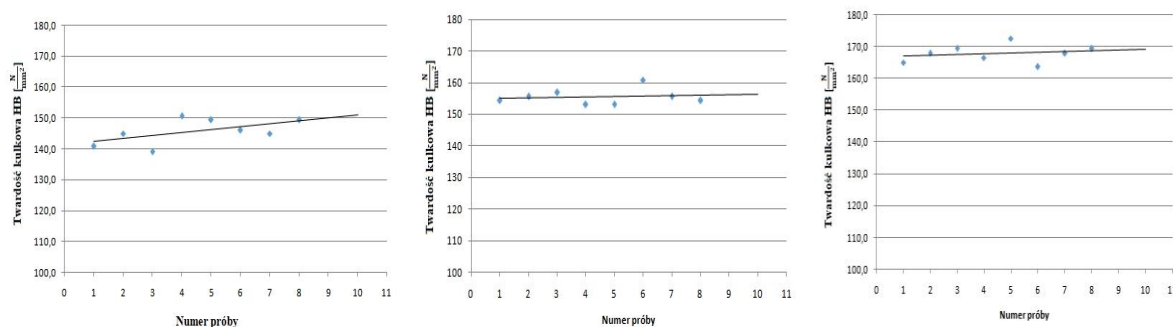
Rysunek 2. Panel sterowania z widocznymi ustawieniami parametrów plastyfikacji tworzywa.
 Figure 2. Control panel with visible settings of plasticizing parameters of the plastic material.

3. WYNIKI I PODSUMOWANIE

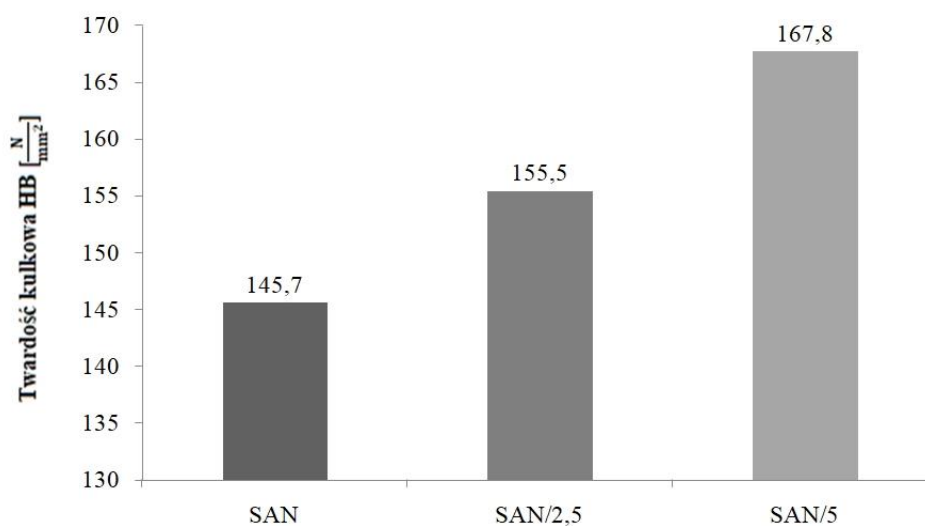
W celu zbadania otrzymanych kompozytów i porównania ich z czystym, nieDOMIESZKOWANYM materiałem bazowym – SAN, przeprowadzono obserwacje mikroskopowe oraz pomiar twardości metodą kulkową. Zweryfikowano też otrzymany materiał przy użyciu spektroskopii FTIR.

3.1. Badanie twardości kulkowej

Badanie twardości przeprowadzono metodą wciskania kulki przy użyciu twardościomierza Zwick/Roell 3106, zgodnie z normą PN-EN ISO 2039-1:2004. Pomiar przeprowadzono w znormalizowanych warunkach określonych przez normę PN-EN ISO 291:2010 tj. w temperaturze $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ oraz przy wilgotności $50\% \pm 2\%$. Próbkę badano w taki sposób, aby odległość od poszczególnych pomiarów była większa niż 10mm. Obciążenie penetratora dobrano tak by głębokość odcisku mieściła się w zakresie 0,15 - 0,35mm. Czas działania docisku wyniósł 30s. Wykonano po 8 pomiarów dla próbek każdego kompozytu. Dla wszystkich próbek dobrano obciążenie badania wynoszące 358N (rysunek 3, 4).



