



TalentDetector

TalentDetector'2021

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

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

Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych,
Wydział Mechaniczny Technologiczny,
Politechnika Śląska
Styczeń 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:

R. Babilas, M. Bonek, W. Borek, Z. Brytan, R. Honysz, E. Jonda, A. Kloc-Ptaszna, M. Król, S. Lesz, G. Matula, A.J. Nowak, D. Pakuła, W. Pilarczyk, M. Sroka, M. Staszuk, A. Śliwa, T. Tański

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 luty 2021

ISBN 978-83-65138-27-9

**STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA
TALENTDETECTOR'2021
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, GLIWICE
STYCZEŃ 2021**

Konferencja Studenckich Kół Naukowych TalentDetector'2021 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 przedstawić projekty 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 oraz badań z przemysłem.

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. Marcin Adamiak, prof. PŚ

dr hab. inż. Rafał Babilas, prof. PŚ

dr hab. inż. Mirosław Bonek, prof. PŚ

dr hab. inż. Adam Grajcar, prof. PŚ

dr hab. inż. Grzegorz Matula, prof. PŚ

dr hab. inż. Tomasz Tański, prof. PŚ

KOMITET ORGANIZACYJNY

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

dr hab inż. Rafał Babilas, Prof. PŚ

dr hab inż. Sabina Lesz, Prof. PŚ

dr hab inż. Grzegorz Matula, Prof. PŚ

dr hab inż. Daniel Pakuła, Prof. PŚ

dr hab inż. Wirginia Pilarczyk, Prof. PŚ

dr hab inż. Marek Sroka Prof. PŚ

dr hab inż. Agata Śliwa, Prof. PŚ

dr hab inż. Tomasz Tański, Prof. PŚ

dr inż. Wojciech Borek

dr inż. Rafał Honysz

dr inż. Ewa Jonda

dr inż. Anna Kloc-Ptaszna

dr inż. Mariusz Król

dr inż. Agnieszka Nowak

dr inż. Marcin Staszuk

mgr inż. Bartłomiej Hrapkowicz

ZAKRES TEMATYCZNY KONFERENCJI

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

Spis treści

Mineralne napełniacze w kompozytach o osnowie termoplastycznej K. Bajc, M. Juszczyk, A.J. Nowak.....	1
Obróbka powierzchniowa materiałów biomedycznych – metody wytwarzania warstw powierzchniowych, struktura, własności i zastosowanie warstw powierzchniowych N. Brzęczek, A. Kloc-Ptaszna	12
Analiza własności stali austenitycznych podczas obróbki laserowej M. Dziendziel, K. Gawlik, B. Stawecki, W. Stawecki, W. Tatoj, J. Gałuszka, M. Bonek, Z. Brytan.....	22
Ogólny opis zastosowania obróbki laserowej na biomateriałach M. Dziendziel, K. Gawlik, B. Stawecki, W. Stawecki, W. Tatoj, J. Gałuszka, M. Bonek, Z. Brytan.....	34
Analiza numeryczna własności wytrzymałościowych oraz optymalizacja kształtu tarczy hamulcowej A. Dziwis, J. Walica, D. Szeja, B. Stawecki, W. Stawecki, W. Tatoj, A. Śliwa	42
Analiza numeryczna własności wytrzymałościowych oraz optymalizacja kształtu zawiasu meblowego A. Dziwis, T. Tański, M. Sroka, A. Śliwa	49
Opracowanie procesu metalizacji form wtryskowych wykonanych z materiałów polimerowych metodą przyrostową w celu zwiększenia ich sprawności i żywotności – badania wstępne Sz. Gancarz, M. Pietrzak, B. Ploch, K. Pietrucha, J. Siwiec, A.J. Nowak.....	57
Elektrochemiczne urządzenia do magazynowania energii i ich metody badań M. Gocki, A.J. Nowak.....	65
Własności przetwórcze biodegradowalnych materiałów polimerowych wzbogaconych naturalnymi aromatami A. Izdebska, K. Jędrzejczak, A. Lis, A.J. Nowak	77
Wpływ obróbki laserowej na własności biomateriałów metalowych P. Janiak, J. Popis, D. Krużołek, S. Schlappa, K. Koryciak, M. Bonek	87

Wirtualne badania płynięcia materiałów polimerowych w środowisku Moldex3D – forma „teleskopowa” K. Jarosiewicz, T. Bryła, A.J. Nowak.....	93
Wpływ struktury spawanych stali nierdzewnych na twardość oraz własności korozyjne M. Jędrzejczyk, M. Kaptur, M. Bonek	106
Odporność na zużycie trybologiczne spawanych stali duplex M. Kaptur, M. Jędrzejczyk, M. Bonek	116
Zastosowanie metod foresightowych do analizy porównawczej wybranych technologii cieplnego natryskiwania powłok P. Karchut, M. Śliwka, N. Sieradzka, K. Sokołowski, Ł. Szostek, E. Jonda	127
Opracowanie baz danych systemu wspomagającego dobór materiałów inżynierskich na felgi samochodowe H. Kiepusa, J. Gałuszka, D. Brychner, K. Czech, K. Gawlik, G. Przybytek, R. Honysz, W. Borek.....	135
Laserowa obróbka powierzchniowa nowoczesnych materiałów metalowych D. Krużołek, S. Schlappa, K. Koryciak, P. Janiak, J. Popis, M. Bonek	142
Tendencje rozwoju powłok nakładanych technologią ALD na podłoża stalowe W. Kurczak, M. Staszuk	150
Wirtualne badania płynięcia materiałów polimerowych w środowisku Moldex3D – forma „kaskadowa” P. Lacheta, R. Prenzel, A.J. Nowak	164
Warstwowe materiały kompozytowe dedykowane na osłony balistyczne A. Łyczko, K. Niemiec, A.J. Nowak.....	174
Własności kompozytów polimerowych wzmacnianych strukturami porowatymi wytwarzanymi techniką SLM A. Nieszporek, M. Rzeszutek, M. Król	185
Wirtualne badania płynięcia materiałów polimerowych w środowisku Moldex3D – forma „zygzak” J. Nowak, P. Cebula, A.J. Nowak	199
Symulacja komputerowa własności mechanicznych tłoka silnika spalinowego samochodu osobowego P. Paszka, T. Tański, A. Śliwa	212

Przegląd powłok otrzymywanych metodami PVD oraz PVD+ALD na podłożach ze stali austenitycznej 316L A. Pieczka, D. Pakuła	222
Badanie wpływu obróbki laserowej na własności eksploatacyjne nowoczesnych biomateriałów metalowych J. Popis, P. Janiak, D. Krużolek, S. Schlappa, K. Koryciak, M. Bonek	239
Charakterystyka stopu $Fe_{88-x}B_{12}La_x$ ($x=1,2,3$) J. Popis, P. Janiak, R. Borda, B. Hrapkowicz, S. Lesz, R. Babilas, M. Karolus, P. Kwapuliński	249
Struktura i własności stopu Co-Cr-Mo wytwarzanego metodą formowania wtryskowego proszku E. Reszka, A. Szatkowska, G. Matula	260
Wpływ parametrów obróbki wykańczającej na własności mechaniczne komponentów wykonanych techniką SLA z żywicy fotopolimerowej wzmacnianej włóknami szklanymi M. Rzeszutek, A. Nieszporek, M. Król	269
Poprawa własności eksploatacyjnych stali przy użyciu obróbki laserowej S. Schlappa, D. Krużolek, M. Pietrzak, P. Barski, B. Ploch, M. Bonek, Z. Brytan	284
Wpływ obróbki laserowej na strukturę i własności materiałów narzędziowych S. Schlappa, K. Koryciak, D. Krużolek, P. Janiak, J. Popis, M. Bonek	305
Optymalizacja podstawowego planu sprzedaży z wykorzystaniem języka Visual Basic for Applications M. Skorny, R. Honysz.....	316
Projektowanie form wtryskowych oraz symulacja wtrysku termoplastycznych detali w środowisku Moldex3D K. Sobota, D. Arbaszewski, P. Gołosz, P. Pociask, K. Kania, T. Kamiński, A.J. Nowak.....	332
Identyfikacja chromu za pomocą badania spektroskopowego w metalurgii proszków A. Stanula, W. Pilarczyk.....	342
Inżynieria materiałów biomedycznych – stopy żelaza, stopy tytanu, stopy magnezu, biomedyczne materiały niemetalowe I. Wieczorek, A. Kloc-Ptaszna	347

Biodegradowalne materiały polimerowe w branży opakowaniowej, charakterystyka tworzywa BIOPLAST GS 2189 J. Wolny, P. Drynda, A.J. Nowak.....	361
Przegląd wybranych metod badań własności mechanicznych i trybologicznych warstw powierzchniowych M. Zawistowski, D. Pakuła	372
Nowoczesne stopy magnezu M. Ziółkowska, M. Staszuk.....	387
The calculation of technological effort for impact perforation and parts and products marking O. Polishchuk, A. Polishchuk, M. Bonek.....	405

Mineralne wypełniacze w kompozytach o osnowie termoplastycznej

K. Bajc ^a, M. Juszczak ^a, A.J. Nowak ^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych,
email: agnieszka.j.nowak@polsl.pl

Streszczenie: W pracy określono wpływ krzemianu ilastego na strukturę i własności mechaniczne recyklatu polipropylenu. Wytworzono próbki z czystego polipropylenu i polipropylenu z niemodyfikowanym krzemianem ilastym. Zbadano twardość i wytrzymałość na rozciąganie otrzymanych materiałów. Dokonano obserwacji mikroskopowej przełomów otrzymanych próbek.

Abstract: In the paper the impact of silicate clay on the structure and mechanical properties of polypropylene recyclate was determined. Samples were made of pure polypropylene and polypropylene with unmodified silicate. The hardness and tensile strength of the obtained materials were tested. Microscopic observation of the fractures of the obtained samples was performed.

Słowa kluczowe: kompozyty o osnowie polimerowej, mineralne wypełniacze, polipropylen, własności mechaniczne

Keywords: polymer matrix composites, mineral fillers, polypropylene, mechanical properties

1. WSTĘP

W postępującym rozwoju technologii rola kompozytów o osnowie polimerowej jest niepodważalna. Zalety tworzyw polimerowych z wypełniaczami, w porównaniu z niemodyfikowanymi polimerami spowodowały ich szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Rozwój technologii i wzrost dbałości o środowisko prowadzi do doskonalenia istniejących i szukania nowych rozwiązań, modyfikowania i badania otrzymanych materiałów. Dąży się do automatyzacji procesów, ograniczenia strat materiałów, czy wyeliminowania szkodliwych dla zdrowia substancji. Obecnie duże zainteresowanie zyskują między innymi materiały inteligentne, na przykład polimery przewodzące prąd, samonaprawiające się, czy materiały polimerowe z naturalnymi dodatkami, takimi jak jedwab,

drewno, czy minerały. Stosowanie ich wymaga ciągłego badania jakości od momentu projektowania, przez wytwarzanie, aż do użytkowania.

Właściwy wybór materiału i konstrukcji materiałooszczędnych to skuteczne metody wpływające na ekonomikę produkcji i ekologiczne stosowanie tworzyw sztucznych. Napelniacze zatem zwiększają własności takie jak: sztywność, stabilność wymiarowa, wytrzymałość, poprawiają udarność, zwiększają tłumienia drgań mechanicznych, modyfikują własności elektryczne, poprawiają udarność oraz obniżają ceny wyrobów.

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ:

W badaniu użyto następujących materiałów:

- recyklat polipropylenu,
- krzemiany ilaste.

Na podstawie danych literaturowych i w celu porównania własności czystego polipropylenu z polipropylenem niemodyfikowanym krzemianem ilastym, postanowiono wytworzyć próbki o następujących proporcjach:

- 1) Polipropylen (PP)
- 2) Polipropylen z niemodyfikowanym krzemianem ilastym w stosunku 95:5 (PP 5%K)
- 3) Polipropylen z niemodyfikowanym krzemianem ilastym w stosunku 90:10 (PP 10%K)

Na podstawie wcześniej ustalonych proporcji, poszczególne materiały odmierzone i zhomogenizowano w gniotowniku Zamak Mercator, przedstawionym na rysunku 1. W zależności od stanu uplastycznienia termoplastu, temperaturę mieszania ustawiano w przedziale 180-190°C, a prędkość obrotową między 20, a 30 obr./min. Czas trwania procesu homogenizacji wyniósł ok. 15min. dla każdej mieszanki.



Rysunek 1. Gniotownik Zamak Mercator

Figure 1. Zamak Mercator crusher

Po dokładnej homogenizacji materiały pocięto na małe kawałki i przystąpiono do formowania wtryskowego na wtryskarce tłokowej Zamak IM15, przedstawionej na rysunku 2. Parametry procesu przetwórczego przedstawiono w tabelicy 3. W wyniku formowania wtryskowego wytworzono dla każdej z mieszanin po dwa krążki do badania twardości, 6 belek do badania udarności i 6 wiosłek do badania wytrzymałości na rozciąganie (Rys. 3).



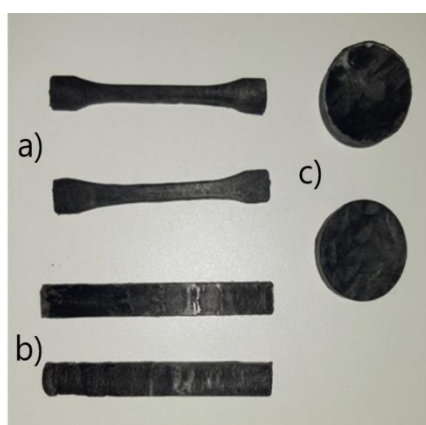
Rysunek 2. Wtryskarka Zamak IM15

Figure 2. Zamak IM15 injection molding machine

Tablica 3. Parametry procesu wtryskiwania

Table 3. Parameters of the injection process

Temperatura cylindra [°C]	185-195
Temperatura formy [°C]	45
Czas wtrysku [s]	6
Ciśnienie doprowadzające [bar]	5



Rysunek 3. Rodzaje wytworzonych próbek – a) wioselka, b) belki i c) krążki

Figure 3. Types of samples produced - a) paddles, b) beams and c) discs

2.1. Badanie twardości

Badanie twardości wykonano metodą wciskania kulki na twardościomierzu Zwick/Roell 3106, zgodnie z normą PN-EN ISO 2039-1:2004, przedstawionego na rysunku 4. Ze względu na to, że głębokość odcisku musi mieścić się w zakresie 0,15-0,35mm, dobrano obciążenie wynoszące 358N. Czas działania docisku wyniósł 30s. Dla wszystkich próbek wykonano po 6 pomiarów.



Rysunek 4. Twardościomierz Zwick 3106

Figure 4. Zwick 3106 hardness tester

2.2. Próba udarnościowa

Badanie udarności wykonano metodą Charpy'ego zgodnie z normą PN-EN ISO 179-1:2010 przy użyciu młota HIT25P firmy Zwick/Roell (Rys. 5). Pomiarowi udarności poddano po trzy próbki z każdego zestawu. Wykorzystano młot o energii łamania 1J. Próbkę bez karbu zmierzono, zamocowano w uchwycie, złamano jednym uderzeniem i odczytano pracę, która została użyta do zniszczenia próbki. Rozstaw podpór wynosił 40mm.



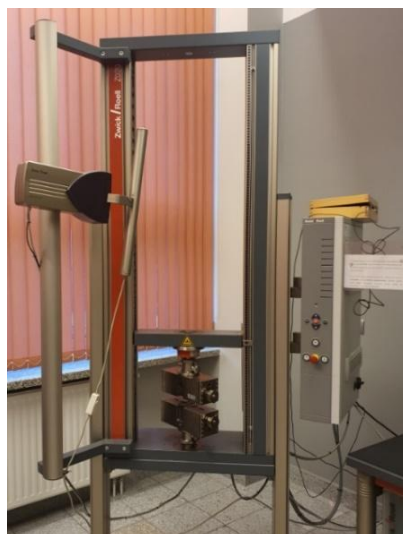
Rysunek 5. Młot Charpy'ego HIT25P firmy Zwick/Roell

Figure 5. Charpy Hammer HIT25P from Zwick / Roell

2.3. Statyczna próba rozciągania

Statyczną próbę rozciągania wykonano na maszynie wytrzymałościowej firmy Zwick/Roell Z020, zgodnie z normą EN ISO 6892-1:2009, obciążenie maksymalne maszyny 400kN. Statyczna próba rozciągania jest podstawowym badaniem wytrzymałościowym, które pozwala

określić własności plastyczne i wytrzymałościowe materiału. Stanowisko do statycznej próby rozciągania przedstawiono na rysunku 6.



Rysunek 6. Stanowisko do statycznej próby rozciągania firmy Zwick/Roell Z020
Figure 6. Zwick / Roell Z020 static tensile test stand

2.4 Obserwacje mikroskopowe

Celem wykonanych obserwacji mikroskopowych było określenie charakteru powstałych podczas badania udarności przełomów materiałów kompozytowych. Obserwację wykonano przy użyciu mikroskopu stereoskopowego SteREO Discovery.V12 firmy Zeiss (Rys. 7). Obserwację wykonano przy powiększeniu 15x i 20x przy oświetleniu pierścieniowym oraz kierunkowym.

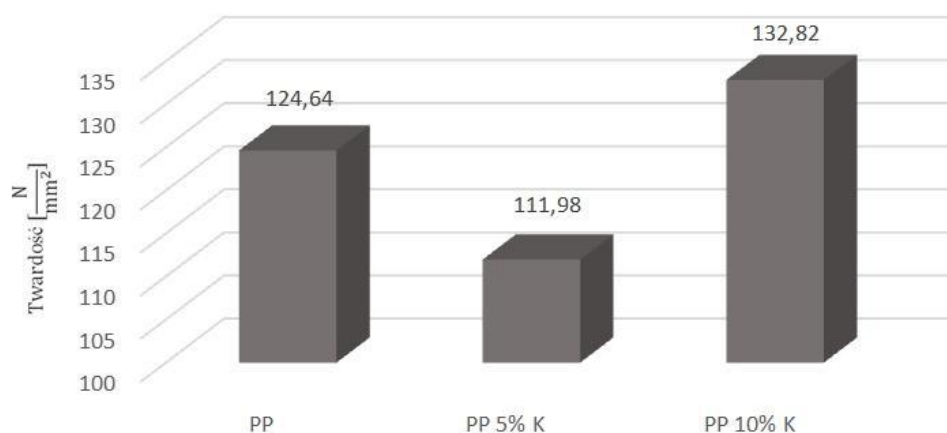


Rysunek 7. Mikroskop stereoskopowy SteREO Discovery.V12 firmy Zeiss
Figure 7. The Zeiss SteREO Discovery.V12 stereoscopic microscope

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. Badanie twardości

Wyniki badań twardości metodą kulkową przedstawiono graficznie na rysunku 8 i w tabelicy 4. Skrajne pomiary twardości podkreślono i odrzucono przy wykonywaniu obliczeń statystycznych, ponieważ mogą zaburzać pozostałe wyniki badań.



Rysunek 8. Zestawienie wyników twardości badanych materiałów
 Figure 8. Summary of the hardness results of the tested materials

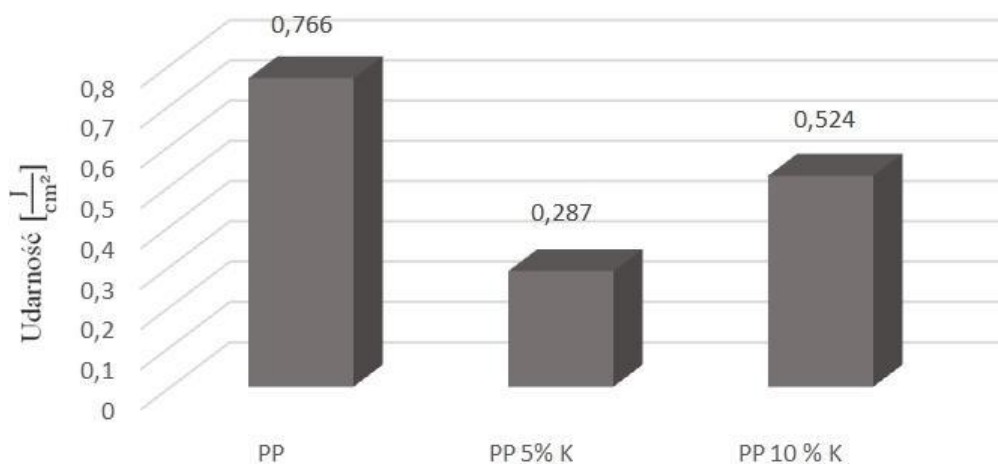
Tablica 4. Pomiary twardości badanych próbek
 Table 4. Hardness measurements of tested samples

Material	Lp.	Głębokość odcisku [mm]	Twardość [$\frac{N}{mm^2}$]	Średni wynik twardości [$\frac{N}{mm^2}$]	Odchylenie standardowe
PP	1	0,158	145,4	124,64	6,33
	2	0,201	118,9		
	3	0,187	130,2		
	4	0,156	132,6		
	5	0,200	119,6		
	6	0,197	121,9		
PP 5% K	1	0,199	120,4	111,98	6,09
	2	0,225	103,5		
	3	0,230	110,1		
	4	0,209	113,3		
	5	0,210	112,6		
	6	0,151	153,4		
PP 10% K	1	0,220	131,3	132,82	19,02
	2	0,156	165,0		
	3	0,164	177,2		
	4	0,241	115,2		
	5	0,224	124,0		
	6	0,217	128,1		

W wyniku wykonanych badań twardości można zauważyć, iż największą twardość wykazuje polipropylen z niemodyfikowanym krzemianem ilastym (90:10) i wynosi $132,8 \frac{N}{mm^2}$. Jest to 18 procentowy wzrost względem czystego polipropylenu.

3.2. Próba udarowości

Wyniki badań udarowości przeprowadzonego przy wykorzystaniu młota Charpy'ego przedstawiono w sposób graficzny zobrazowano na rysunku 9 i w tabelicy 5.



Rysunek 9. Zestawienie wyników udarowości badanych materiałów

Figure 9. Summary of the results of impact strength of the tested materials

Tabela 5. Wyniki udarowości badanych materiałów

Table 5. Results of the impact toughness of the tested materials

Próbka	Lp.	Długość [mm]	Szerokość [mm]	Grubość [mm]	Udarność [$\frac{J}{cm^2}$]	Średnia udarność [$\frac{J}{cm^2}$]	Odchylenie standardowe
PP	1	80,06	10,36	4,15	0,732	0,766	0,033
	2	79,69	9,71	3,83	0,798		
	3	80,52	9,92	3,86	0,768		
PP 5% K	1	79,35	9,81	4,17	0,309	0,287	0,024
	2	79,56	9,70	4,16	0,291		
	3	79,79	9,59	3,83	0,262		
PP 10% K	1	80,17	10,14	4,29	0,540	0,524	0,044
	2	79,48	9,74	4,24	0,558		
	3	80,27	9,70	4,26	0,475		

W wyniku wykonanych badań udarowości stwierdzono, że próbka z czystego polipropylenu odznacza się najlepszą udarnością tj. $0,766 \frac{J}{cm^2}$. Natomiast udarność polipropylenu z niemodyfikowanym krzemianem ilastym w stosunku 95:5 jest najmniejsza i wynosi $0,287 \frac{J}{cm^2}$. Jest to 63 procentowy spadek względem czystego polipropylenu, może mieć to związek z brakiem odpowiedniej adhezji na granicy cząstek wzmacniających, a termoplastyczną osnową.