Rysunek 3. Wykresy twardości dla próbek czystego SAN-u, SAN/2,5 oraz SAN 5.
 Figure 3. Results of hardness for pure SAN, SAN/2,5 and SAN 5.

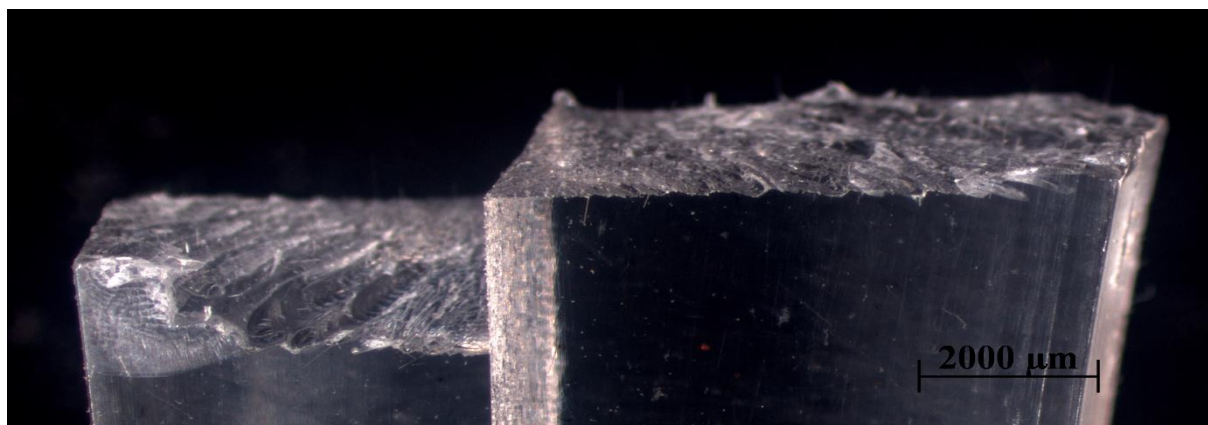


Rysunek 4. Graficzne porównanie średnich wyników twardości badanych materiałów.
 Figure 4. Graphical representation of hardness average results for investigated materials.

Badania twardości wykazały pozytywny wpływ włókien szklanych na osnowę polimerową. Najwyższą twardością charakteryzowały się próbki z 5% napełnieniem włóknem szklanym, wynoszącą $167,8 \frac{N}{mm^2}$, co stanowi 15% wzrost względem czystego SAN-u. Wzrost średniej twardości po wprowadzeniu 2,5% włókna szklanego do osnowy względem czystego poli(styreno-co-akrylonitrylu) wynosi 7% (z $145,7 \frac{N}{mm^2}$ wzrosło do $155,5 \frac{N}{mm^2}$).

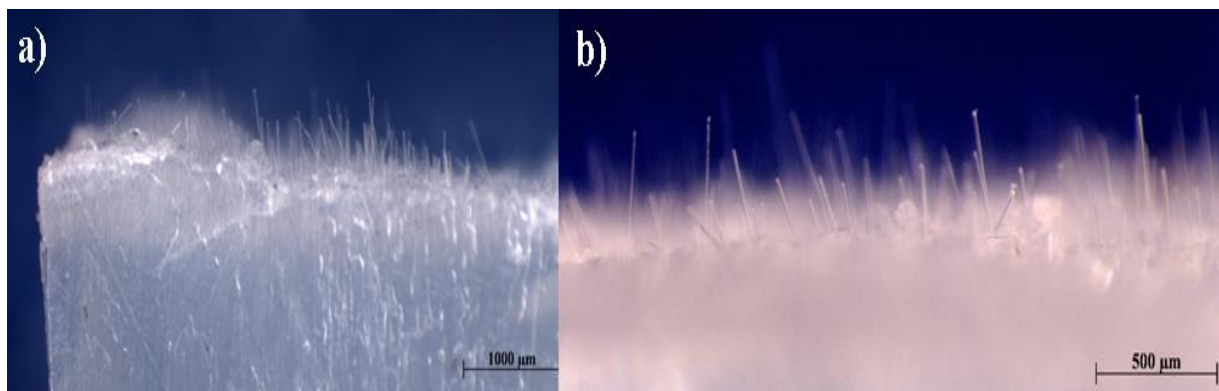
3.2. Badania mikroskopowe

Obserwacje mikroskopowe przeprowadzono w znormalizowanych warunkach określonych przez normę PN-EN ISO 291:2010 tj. w temperaturze $23^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$ oraz przy wilgotności $50\% \pm 2\%$ przy użyciu świetlnego mikroskopu stereoskopowego SteREO Discovery.V12 firmy Zeiss. Celem obserwacji mikroskopowych było określenie składników badanych kształtek, ich ilości, wymiarów i rozmieszczenia włókien szklanych w osnowie polimerowej. Badanie wykonano przy powiększeniu 8x (rysunek 5-8).



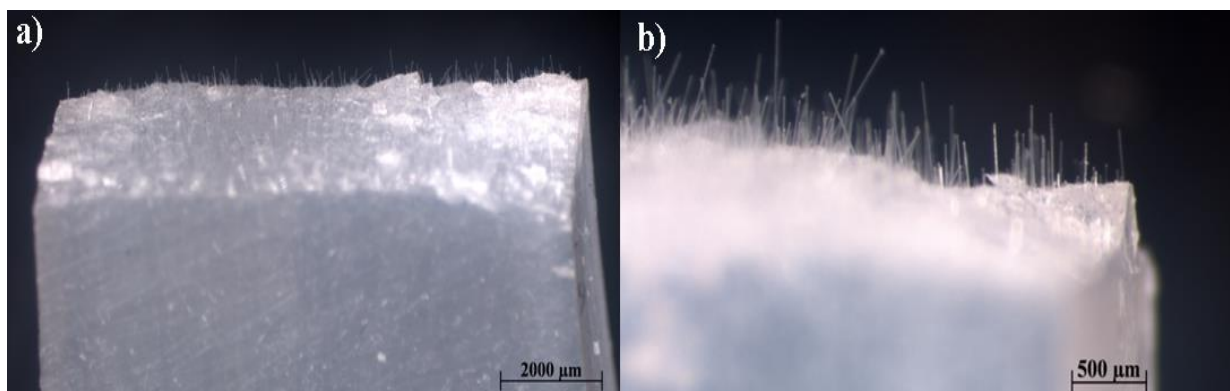
Rysunek 5. Zdjęcie przełomu SAN, powiększenie 10x i 25x.

Figure 5. Image of fracture of cross section of SAN, magnification 10x and 25x.



Rysunek 6. Zdjęcie przełomu SAN/2,5, powiększenie 10x i 25x.

Figure 6. Image of fracture of cross section of SAN/2,5, magnification 10x and 25x.



Rysunek 7. Zdjęcie przełomu SAN/5, powiększenie 10x i 25x.

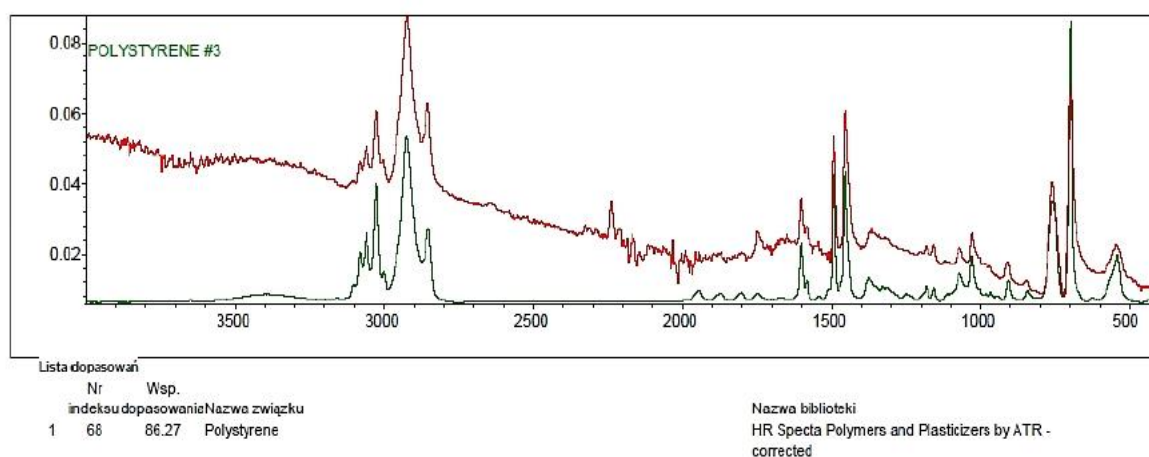
Figure 7. Image of fracture of cross section of SAN/5, magnification 10x and 25x.