3.3. Statyczna próba rozciągania

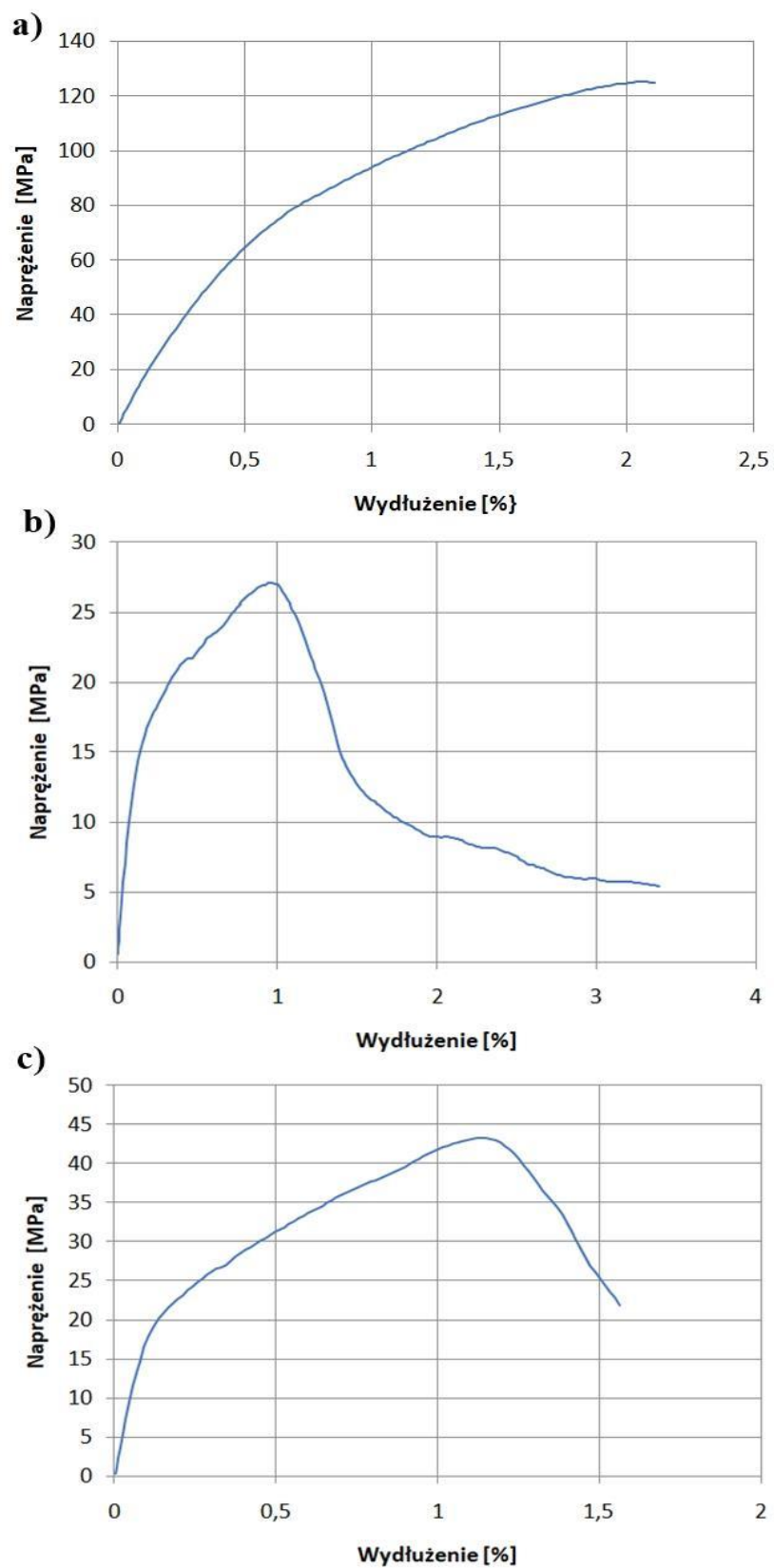
Uzyskane wyniki przedstawione zostały w tabelicy 6. W oparciu o przeprowadzone badanie statycznej próby rozciągania, dla każdego z badanych materiałów utworzono wykresy

wydłużenie-naprężenie, przedstawione na rysunku 10. W wyniku wykonanych badań statycznej próby rozciągania stwierdzono, że największą wytrzymałość na rozciąganie wykazuje czysty polipropylen i wynosi 125,397 MPa, a najniższą wytrzymałość na rozciąganie wykazuje czysty polipropylen z niemodyfikowanym krzemianem ilastym w stosunku 95:5 i wynosi 27,087MPa. Jest to 79 procentowy spadek względem czystego polipropylenu. Zaobserwowano również bardzo dobre własności plastyczne polipropylenu, gdzie $A=6,209\%$, $Z=7,051\%$, najslabsze własności plastyczne wykazuje polipropylen z niemodyfikowanym krzemianem ilastym w stosunku 95:5 i wynosi $A=3,185\%$, $Z=3,301\%$. Najlepszym modułem Younga oraz naprężeniem rozrywającym odznacza się polipropylen i wynosi $E=0,123 [\frac{N}{mm^2}]$, $R_u=11,84 [\frac{N}{mm^2}]$.

Tablica 6. Zestawienie wyników pomiarów średniej wytrzymałości na rozciąganie, przewężenie procentowe przekroju, wydłużenie procentowe po rozerwaniu, naprężenie rozrywające, moduł Younga, odchylenie standardowe

Table 6. Summary of the results of measurements of average tensile strength, percentage reduction of the cross-section, percentage elongation after failure, breaking stress, Young's modulus, standard deviation

	PP	PP 5% K	PP 10% K
R_m [MPa]	125,397	27,087	43,313
Z [%]	7,051	3,301	5,208
A [%]	6,209	3,185	3,783
R_u [$\frac{N}{mm^2}$]	11,84	2,075	3,39
E [$\frac{N}{mm^2}$]	0,123	2,672	15,005
Średnia wytrzymałości na rozciąganie	124,09	46,90	60,46
Odchylenie standardowe wytrzymałości na rozciąganie	1,84	17,62	20,23

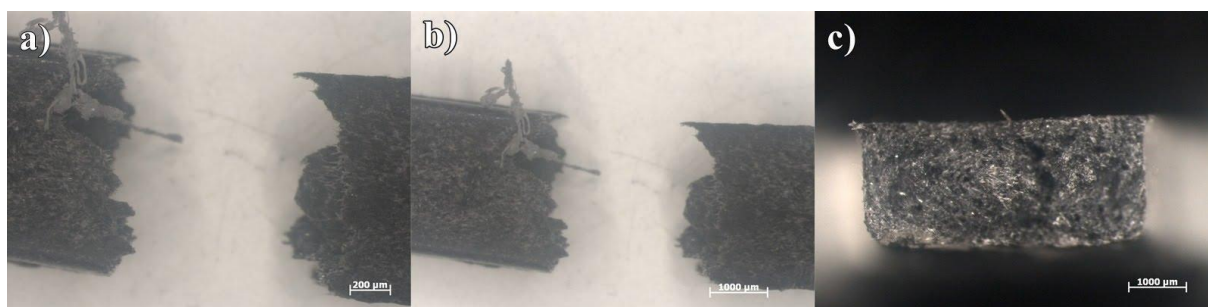


Rysunek 10. Przykładowe wykresy próby rozciągania a) PP b) PP 5% K c) PP 10% K
 Figure 10. Sample tensile test charts a) PP b) PP 5% K c) PP 10% K

3.4. Obserwacje mikroskopowe

Za pomocą obserwacji mikroskopowych możliwe było określenie charakteru powstałych podczas badania udarności przełomów kolejno:

- 1) PP (Rys.11)
- 2) PP 5% K (Rys.12)
- 4) PP 10% K (Rys.13)



Rysunek 11. Zdjęcia przełomów polipropylenu, a) powiększenie 20x, b) powiększenie 15x, c) powiększenie 20x

Figure 11. Photos of polypropylene breakthroughs, a) 20x magnification, b) 15x magnification, c) magnification 20x



Rysunek 12. Zdjęcia przełomów polipropylenu z niemodyfikowanym krzemianem ilastym w stosunku 95:5, a) powiększenie 15x, b) powiększenie 20x, c) powiększenie 20x

Figure 12. Photos of breakthroughs of polypropylene with unmodified clay silicate in the ratio 95: 5, a) magnification 15x, b) magnification 20x, c) magnification 20x



Rysunek 13. Zdjęcia przełomów polipropylenu z niemodyfikowanym krzemianem ilastym w stosunku 90:10, a) powiększenie 15x, b) powiększenie 20x, c) powiększenie 20x

Figure 13. Photos of breakthroughs of polypropylene with unmodified clay silicate in the ratio 90:10, a) magnification 15x, b) magnification 20x, c) magnification 20x

Badanie struktury przełomów omawianych próbek obejmowało obserwacje na mikroskopie stereoskopowym przełomów po próbie udarnościowej. Przełomy uzyskane w wyniku

przerwania ciągłości próbek na maszynie udarowościowej w temperaturze pokojowej uwidoczniły wyraźnie charakter odkształceń czystego polipropylenu (bardziej ciągliwy i włóknisty) i polipropylenu z wypełniaczem (bardziej kruchy). Struktura polipropylenu z wypełniaczem (Rys. 12 i 13) przedstawia wyraźnie widoczne wtrącenia krzemianu ilastego, o zróżnicowanej wielkości. Wtrącenia te są nierównomiernie rozmieszczone w osnowie. Widoczne liczne aglomeraty mogą świadczyć o niewłaściwym doborze parametrów technologicznych, w tym czasu i temperatury mieszania polimeru z wypełniaczem oraz jego braku adhezji do materiału osnowy.

4. WNIOSKI

1. Badania udarności wykazały, że próbki czystego polipropylenu charakteryzuje się najlepszą udarnością tj. $0,766 \frac{J}{cm^2}$, oraz najlepszą wytrzymałością na rozciąganie wynoszącą 125,397 MPa, a najmniejszą zarówno udarność jak i wytrzymałość wykazuje polipropylen z niemodyfikowanym krzemianem ilastym w stosunku 95:5 i wynosi 27,087 MPa.
2. Badania twardości wykazały, że największą twardością odznacza się polipropylen z niemodyfikowanym krzemianem ilastym w stosunku 90:10 i wynosi $132,82 \frac{N}{mm^2}$, natomiast najmniejszą twardość wykazuje polipropylen z niemodyfikowanym krzemianem ilastym w stosunku 95:5 i wynosi $111,98 [\frac{N}{mm^2}]$.
3. Obserwacje mikroskopowe przełomów próbek wykazały, że w wyniku mieszania krzemianu ilastego z polipropylem powstały nierównomiernie rozmieszczone wtrącenia wypełniacza. Widoczne liczne aglomeraty mogą świadczyć o niewłaściwym doborze parametrów technologicznych, w tym czasu i temperatury mieszania polimeru z wypełniaczem oraz jego braku adhezji do materiału osnowy. W celu poprawy adhezji, zwiększenia rozdrobnienia i kompatybilności z polimerową matrycą, stosuje się modyfikacje wypełniaczy mineralnych.

LITERATURA

3. Dobrzański L. A., Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo: materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego, wyd. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Gliwice 2004
4. Łużny W., Wstęp do nauki o polimerach, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 1999
5. Rabek J., Polimery – otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013
6. Hyla I., Tworzywa sztuczne – własności, przetwórstwo, zastosowanie, Gliwice 2004
7. Klepka T., Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo – część 3, Lublin 2017
8. Szczygielska A., Kijeński J., Zastosowanie haloizytu jako wypełniacza do modyfikacji polipropylenu, Polskie Towarzystwo Materiałów Kompozytowych, 2010
9. Wierzbicka E., Legocka I., Wardzińska-Jarmulska E., Szczepaniak B., Krzyżewski M., Funkcjonalizowany nanowypełniacz, Czasopismo Polimery, 2016
10. Królikowski W., Roslaniec Z., Kompozyty (Composites) 2004
11. https://kompozyty.ptmk.net/pliczki/pliki/2010_t2_17_SzczygielskaKijenski.pdf
09.01.2019
12. Ruiz-Hitzky E., Ariga K., Lvov Y., Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials, Wiley, London,
13. Lvov Y.M., Shchukin D.G., Möhwald H., Price R.R., ACS Nano 2008,

Obróbka powierzchniowa materiałów biomedycznych – metody wytwarzania warstw powierzchniowych, struktura, własności i zastosowanie warstw powierzchniowych

N. Brzęczek^a, A. Kloc-Ptaszna^b

^a Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Biomedycznej
email: natabrz107@student.polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny,
email: Anna.Kloc-Ptaszna@polsl.pl

Streszczenie: W artykule wykonano przegląd literaturowy dotyczący obróbki powierzchniowej materiałów biomedycznych, metod wytwarzania tych warstw, ich struktury, własności i zastosowań. Opracowanie literatury umożliwiło poznanie parametrów metod nanoszenia powłok oraz ich zalet, jak i również wad.

Abstract: The article presents a literature review on the surface treatment of biomedical materials, methods of producing these layers, their structure, properties and applications. The development of the literature made it possible to learn about the parameters of the coating application methods and their advantages and disadvantages.

Słowa kluczowe: biomateriały, obróbka powierzchniowa materiałów biomedycznych, metody wytwarzania warstw powierzchniowych, właściwości warstw powierzchniowych

1. WSTĘP

W dzisiejszych czasach materiały biomedyczne cieszą się coraz większą popularnością i szerokim zastosowaniem. Obecnie do produkcji implantów najczęściej używa się podłoża tytanowe lub tańsze stale kwasoodporne (316L). Tytan jest materiałem o bardzo dobrej odporności korozyjnej i biotolerancji. Wykazuje najwyższą odporność korozyjną wśród pozostałych biomateriałów metalicznych. Tytan i jego stopy jako biomateriały znajdują od wielu lat zastosowanie w produkcji implantów dla chirurgii kostnej, szczękowotwórczej i protetyce stomatologicznej.

Bardzo ważne znaczenie w implantologii odgrywa trwałość stosowanych elementów oraz skład chemiczny użytego materiału, jego struktura, topografia oraz chropowatość. W celu poprawy własności i wydłużenia czasu eksploatacji implantowanych biomateriałów wykorzystuje się szereg technik inżynierii powierzchni. Metody chemiczne, fizyczne oraz mechaniczne, umożliwiają odpowiedni dobór składu chemicznego, struktury i funkcji biologicznych warstwy wierzchniej [6]. Do metod tych należą obróbki jarzeniowe, technologie

laserowe, metody zol-żel, metody nanoszenia z fazy gazowej PVD lub CVD procesy natryskiwania cieplnego, elektroforeza, wytwarzanie warstw kompozytowych w procesach dwustopniowych.

Warstwy powierzchniowe mogą być warstwami wierzchnimi oraz powłokami. Warstwy wierzchnie ograniczone są powierzchnią obrabianego elementu, obejmującą obszar materiałów o własnościach różniących się od własności materiałów rdzenia, uzyskanymi w wyniku łącznego działania sił mechanicznych, elektrycznych, ciepła, czynników chemicznych. Powłoki natomiast stanowią warstwy metalu, stopu, materiału ceramicznego, materiału polimerowego lub innych materiałów, naniesione trwale na powierzchnię podłoża, w celu uzyskania wymaganych własności. Powłoki metalowe wytwarza się najczęściej metodą galwaniczną, zanurzeniową, natryskową, przez platerowanie, metodą implantacji jonów oraz technik laserowych. Wszystkie otrzymane warstwy powierzchniowe powinny spełniać określone wymagania, takie jak szczelność, nieprzepuszczalność, przyczepność do podłoża, zdolność krycia powierzchni. Można to osiągnąć poprzez odpowiedni dobór materiału elementu wraz z procesami kształtującymi jego strukturę i własności. Prawidłowy dobór technologii warstwy powierzchniowej zapewnia wymagane własności użytkowe i możliwe jest najkorzystniejsze zestawienie własności rdzenia i warstwy powierzchniowej wytworzonego elementu [3].

Szeroki wybór dostępnych obecnie rodzajów powłok oraz technologii ich nanoszenia jest efektem wzrastającego w ostatnich latach zapotrzebowania na nowoczesne metody modyfikacji i ochrony powierzchni materiałów [6]. Atrakcyjnym i niezwykle potrzebnym kierunkiem rozwoju badań są powłoki antybakteryjne. Powłoki takie zapobiegają przyleganiu bakterii do powierzchni biomateriału. Jest to bardzo istotne ponieważ przyleganie bakterii jest przyczyną poważnych powikłań zabiegów operacyjnych oraz zagrożeniem dla chorych z długookresowymi wszczepami. Materiały zawierające cząstki lub jony srebra wykazują aktywność antybakteryjną. W połączeniu z podłożem tytanowym pozytywnie wpływają na aktywność osteoblastów, zapewniając trwałe i stabilne połączenie implant-tkanka oraz zapobiegają adhezji bakterii na powierzchni implantów wprowadzanych do organizmu.

2. METODY NANOSZENIA POWŁOK

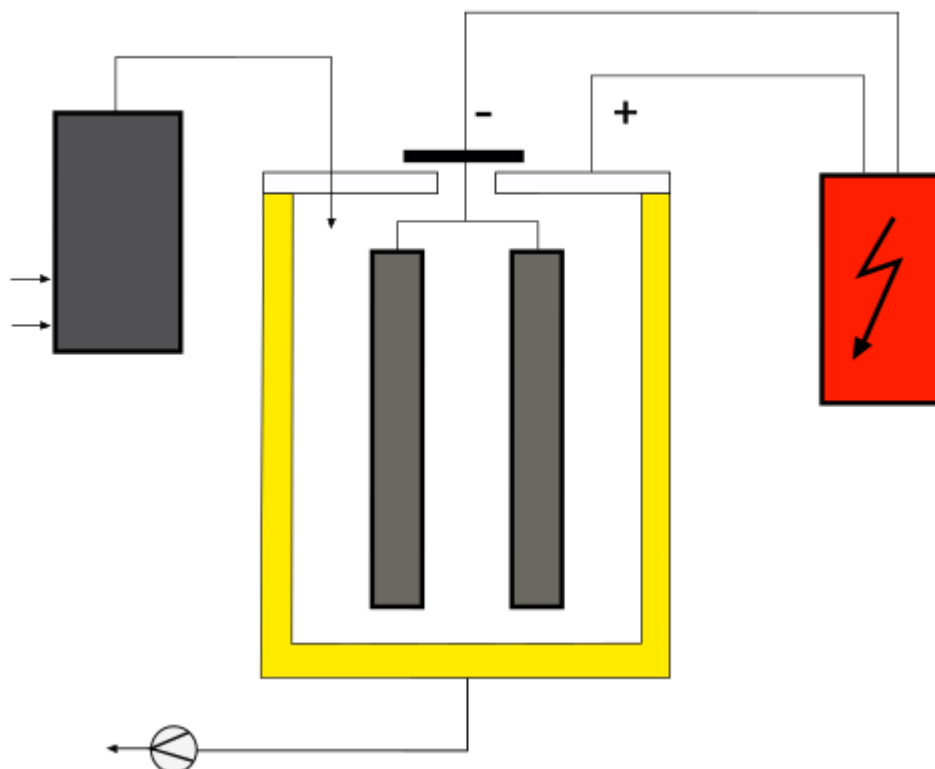
2.1. Obróbka jarzeniowa

Obróbka jarzeniowa ze względu na stosowanie różnych mieszanin gazowych, umożliwia modyfikację składu chemicznego, fazowego oraz morfologii powierzchni, które wpływają na biogodność i adhezję narastającej tkanki. Do obróbki jarzeniowej zalicza się:

- technologie azotowania i węgloazotowania,
- procesy borowania i nawęglania.
- metody PACVD.

Azotowanie to proces nasycania azotem powierzchni przedmiotów stalowych w celu nadania im wysokiej twardości powierzchniowej, odporności na ścieranie oraz wysokiej odporności zmęczeniowej. Warstwy azotowane charakteryzują się dobrą wytrzymałością zmęczeniową oraz odpornością na zcieranie i zużycie o charakterze adhezyjnym. Na rysunku 1 przedstawiono schemat *azotowania jarzeniowego*. Istotą tego procesu jest wprowadzenie do warstwy wierzchniej azotu, który wiąże się z żelazem oraz dodatkami stopowymi, zwłaszcza aluminium, tworząc dyfuzyjną warstewkę azotków. Warstwa otrzymana w wyniku tego procesu charakteryzuje się dobrą przyczepnością, odpornością na ścieranie, twardością

powierzchniową. Chropowatość, która wpływa na proces przylegania i wzrostu tkanki jest najniższa w temperaturze 730°C.



Rysunek 1. Schemat urządzenia do azotowania jarzeniowego [1]

Figure 1. Diagram of a glow discharge nitriding device [1]

Węglazotowanie to obróbka cieplno-chemiczna polegająca na jednoczesnym nasycaniu powierzchni stali azotem i węglem. Celem jest wytworzenie na powierzchni przedmiotów stalowych warstwy o wysokiej twardości i odporności na ścieranie w znacznie większym stopniu niż dla warstw nawęglanych.

Nawęglanie to proces dyfuzyjnego nasycania węglem stali, polegający na wygrzewaniu stali poniżej temperatury austenitizacji, hartowaniu, otrzymując bardzo wysoką twardość powłoki, odpuszczaniu w celu zmniejszenia naprężeń. Wadą procesu jest wysoka temperatura obróbki oraz szybkie chłodzenie, które są przyczyną znacznych odkształceń hartowniczych, wymagających stosowania większych nadadków na szlifowanie nawęglanych elementów.

Borowanie jest procesem, w wyniku którego wytwarza się na powierzchni stali twardą warstwę boroków żelaza. Wadą warstw borowych jest ich kruchość. Do zalet tej metody można zaliczyć odporność na wysokie temperatury, korozję w wielu roztworach kwaśnych i alkalicznych, odporność na działanie stopionych metali i stopów.

PACVD to metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej w obecności wyładowania jarzeniowego umożliwiającą znaczne obniżenie temperatury procesu. Technologie realizowane z wykorzystaniem niskotemperaturowej plazmy umożliwiają wykorzystanie pozytywnych cech wysokotemperaturowych procesów CVD (duża wydajność i jakość uzyskiwanych powłok) w połączeniu z niską temperaturą pokrywania oraz korzystnym oddziaływaniem plazmy –

możliwość oczyszczenia podłoża w wyniku działania plazmy zapewnia dobrą przyczepność powłoki do podłoża.

Tytan ma duże powinowactwo chemiczne do azotu, tlenu i węgla, szczególnie gdy występują one w postaci atomowej, co ma miejsce w warunkach wyładowania jarzeniowego.

2.2. Technologie laserowe

Promieniowanie laserowe może być wykorzystywane do np. oczyszczania powierzchni, hartowania, przetapiania, stopowania powierzchniowego, azotowania, nawęglania, naborowywania. Laserowa obróbka powierzchni materiałów należy do jednych z najbardziej efektywnych technologii inżynierii produkcji. Oddziaływanie wiązki laserowej na powierzchnię obrabianego materiału powoduje absorpcję energii cieplnej i w wyniku tego przetapianie warstwy powierzchniowej oraz wnikanie w głąb materiału części zaabsorbowanej energii cieplnej i w następstwie tego duży gradient temperatury pomiędzy roztopioną warstwą materiału a nienadtopionym podłożem. Duży gradient temperatury wpływa na szybkie krzepnięcie przetopionego i wymieszanego materiału warstwy powierzchniowej i zapewnia odpowiednie własności uzyskanej warstwy [2].

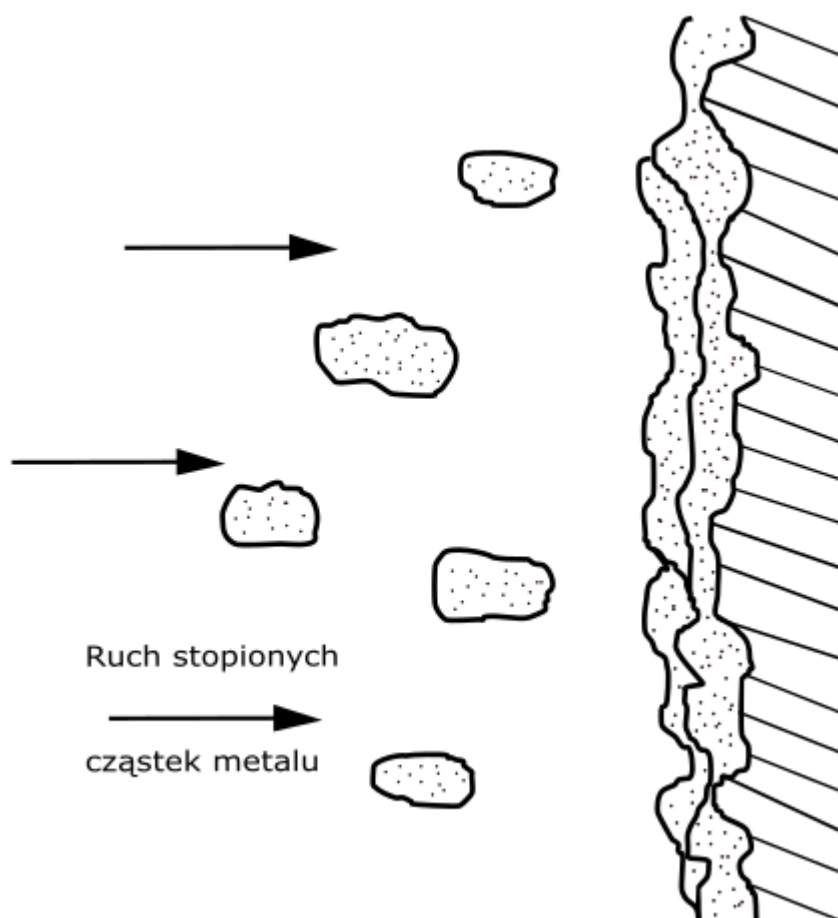
2.3. Metoda zol-żel

Jest to metoda mająca zastosowanie w wytwarzaniu materiałów ceramicznych. Polega ona na przejściu układu z ciekłego zolu w fazę stałego żelu, umożliwia wytwarzanie ceramiki w rozmaitych postaciach. W przypadku materiałów biomedycznych metoda ta skupia się głównie nad bioceramikami bazującymi na Al_2O_3 oraz powłokami zawierającymi amorficzne i krystaliczne fosforany wapnia.

Technologia zol-żel daje możliwość syntezy materiałów nieorganicznych (szklistych i ceramicznych) oraz nieorganiczno-organicznych (hybrydowych) polimerów i nanokompozytów [3]. Do zalet tej metody można zaliczyć dokładne sterowanie mikrostrukturą naniesionej powłoki, objętością i wielkością porów, brak potrzeby stosowania wysokich temperatur w procesie otrzymywania materiału ceramicznego, możliwość samorzutnego tworzenia się warstewek hydroksyapatytu w kontakcie z płynem fizjologicznym, możliwość nanoszenia powłok jedno- i wieloskładnikowych, obróbkę cieplną, która pozwala na dobrą przyczepność ceramiki do podłoża. W porównaniu do technologii CVD i PVD, technologia zol-żel wymaga znacznie mniej skomplikowanych urządzeń, mniejszych nakładów finansowych, a nakładanie warstw nie wymaga wysokiej temperatury, co właśnie decyduje o atrakcyjności tej metody [3].

2.4. Metoda natryskiwania cieplnego

Metoda ta zaliczana jest do technik metalizacji natryskowej, metod o największym stopniu koncentracji energii. Wykonywana jest w normalnych warunkach atmosferycznych lub atmosferze gazu obojętnego – argonu, próżni, czy też atmosferze gazu obojętnego pod obniżonym ciśnieniem. Polega na stopieniu i rozpyleniu metalu powłokowego na drobne cząstki w palniku do natryskiwania, a następnie nadaniu im takiej prędkości przy wylocie z palnika, aby uderzając w pokrywającą powierzchnię miały energię wystarczającą do przyczepienia się do niej. Schemat tworzenia się powłoki natryskiwanej cieplnie przedstawia rysunek 2.



Rys.2. Schemat tworzenia się powłoki natryskiwanej cieplnie [6]

Fig. 2. Diagram of thermal spray coating formation [6]

Źródłem ciepła w tej metodzie jest płomień gazu, łuk elektryczny lub łuk plazmowy. Do zastosowań metody natryskiwania cieplnego można zaliczyć nanoszenie powłok hydroksyapatytowych na implanty kostne. Problemem podczas stosowania tej metody jest zapewnienie dobrej przyczepności powłoki hydroksyapatytu do implantu tytanowego oraz odpowiedni dobór warunków uzyskiwania warstwy hydroksyapatytu. Problem ten wynika z tego, że materiał pod wpływem wysokich temperatur ulega powierzchniowemu nadtopieniu, a uzyskane warstwy są niejednorodne pod względem składu fazowego i zawierają amorficzne fosforany wapnia, które niekorzystnie wpływają na trwałość powłok hydroksyapatytowych. Natomiast do zalet uzyskanych powłok można zaliczyć wysoką wytrzymałość mechaniczną implantów, bardzo dobrą biogodność i bioaktywność, wysoką odporność na zużycie ścierne i erozyjne.

2.5. Metoda PVD

Techniki PVD (*Physical Vapour Deposition*) wykorzystują zjawiska fizyczne, takie jak odparowanie metali albo stopów lub rozpylanie katodowe w próżni, jonizację gazów i par metali z wykorzystaniem różnych procesów fizycznych przebiegających w obniżonym ciśnieniu, pozwalających na utworzenie się nowej warstwy. Nanoszenie powłok wykonane jest

na podłożu zimnym lub podgrzanym do około 200÷500°C, co umożliwia pokrywanie podłoży zahartowanych i odpuszczonych, bez obawy o spadek ich twardości. Odparowany materiał ceramiczny o dużej biogodności kieruje się w postaci strugi na podłoże, którym jest implant, wytwarzając cienką, biogodną powłokę o dobrej przyczepności. Powstaje ona w wyniku naporowania bądź napylenia uzyskanych wcześniej par metali lub stopów [2].

W większości przypadków powstawanie powłok w procesie PVD odbywa się w następujących etapach [6]:

- uzyskiwanie par nanoszonego materiału,
- transport par (neutralnych lub zjonizowanych) na materiał podłoża,
- kondensacja par nanoszonego materiału na podłożu i wzrost powłoki.

W technikach PVD zmiana parametrów procesu ma duży wpływ na strukturę powłoki. Do takich parametrów należą: temperatura podłoża, ciśnienie gazu, energia jonów bombardujących. Do konstytuowania twardych przeciwzużyciowych powłok metodami PVD, przeznaczonych do zastosowań trybologicznych wykorzystywane są metale przejściowe, gazy reaktywne (azot, tlen) lub pary oraz pierwiastki otrzymany z różnych związków chemicznych, tworzące z nimi trudno topliwe azotki, węgliki, borki, siarczki, tlenki. Do zalet uzyskanych powłok można zaliczyć wysoką twardość, trudnotopliwość, odporność na korozję, zmienność składu chemicznego, powodującego zmiany struktury, zwiększoną kruchość, odporność na wysoką temperaturę, odporność na zużycie tribologiczne. Przyczepność powłoki do podłoża jest jedną z najważniejszych własności powłok wytwarzanych w procesach PVD.

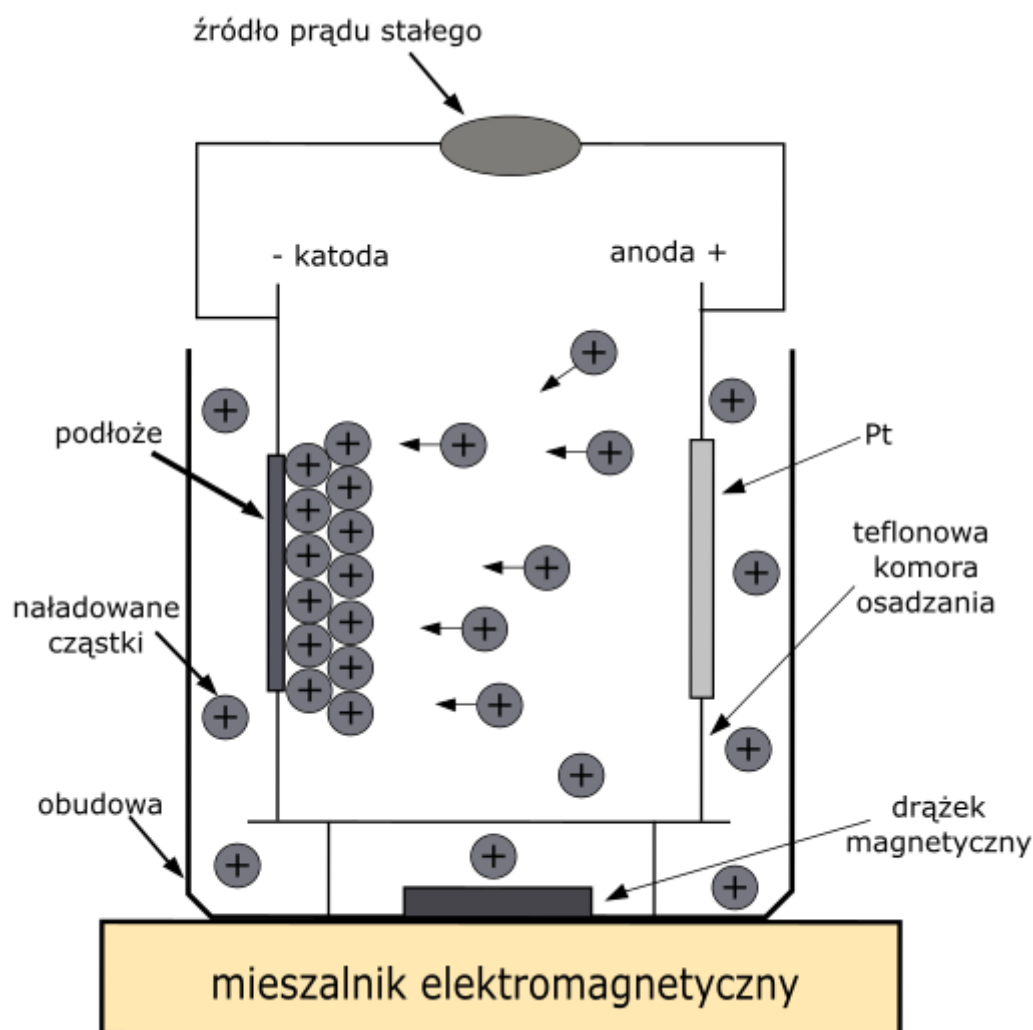
2.6. Metoda CVD

Techniki CVD (*Chemical Vapour Deposition*) polegają na osadzaniu warstwy z fazy gazowej z udziałem reakcji chemicznych. Prekursory w formie gazu lub pary doprowadza się do komory reaktora najczęściej za pomocą gazów nośnych obojętnych (np. argon, hel) lub gazów nośnych, które mogą brać udział w reakcjach chemicznych prowadzących do powstania warstw (np. azot, metan, wodór, amoniak) lub mieszaniny tych gazów [2]. Metody CVD znajdują swoje zastosowanie podczas wytwarzania warstw antyścieralnych i antykorozyjnych [6]. W wyniku procesów wysokotemperaturowych metody te pozwalają na wytworzenie takich warstw jak węgiel tytanu TiC, azotek tytanu TiN, wieloskładnikowych oraz kompozytowych. Wadą metod CVD jest to, że do aktywacji syntezy TiN konieczna jest bardzo wysoka temperatura (950-1100°C), która znacznie ogranicza zakres stosowania metod CVD szczególnie w przypadku elementów narażonych na obciążenia dynamiczne. Stanowi to ogromne ograniczenie w stosowaniu technik CVD głównie do nanoszenia warstw na płytki z węglików spiekanych lub spiekanych materiałów ceramicznych, dla których wysoka temperatura procesu nie powoduje utraty ich własności. Dodatkowo istotnym ograniczeniem w wykorzystaniu tych metod do wytwarzania powłok jest konieczność utylizacji agresywnych dla środowiska naturalnego odpadów poprocesowych [2].

2.7. Elektroforeza

Elektroforeza jest zjawiskiem elektrokinetycznym, w którym pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego przemieszczają się makrocząsteczki obdarzone nie zrównoważonym ładunkiem elektrycznym. Schemat osadzania elektroforetycznego powłok przedstawiono na rysunku 3. Zaletą tej metody jest to, że prędkość przemieszczania się naładowanej elektrycznie makrocząsteczki zależy od jej ładunku, rozmiaru, kształtu oraz oporów ruchu środowiska.

Dzięki temu można dokonać szybkiej separacji różnych makrocząstek przy zastosowaniu stosunkowo prostych urządzeń. Wadą jest wydzielające się ciepło podczas przebiegu elektroforezy, może się ono przyczynić do powstawania prądów konwekcyjnych w całej objętości i co za tym idzie, mogą pojawiać się nieregularności w sieciowaniu i porowatości nośnika.



Rysunek 3. Schemat osadzania elektroforetycznego powłok [6]

Figure 3. Scheme of electrophoretic deposition of coatings [6]

2.8. Osadzanie galwaniczne

Osadzanie galwaniczne polega na pokrywaniu metalu stanowiącego katodę w procesie elektrolizy, jonami metalu zawartymi w elektrolicie i ulegającymi redukcji i formującymi powłokę, podczas przepływu prądu stałego przez elektrolit. Metodą galwaniczną można osadzać większość metali [4]. Celem nanoszenia powłok galwanicznych jest ochrona przed korozją, względy estetyczne, poprawa własności trybologicznych, zwiększenie wymiarów lub zabezpieczenie międzyoperacyjne powierzchni przed dyfuzją [3]. Powłoki galwaniczne są nanoszone w procesach galwanicznych na podłoża z różnych metali i ich stopów oraz

materiałów polimerowych jako elektrolityczne w procesie elektrolizy, przy zastosowaniu zewnętrznego źródła prądu elektrycznego, chemiczne bezprądowo w wyniku reakcji chemicznych, konwersyjne elektrochemicznie lub chemicznie, czy też składające się ze związków metali podłoża. Do zalet tej metody można zaliczyć dużą równomierność powłoki w szerokim zakresie jej grubości, małą porowatość i dużą czystość uzyskiwanych powłok, możliwość otrzymywania powłok o różnych własnościach oraz niską temperaturę i dużą szybkość procesu.

2.9. Platerowanie

Platerowanie polega na doskonałym zgrzaniu folii lub cienkiej blachy metalu lub stopu bardziej szlachetnego do podłoża półwyrobu. Powłoki platerowane nanosi się w celu nadania przedmiotom odporności na korozję oraz nadania wyrobom przemysłowym określonych własności fizycznych i mechanicznych, będących superpozycją własności powłoki (np. przewodnictwa cieplnego lub elektrycznego miedzi) oraz podłoża (np. wysokiej wytrzymałości stali) [4].

2.10. Implantacja jonów

Polega na jonizacji par metalu lub gazu i przyspieszaniu jonów dodatnich za pomocą pola elektrycznego do takiej prędkości, przy której energia kinetyczna jonu wystarcza do jego wniknięcia w implantowany materiał na głębokość kilku lub więcej warstw atomowych (implantacja jonów pierwotnych) lub wybitie jonów wtórnych z warstwy nałożonej na implantowany materiał i wniknięciu tych jonów w materiał (tzw. implantacja jonów wtórnych). Implantacja jonów jest stosowana do obróbki powierzchni materiałów niemetalowych, głównie ceramiki i materiałów polimerowych, jak również stopów metali. W wyniku tego procesu powstaje warstwa wierzchnia o grubości 0,1-1 μm , integralnie związana z podłożem, lecz o polepszonych i różniących się od niego własnościach. Metodami implantacji jonowej można wprowadzać w warstwę wierzchnią pokrytego lub niepokrywanego obrabianego materiału jeden lub kilka pierwiastków, co umożliwia uzyskiwanie na powierzchni struktury amorficznej lub krystalicznej, a także rozdrobnienie i ujednorodnienie struktury. W wyniku tego zwiększa się twardość i odporność na zużycie materiałów poddanych implantacji oraz następuje poprawa własności trybologicznych, wytrzymałości zmęczeniowej i odporności korozyjnej, co dotyczy głównie materiałów metalowych [3].

3. PRZYKŁADY NANOSZONYCH POWŁOK

W celu zapewnienia właściwej współpracy implantów ze środowiskiem tkankowym, właściwości implantów mogą być regulowane przez nanoszenie na nie metalowych powłok bioceramicznych, kompozytowych, szklistych, silikonowych, czy też resorbowalnych w organizmie.

Powłoki ceramiczne i szkliste zwiększają odporność na zużycie trybologiczne oraz wpływają na zmniejszenie współczynnika tarcia. Biomateriały do długotrwałego użytkowania w chirurgii kostnej, protetyce stomatologicznej i kardiochirurgii wytwarzane są jako kompozytowe, w których elementem nośnym implantu jest biomateriał metalowy lub polimerowy przenoszący obciążenia mechaniczne, a powierzchnia pokrywana jest biomateriałem kompozytowym. Implanty ze stali Cr-Ni-Mo oraz stopów Co z warstwami

pasywno-diamantowymi są stosowane w chirurgii rekonstrukcyjnej i zabiegowej. Cechują się dobrą biotolerancją minimalizującą powikłania odczynowe, dobrą odpornością korozyjną i obojętnością względem środowiska tkankowego. Godnymi rozważenia do zastosowania jako powłoki biomedyczne są dyfuzyjne warstwy fosforów metali przejściowych ze względu na swoje własności korozyjne [5]. Biogodność implantów metalicznych, materiałów węglowych oraz ceramiki można znacznie podwyższyć poprzez naniesienie na ich powierzchnię cienkiej warstwy hydroksyapatytowej. Takie materiały łączą w sobie niejednokrotnie wysoką wytrzymałość mechaniczną z bardzo dobrą zgodnością biologiczną z tkankami żywego organizmu, wobec których wykazują wówczas cechy bioaktywności. Najczęściej hydroksyapatytem pokrywane są trzpienie endoprotez stawu biodrowego, których osadzanie w kości nie wymaga wówczas stosowania cementu kostnego. Pokrycia hydroksyapatytowe powodują, że implanty lepiej adaptują się w ubytkach, są bardziej biogodne, mają wyższy potencjał osteokodujący, a przez to lepsze połączenie z kością. Chronią tkanki przed osteolizą, będącą następstwem uwalniania się jonów z implantów metalicznych. Na ogół wszczepy pokrywane hydroksyapatytem są bardziej odporne na obłuzowanie, a przez to czas ich życia jest dłuższy [1]. Hydroksyapatyt, który należy to bioceramików ze względu na łamliwość może być stosowany jako warstwa lub w warunkach braku obciążenia. Jednakże, ze względu na jego wspaniałą biogodność, podejmuje się próby ulepszenia także jego własności mechanicznych.

W dzisiejszych czasach istotną rolę pełnią również powłoki antybakteryjne. Przyleganie bakterii do powierzchni biomateriału jest przyczyną poważnych powikłań zabiegów operacyjnych, jest również zagrożeniem dla chorych z długookresowymi wszczepami. Badania potwierdzają, że materiały zawierające cząstki lub jony srebra wykazują aktywność antybakteryjną. Przeciwbakteryjne działanie srebra oraz osiągnięcia nanotechnologii pozwoliły uzyskać satysfakcjonującą relację efektywności do stężenia tego metalu. Biomateriały składające się z podłoża tytanowego, dobrze przylegającej powłoki ceramicznej Ca-P i nanocząstek srebra do 18 nanoporowatego tlenku tytanu powinny pozytywnie wpływać na aktywność osteoblastów, zapewniać trwałe i stabilne połączenie implant-tkanka oraz zapobiegać adhezji bakterii na powierzchni implantów wprowadzonych do organizmu ludzkiego [7].

4. PODSUMOWANIE

Każda z metod otrzymywania warstw powierzchniowych odznacza się innymi własnościami, które w różnoraki sposób wpływają na obrabianą powierzchnię materiału biomedycznego. Nie można zapomnieć, że każda z nich oprócz swoich zalet, posiada również wady, np. nie nadaje się do wytwarzania warstwy na danej powierzchni, o czym należy pamiętać podczas wyboru odpowiedniej metody. Dokonując prawidłowego wyboru można otrzymać powłoki biomedyczne o określonych własnościach za pomocą np. osadzania elektroforetycznego, PVD, azotowania, metody zol - żel, czy modyfikacji laserowej.

Struktura i własności wytworzonych warstw powierzchniowych wpływają na trwałość materiałów, odporność na działanie środowiska, nadają materiałom własności katalityczne, czynią je sensorami i biosensorami, decydują o reakcji środowiska biologicznego na materiał. Powłoki, nanoszone na materiały, nie tylko zabezpieczają je przed korozją czy degradacją ale również mogą poprawiać ich własności mechaniczne. Wpływając na współczynnik tarcia, tym samym na zużycie cieple, mogą podnosić odporność materiałów na działanie temperatury, środowisk agresywnych itp. Powłoki mogą nadawać materiałom określone własności optyczne,

elektryczne (izolujące, nadprzewodzące), czy bioaktywne. W wyniku odpowiedniego doboru materiału elementu wraz z procesami kształtującymi jego strukturę i własności oraz rodzaju i technologii warstwy powierzchniowej, zapewniających wymagane własności użytkowe, możliwe jest również najkorzystniejsze zestawienie własności rdzenia i warstwy powierzchniowej wytworzonego elementu.

PODZIĘKOWANIE

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.



Rzeczpospolita
Polska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



LITERATURA

1. S. Błażewicz, L. Stoch, Biomateriały, EXIT, 2003.
2. L. A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, WNT, 2002.
3. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, Open Access Library, Volume 5, 2011.
4. P. Kula, Inżynieria warstwy wierzchniej, Politechnika Łódzka, 2000.
5. J. Nowacki, L.A. Dobrzański, F. Gustavo, Implanty śródszpikowe w osteosyntezie kości długich, Open Access Library, 2012, Volume 11, 2012.
6. B. Świczko-Żurek, A. Zieliński, A. Ossowska, S. Sobieszczyk, Biomateriały, Advances in Materials Science 10, 2010
7. A.Roguska, M.Pisarek, M.Lewandowska, K.Kurzydłowski, Charakterystyka warstw kompozytowych Ca-P/Ag/TiO₂ na Ti do zastosowań biomedycznych, Inżynieria Materiałowa 193-196, Volume 33, 2012.

Analiza własności stali austenitycznych podczas obróbki laserowej

M. Dziendziel^a, K. Gawlik^a, B. Stawecki^a, W. Stawecki^a, W. Tatoj^a, J. Gałuszka^a, M. Bonek^b,
Z. Brytan^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, SKN Laserowej Obróbki Powierzchniowej
email: bartsta123@student.polsl.pl

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

Streszczenie: Celem pracy było określenie wpływu obróbki cieplnej przy użyciu lasera diodowego dużej mocy na własności stali austenitycznej Cr-Ni-Mo oraz zapoznanie się z mechanizmami strukturalnymi zachodzącymi w warstwie wierzchniej.

Abstract: The purpose of the presented work was to determine the effect of heat treatment using a high-power diode laser on the properties of Cr-Ni-Mo austenitic steel and to familiarize with the structural mechanisms occurring in the surface layer.

Słowa kluczowe: własności stali austenitycznych, Cr-Ni-Mo, laser diodowy dużej mocy, obróbka cieplna

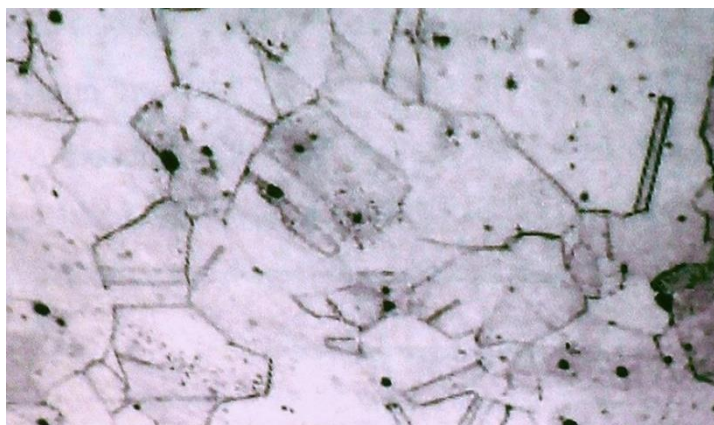
1. WSTĘP

Stale austenityczne Cr-Ni-Mo muszą się charakteryzować właściwościami mechanicznymi i fizycznymi odpowiadającymi ich przeznaczeniu. Dużym postęp w inżynierii materiałowej pozwolił na osiągnięcie bardzo wysokiego pułapu właściwości mechanicznych i związanego z tym opracowania optymalnego składu chemicznego i fazowego oraz metod obróbki cieplnej i plastycznej. Jednak ze względu na przeznaczenie omawianych materiałów, dąży się do ciągłego wzrostu ich własności, a mianowicie: odporności na zużycie ścierne, twardość i korozję biologiczną.

Jednym ze sposobów na uzyskanie wymaganych własności tych stali, jest wytwarzanie materiałów z przetopionymi warstwami powierzchniowymi o ściśle określonej mikrostrukturze, składzie chemicznym i fazowy, dużej twardości, odporności na korozję, niskim współczynniku tarcia i kontrolowanej porowatości powierzchni. Wysokie własności stali są możliwe do osiągnięcia za pomocą nowoczesnych metod laserowej obróbki powierzchniowej i dzięki temu można sprostać rosnącym wymaganiom wielu gałęzi przemysłu.

Struktura stali austenitycznej Cr-Ni-Mo w stanie przesyconym powinna składać się z poligonalnych ziarn austenitu z wykształconymi bliźniakami i ewentualnie minimalną ilością węglików, azotków lub węglikoazotków. Uzyskanie w stali struktury austenitycznej możliwe jest przez zastosowanie odpowiednich proporcji pomiędzy pierwiastkami austenitotwórczymi i ferrytotwórczymi. O strukturze stali kwasoodpornej zasadniczo decyduje stężenie chromu i niklu. Wprowadzenie do stali zawierającej 18%Cr i 8%Ni dalszych dodatków stopowych przy

równoczesnej zmianie stężenia węgla wpływa na przesunięcie granicy występowania poszczególnych faz, a także oddziałuje na stabilność struktury austenitu.



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

Stale austenityczne są stalami, w których w całym zakresie temperatur czy to ujemnych czy dodatnich nie zachodzą żadne przemiany alotropowe. Ich własności mechanicznych nie można zmienić żadnym zabiegiem obróbki cieplnej, a można je poprawić wyłącznie poprzez zgniot na zimno lub na gorąco powyżej temperatury zdrowienia. Własności mechaniczne stali austenitycznych można kształtować przez przeróbkę plastyczną na zimno różnicuje ją za pomocą wielkości gniotu stopnia umocnienia.

Wytworzenie warstw wierzchnich w procesie obróbki laserowej austenitycznej stali odpornej na korozję, polegające na przetapianiu laserowym przy użyciu lasera diodowego dużej mocy, umożliwia uzyskanie drobnokrystalicznej struktury, co powoduje wzrost twardości i zmniejszenie chropowatości stali.

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Badania wykonano na próbkach ze stali austenitycznej chromowo - niklowo - molibdenowej otrzymanej w procesie metalurgii proszków objętej normą PN-EN 10088 oraz na próbkach ze spiekanej stali austenitycznej stopowanej za pomocą lasera proszkiem chromu. Składy chemiczne badanej stali pokazano w tabeli poniżej (tab. 1).

Tabela 1 Stężenie masowe pierwiastków w próbce badanej stali

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	-	reszta

Badane próbki ze spiekanej stali austenitycznej zostały spieczone w piecu próżniowym typu TAV SintVac w temperaturze 1260°C w czasie jednej godziny, przy ciśnieniu 10,6 MPa a następnie schłodzone azotem. Stal 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 stałej prędkości skanowania wiązki 0.5 m/min.



Rysunek 2 Kształt i wymiar próbek: próbka spiekanej stali austenitycznej Cr-Ni-Mo

W czasie przetapiania warstwy wierzchniej spiekanej stali używano lasera diodowego dużej mocy HPDL Rofin DL 020.

Laser diodowy jest uniwersalnym urządzeniem o dużej mocy i może być stosowany w inżynierii materiałowej również do: napawania, spawania i wzbogacania powierzchni. Laser dodatkowo jest wyposażony w stolik roboczy obrotowy i poruszający się w płaszczyźnie XY, dyszę gazu ochronnego, układ zasilania i chłodzenia, oraz system komputerowy sterujący i kontrolujący pracę lasera jak także położenie stolika roboczego. Oprócz uniwersalności, niezawodności i małych gabarytów do zalet lasera należy także prostokątny (o wymiarach 1,8x6,8 mm lub 1,8 x3,8 mm) lub linowy kształt ogniska.