Obserwacje mikroskopowe potwierdziły obecność włókien szklanych w osnowie SAN-u, które ukierunkowały się wzdłuż kierunku płynięcia polimeru w gnieździe formy w procesie formowania wtryskowego. W przypadku kompozytu SAN/5, posiadającego w swoim składzie 5 % włókien szklanych, ich koncentracja była największa. Powstałe podczas badania wytrzymałości na rozciąganie przełomy charakteryzowały się kruchym przełomem i pozbawione były rozwarstwień. Dalsze badania w tym zakresie z wykorzystaniem większych

stężień napelnacza oraz z użyciem kompatybilizatorów byłyby zalecane.

3.5 Badania spektroskopowe

Badanie FTIR wykonano przy użyciu spektroskopu Nicolet 6700 FT/IR firmy Thermo Scientific. Na podstawie przeprowadzonej analizy jakościowej za pomocą spektrofotometrii FTIR wygenerowano widmo (rysunek 8), które posłużyło do stworzenia listy potencjalnych dopasowań badanego materiału.



Rysunek 8. Widmo FTIR dla próbki san zestawione z widmem polistyrenu.

Figure 8. Spectrum FTIR for SAN sample compared with spectrum of polystyrene.

LITERATURA

1. W. Łużny, Wstęp do nauki o polimerach, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 1999
2. <http://www.tworzywa.pwr.wroc.pl/pl/identyfikacja-tworzyw> [dostęp dnia 26.04.2021]
3. M. Bilewicz, T. Tański, T. Gliński, J. Viana, Structure of N-Layer Film Obtained by Developed Blow Molding Process, Solid State Phenomena (2021) 326, pp 101-107
4. M. Fejdyś, M. Łandwajt, Włókna techniczne wzmacniające materiały kompozytowe (2010) nr 1/2 , 12-22, Instytut Technologii Bezpieczeństwa “MORATEX”
5. Mayer P., Kaczmar J., Właściwości i zastosowania włókien węglowych i szklanych, Tworzywa Sztuczne i Chemia Nr 6/2008
6. <https://patents.google.com/patent/CN102702638A/en> [dostęp dnia 09.04.2021]
7. <http://www.tworzywa.pwr.wroc.pl/pl/dydaktyka/charakterystyka-procesu> [dostęp dnia 29.04.2021]
8. Podstawy Techniki Wytwarzania PTW, Ćwiczenie 1 „Formowanie wtryskowe termoplastycznych tworzyw sztucznych”, Warszawa 2012
9. Praca zbiorowa pod redakcją Krzysztofa Wilczyńskiego, Przetwórstwo tworzyw sztucznych, Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 2000
10. K. Napłocha, Z. Samsonowicz, Twardość materiałów kompozytowych o zwiększonej zawartości włókien, Politechnika Wrocławska, Instytut Technologii Maszyn Automatyzacji 2001
11. PN-EN ISO 291:2010 Tworzywa sztuczne – Znormalizowane warunki klimatyczne kondycjonowania i badania
12. PN-EN ISO 2039-1:2004 - Oznaczanie twardości. Część 1: Metoda wciskania kulki.