Pierwsze badanie dotyczyło szerokości lica ścięgu. Na powierzchni próbek badanego materiału został przeprowadzony proces laserowego przetapiania i stopowania proszkiem chromu. Próby prowadzono przy stałej prędkości lasera wynoszącej 0,5 m/min, zmieniając moc wiązki w zakresie 0,7÷0,2kW. Oceny dokonano za pomocą programu AxioVision. Pomiary wykonano na początku próbki, w środku oraz na końcu, przy czym została wyliczona średnia.

Drugie badanie dotyczyło zbadania mikrostruktury metali. Przeprowadzono je na zglądach poprzecznych próbek w stanie wyjściowym przetapianych i stopowanych proszkiem chromu przy pomocy lasera HPDL. Zglądy pocięto na odpowiednie części i zainkludowano w urządzeniu firmy Struers. Następnie przygotowano poprzez szlifowanie na wodnych papierach ściernych i polerowanie mechaniczne. Wielkość ziarna papierów ściernych to odpowiednio: 220, 500, 800, 1200 i 2400. Polerowanie zostało przeprowadzone za pomocą tarcz polerskich oraz zawiesziny diamentowej o wielkości ziarna 3 μ m.

Trzecie badanie dotyczyło badania chropowatości powierzchni w celu sprawdzenia jakości powierzchni w stanie wyjściowym i po laserowym przetapianiu. Pomiar chropowatości został wykonany za pomocą profilografometa firmy Taylor Hobson. Prawidłowo ustawiony czujnik poruszał się równolegle, ze stałą prędkością, po badanej powierzchni próbki na zadanym odcinku.

Czwarte badanie dotyczyło zmian mikrotwardości na przekroju ścieżek laserowych. Badanie zostało przeprowadzone na automatycznym systemie do pomiaru mikrotwardości FM-AKS firmy Future-Tech. Warunki badania umieszczono w tabeli poniżej [tabela 2].

Tabela 2 Warunki badania mikrotwardości dynamicznej badanej stali

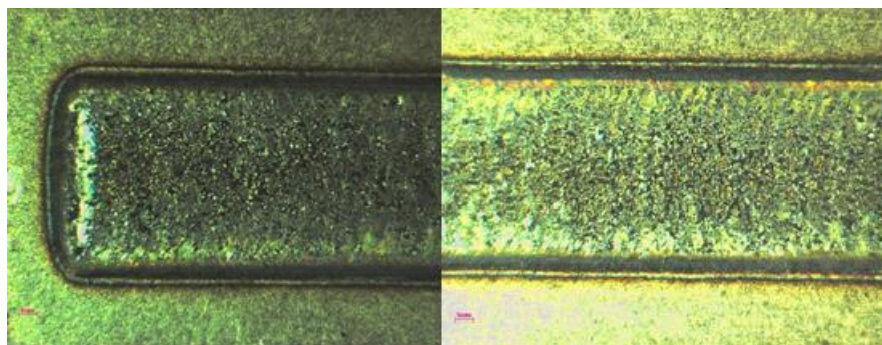
Rodzaj wgłębnika	Vickersa
Obciążenie	50 mN
Prędkość obciążania i odciążania	6,62 mN/s
Czas wytrzymania obciążenia	10 s

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

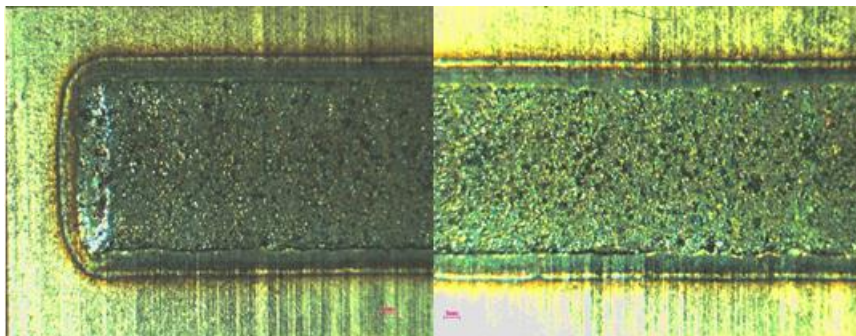
Przeprowadzone badania szerokości lica ściegu wskazują, że parametry procesu w czasie przetapiania i stopowania stali proszkiem chromu mają wyraźny wpływ na strukturę i własności warstwy wierzchniej. Najważniejszym parametrem wpływającym na kształt lica ściegu ma moc wiązki laserowej i ilość podawanego proszku w procesie stopowania. W analizowanym zakresie mocy lasera zaobserwowano regularny i płaski kształt lica bez podtopień o stosunkowo dużej gładkości. W zależności od mocy lasera otrzymano różne szerokości przetopienia. Czym większa moc tym szerokość przetopienia jest większa. Natomiast ilość proszku dodawanego w procesie stopowania nie powodowała istotnych różnic w szerokości ściegu. Wyniki zostały przedstawione w tabeli poniżej (Tab. 3).

Tabela 3 Szerokość przetopienia stali X2CrNiMo17-12-2 spiekanej i stopowanej proszkiem chromu w zależności od mocy lasera

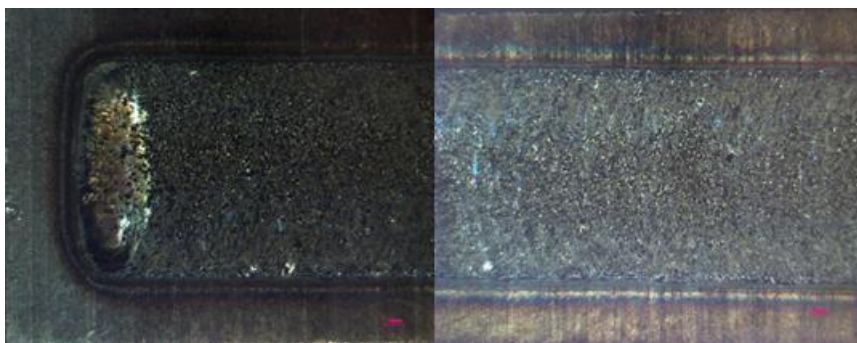
Parametry stopowania	Szerokości przetopienia	Średnia szerokość przetopienia
Moc lasera : 0,7kW Ilość podanego proszku: 1,5g/min Prędkość skanowania wiązki 0.5 m/min	5,98	5,983333
	5,97	
	6	
Moc lasera : 0,7kW Ilość podanego proszku: 4,5g/min Prędkość skanowania wiązki 0.5 m/min	6	6,033333
	6,1	
	6	
Moc lasera : 1,4kW Ilość podanego proszku: 1,0g/min Prędkość skanowania wiązki 0.5 m/min	6,93	6,85
	6,88	
	6,74	
Moc lasera : 1,4kW Ilość podanego proszku: 2,0g/min Prędkość skanowania wiązki 0.5 m/min	6,77	6,75
	6,68	
	6,8	
Moc lasera : 2,0kW Ilość podanego proszku: 4,5g/min Prędkość skanowania wiązki 0.5 m/min	8,17	7,186667
	7,19	
	7,2	



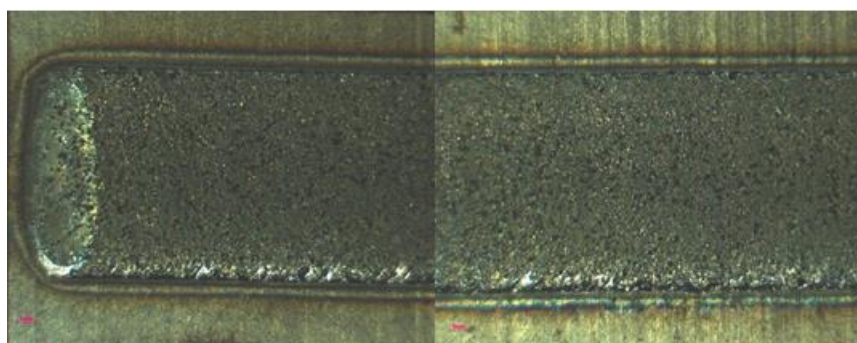
Rysunek 3 Powierzchnia stali w stanie wyjściowym X2CrNiMo18-15-2



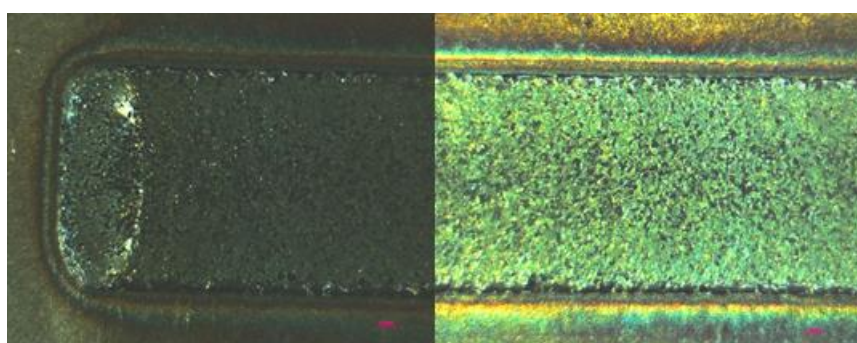
Rysunek 4 Powierzchnia stali w stanie wyjściowym X2CrNiMol8-15-2



Rysunek 5 Powierzchnia stali w stanie wyjściowym X2CrNiMol8-15-2



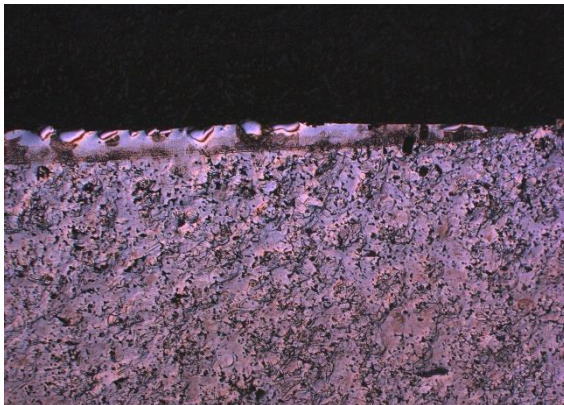
Rysunek 6 Powierzchnia stali w stanie wyjściowym X2CrNiMol8-15-2



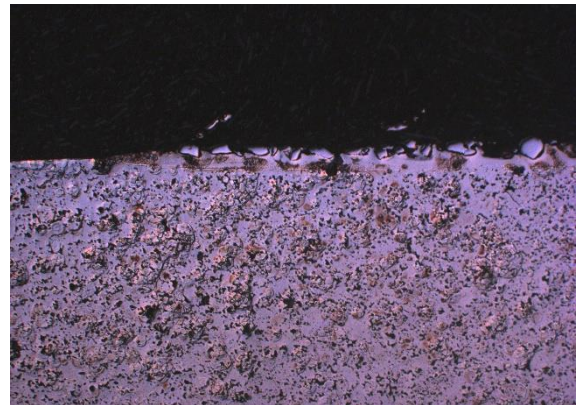
Rysunek 7 Powierzchnia stali w stanie wyjściowym X2CrNiMol8-15-2

Wyniki badań głębokości przetapiania pokazują, że największy wpływ na grubość warstwy przetopionej na moc lasera oraz ilość podanego proszku. Najgłębsze przetopienie nastąpiło w przypadku zastosowania największej mocy lasera i użyciu proszku w ilości 4,5g/min, wynosiło 0,85mm. Głębokość przetopienia pozostałych próbek wynosiły 0,6-0,7mm. W tabeli

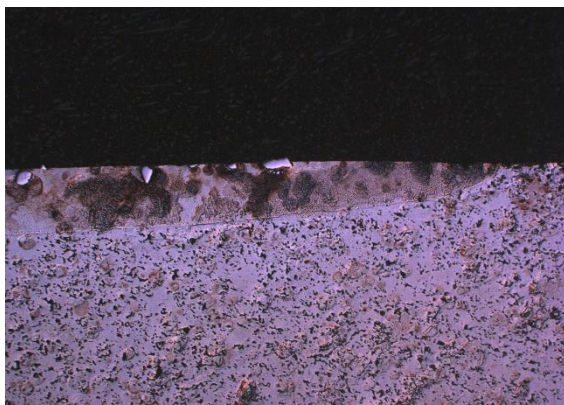
poniżej przedstawiono wyniki [tabela 4]. Struktury przedstawiające głębokości przetopienia badanych próbek zostały przedstawione na rysunkach poniżej [rys. 8,9,10,11,12].



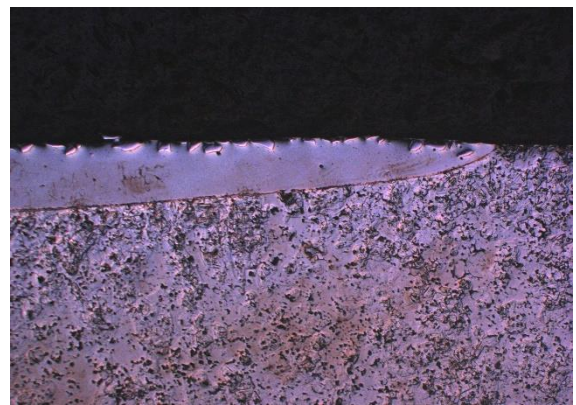
Rysunek 8 Obszar przetapiania moc lasera: 0,7kW ,ilość podawanego proszku: 1,5g/min, powiększenie: 50x



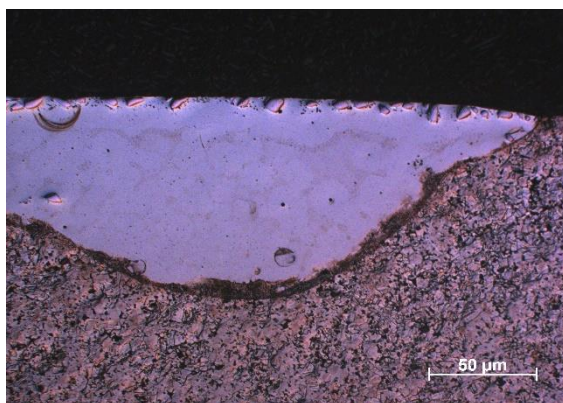
Rysunek 9 Obszar przetapiania moc lasera: 0,7kW ,ilość podawanego proszku: 4,5g/min, powiększenie: 50x



Rysunek 10 Obszar przetapiania moc lasera: 1,4kW ,ilość podawanego proszku: 1g/min, powiększenie: 50x



Rysunek 11 Obszar przetapiania moc lasera: 1,4kW ,ilość podawanego proszku:2g/min, powiększenie: 50x



Rysunek 12 Obszar przetapiania moc lasera: 2kW ,ilość podawanego proszku: 4,5g/min, powiększenie: 50x

Tabela 4 Głębokość przetopienia w zależności od mocy lasera oraz ilości podanego proszku

Parametry stopowania	Głębokość przetopienia, mm
Moc lasera : 0,7kW Ilość podanego proszku: 1,5g/min Prędkość skanowania wiązki 0.5 m/min	0,6
Moc lasera : 0,7kW Ilość podanego proszku: 4,5g/min Prędkość skanowania wiązki 0.5 m/min	0,6
Moc lasera : 1,4kW Ilość podanego proszku: 1,0g/min Prędkość skanowania wiązki 0.5 m/min	0,7
Moc lasera : 1,4kW Ilość podanego proszku: 2,0g/min Prędkość skanowania wiązki 0.5 m/min	0,7
Moc lasera : 2,0kW Ilość podanego proszku: 4,5g/min Prędkość skanowania wiązki 0.5 m/min	0,85

Wyniki badań chropowatości badanych stali wykazały, że stal X2CrNiMol7-12-2 w stanie wyjściowym po laserowym przetapianiu i stopowaniu proszkiem chromu odznaczają się większą chropowatością w porównaniu do stanu wyjściowego po samym przetapianiu laserowym. Największą chropowatość wynoszącą 7,433333 otrzymamy przeprowadzając proces z użyciem wiązki laserowej o mocy 1,4kW i z dodatkiem proszku równym 2g/min. Najniższy współczynnik chropowatości uzyskamy stosując małą moc lasera równą 0,7kW jak również małą zawartość proszku 1,5g/min, chropowatość ta będzie wynosiła średnio 3,426667. Średnie wartości chropowatości pozostałych próbek posiadają zbliżone wartości i zawierają się w przedziale od 4,293333 do 4,703333.

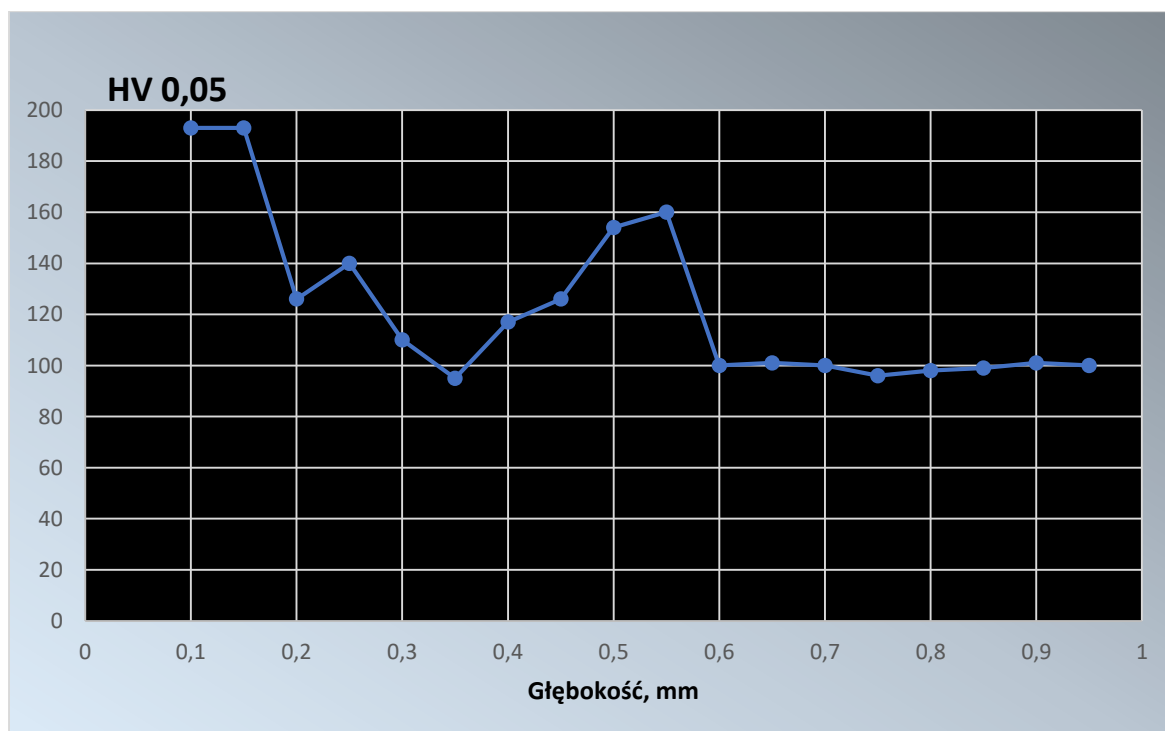
Tabela 5 Wyniki pomiaru chropowatości po laserowym przetapianiu spiekanej stali X2CrNiMol7-12-2

Moc lasera, kW	0	0,7	1,4	2
Chropowatość, Ra	1,76	2,04	1,48	2,22
	1,4	1,94	1,52	1,92
	1,58	1,62	1,12	1,76
	1,76	1,7	1,38	2,2
	1,36	1,5	1,22	2,12
	1,44	1,74	1,04	2,2
Średnia	1,55	1,757	1,293	2,070

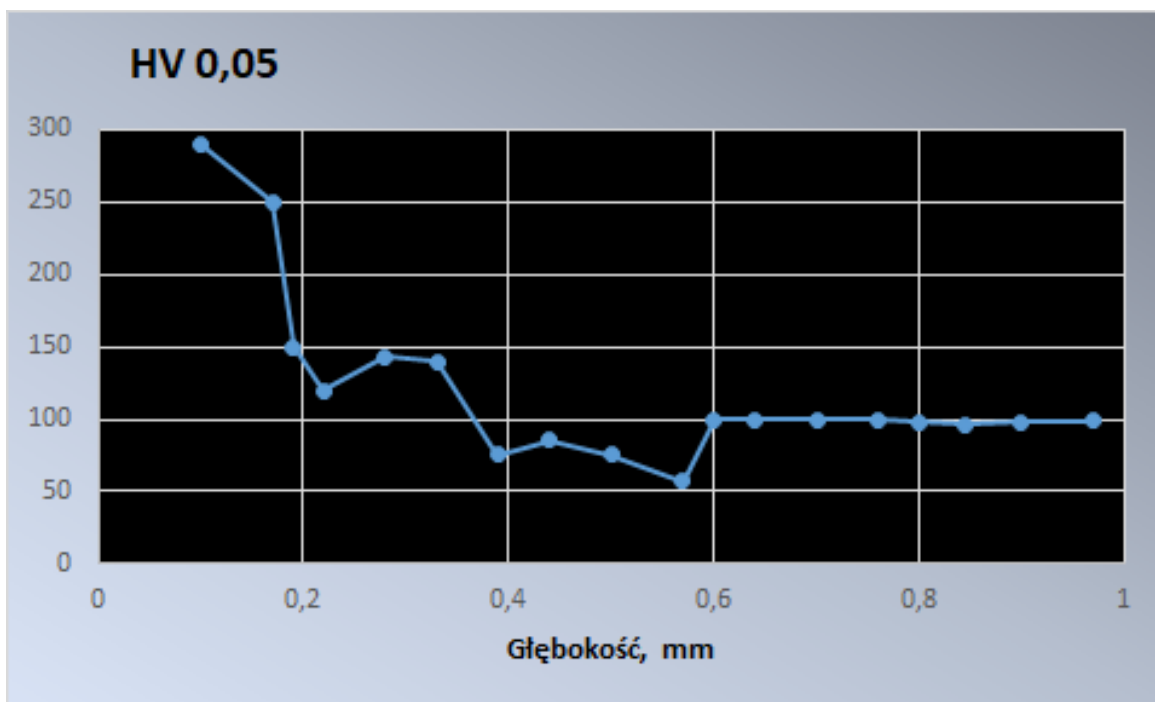
Wyniki badań mikrotwardości wykazują, że w większości przypadków laserowa obróbka powoduje wzrost mikrotwardości warstwy wierzchniej materiału. Na podstawie wykresów można też zauważyć, że oprócz mocy lasera na mikrotwardość wpływa także ilość proszku stopującego. Najwyższą mikrotwardość posiada stal poddana następującym parametrom obróbki: moc wiązki 0,7 kW, ilość dodanego proszku chromu 4,5 g/min. Rozkład mikrotwardości przedstawiono na wykresach poniżej [rysunek 13,14,15,16,17].

Tabela 6 Wyniki pomiaru chropowatości po laserowym przetapianiu i stopowaniu proszkiem chromu spiekanej stali X2CrNiMo17-12-2

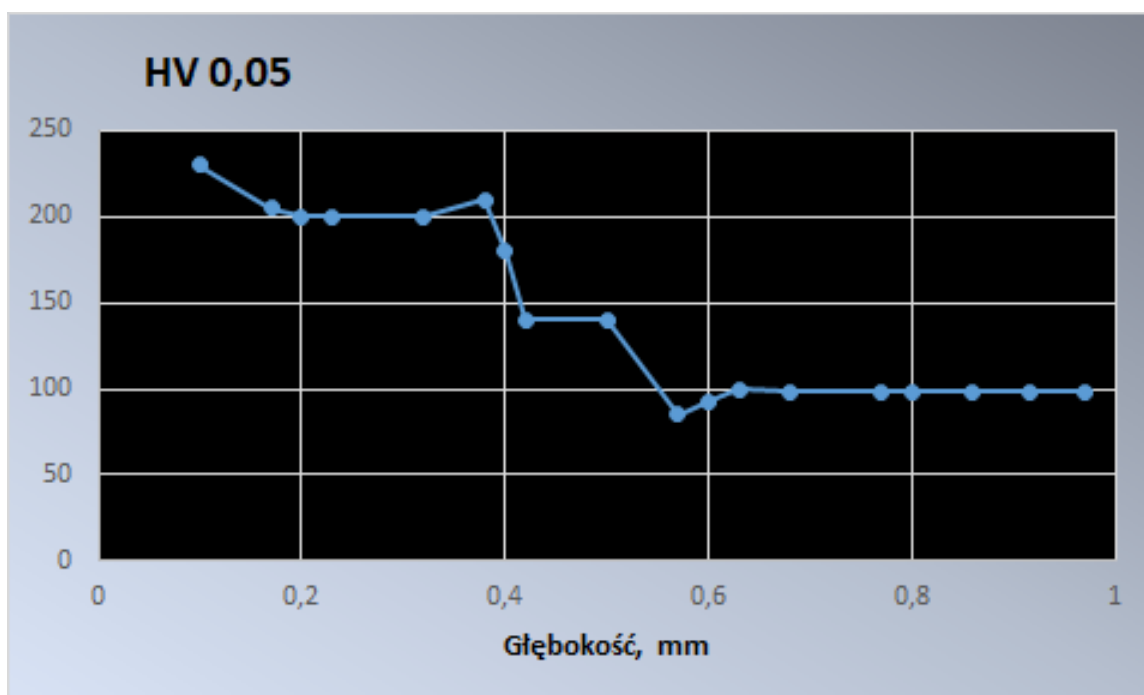
Parametry stopowania	Chropowatość	Średnia wartość chropowatości
Moc lasera : 0,7kW Ilość podanego proszku: 1,5g/min Prędkość skanowania wiązki 0.5 m/min	2,56	3,426667
	4,12	
	3,6	
Moc lasera : 0,7kW Ilość podanego proszku: 4,5g/min Prędkość skanowania wiązki 0.5 m/min	4,32	4,766667
	5,16	
	4,82	
Moc lasera : 1,4kW Ilość podanego proszku: 1,0g/min Prędkość skanowania wiązki 0.5 m/min	5,9	4,293333
	3,36	
	3,62	
Moc lasera : 1,4kW Ilość podanego proszku: 2,0g/min Prędkość skanowania wiązki 0.5 m/min	7,54	7,433333
	7,86	
	6,9	
Moc lasera : 2,0kW Ilość podanego proszku: 4,5g/min Prędkość skanowania wiązki 0.5 m/min	4,04	4,703333
	4,95	
	5,12	



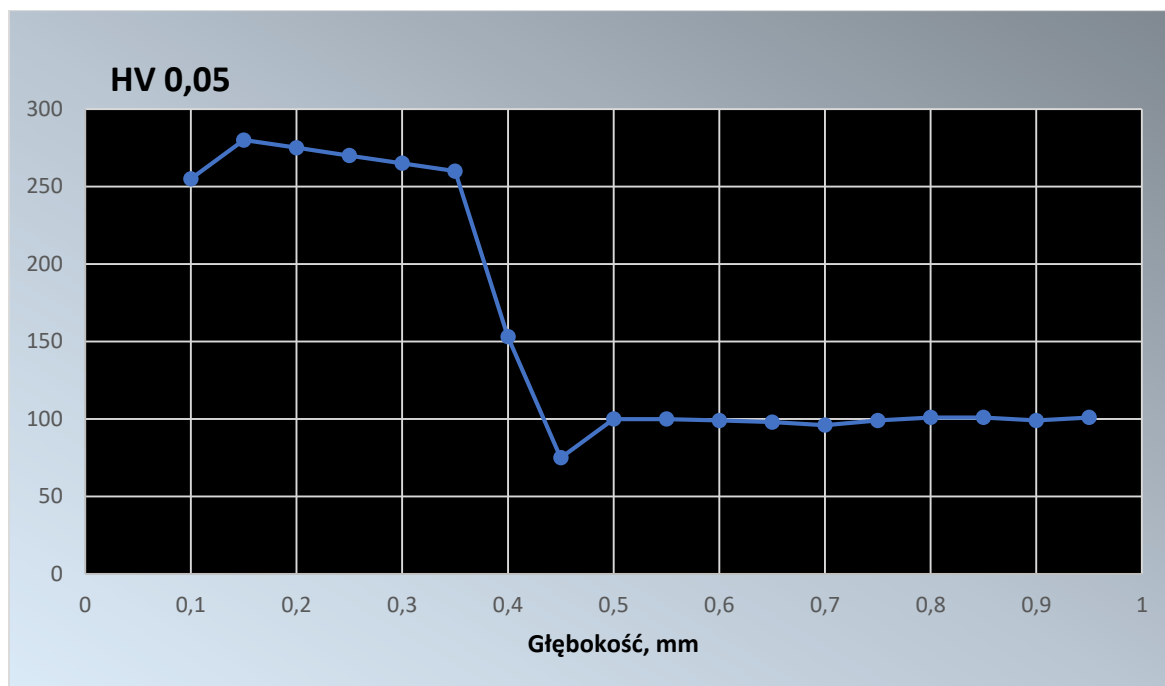
Rysunek 13 Zmiana mikrotwardości warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po laserowym stopowaniu chromem; moc lasera 0,7kW, ilość dodanego chromu 1,5g/min, obciążenie 50mN



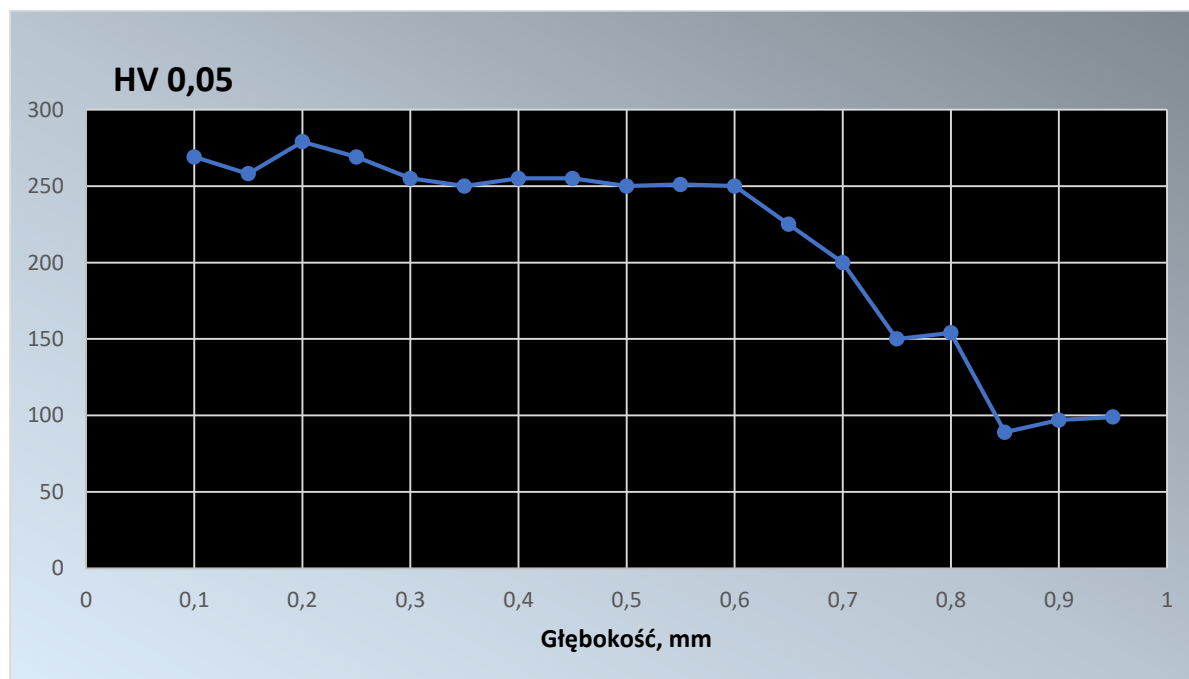
Rysunek 14 Zmiana mikrotwardości warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po laserowym stopowaniu chromem; moc lasera 0,7kW, ilość dodanego chromu 4,5g/min, obciążenie 50mN



Rysunek 15 Zmiana mikrotwardości warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po laserowym stopowaniu chromem; moc lasera 1,4kW, ilość dodanego chromu 1g/min, obciążenie 50mN



Rysunek 16 Zmiana mikrotwardości warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po laserowym stopowaniu chromem; moc lasera 1,4kW, ilość dodanego chromu 2g/min, obciążenie 50mN



Rysunek 17 Zmiana mikrotwardości warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 po laserowym stopowaniu chromem; moc lasera 2kW, ilość dodanego chromu 4,5g/min, obciążenie 50mN

4. PODSUMOWANIE

Celem pracy była analiza struktury oraz własności stali austenitycznej X2CrNiMo17-12-2 przy zastosowaniu lasera diodowego o dużej mocy. Badanie ma zapoznać z mechanizmami strukturalnymi zachodzącymi w warstwie wierzchniej stali przetopionej przy użyciu lasera.

Badania szerokości lica ściegu wskazują, że parametry procesu w czasie przetapiania i stopowania stali proszkiem chromu mają wyraźny wpływ na strukturę i własności warstwy wierzchniej. Najważniejszym parametrem wpływającym na kształt lica ściegu ma moc wiązki laserowej i ilość podawanego proszku w procesie stopowania. Czym większa moc lasera tym szerokość przetopienia jest większa. Ilość podawanego proszku znacznie w mniejszym stopniu wpływa na kształt. Można zauważyć, że warstwa wierzchnia stali po procesie laserowego przetapiania charakteryzuje się regularnym i płaskim kształtem przetopienia, o niskiej chropowatości, bez pęknięć

Podczas badań głębokości przetapiania okazało się że, największy wpływ na grubość warstwy przetopionej na moc lasera oraz ilość podanego proszku. Najgłębsze przetopienie nastąpiło w przypadku zastosowania największej mocy lasera i użyciu proszku w ilości 4,5g/min.

Badania chropowatości warstw wierzchnich wskazuje, że największa chropowatość wynosząca 7,433333 uzyskuje się przeprowadzając proces z użyciem wiązki laserowej o mocy 1,4kW i z dodatkiem proszku równym 2g/min. Najlepszą współczynnik chropowatości uzyskamy stosując małą moc lasera równą 0,7kW jak również małą zawartość proszku 1,5g/min, chropowatość ta będzie wynosiła wówczas średnio 3,426667.

Badania mikrotwardości badanych stali wykazały, że twardość spiekanej stali rośnie wraz ze wzrostem mocy lasera do wartości 1,4kW, a przy zwiększeniu mocy lasera do 2kW nieznacznie maleje. Decydujący wpływ na mikrotwardość stali ma ilość dodanego chromu, przy wzroście ilości dodanego chromu rośnie twardość stali, możemy to zaobserwować na przedstawionych rysunkach 13-17.

PODZIĘKOWANIE

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

LITERATURA

1. Bachmann, F., High Power Diode Laser Technology and Applications, Proceedings of SPIE VoL 3888, s. 394-403,2000
2. Biało D., Kulesza T., Ludyński Z., Proć T., Kulszewicz I.: Własności i zastosowanie spiekanych stali nierdzewnych, Mechanik, ml/1 998, s. 31 - 33.
3. Burakowski T., Wierzchoń T.: Inżynieria powierzchni metali, WNT, 1995r.
4. Dobrzański L.A.: Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2003
5. Karwat T., Bonek M.: Przetapianie warstwy wierzchniej stopu magnezu przy użyciu lasera HPDL, Prace Studenckich Kół Naukowych, Kongres Studenckich Kół Naukowych CO-KÓŁ, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, z. 12,2007, s. 91-100
6. Klejman H.: Lasery, PWN Warszawa 1974
7. Holt T.: „Stacks of energy – high power laser diode arrays”, Welding and Metal Fabrication, Vol. 66, 1998, nr 1, s. 21-22.
8. Woldan A., Kusiński J., Tasak E., Kąc S.: „Wpływ laserowego stopowania stali węglowej chromem na strukturę i własności warstwy wierzchniej”, Inżynieria Materiałowa, nr 6, 2000, s. 478-481.

9. Li L., The advances and characteristics of high power diode laser materials processing, Optics and Lasers in Engineering 34,231-253,2000
10. Ready, J. F. Industrial Applications of Lasers, 2 Edition, Academic Press Limited, 1997

Ogólny opis zastosowania obróbki laserowej na biomateriałach

M. Dziendziel^a, K. Gawlik^a, B. Stawecki^a, W. Stawecki^a, W. Tatoja^a, J. Gałuszka^a, M. Bonek^b, Z. Brytan^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, SKN Laserowej Obróbki Powierzchniowej
email: bartsta123@student.polsl.pl

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

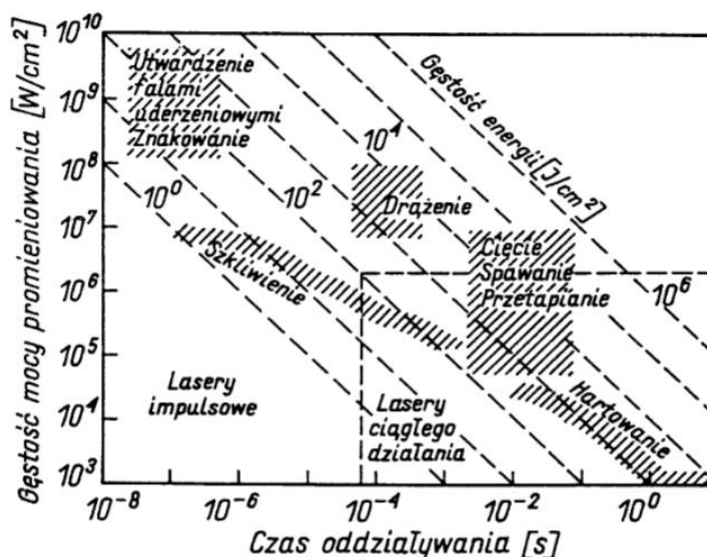
Streszczenie: Praca przedstawia ogólny opis zastosowania lasera w obróbce biomateriałów. Obecnie trudno jest wskazać obszar działania człowieka, w którym nie stosuje się techniki laserowej. Technika laserowa stosowana jest w: hartowaniu, spawaniu, cięciu, znakowaniu oraz wielu innych dziedzinach życia.

Abstract: The presented work shows general usage of laser processing on biomaterials. Nowadays it is hard to name space of human work, which we do not use laser technology. The laser technology is being used in: hardening, welding, cutting, marking and more.

Słowa kluczowe: Laser, laserowa obróbka, biomateriały, hartowanie laserem, cięcie laserem, znakowanie laserem, spawanie laserem, powierzchniowa obróbka laserowa,

1. WSTĘP

Obróbka powierzchni przy użyciu lasera znajduje coraz większe zastosowanie w przemyśle z powodu własności promieniowania laserowego umożliwiających wykonanie wielu precyzyjnych operacji technologicznych na różnych materiałach z wydajnością i dokładnością znacznie przewyższającą metody konwencjonalne [1]. Współczesne lasery wytwarzają promieniowanie, którego moc i czas impulsu mogą być regulowane, co powoduje, że obrabiarka z takim laserem nabiera cech narzędzia uniwersalnego. Dzięki dobraniu odpowiednich parametrów takich jak moc lasera, wielkość plamki a także prędkość skanowania, można realizować wiele różnych procesów technologicznych. Za pomocą lasera możemy przeprowadzić obróbkę cieplną (hartowanie), topić (spawanie lub lutowanie), odparowywać materiał (cięcie, ablacja, grawerowanie, drążenie, naporowywanie, oczyszczanie powierzchni) czy też znakować.



Rysunek 1. Wykres zastosowania lasera ze względu na gęstość mocy promieniowania oraz czasu trwania impulsów laserowych. [12]

Figure 1. Laser application diagram with regard to power density and duration of laser pulses. [12]

Tabela 1. Podział zastosowania lasera ze względu na jego gęstość mocy promieniowania.

Table 1. Classification of laser applications due to its power density.

Gęstość mocy promieniowania	Rodzaj obróbki
$< \sim 10^5 \text{ W/cm}^2$	Obróbka cieplna, np. hartowanie
$\sim 10^5 \text{ W/cm}^2$	Spawanie
$10^6 - 10^7 \text{ W/cm}^2$	Cięcie, drażnienie, grawerowanie, oczyszczanie materiału
$10^8 - 10^9 \text{ W/cm}^2$	Znakowanie

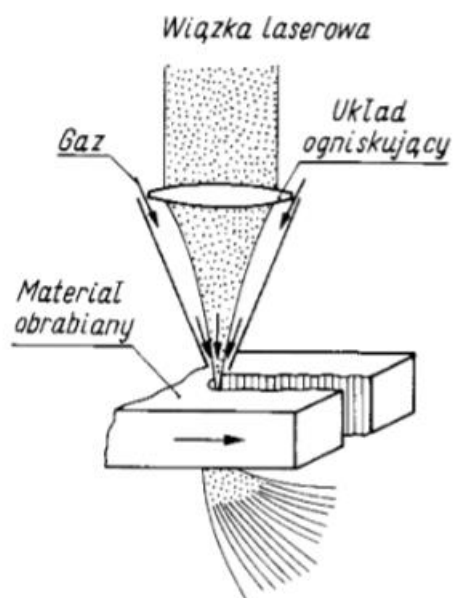
2. RODZAJE OBRÓBKİ LASEROWEJ ORAZ ICH OPIS

1.1. Cięcie laserem

Za pomocą promieniowania laserowego możliwe jest cięcie praktycznie dowolnych materiałów: tkanin, drewna, gumy oraz różnego rodzaju biomateriałów takich jak tytan oraz stale odporne na korozję. W procesie cięcia różnych materiałów systemy laserowe oferują ogromne możliwości dzięki kilku cechom niedostępnym w metodach konwencjonalnych, m. in.:

- Możliwość obróbki skomplikowanych kształtów (możliwość wycięcia małych, wąskich otworów, które są mniejsze niż grubość materiału roboczego),
- Duża prędkość,
- Niewielka strefa oddziaływania cieplnego,
- Możliwość uzyskania bardzo małych szerokości szczelin cięcia, posiadających równe krawędzie,
- Bezdotykowość czyli brak mechanicznego kontaktu wiązki z powierzchnią przecinanego materiału,

Najczęściej stosowane lasery do cięcia to: CO₂, Nd:YAG (neodymowo-yagowy), przeważnie o działaniu ciągłym, ale również o działaniu impulsowym z dużą częstotliwością repetycji impulsu.



Rysunek 2. Schemat cięcia laserowego [12]

Figure 2. Scheme of laser cutting [12]

W celu zwiększenia skuteczności oddziaływania promienia laserowego, cięcie materiałów odbywa się w obecności gazu:

- Aktywnego: tlen,
- Obojętnego: azot, argon, powietrze

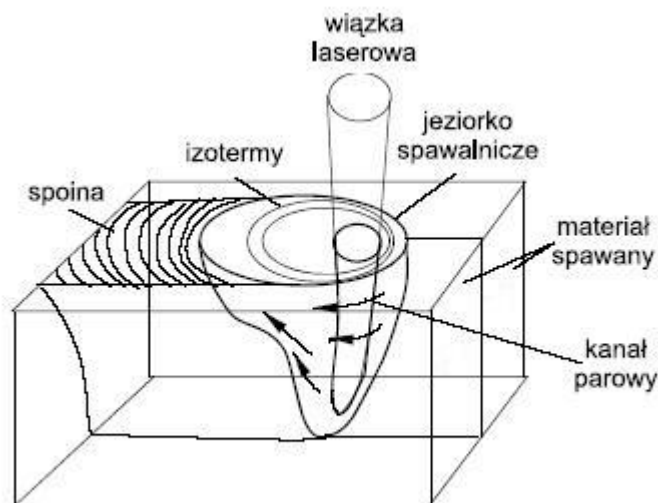
Tabela 2. Parametry obróbki laserowej ze względu na rodzaj obrabianego materiału [12]

Table 2. Laser processing parameters according to the type of processed material [12]

Materiał	Moc lasera [W]	Grubość materiału [mm]	Prędkość procesu [m/min]
Guma	300	9	0,5
Drewno	300	10	1,1
Stal nierdzewna	1200	3	5,0
Tytan	1200	2	2,2

2.2. Spawanie laserem.

Spawanie laserowe polega na stapianiu obszaru styku łączonych przedmiotów ciepłem otrzymanym w wyniku doprowadzenia do tego obszaru skoncentrowanej wiązki światła koherentnego, o bardzo dużej gęstości mocy, ok. 102 do 1011 W/mm². Spawanie odbywać się może techniką z jeziorkiem spoiny, jak w klasycznym spawaniu łukowym, lub techniką z pełnym przetopieniem złącza, w jednym przejściu lub wielowarstwowo, bez lub z materiałem dodatkowym, czyli techniką z oczkiem spoiny. Bardzo duże gęstości mocy wiązki laserowej zapewniają, że energie liniowe spawania są na poziomie minimalnych energii wymaganych do stopienia złącza, a strefa wpływu ciepła i strefa stopienia są bardzo wąskie. Jednocześnie odkształcenie złącza jest tak małe, że spawane przedmioty mogą być wykonywane na gotowo, a po spawaniu nie jest wymagana dodatkowa obróbka mechaniczna. Wyróżnia się lasery małej mocy, które są wykorzystywane w elektronice do spawania punktowego oraz lasery dużej mocy (powyżej 1,5 kW) pozwalające spawać z oczkiem. W przypadku spawania laserem nie jest potrzebna próżnia, ponieważ wiązka bez przeszkód przenika przez powietrze. Przez to spoina jest narażona na zanieczyszczenia i wymagane jest stosowanie gazów ochronnych [11].



Rysunek 3. Schemat spawania laserowego [7].

Figure 3. Scheme of laser welding [7].

Do obecnej chwili zbudowano wiele generacji laserów stałych, półprzewodnikowych, cieczowych i gazowych znajdujących zastosowanie w różnych dziedzinach techniki i technologii. Do celów spawalniczych wykorzystuje się lasery o działaniu impulsowym (rubinowe, Nd:Glass, YAG) lub ciągłym (CO₂). Wiązka laserowa przechodząc z lasera do przedmiotu spawanego poprzez system przesłon zwierciadeł i elementów optycznych jest ogniskowana w obszarze spawania. Wiązka światła laserowego padając na powierzchnię metalu ulega intensywnemu odbiciu w zależności od rodzaju metalu i stanu jego powierzchni. Dlatego też istotnym problemem przy spawaniu laserowym jest odpowiednie przygotowanie (zmatowienie, poczernienie) powierzchni, na którą pada wiązka laserowa [11].

Tabela 3. Gazy ochronne stosowane przy spawaniu laserowym:

Table 3. Shielding gases for laser welding.

Nazwa gazu	Zalety
Hel	- bardzo dobra ochrona przeciw utlenianiu stali chromowo-niklowych oraz stopów na bazie niklu - wysoka energia jonizacji ułatwia kontrolowanie plazmy tworzącej się w kapilarze, - spoina jest gładka i jednorodna,
Argon	bardzo dobra ochrona przeciw utlenianiu stali chromowo-niklowych oraz stopów na bazie niklu,
Azot	- przy wysokich prędkościach spawanie można osiągnąć głębsze przetopienie niż w przypadku helu - niski koszt, - możliwość wystąpienia nierówności spoiny,
Dwutlenek-węgla	- równa i gładka powierzchnia spoiny, - niski koszt, - nie chroni przed utlenianiem stali chromowo-niklowych.

Tabela 4. Parametry spawania laserowego.

Table 4. Parameters of laser welding.

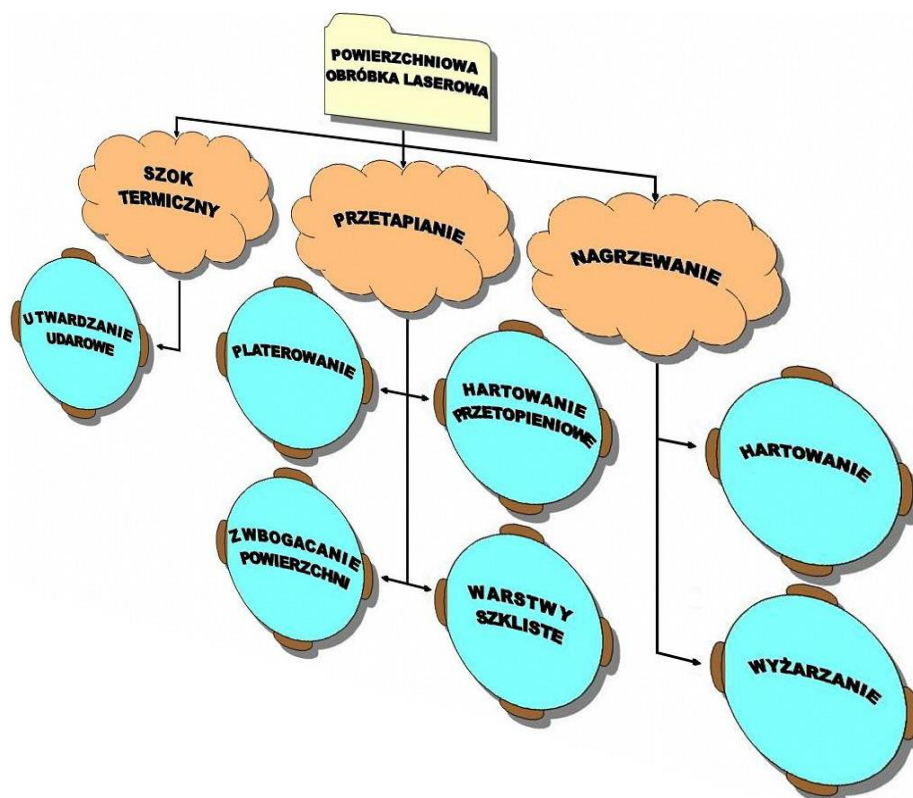
Parametr	Jednostka
moc wiązki światła laserowego ciągłego	kW
energia impulsu światła laserowego	kJ
częstotliwość powtarzania impulsu	Hz
czas trwania impulsu światła laserowego	ms
prędkość spawania	mm/min
długość ogniska wiązki laserowej	mm
średnica wiązki laserowej	mm
położenie ogniska wiązki laserowej względem złącza	mm
rodzaj i natężenie przepływu gazu ochronnego	l/min

Metoda spawania laserowego wykazuje szereg zalet:

- wysoka gęstość mocy (spawanie typu kapilarnego),
- wąska spoina,
- wąska strefa wpływu ciepła,
- wysoka prędkość procesu,
- nie wymaga spoiwa,
- spawanie z wysoką precyzją,
- wysoka czystość procesu,
- łatwość automatyzacji.

2.3. Powierzchniowa obróbka laserowa.

Laserową obróbkę powierzchniową dzielimy na nagrzewanie, przetapianie i na szok termiczny. Wiązkę lasera najczęściej stosuje się do obrabiania powierzchni: płaskich, o przekroju pryzmatycznym, obrotowo-symetryczne, kształtowe oraz tworzące geometrię ostrza. Podczas obróbki minimalizujemy odkształcenia mechaniczne, które powstały z oddziaływania ciepłego [6].



Rysunek 4. Schemat klasyfikacji powierzchniowej obróbki laserowej [2].