Badanie własności technologicznych drutów stalowych na zmodernizowanych stanowiskach do prób zginania i skręcania jednokierunkowego

P. Falkowska, M. Rejek, D. Tatar, K. Tobolik, M. Stachura, D. Werenc, J. Mazurkiewicz, A. Zarychta

Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, SKN Mikroskopii Światłnej i Elektronowej, Studenci Kierunku Inżynieria Materiałowa i Mechanika i Budowa Maszyn
email: janusz.mazurkiewicz@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań drutów stalowych w różnych stanach obróbki cieplnej w próbie technologicznej na skręcanie. Próby technologiczne służą do oceny własności technologicznych materiałów w postaci rur, drutów, prętów, blach czy taśm. Własności technologiczne są określane do specyficznych zastosowań danej postaci materiału. W przypadku drutów w zależności od tego w jakim stanie dostawy został on dostarczony własności technologiczne takie jak liczba skręceń, liczba przegięć mogą być mocno zróżnicowane co wykazano w niniejszej pracy. Uzyskane wyniki badań pozwoliły wykazać, że liczba skręceń drutów w stanie twardym jest ponad 230% mniejsza niż dla drutów w stanie miękkim co mocno wpływa na możliwości wykorzystania tego typu drutów do zastosowań w przemyśle. Potwierdzono także, że im mniejsza jest średnica drutu w danym stanie dostawy tym liczby skręceń są większe. Badania były wykonane w ramach realizacji projektu SKN pt. „Budowa stanowiska do badań technologicznych drutów wraz z badaniami przełomów i własności wytrzymałościowych” realizowanego ze środków pozyskanych w konkursie IDUB Politechniki Śląskiej.

Abstract: The article presents the results of tests of steel wires in various states of heat treatment in a technological torsion test. Technological tests are used to assess the technological properties of materials in the form of pipes, wires, rods, sheets or strips. Technological properties are determined for specific applications of a given form of material. In the case of wires, depending on the delivery condition, technological properties such as the number of twists and the number of bends can be significantly differentiated, as shown in this paper. The obtained research results showed that the number of twists in hard state wires is over 230% lower than for wires in soft state, which strongly influences the possibility of using this type of wires for industrial applications. It was also confirmed that the smaller the wire diameter in a delivery condition, the greater the number of twists. The research was carried out as part of the SKN project entitled "Construction of a stand for technological tests of wires together with research on fractures and strength properties" carried out with funds obtained in the IDUB competition of the Silesian University of Technology.

Słowa kluczowe: własności technologiczne materiałów, próba skręcania drutów, druty miękkie, druty twarde, badanie materiałów, obróbka cieplna drutów stalowych

1. WSTĘP

Próby technologiczne mają na celu sprawdzenie specyficznych własności danej postaci materiału (blach, taśm, kształtowników czy drutów) w zależności od stanu obróbki cieplnej samego materiału. Do najczęściej spotykanych prób technologicznych dla drutów należą próba dwukierunkowego przeginania, próba jednokierunkowego skręcania oraz próba nawijania drutu. Próbę jednokierunkowego skręcania wykonuje się dla drutów o średnicy od 0,3 do 10 mm i służy ona do oceny podatności na odkształcenia plastyczne drutu w stanie dostawy. Pozwala na wykrycie niejednorodności w materiale, wad struktury materiału oraz błędów obróbki cieplnej i plastycznej. Poniższy artykuł przedstawia rezultaty pracy nad projektem SKN Mikroskopii Światłnej i Elektronowej polegającym na uruchomieniu dwóch stanowisk badawczych do prób technologicznych drutów. Wykonane prace pozwoliły na uzyskanie ciekawych pod względem dydaktycznym stanowisk technologicznych, na których studenci mogą poznać wpływ obróbki cieplnej i plastycznej (np. przeciągania) drutów na ich strukturę i własności mechaniczne oraz technologiczne. Po testach technologicznych dokonano analizy przelomów uzyskanych w w/w próbach w skaningowym mikroskopie elektronowym oraz na mikroskopie cyfrowym.

2. METODYKA BADAŃ

Badania skręcania jednokierunkowego polegają na skręcaniu próbki drutu o określonej długości L (w zależności od materiału i jego średnicy – tab. 1), która jest zamocowana w uchwytach skrecarki (rys.1). Uchwyt skrecarki jest wstępnie napięty siłą Q (stałe obciążenie rozciągające, wystarczające do jej wyprostowania, ale nie przekraczające 2% wartości nominalnego obciążenia zrywającego drut) ze stałą prędkością do momentu pęknięcia, bądź osiągnięcia oczekiwanej liczby skręceń. Dla analizowanych próbek zastosowano obciążenie 5N. Tego typu próby ujmowały polskie normy np. PN-75/M-80003, a także normy branżowe.