Figure 4. Scheme of classification of laser surface treatment [2].

2.3.1. Nagrzewanie.

Proces polega na dostarczeniu ogromnej ilości energii na wybranym obszarze w odpowiednio krótkim czasie, tak aby temperatura przyległego obszaru do miejsc nagrzewania nie uległa zmianie. Podczas tego procesu utlenianie oraz spalanie materiałów palnych jest niemożliwe co powoduje, że nie zanieczyszczamy powierzchni [2][5].

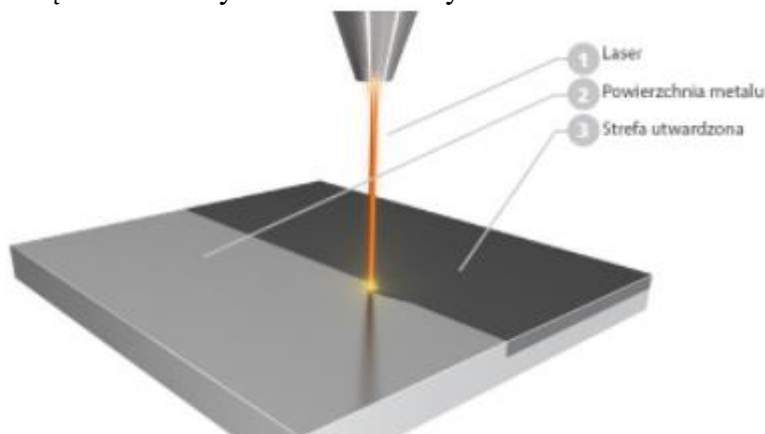
2.3.2. Przetapianie.

Celem tego procesu jest modyfikacja struktury, która prowadzi do uzyskania odporności na ścieranie, erozję oraz korozję. Przetapianie zachodzi w krótkim czasie, podczas którego część energii cieplnej przenika w głąb materiału, co skutkuje w powstaniu dużego gradientu temperatury pomiędzy ciekłą warstwą powierzchniową i pozostałą jego masą [2][3][4].

2.4. Hartowanie.

Celem hartowania laserowego jest zwiększenie odporności mechanicznej materiału. Obróbka cieplna, a następnie efekt szybkiego chłodzenia powoduje zmianę i transformację struktury. W procesie hartowania wiązka lasera podgrzewa wierzchnie warstwy materiału, tuż poniżej jeziorzka spawalniczego. Laser przesuwany jest po powierzchni obrabianego materiału.

Miejsce na które przestaje padać wiązka lasera jest schładzane samoistnie, a wskutek szybkiego chłodzenia zmienia się struktura krystaliczna i tworzy utwardzona warstwa martenzytyczna [9].



Rysunek 5. Schemat hartowania laserowego [9]

Figure 5. Scheme of laser hardening [9]

Zalety hartowania laserowego:

- Brak konieczności odpuszczania po hartowaniu,
- Brak konieczności stosowania dodatkowego chłodziwa,
- Minimalizacja odkształceń spowodowanych hartowaniem,
- Kontrola na powierzchni hartowanego detalu,
- Głębokość warstwy zahartowanej wynosi od 0,1 do 2mm,
- Uzyskanie twardej warstwy powierzchniowej (od 35 do 64 HRC) z miękkim rdzeniem.

2.5. Znakowanie

Znakowanie laserem jest to jedna z najlepszych metod nanoszenia znaków, nie tylko ze względu na szybkość ale również precyzyjność, co umożliwia uzyskanie szczegółowych grafik. Znakowanie laserowe jest trwałe i jednocześnie odporne na ścieranie, działanie ciepła i kwasów. W zależności od ustawienia parametrów laserowych, w przypadku określonych materiałów można również wykonywać znakowanie bez naruszania powierzchni. Ze względu na różnorodność materiałową rozróżnia się kilka metod znakowania [10]:

- Grawerowanie,
- Wyżarzanie,
- Odbarwianie,
- Ablacja,
- Spienianie.

3. Podsumowanie

W ramach pracy dokonano przeglądu literatury z zakresu wykorzystania technologii laserowej do obróbki biomateriałów. Na tej podstawie wyciągnięto następujące wnioski:

Techniki laserowe powoli wypierają inne rodzaje obróbki ze względu na jej możliwości przedstawione w niniejszym artykule,

Jest to bardzo uniwersalna metoda, która można stosować do niezliczonej liczby procesów obróbczych,

Obecnie technika laserowa stosowana jest w: hartowaniu, spawaniu, cięciu oraz znakowaniu biomateriałów.

PODZIĘKOWANIE

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

LITERATURA

1. Pokhmurska H., Mucha Z., Kalita W., Hoffman J., Kamiński O.: "Wpływ laserowej obróbki na zmęczenie korozyjne stali węglowych i nierdzewnych", Inżynieria Materiałowa, nr 6, 2000, s. 397-399.
2. Kusiński J.: Lasery i ich zastosowanie w inżynierii materiałowej. Kraków 2000r.
3. Burakowski T., Wierzchoń T.: Inżynieria powierzchni metali, WNT, 1995r.
4. Karwat T., Bonek M.: Przetapianie warstwy wierzchniej stopu magnezu przy użyciu lasera HPDL, Prace Studenckich Kół Naukowych, Kongres Studenckich Kół Naukowych CO-KÓŁ, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, z. 12,2007, s. 91-100
5. Klejman H.: Lasery, PWN Warszawa 1974
6. Kazior J., Hebda M.: Własności mechaniczne infiltrowanych spiekanych austenitycznych stali nierdzewnych AISI316L. Inżynieria Materiałowa nr.3/2006r. s. 170-171
7. https://www.laserpoint.pl/automat_spawanie_laserowe.php
8. <http://treko-laser.pl/warto-wiedziec/spawanie-laserem/>
9. <https://laserpoint.pl/hartowanie.php>
10. <https://www.troteclaser.com/pl/czesto-zadawane-pytania/jak-znakowac-laserem/>
11. http://www.nierdzewka.com/userfiles/download/metody_spawania_stali_nierdzewnych.pdf
12. <https://docplayer.pl/4952979-Laserowa-obrobka-materialow.html>

Analiza numeryczna własności wytrzymałościowych oraz optymalizacja kształtu tarczy hamulcowej

A. Dziwis^a, J. Walica^a, D. Szeja^a, B. Stawecki^a, W. Stawecki^a, W. Tatoja^a, A. Śliwa^b

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

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

Streszczenie: Celem pracy było wykonanie symulacji komputerowej własności mechanicznych, takich jak naprężenia, odkształcenia i przemieszczenia występujących w tarczy hamulcowej samochodu osobowego pod wpływem zadanego obciążenia. Analiza numeryczna została przeprowadzana na trzech modelach geometrycznych tarcz hamulcowych z 4, 5 i 8 otworami mocującymi o średnicy 8 mm. Analiza została przeprowadzona przy użyciu metody elementów skończonych w programie SolidWorks.

Abstract: : The aim of the work was to perform a computer simulation of mechanical properties such as stresses, strains and displacements occurring in the brake disc of a passenger car under the influence of a given load. Numerical analysis was carried out on three geometric brake disc models with 4, 5 and 8 fixing holes with a diameter of 8 mm. A numerical analysis was performed using the finite element method in the SolidWorks

Słowa kluczowe: tarcza hamulcowa, SolidWorks, MES, naprężenia, przemieszczenia, odkształcenia.

1. Wstęp

Tarcza hamulcowa jest jednym z najważniejszych elementów układu hamulcowego. Przymocowana do piasty koła tarcza jest jego elementem czynnym [Rys.1]. W momencie wciśnięcia pedału hamulca przez kierowcę hydrauliczny system tłoków dociska zaciski klocka do tarczy z proporcjonalną siłą. Hamowanie jest możliwe dzięki przekształceniu energii kinetycznej pojazdu w energię sił tarcia i ciepłą wydzielaną w trakcie tarcia nieruchomego klocka hamulcowego o poruszającą się wraz z kołem tarczę hamulcową. Współcześnie w pojazdach stosowane są przeważnie hamulce uruchamiane hydraulicznie. Tarcza hamulcowa jest główną częścią hamulca tarczowego, wykorzystywana w układach hamulcowych pojazdów [1]. Najczęściej są one wykonywane z żeliwa szarego lub staliwa, dzięki temu są odporne na działanie wysokich temperatur, które powstają w procesie hamowania ze względu na obecne tam tarcie. Odporność na te temperatury powoduje niezmiennosć kształtu tarczy. Nawet niewielkie

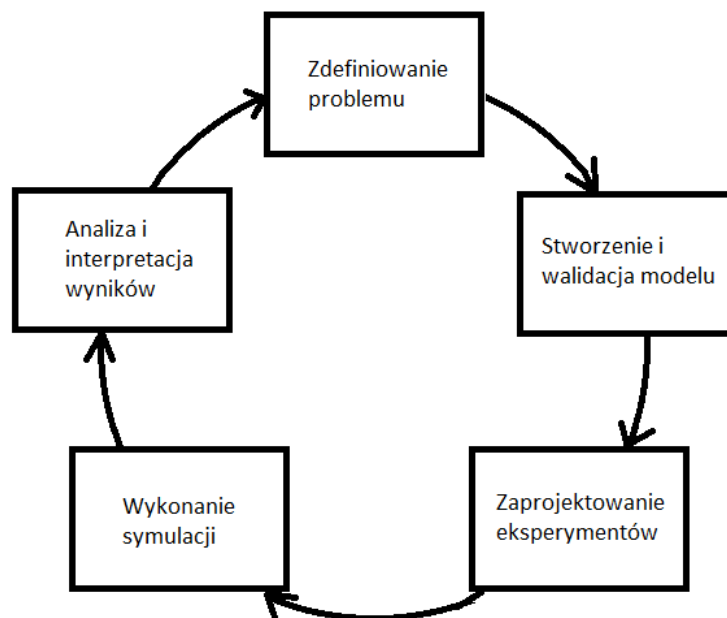
skrzywienie powierzchni tarczy spowodowane szokiem termicznym bądź uszkodzeniem mechanicznym, znacznie utrudnia proces hamowania [2,3].



Rys. 1. Tarcza hamulcowa [3]

Fig. 1. Brake disc

Symulacja komputerowa jest bardzo popularną metodą badań, która znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach nauki, przemysłu a także w życiu codziennym. Od lat 50-tych dochodzi do ciągłego rozwoju symulacji komputerowej, która z biegiem lat rozwija się coraz szybciej. Patrząc na symulację można powiedzieć, że jest ona strukturą działań etapowych, która zmierza do osiągnięcia celu badawczego. Oznacza to, że symulacja zawsze przechodzi przez konkretne kroki, nie jest czymś chaotycznym [4-6]. Proces ten został przedstawiony na rysunku numer 2.



Rys. 2. Diagram przedstawiający proces przeprowadzania symulacji [5]

Fig.2. Diagram showing the simulation process

2. Materiał

Do symulacji komputerowej własności materiałowych tarczy hamulcowej użyliśmy materiału jakim jest żeliwo szare, którego szczegółowe dane zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Dane materiałowe na podstawie bazy danych SOLIDWORKS.

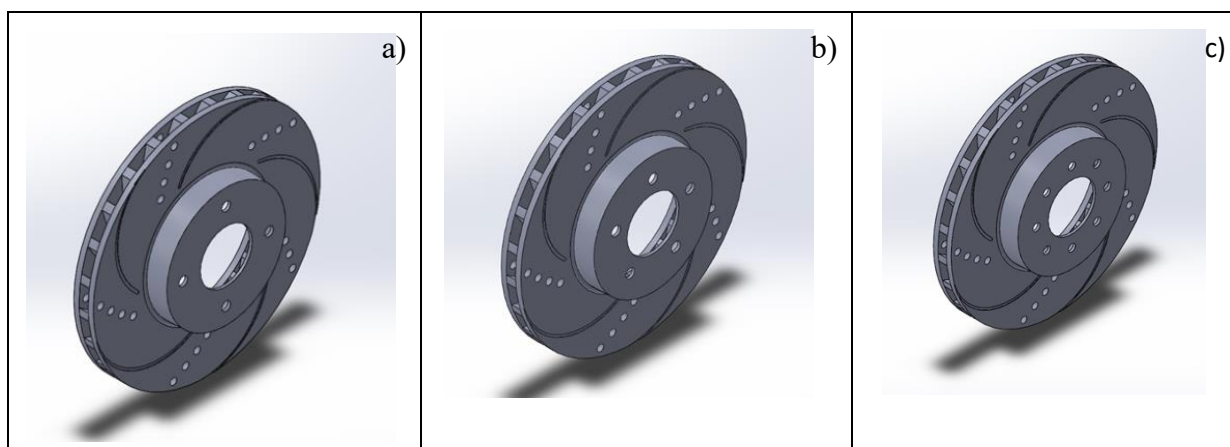
Table 1. Material data based on the SOLIDWORKS database.

Współczynnik sprężystości	66178.1 N/mm ²
Współczynnik Poissona	0.27 n.d.
Współczynnik naprężenia ścinającego	50000 N/mm ²
Masa właściwa	7200 kg/m ³
Wytrzymałość na rozciąganie	151.658 N/mm ²
Wytrzymałość na ściskanie	572.165 N/mm ²
Granica plastyczności	N/mm ²
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	1.2e-05 /K
Współczynnik przewodzenia ciepła	45 W/(m·K)
Ciepło właściwe	510 J/(kg·K)

3. Symulacja komputerowa

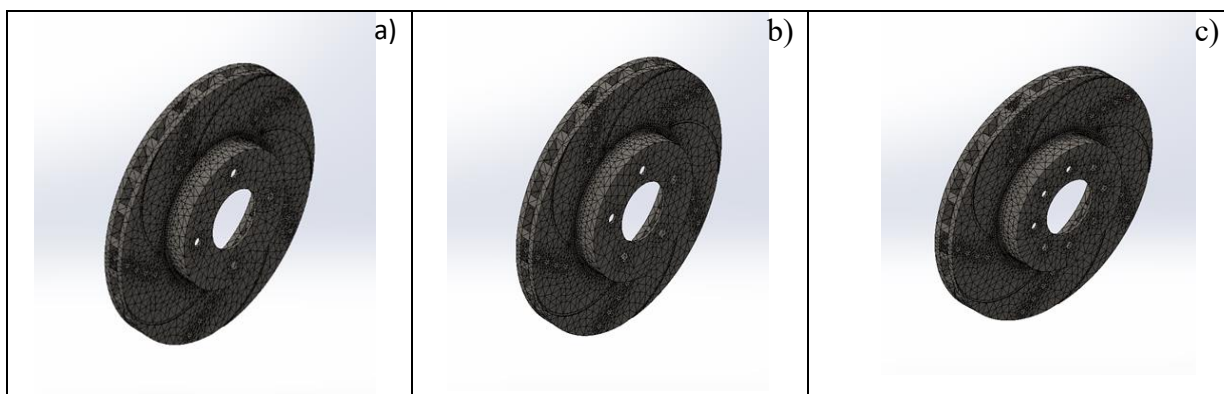
Model geometryczny tarczy hamulcowej samochodowej utworzono zgodnie z wymiarami rzeczywistymi. Wykonano trzy modele tarcz hamulcowych o różnych rozmieszczeniach otworów mocujących. Pierwszy model posiadał 4 otwory mocujące, kolejny 5 a następny 8, co przedstawiono na rysunku 3. Modele zostały poddany analizie mechanicznej. Na modele geometryczne tarczy hamulcowe została nałożona siatka elementów skończonych co przedstawiają rysunki 4. Następnie na model nałożono warunki brzegowe w następującej postaci [Rys 5]:

- moment obrotowy na ścianach zewnętrznych tarczy 350 Nm,
- siła o wartości 3500 N przyłożona wzdłuż ściany tarczy,
- umocowanie stałe na otworach mocujących.

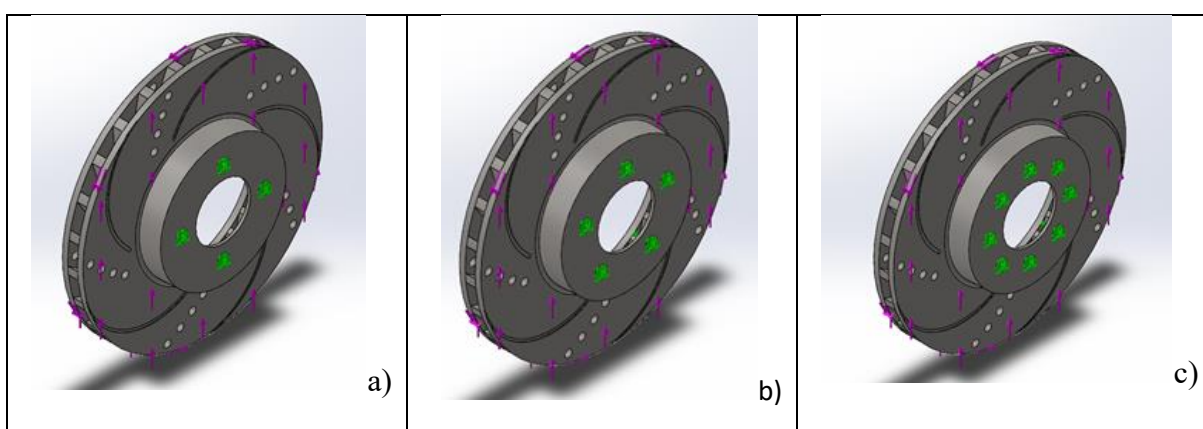


Rys. 3. Model geometryczny tarczy hamulcowej a) 4 otwory mocujące b) 5 otworów mocujących c) 8 otworów mocujących

Fig.3. Geometric model of the furniture hinge a) 4 fixing holes b) 5 fixing holes c) 8 fixing holes



Rys. 4. Model geometryczny tarczy hamulcowej z nałożoną siatką elementów skończonych a) 4 otwory mocujące b) 5 otworów mocujących c) 8 otworów mocujących
 Fig 4. Geometric model of a hinge with an imposed mesh of finite elements a) 4 fixing holes b) 5 fixing holes c) 8 fixing holes



Rys. 5. Model geometryczny tarczy hamulcowej z nałożonymi warunkami brzegowymi a) 4 otwory mocujące b) 5 otworów mocujących c) 8 otworów mocujących
 Fig. 5. Geometric model of the hinge with superimposed boundary conditions a) 4 fixing holes b) 5 fixing holes c) 8 fixing holes

4. Wyniki symulacji komputerowej

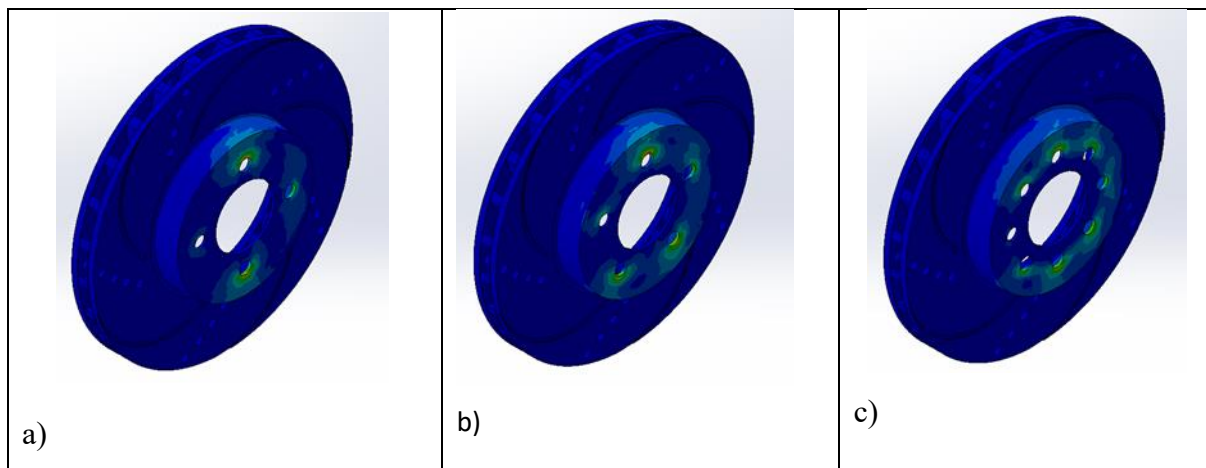
Na rysunku 6 obserwujemy rozkład naprężeń w poszczególnych modelach tarczy hamulcowej. W modelu z 4 otworami mocującymi możemy zaobserwować największe naprężenia działające na najmniejszym obszarze. Pod wpływem działających obciążeń pojawiają się pierwsze, rozchodzące się naprężenia od strony środka otworów, których wartości wynoszą 356,783 MPa-570,785 MPa. Na krawędziach otworów pojawiają się pierwsze wysokie naprężenia o wartości 713,453 MPa do 856,121 MPa, ponieważ miejsca te są najbardziej osłabione ze względu na kształt. Naprężenia rozchodzą się nierównomiernie i co ważne nie występują po bokach. W modelu z 5 otworami mocującymi możemy zauważyć, iż naprężenia się zmniejszyły z powodu dodania otworu i wynoszą one maksymalnie do 642,351 MPa. Najmniejsze naprężenia z spośród analizowanych modeli występują w tarczy z 8 otworami mocującymi.

Na rysunku 7 przedstawiono rozkład przemieszczeń, najmniejsze przemieszczenie występuje na tarczy z 4 otworami mocującymi i wynosi około 0,063mm, natomiast im dalej od środka tarczy tym przemieszczenia mają coraz większe wartości osiągające nawet 0,752mm.

Przemieszczenia te są jednak niewielkie i przy takich wymiarach konstrukcji są praktycznie niewidoczne gołym okiem. Podobnie jak w przypadku naprężeń, przemieszczenia w modelu z 5 otworami mocującymi uległy zmniejszeniu i wynoszą one teraz do 0,623 mm. Uwzględniając analizę poprzednich modeli, możemy zauważyć na, że rozkład przemieszczeń w modelu z 8 otworami mocującymi jest niezmienny co do kształtu ze względu na budowę geometryczną. Wartości jednak ulegają zmniejszeniu i wynoszą od 0,038 mm do 0,453 mm.

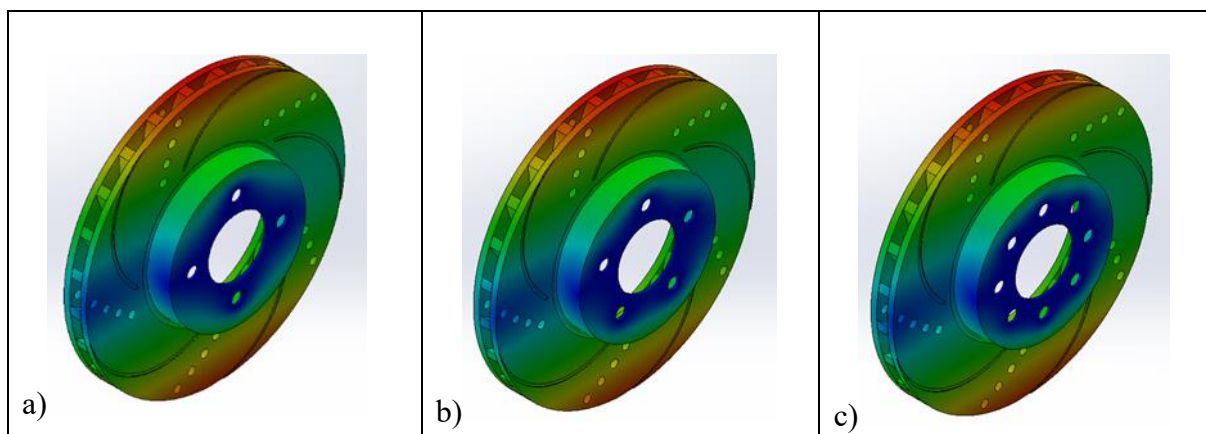
Rysunek 8 przedstawia rozkład odkształceń w analizowanych modelach. Największe odkształcenia nieprzekraczające 0,004 i kumulują się w miejscach, gdzie wystąpiły najwyższe obciążenia. Maksymalne odkształcenie wystąpiło na małej powierzchni w miejscu otworów i wyniosło 0,006 dla modelu z 4 otworami mocującymi. Wartości te są niewielkie, nie powinny więc istotnie wpłynąć na geometrię konstrukcji. Odkształcenia również uległy zredukowaniu do 0,004 zarówno w modelu z 5 i 8 otworami mocującymi.

W tabeli 2 zestawiono wartości maksymalne naprężeń, przemieszczeń oraz odkształceń dla poszczególnych modeli.