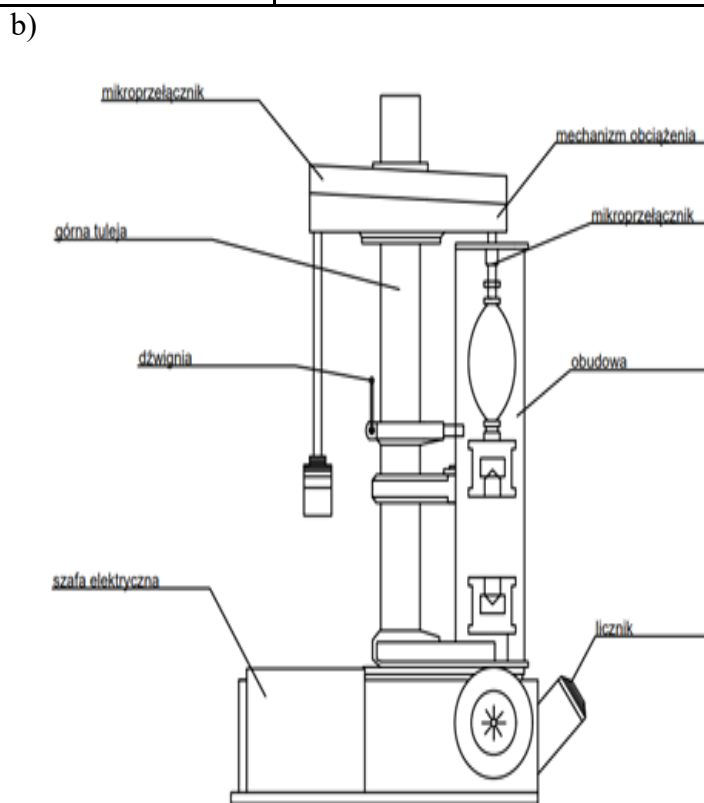
Tablica 1. Odległość L między zaciskami w zależności od średnicy d drutu [mm]

Średnica nominalna d [mm]	Odległość L między zaciskami [mm]
$0,3 \leq d < 1$	200 d
$1 \leq d < 5$	100 d
$5 \leq d$	50 d

Aktualnie ww. normy mają status archiwalnych. Próby skręcania drutów przeprowadzono w temperaturze 23°C. Próbki drutu o odpowiedniej długości, w tym przypadku 200x lub 100x średnica drutu, zamocowano w uchwycie samocentrującym z jednej strony nieruchomym i poddanym obciążeniu 5N, a z drugiej strony obracającym się z prędkością 60 obr/min dla próbek o średnicy powyżej 1 mm i 180 obr/min dla próbek o średnicy poniżej 1 mm. Prędkość skręcania musi być ustalona w zależności od średnicy drutu i jego materiału, zalecenia te są podane w tablicy 2. W niniejszej pracy wykonano badania drutów o średnicy $d = 0,8; 1,0, 1,2, 1,4$ i $1,6$ mm po 7 próbek dla każdej średnicy. Badania wykonano na stanowisku badawczym przygotowanym w ramach w/w projektu SKN, który udostępniono do celów dydaktycznych dla studentów Wydziału Mechanicznego Technologicznego. Druty do badań w różnym stanie dostawy (miękkie i twarde) pozyskano od producenta Firmy Urban-Metal Sp. z o.o. z Rachowic. Badania prowadzono na drutach stalowych gołych (niepokrywanych) o przekroju

Tablica 2. Prędkość skręcania w zależności od średnicy drutu i rodzaju materiału

Średnica d [mm]	Maksymalna liczba skręceń na sekundę		
	Stal	Miedź i stopy miedzi	Aluminium i stopy aluminium
$d < 1$	3	5	1
$1 \leq d < 3,0$	1	2	
$1,5 \leq d < 3,0$	1	1,5	
$3,0 \leq d < 3,6$		1	
$3,6 \leq d < 5,0$			
$5,0 \leq d < 10,0$	0,5	0,5	