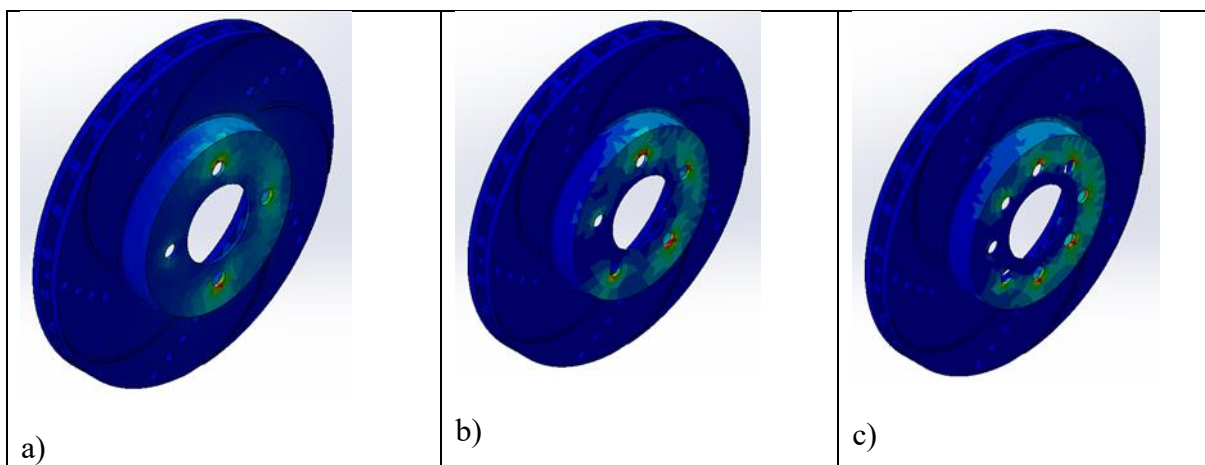
Rys. 6. Rozkład naprężeń von Missesa a) 4 otwory mocujące b) 5 otworów mocujących c) 8 otworów mocujących

Fig. 6. The von Misses stress distribution a) 4 fixing holes b) 5 fixing holes c) 8 fixing holes



Rys. 7. Rozkład przemieszczeń a) 4 otwory mocujące b) 5 otworów mocujących c) 8 otworów mocujących

Fig. 7. The displacement distribution a) 4 fixing holes b) 5 fixing holes c) 8 fixing holes



Rys. 8. Rozkład odkształceń a) 4 otwory mocujące b) 5 otworów mocujących c) 8 otworów mocujących

Fig. 8. The deformation distribution a) 4 fixing holes b) 5 fixing holes c) 8 fixing holes

Tabela 2. Zestawienie wyników symulacji komputerowej naprężeń, przemieszczeń i odkształceń.
Table 2. Summary of computer simulation results of stresses, displacements and deformations.

	Naprężenia max. [MPa]	Przemieszczenie max. [mm]	Odkształcenie max.
Model z 4 otworami mocującymi	856	0,752	0,006
Model z 5 otworami mocującymi	642	0,623	0,004
Model z 8 otworami mocującymi	555	0,453	0,004

5. Podsumowanie

W dzisiejszych czasach wszystkie dziedziny życia dążą do komputeryzacji. Tak też się dzieje od wielu lat w procesach projektowania elementów maszyn i urządzeń. Dzięki komputerom wzrasta jakość pracy projektowej oraz komfort pracy inżyniera. Jednak dopiero połączenie odpowiedniej wiedzy i praktyki inżynierskiej z wykorzystaniem systemów CAD/CAM daje zwiększenie efektywności przygotowywania produkcji. Zalet systemów komputerowych CAD/CAM jest niewątpliwie wiele, tym bardziej że ich stosowanie daje wymierne korzyści w postaci oszczędności czasu, poprawy dokładności i powtarzalności, eliminacji błędów, co przekłada się na zyski firmy. Mając to na uwadze, można stwierdzić, że aplikacje komputerowe dla inżynierów stają się we współczesnych czasach niezbędnym i powszechnym narzędziem pracy, stąd ich rozwój i zakres zastosowania stale się poszerza.

Wykonanie modelu i symulacja pozwoliły na określenie obszarów najbardziej narażonych na uszkodzenia konstrukcji lub zmiany jej geometrii przy obciążeniu siłą o wartości 3500 N. Na rozkład naprężeń w modelu istotny wpływ mają założenia modelowe oraz zastosowane warunki brzegowe.

Na podstawie otrzymanych symulacji można stwierdzić, że większość naprężeń występuje w obszarze mniejszej tarczy, czyli w miejscu osłabienia konstrukcji poprzez wykonania otworów mocujących. Natomiast część konstrukcji pozostaje nienaruszona w obszarze większej tarczy. W tym miejscu naprężeń nie ma albo są na tyle małe, że mogą nie być brane pod uwagę. Otóż mniejsza tarcza o większej grubości, to konstrukcyjnie odpowiednie miejsce na wykonanie otworów. Tarcza ta koncentruje wokół swojej budowy naprężenia, odkształcenia i przemieszczenia. Stwierdzono, że:

- Im mniej otworów tym mniejsze naprężenia i przemieszczenia.
- Na naprężenia poza ilością otworów wpływa również ich rozmiar – im większa średnica otworów mocujących tym mniejsze naprężenia.
- Stosowanie coraz to większej ilości otworów mocujących nie spowoduje proporcjonalnego spadku wartości naprężeń

Uwzględniając powyższe ustalenia, możemy stwierdzić, że tarcza hamulcowa to solidna, wytrzymała i dobrze przemyślana konstrukcja.

LITERATURA

1. A. Wojciechowski, J. Sobczak, Kompozytowe tarcze hamulcowe pojazdów drogowych, Instytut Transportu Samochodowego, Warszawa 2001.
2. Z. Osiński, Sprzęgła i hamulce, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
3. L.A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo: materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego, Wydawnictwo Naukowo - Techniczne, Gliwice 2002.
4. M. Micielica, W. Wiśniewski, Komputerowe wspomaganie projektowania procesów technologicznych, Wydawnictwo PWN, Warszawa 2005.
5. W. Tarnowski, Wspomaganie Komputerowe CAD CAM: Podstawy projektowania technicznego, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1997.
6. A. Korcz, Komputerowe wspomaganie wytwarzania CAM, Scientific Bulletin of Chełm Section of Mathematics and Computer Science No. 1/2009.

Analiza numeryczna własności wytrzymałościowych oraz optymalizacja kształtu zawiasu meblowego

A. Dziwis^a, T. Tański^b, M. Sroka^b, A. Śliwa^b

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

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

Streszczenie: Celem pracy było zaprojektowanie modeli geometrycznych zawiasu meblowego wykonanego z mosiądzu, dla trzech różnych możliwości jego mocowań oraz trzech różnych obciążeń. Przeprowadzono analizę numeryczną własności mechanicznych, naprężeń, odkształceń i przemieszczeń przy użyciu metody elementów skończonych w programie SolidWorks 2020 oraz dokonano ich analizy porównawczej.

Abstract: : The goal of the work was to make geometrical models of a furniture hinge made of brass for three different mounting options and three different loads. A numerical analysis of mechanical properties, stresses, strains and displacements was made by using the finite element method in SolidWorks 2020 and it was also performed their comparative analysis.

Słowa kluczowe: Zawias meblowy, SolidWorks, MES, naprężenia, przemieszczenia, odkształcenia.

1. Wstęp

Zawiasem nazywamy metalowe okucie do mocowania pokryw, skrzydeł drzwi i okien, umożliwiające ich otwieranie. Zawiasy należą do okuć budowlanych czyli do grupy wyrób przeznaczony głównie do zamykania, łączenia i zabezpieczania okien i drzwi, konkretnie do okuć łączących [1]. Dzisiejsze zawiasy wyposaża się w dodatkowe funkcje w celu wydłużenia ich żywotności jak również w celu zwiększenia komfortu użytkowania. Do owych dodatkowych własności należą mechanizmy cichego domykania mające za zadanie wyhamowanie zamykanego elementu w przypadku drzwi lub drzwiczek, dodatkową płynącą z tego mechanizmu jest komfort z pozbycia się głośnych dźwięków powstających przy ewentualnym trzaśnięciu poprzez uniemożliwienie zajścia takiej sytuacji. Jeszcze jedną funkcją wartą do wspomnienia jest funkcja samoczynnego otwierania i zamykania sosowane w szafkach. Polega ona na samoczynnym otwieraniu się drzwiczek przy użyciu niewielkiej siły

aby wprawić zawias w ruch jak również na wyhamowywaniu drzwiczek przy ich zamykaniu [2]. Na rysunkach 1-9 przedstawiono różne typy zawiasów.

		
Rys. 1. Zawias tłoczkowy [1] Fig.1. Furniture hinge	Rys. 2. Zawias kątowy [1] Fig.2. Furniture hinge	Rys. 3. Zawias puszkowy [1] Fig.3. Furniture hinge
		
Rys. 4. Zawias splatany [1] Fig.4. Furniture hinge	Rys.5. Zawias cylindryczny [1] Fig.5. Furniture hinge	Rys. 6. Zawias do szkła [1] Fig.6. Furniture hinge
		
Rys. 7. Zawias do lodówek [1] Fig.7. Furniture hinge	Rys. 8. Zawias środkowy [1] Fig.8. Furniture hinge	Rys.9. Zawias uzupełniający[1] Fig.9. Furniture hinge

2. Materiał

Do zaprojektowania modelu zastosowano mosiądz będący materiałem inżynierskim stosowanym w produkcji zawiasów, jego dane przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Dane materiałowe na podstawie bazy danych SOLIDWORKS.

Table 1. Material data based on the SOLIDWORKS database.

Materiał	Moduł Younga [MPa]	Stała Poissona	Gęstość [g/cm ³]	Granica plastyczności [MPa]
Mosiądz	100000	0.33	8,5	240

3. Oprogramowanie użyte do symulacji komputerowej

Do wykonania symulacji komputerowej użyto programu SolidWorks który jest programem komputerowym typu CAD [3]. To program oparty o jądro parasolid, który generuje geometrię przestrzenną projektowanego detalu. Wykorzystywany jest do prostych projektów takich jak np. wyposażenie stanowiska pracy, ale również możliwe jest zaawansowane projektowanie w oparciu o modelowanie powierzchniowe. W tym programie został wykonany model splatanego zawiasu meblowego jak również została przeprowadzona symulacja powstałego elementu.

4. Modele użyte w symulacji komputerowej

Wykonano trzy modele zawiasów meblowych o różnych rozmieszczeniach otworów mocujących. Symulacje przeprowadzono dla trzech wartości obciążenia zawiasu 100 N, 500 N i 1000 N. Ze względu na wykonanie kilku otworów mocujących siły zostały równomiernie rozłożone pomiędzy je tak, aby ich suma dawała całkowitą wartość. W Tabeli 2 zestawiono numery modeli z odpowiadającymi im obciążeniami.

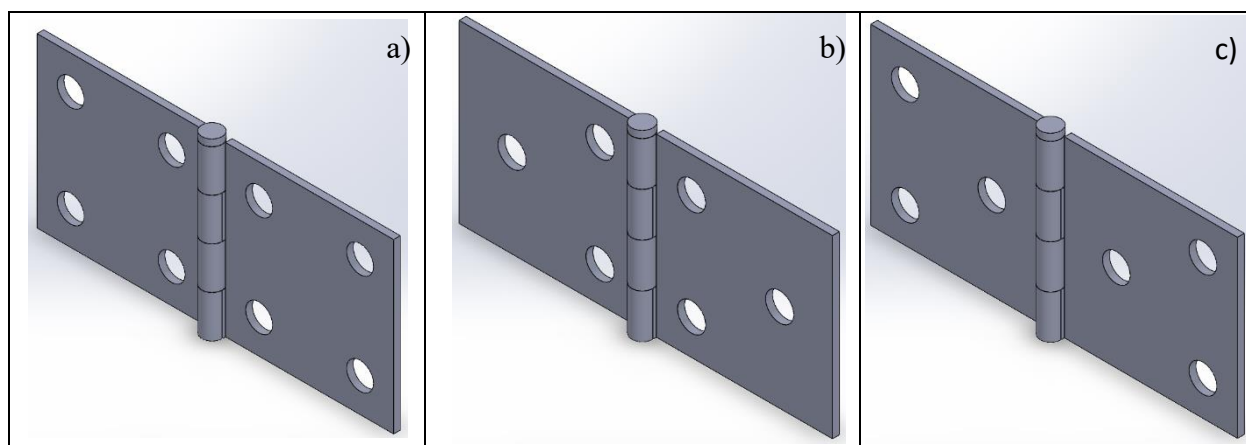
Tabela 2. Zestawienie modeli z odpowiadającymi im siłami.

Table2. List of models with the corresponding forces.

Model	Siła [N]
I – 4 otwory mocujące	100
	500
	1000
II – 3 otwory mocujące 2+1	100
	500
	1000
III – 3 otwory mocujące 1+2	100
	500
	1000

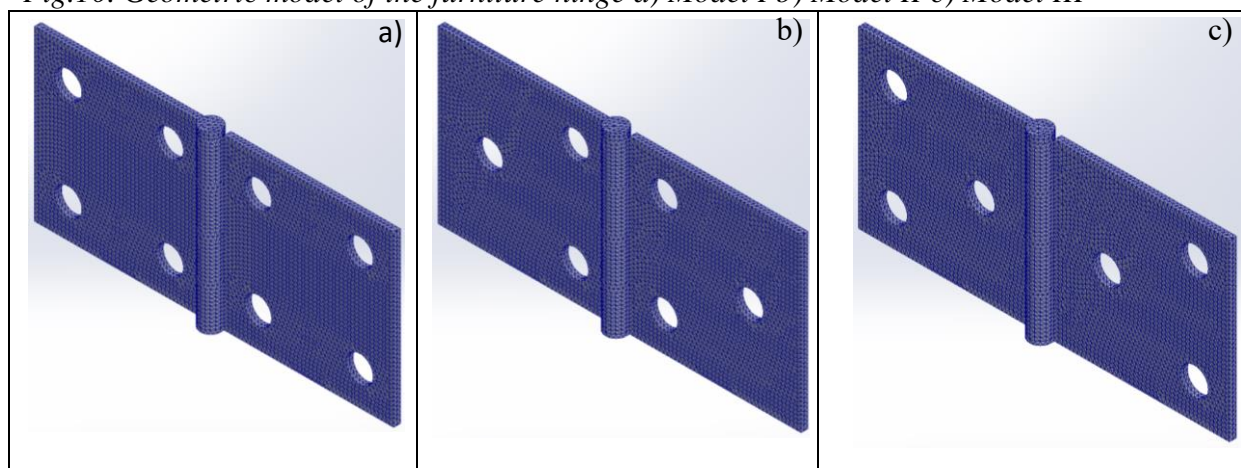
5. Symulacja komputerowa

Model numeryczny zawiasu został wykonany w oparciu o rzeczywiste wymiary. Zawias został na trwale unieruchomiony w trzech miejscach, we wszystkich kierunkach, następnie został obciążony różnymi wielkościami siły imitującej zawieszanie na nim półki, szafki czy drzwi. Na rysunku 10 przedstawione zostały modele geometryczne zawiasu meblowego, zaś rysunek 11 przedstawia modele geometryczne z nałożoną siatką elementów skończonych. Następnie na modele geometryczne nałożono warunki brzegowe w postaci unieruchomienia zawiasu w tulejach odbierając w tych miejscach wszystkie stopnie swobody oraz przyłożono działającą siłę co przedstawiono na rysunku 12.



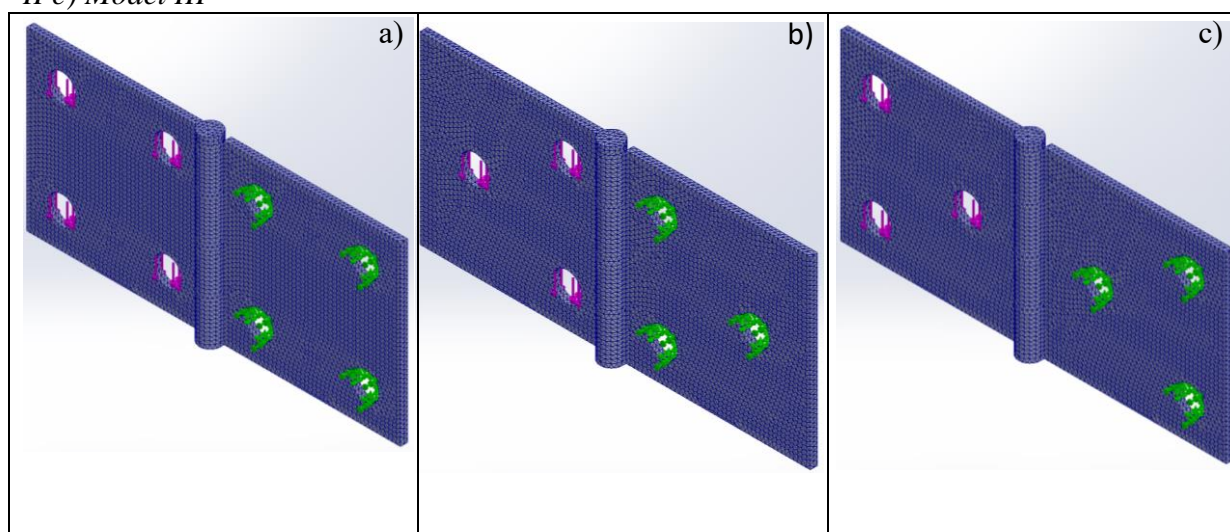
Rys. 10. Model geometryczny zawiasu a) Model I b) Model II c) Model III

Fig.10. Geometric model of the furniture hinge a) Model I b) Model II c) Model III



Rys. 11. Model geometryczny zawiasu z nałożoną siatką elementów skończonych a) Model I b) Model II c) Model III

Fig 11. Geometric model of a hinge with an imposed mesh of finite elements Model I b) Model II c) Model III



Rys. 12. Model geometryczny zawiasu z nałożonymi warunkami brzegowymi a) Model I b) Model II c) Model III

Fig. 12. Geometric model of the hinge with superimposed boundary conditions a) Model I b) Model II c) Model III

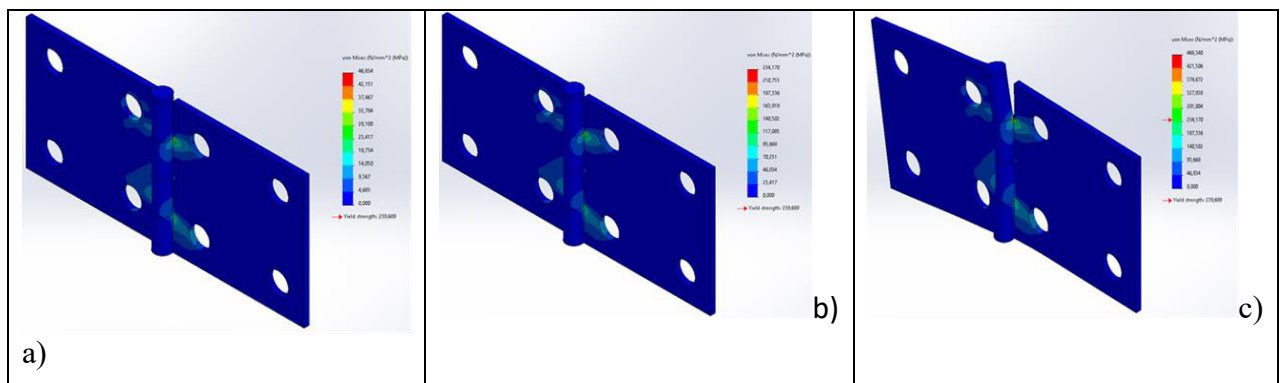
6. Wyniki symulacji komputerowej

Rysunki 13-15 przedstawiają rozkład naprężeń występujących w analizowanych zawiasach. We wszystkich użytych modelach naprężenia koncentrują się w miejscach łączących skrzydła zawiasu z tulejami, przez które poprowadzono łączący je trzpień i rozchodzą się w kierunku najbliższych otworów mocujących. We wszystkich modelach zastosowanie obciążenia o wartości 1000 N spowodowało zniszczenie zawiasów z największą wartością naprężeń dla modelu III która wynosiła 555 MPa, gdzie granica plastyczności dla mosiądzu wynosi 240 MPa, co oznacza, że została dwukrotnie przekroczona. Zawiasy te nie nadają się do pracy z tak dużym obciążeniem. Dla obciążenia 500 N model I i II nie uległ zniszczeniu a model III nie wytrzymał takiego obciążenia i uległ zniszczeniu. Zawiasy obciążone siłą 100 N bez problemu wytrzymują zadane warunki. Warto zauważyć, że w modelu I dla siły 500 N najwyższa otrzymana wartość naprężeń wynosi 234 MPa co oznacza, że nie doszło do zniszczenia zawiasu, jednakże jest to wynik bardzo zbliżony do granicy plastyczności mosiądzu dlatego praca zawiasu w takich warunkach może skutkować jego zniszczeniem. Wartości przemieszczeń dla wszystkich trzech sił są najmniejsze w modelu II a największe w modelu III. Przemieszczenia wystąpiły w skrzydle poddanym obciążeniu.

Wartości przemieszczeń dla modelu I i II są zbliżone, zaś w przypadku modelu III mamy dwukrotnie większe wyniki, jednakże żadna z otrzymanych wartości przemieszczeń nie przekroczyła 1 mm. Przykładowe mapy rozkładu przemieszczeń dla modelu I.

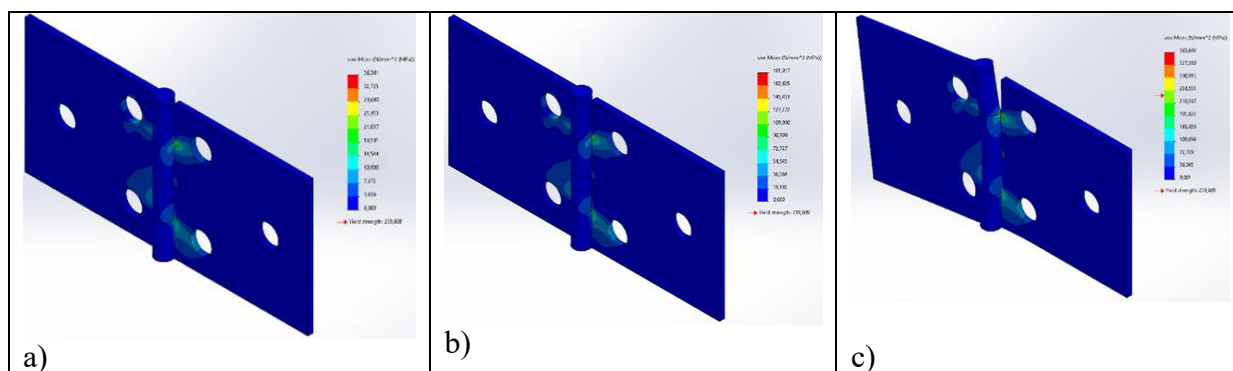
Wyniki symulacji komputerowej odkształceń w analizowanych zawiasach zestawiono w tabeli 3.. W przypadku modelu I i II odkształcenia rozłożyły się równomiernie pomiędzy tuleją a najbliższymi otworami mocującymi, zaś w modelu III lokalizują się wokół trzpienia w formie okręgów. We wszystkich przypadkach największe wartości odkształceń zaobserwowano w miejscach łączących skrzydła zawiasów z tulejami.

Wyniki symulacji komputerowej naprężeń, odkształceń i przemieszczeń zestawiono w Tabeli 3.



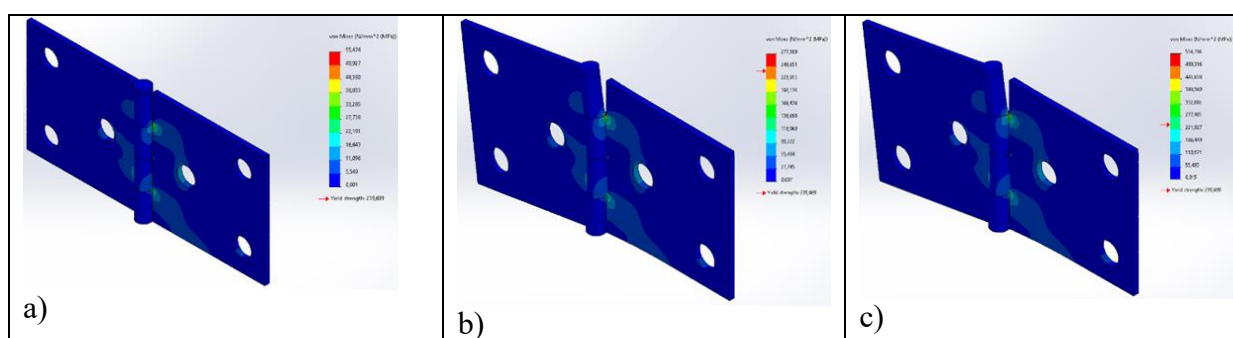
Rys. 13. Rozkład naprężeń von Missesa w modelu I dla siły 100 N, 500 N, 1000 N

Fig. 13. The von Misses stress distribution in model I for the force of 100 N, 500 N, 1000 N



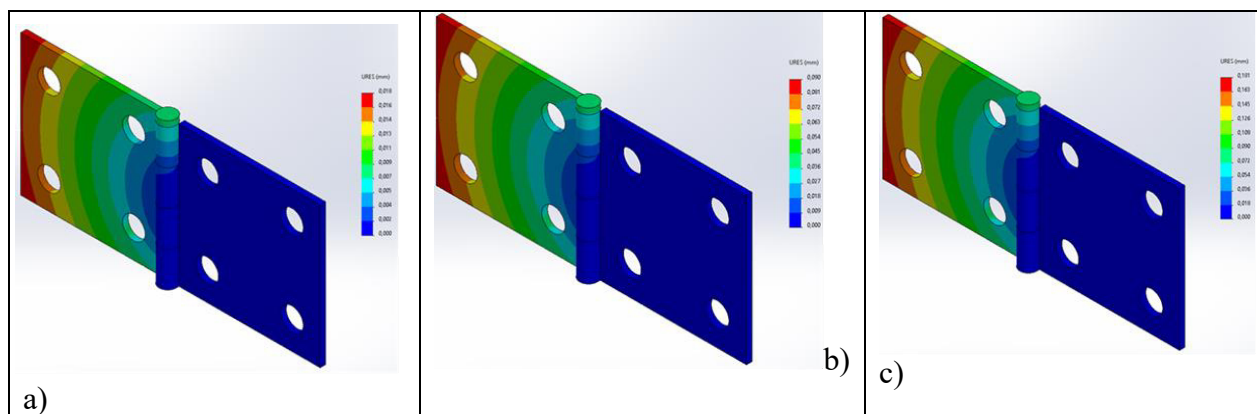
Rys. 14. Rozkład naprężeń von Missesa w modelu II dla siły 100 N, 500 N, 1000 N

Fig. 14. The von Mises stress distribution in model II for the force of 100 N, 500 N, 1000 N



Rys. 15. Rozkład naprężeń von Missesa w modelu III dla siły 100 N, 500 N, 1000 N

Fig. 15. The von Mises stress distribution in model III for the force of 100 N, 500 N, 1000 N



Rys. 16. Rozkład przemieszczeń w modelu I dla siły 100 N, 500 N, 1000 N

Fig. 16. The displacement distribution in the I model for the force of 100 N, 500 N, 1000 N

Tabela 3. Zestawienie wyników symulacji komputerowej naprężeń, przemieszczeń i odkształceń.