Rys. 1. a) Odnowiona skręcarka do drutów w czasie wykonywania badań, b) schemat stanowiska badawczego

okrągłym, ciągnionych na zimno ze stali niestopowej niskowęglowej ($C_{max} = 0,10\%$) ogólnego przeznaczenia, wykonanych zgodnie z normą PN-EN 10218-2 ze stali S235JRG2 (wg PN-EN 10025). Druty twarde są utwardzone w wyniku procesu ciągnięcia, bez obróbki termicznej. Wytrzymałość na rozciąganie drutów twardych zawiera się w granicach od 525 do 1060 MPa, co sprzyja procesom gięcia na dalszych etapach obróbki, jednocześnie zapewniając dobrą sztywność wykonanych elementów. Podstawowe zastosowania tego rodzaju drutu to siatki, siata, gwoździe oraz elementy gięte dla przemysłu meblarskiego i budowlanego. Druty miękkie zostały poddane obróbce cieplnej po procesie ciągnięcia - wyżarzaniu. Dzięki niskiej wartości

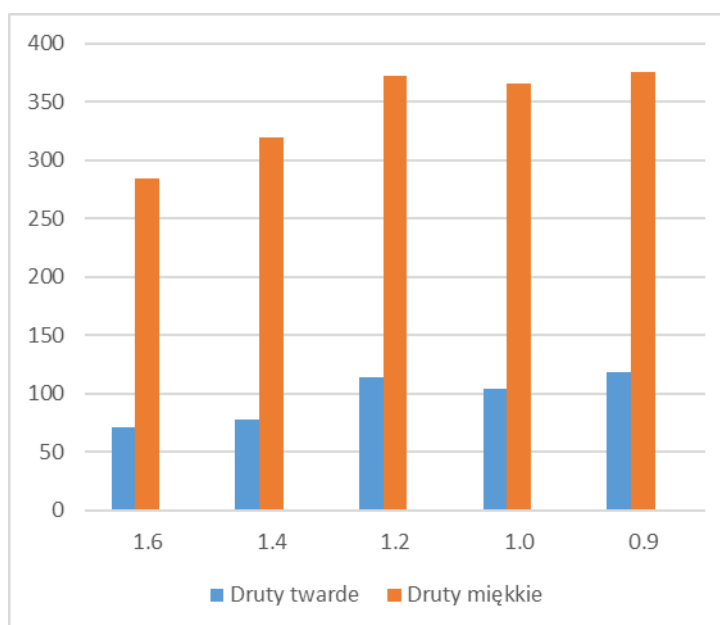
R_m (w granicach 330-450 MPa) drut ma możliwość wielokrotnego odkształcania plastycznego bez pęknięcia. Drut jest wyżarzany w atmosferze beztlenowej w temperaturze ok. 740 °C. Typowe zastosowania: drutów miękkich to wiązania elementów zbrojarskich w budownictwie, w plantacjach uprawy warzyw i owoców oraz przy wytwarzaniu wieńców ozdobnych gdzie duża liczba skręceń w niniejszej próbie jest oczekiwana. Badania prowadzono pod kątem oceny plastyczności technologicznej analizowanych drutów (przydatności drutu o procesy technologiczne np. w/w). Strukturę przelomów i ewentualne wady analizowano w skaningowym mikroskopie elektronowym Supra 35 i na mikroskopie cyfrowym DVM6 firmy Leica.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W ramach niniejszej pracy wykonano badania liczby skręceń dla wszystkich analizowanych próbek w stanie miękkim oraz twardym. Wyznaczono wartości średnie maksymalnej liczby skręceń dla poszczególnych drutów co przedstawiono w tabelicy 3 i na rys. 2.

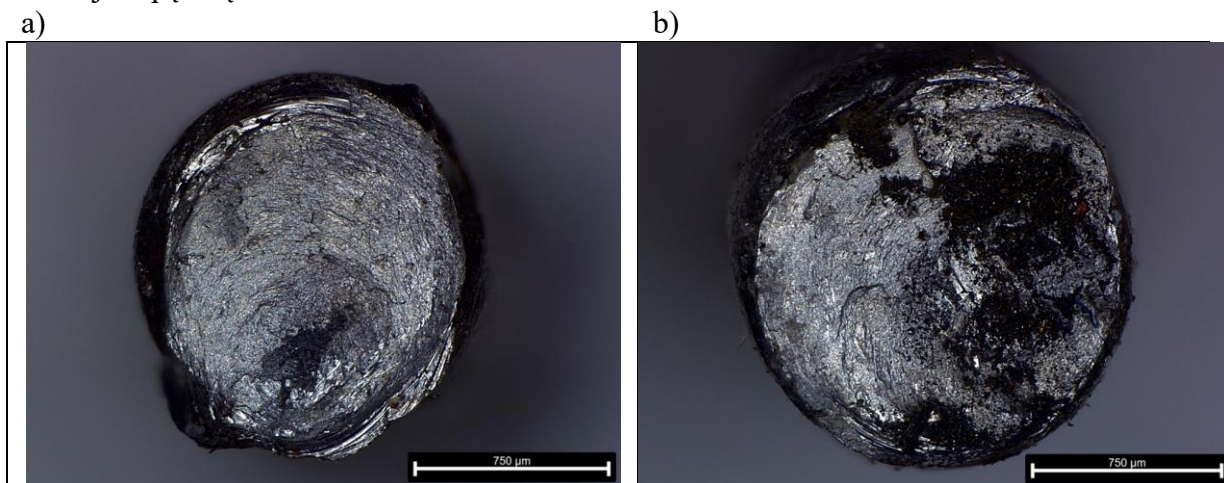
Tablica 3. Wyniki średniej liczby skręceń dla analizowanych drutów

Druty twarde		Druty miękkie	
Średnica drutu [mm]	Średnia liczba skręceń	Średnica drutu [mm]	Średnia liczba skręceń
1.6	71	1.6	285
1.4	78	1.4	320
1.2	114	1.2	372
1.0	104	1	366
0.8	118	0.8	376



Rysunek 2. Porównanie wyników badań liczby skręceń dla drutów w stanie miękkim i twardym

Wyniki uzyskanych badań wyraźnie wskazują, że druty miękkie mają co najmniej o 230% większą dopuszczalną liczbę skręceń niż druty twarde. Różnica dla każdej średnicy jest wielokrotna na korzyść drutów wyzarzonych. Także zmniejszenie średnicy drutu wyraźnie wpływa na jego plastyczność i zwiększenie maksymalnej liczby skręceń. Widoczna na rys. 3 struktura przełomów drutów miękkich i twardych o średnicy 1,4 mm prezentuje zdecydowanie większą plastyczność drutów miękkich, która objawia się silnym odkształceniem oraz zmniejszeniem średnicy drutu w miejscu zerwania (na długości ok 3-5 mm od przełomu). W przypadku drutów twardych obszar uplastycznienia przełomu ogranicza się do ok. 0,8-1,2 mm od miejsca pęknięcia.



Rysunek 3. Struktura przełomu drutów po próbie skręcania obserwowana pod mikroskopem cyfrowym przy powiększeniu 130x a) dla próbki 1,4 M, b) dla próbki 1,4 T

4. PODSUMOWANIE

W ramach niniejszej pracy przedstawiającej wyniki realizacji projektu SKN Mikroskopii Światłowej i Elektronowej uzyskano zmodernizowane stanowisko dydaktyczne do badań technologicznych drutów spełniające współczesne normy BHP. Stanowisko pozwala na naukowe ujęcie różnic we własnościach drutów twardych, miękkich i półmiękkich stosowanych na różne elementy i półprodukty w przemyśle i budownictwie.

Wykonane badania wybranych drutów w stanie twardym i miękkim ze stali S235JRG2 ujawniły duże różnice w plastyczności materiału w zależności o technologii ich wytwarzania i obróbki cieplnej. Wyżarzanie drutów po obróbce plastycznej ciągnięcia zwiększa plastyczność drutu i dopuszczalne liczby skręceń o ok. 230%.

Literatura

1. R. Skoblik, L. Wilczewski, *Technologia Metali*. Gdańsk : Politechnika Gdańska, 2006
2. M. Suliga, *Analiza wielostopniowego ciągnięcia drutów stalowych z dużymi prędkościami w ciągadłach konwencjonalnych i hydrodynamicznych*”, Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2013;
3. E. Hadasik, Z. Pater, *Obróbka plastyczna. Podstawy teoretyczne*, Wyd. Pol. Śl., Gliwice, 2013