Table 3. Summary of computer simulation results of stresses, displacements and deformations.

Model	Siła [N]	Maksymalne wartości		
		Naprężenia von Miessa [MPa]	Przemieszczenia [mm]	Odkształcenia
I	100	47	0,018	0,000356
	500	234	0,090	0,00178
	1000	468	0,181	0,00356
II	100	36	0,014	0,000268
	500	182	0,07	0,00134
	1000	363	0,14	0,00268
III	100	55	0,027	0,00043
	500	277	0,134	0,00215
	1000	555	0,267	0,0043

7. Podsumowanie

Dynamicznie postępujący rozwój oprogramowania i technologii pozwala na etapie projektowania modyfikować projekt oraz dostosować go pod względem ekonomicznym i jakościowym do wymaganych założeń. Wyniki symulacji komputerowej jasno pokazały, że zwiększenie ilości mocowań w zawiasie meblowym nie zawsze powoduje spadek naprężeń, które występują w nim podczas użytkowania. Na własności mechaniczne takie jak naprężenia, przemieszczenia i odkształcenia występujące w analizowanych zawiasach pod wpływem obciążenia, oprócz zadanych sił duży wpływ ma ilość i rozmieszczenie otworów mocujących.

8. Wnioski

- Żaden z zawiasów nie wytrzymał obciążenia 1000 N, ponieważ wartość naprężeń znacznie przekroczyła granicę plastyczność mosiądzu. Model I i II wytrzymał obciążenie 500 N jednak zadana siła okazała się zbyt duża dla modelu III i zawias uległ zniszczeniu. Wszystkie trzy modele bez problemu poradziły sobie z zadaną siłą 100 N.
- Wyniki symulacji komputerowej pokazały, że zwiększenie ilości mocowań w zawiasie meblowym nie zawsze powoduje spadek naprężeń, które występują w nim podczas użytkowania. Zauważono, że model zawiasu z 3 otworami mocującymi znacznie lepiej radzi sobie z obciążeniem niż model z 4 otworami. Ponadto rozmieszczenie otworów mocujących w konfiguracji 2+1 jest zdecydowanie lepszym rozwiązaniem niż 1+2.

- We wszystkich modelach przemieszczenia koncertowały się na skrzydle zawiasu poddanemu obciążeniu i nie przekraczają 0,3 mm.
- Odkształcenia lokalizowały się na łączeniu skrzydeł zawiasu z tulejami we wszystkich analizowanych przypadkach, są to miejsca w których doszło do zniszczenia zawiasu przy zbyt dużym obciążeniu.
- Najbardziej korzystne wartości naprężeń, odkształceń i przemieszczeń dla wszystkich trzech obciążeń 100 N, 500 N i 1000 N otrzymano dla modelu II zawiasu z 3 otworami mocującymi w konfiguracji 2+1.

LITERATURA

1. <https://www.castorama.pl/rodzaje-zawiasow-meblowych-i-ich-zastosowanie-ins-1067558.html>
2. Z. Czajka, Wymagania i klasyfikacja zaiasów jednoosiowych, Kwartalnik OKNO nr 4/2016
3. J. Domański, SolidWorks 2014. Projektowanie maszyn i konstrukcji. Praktyczne przykłady, Helion, 2015.

Opracowanie procesu metalizacji form wtryskowych wykonanych z materiałów polimerowych metodą przyrostową w celu zwiększenia ich sprawności i żywotności – badania wstępne

Sz. Gancarz^a, M. Pietrzak^a, B. Ploch^a, K. Pietrucha^a, J. Siwiec^a, AJ. Nowak^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska

^b Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, mail: agnieszka.j.nowak@polsl.pl

Streszczenie: Celem artykułu jest przedstawienie wyników badań wstępnych pozyskanych w trakcie realizacji badań w projekcie SKN pt. „Opracowanie procesu metalizacji form wtryskowych wykonanych z materiałów polimerowych metodą przyrostową w celu zwiększenia ich sprawności i żywotności”. W pracy przedstawiono założenia projektowe oraz przebieg prac związanych z projektowaniem linii do metalizacji materiałów polimerowych i badań żywotności wkładek trójdzielnej formy wtryskowej wykonanych metodą przyrostową – druk 3D.

Abstract: The article aims to present the results of preliminary tests obtained during the research in the SKN project entitled "Development of the metallization process of injection molds made of polymeric materials by the incremental method to increase their efficiency and service life". The paper presents the design assumptions and the course of work related to the design of a line for metallization of polymeric materials and life tests of three-part injection mold inserts made with the incremental method - 3D printing.

Słowa kluczowe: wtrysk, forma wtryskowa, materiały termoplastyczne, metalizacja, druk 3D.

Keywords: injection, injection mold, thermoplastic materials, metallization, 3D printing.

1. WSTĘP

Technologia wtrysku termoplastów jest wiodącą techniką formowania materiałów polimerowych. Metoda ta daje możliwość masowego wytwarzania produktów o dowolnych kształtach przy stosunkowo dużych rozmiarach. Niestety mimo wielu plusów procesu wtrysku, przemysł wciąż musi się borykać z wysokimi kosztami produkcji form wtryskowych wykonywanych z materiałów metalowych. Koszty zakupu formy wtryskowej eliminują tę technologię z produkcji małoseryjnej, oraz z realizowania specyficznych zamówień indywidualnych klientów. Alternatywą dla form metalowych mogą stać się polimerowe formy wytwarzane w technologii druku 3D. Niskie koszty zakupu i utrzymania drukarki 3D oraz

możliwość szybkiego tworzenia i wydruku formy wtryskowej stanowią świetną alternatywę dla konwencjonalnych form wtryskowych szczególnie w kontekście produkcji małoseryjnej. W celu zapewnienia poprawy własności wytrzymałościowych polimerów użytych do produkcji ww. form zasadne wydaje się być zastosowanie powłok ochronnych np. tych nakładanych w procesie metalizacji. Zapewni to poprawę twardości oraz odporności na ścieranie, dodatkowo poprawi przewodność cieplną szczególnie ważną w kontekście wtrysku [1-3].

Materiały polimerowe stanowią, jedną z najważniejszych grup materiałów, niezbędnych we współczesnym przemyśle. Szybki rozwój zastosowań tworzyw sztucznych w obecnych czasach wynika z ogromu ich zalet, takich, jak łatwość kształtowania wyrobów, względna odporność na działanie czynników chemicznych czy niska gęstość oraz szerokie możliwości ich wykorzystania już prawie w każdym aspekcie życia. Tworzywa te jednak jak każdy materiał nie są pozbawione wad. Do nich należą m.in. brak odporności na działanie podwyższonej temperatury, mała stabilność strukturalna oraz niska wytrzymałość mechaniczna w porównaniu do materiałów metalowych. Wymienione poprzednio, a także i inne wady, można wyeliminować lub ograniczyć właśnie przez zastosowanie metalizacji tworzyw sztucznych. Zalety metalizowanych tworzyw sztucznych można rozpatrywać w kilku istotnych z punktu widzenia technologicznego obszarach. Zalety użytkowe w porównaniu do samych tworzyw [1, 4-5]:

- wyższe parametry mechaniczne (szczególnie twardość, odporność na ścieranie), które można, w pewnym stopniu, kształtować według uznania przez nałożenie odpowiednich powłok metalicznych,
- większa odporność na działanie ciepła oraz zmniejszenie zmian wymiarów wyrobów pod działaniem temperatury i innych czynników,
- większa odporność na działanie światła, atmosfery, czynników chemicznych, mniejsza sorpcja wilgoci i spowolnienie naturalnego procesu starzenia,
- większe walory estetyczne, wysokie przewodnictwo powierzchniowe i brak ładunków elektrostatycznych.

Zalety użytkowe w porównaniu do samych metali [4-6]:

- lżejsze i tańsze wyroby,
- prostsza technologia i łatwiejsze wykonanie, dla złożonych kształtów szczególnie w przypadku wytworzenia elementu metodą przyrostową (druk 3D),
- lepsza odporność na korozję i trwałe odkształcenia,
- mniejsze średnie przewodnictwo cieplne oraz elektryczne.

Wymienione zalety zdecydowały o szybkim wzroście zastosowań metalizacji w licznych gałęziach przemysłu, aczkolwiek zwyczajki cen surowców petrochemicznych, w połowie lat 70-tych i dalszych, przyhamowały wyraźnie stopień wzrostu [1]. Metalizacja inaczej zwana także metalizowaniem, jest to proces nakładania na powierzchnię przedmiotów warstwy metali w celu uzyskania powłok odpornych na korozję, ścieranie lub w celu poprawy innych własności mechanicznych tj. wytrzymałość na warunki, w których wykorzystany będzie materiał oraz w celach dekoracyjnych. Sama powierzchnia metalizowana może być podłożem różnego typu. Wyróżniamy dwa podstawowe typy metalizacji: prądowa oraz bezprądowa [2].

Metalizacja prądowa – problem pokrywania galwanicznego tworzywa rozwijany został dopiero w latach pięćdziesiątych, kiedy pojawiły się kąpiele na skalę przemysłową, które umożliwiły otrzymywanie powłok galwanicznych niektórych metali np. miedzianych lub niklowych. Niedługo potem opracowano również problem przyczepności powłoki do tworzywa sztucznego dzięki wprowadzeniu na rynek kopolimeru ABS. Najistotniejszą zaletą pokrywania materiałów sztucznych w sposób galwaniczny jest ogromna oszczędność czasu spędzonego nad przeprowadzeniem procesu. Kiedy forma z polimeru została poprawnie przygotowana nie jest

wymagana żadna obróbka powierzchni. Fakt wykonania metalizacji na materiale polimerowym jest zaletą pod względem otrzymania produktu o niskiej masie przy jednoczesnym zachowaniu dobrej odporności mechanicznej, doskonałej odporności na korozję oraz mniej kosztowne. Wadą metody jest konieczność przygotowania bardzo dobrej jakościowo formy. Każdy defekt niewidoczny na pierwszy rzut oka zostanie wyeksponowany po nałożeniu na powierzchnię metalicznej tafli, zatem musi się ona cechować takimi parametrami jak [4-7]:

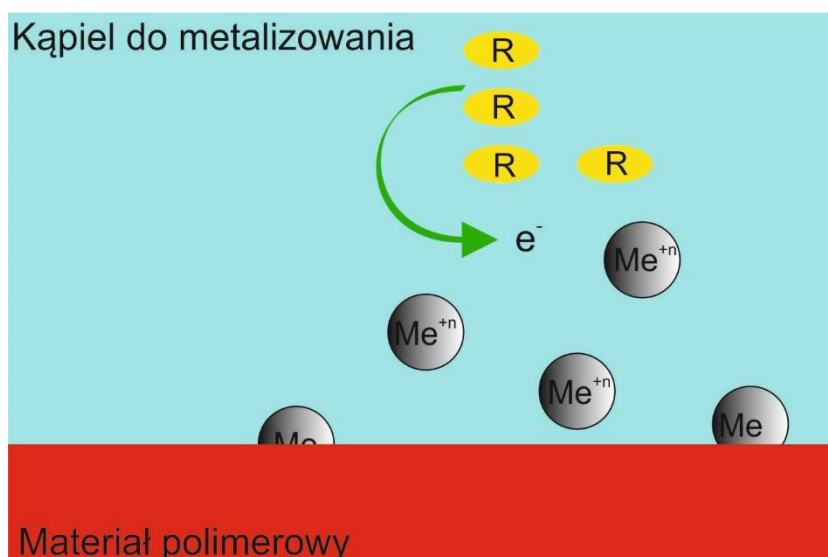
- odpowiednia chropowatość, co najmniej 12 klasy (poddane honowaniu- szlifowaniu na krzyż/ krzyżowemu),
- otwory ślepe nie mogą być głębsze niż wynosi ich średnica,
- konstrukcja niewymagająca zastosowania szkodliwych środków smarowniczych.

W przypadku, kiedy warunki materiałowe podłoża nie zostaną spełnione metalizacja nie przebiegnie poprawnie i pojawić się mogą drobne rysy, zmatowienia oraz zakłębienia. W przypadku pokrywania metodą galwaniczną materiału ABS ważne jest zachowanie naturalnej struktury tworzywa, ponieważ w każdym innym przypadku mogłoby dojść do wystąpienia wad oraz trudności technologicznych takich jak:

- brak przyczepności powłoki galwanicznej wskutek deformacji cząstek polibutadienowych,
- odkształcenie wyrobu podczas obróbki w ciepłych i gorących kąpielach,
- rozpuszczenie się fazy polibutadienowej w kopolimerze (zanik tej fazy).

Obecność fazy jest bardzo ważna dla utrzymania przyczepności oraz odpowiada ona za takie własności materiały jak elastyczność oraz wysoką udarność [3].

Podczas metalizacji bezprądowej inaczej nazywanej metalizacją chemiczną nie używa się zewnętrznego źródła prądu elektrycznego. Osadzanie jest związane z przepływem elektronów z metalu bardziej elektroujemnego lub z substancji redukującej do jonów metalu osadzanego, mniej elektroujemnego, znajdujących się w kąpeli do metalizowania. Schemat osadzenia przedstawiony na rysunku 1[3-5].

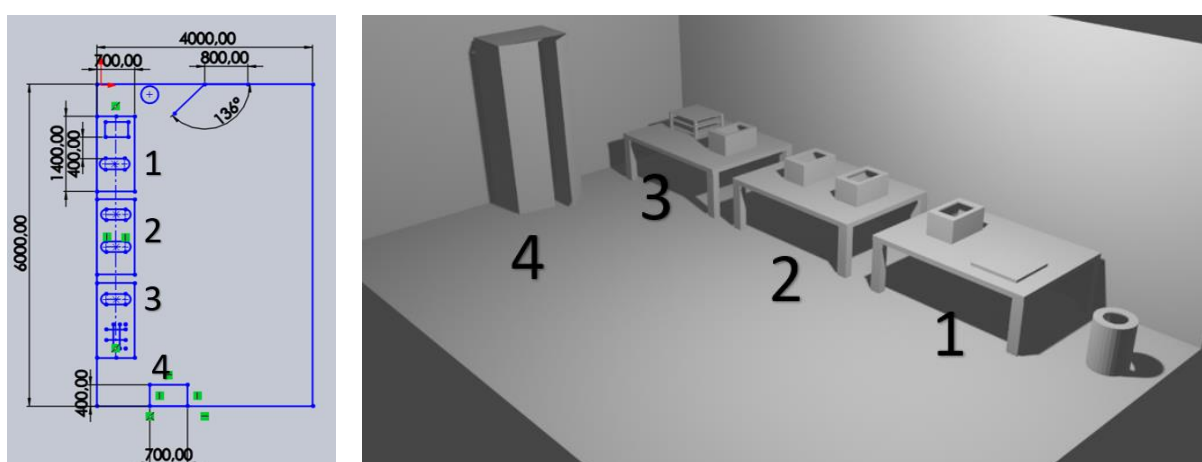


Rysunek 1. Schemat metalizacji bezprądowej [4, 5]

Figure 1. Diagram of electroless metallization [4, 5]

2. METODY REALIZACJI

Do przygotowania projektów wkładek wykorzystano oprogramowanie SolidWorks. Do wytworzenia wkładek wykorzystano następujące drukarki: do materiałów termoplastycznych "ONE" firmy 3d Gence, oraz do duroplastów 3D Form 3 SLA firmy Formlabs. Do wykonania wkładek z PLA i ABS wykorzystano filament firmy 3d Gence, oraz metodę druku FFF, średnica dyszy wynosiła 0,4mm. Wkładki zostały wypełnione metodą ZIG-ZAG w 97%. Natomiast wkładki duroplastyczne wykonano z żywicy Rigid 4000 firmy Formlabs. Testy wytworzonych wkładek wykonywano w Laboratorium Naukowo Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych na mikrowtryskarce laboratoryjnej firmy Zamak MARCATOR. Projekt linii do metalizacji wykonano w oprogramowaniu Blender 2.9.1. (Rys. 2)



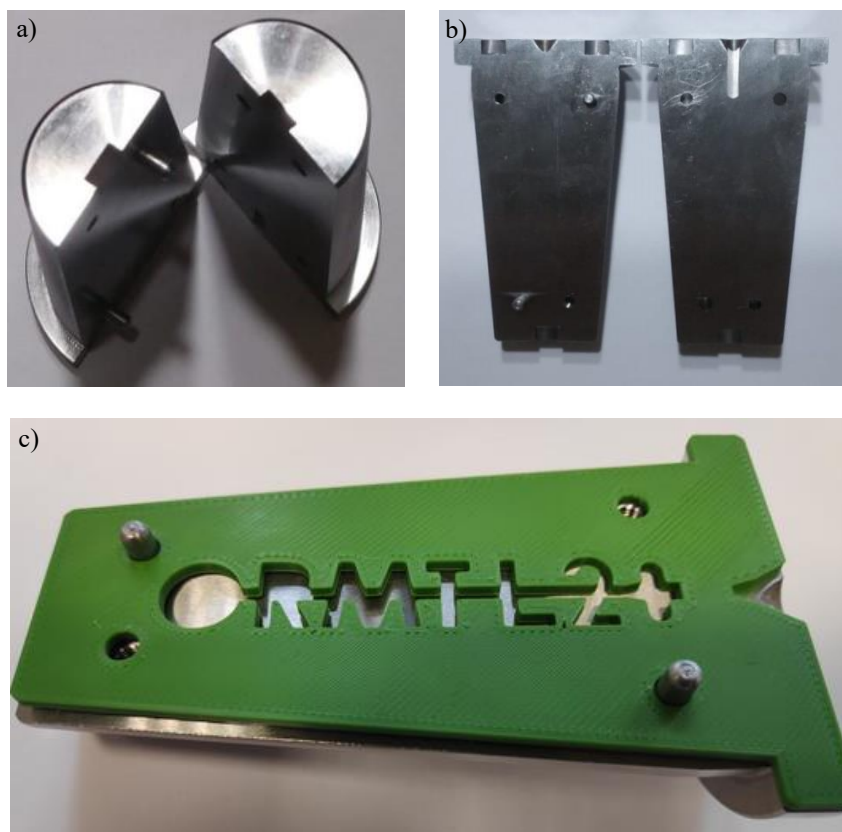
- 1 Stanowisko przygotowawcze do odczyszczania fizyczno-chemicznego i stanowisko z wanienką do trawienia;
- 2 Stanowisko z wanienką do kąpeli redukującej, stanowisko z wanienką do kąpeli uczulającej;
- 3 Stanowisko do kąpeli aktywującej, stanowisko do przechowywania próbek;
- 4 Szafa zamykana na klucz do przechowywania substancji niebezpiecznych.

Rysunek 2. Projekt linii do metalizacji wykonany w oprogramowaniu Blender 2.9.1.

Figure 2. The draft line metallization made in Blender 2.9.1 software.

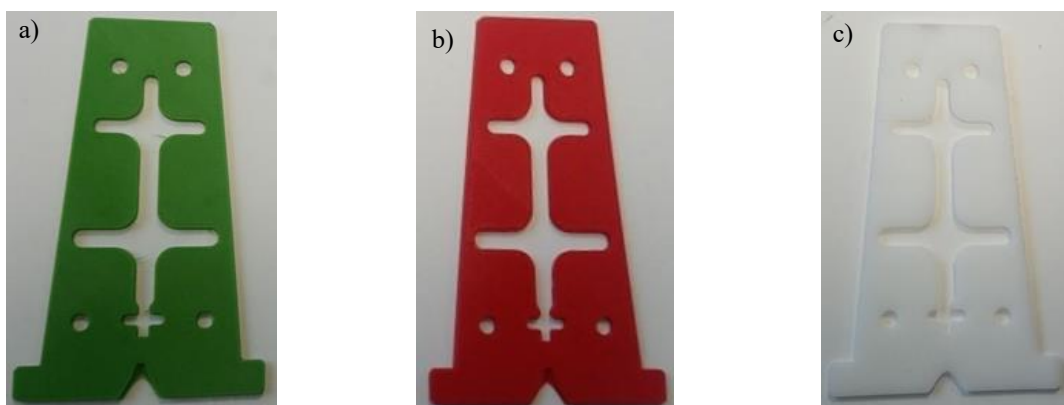
W ramach zrealizowanych prac wykonano projekty wkładek do trójdzielnej formy wtryskowej dedykowanej do gniazda narzędziowego mikrowtryskarki laboratoryjnej firmy Zamak MARCATOR znajdującej się na wyposażeniu Laboratorium Naukowo Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych przy ulicy Towarowej 7a (Rys. 3). Przygotowane projekty zostały wydrukowane wytworzone technologią przyrostową (druk 3D) z trzech materiałów polimerowych tj. termoplastów (ABS i PLA) (Rys. 4a, b) oraz żywicy (Rigid 4000) (Rys. 4c) i przetestowane na ww. wtryskarce stosując zróżnicowane parametry procesu wtrysku. Na podstawie pozyskanych wyników wyciągnięto wnioski i przygotowano plan optymalizacji wkładek w celu przedłużenia ich żywotności. Po osiągnięciu zadowalających charakterystyk wytrzymałościowych wkładek planowana jest ich metalizacja. Projekt linii do metalizacji został wykonany jak i zostały zakupione wszystkie niezbędne substancje do przygotowania kąpeli. Konieczna będzie odpowiednia jej modyfikacja w celu eliminacji z procesu chromu (substancji szkodliwej dla środowiska) oraz optymalizacja parametrów poszczególnych kąpeli tak, aby

uzyskać wysokiej jakości połączenie forma – powłoka. Ze względu na obostrzenia epidemiczne, które obowiązują od marca 2020 roku prace w projekcie były mocno utrudnione, ale nie zawieszono. Część zaplanowanych prac będzie realizowana w kolejnym semestrze roku akademickiego 2020/2021.



Rysunek 3. Zdjęcia: a) i b) formy oraz c) zamontowanej wkładki wykonanej metodą druku 3D (materiał ABS)

Figure 3. Photos: a) and b) of the mold and c) of the installed insert made by 3D printing (ABS material)

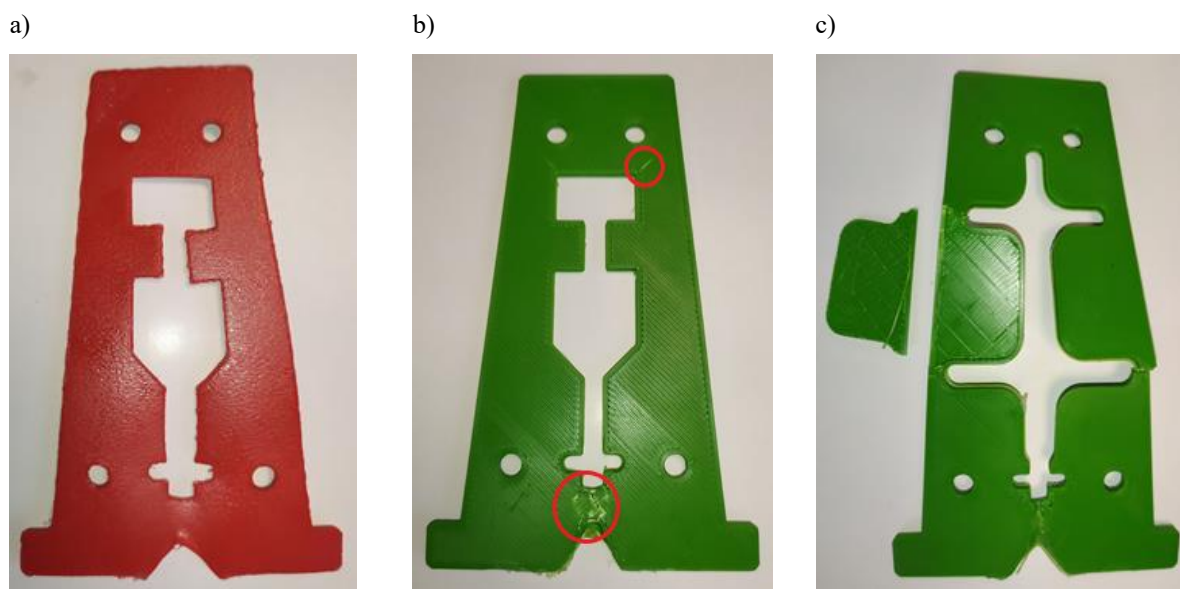


Rysunek 4. Zdjęcia wkładek wykonanych z: a) ABS, b) PLA i c) żywicy Rigid 4000 wykonanych metodą druku 3D

Figure 4. Photos of inserts made of: a) ABS, b) PLA and c) Rigid 4000 resin made by 3D printing

4. WYNIKI

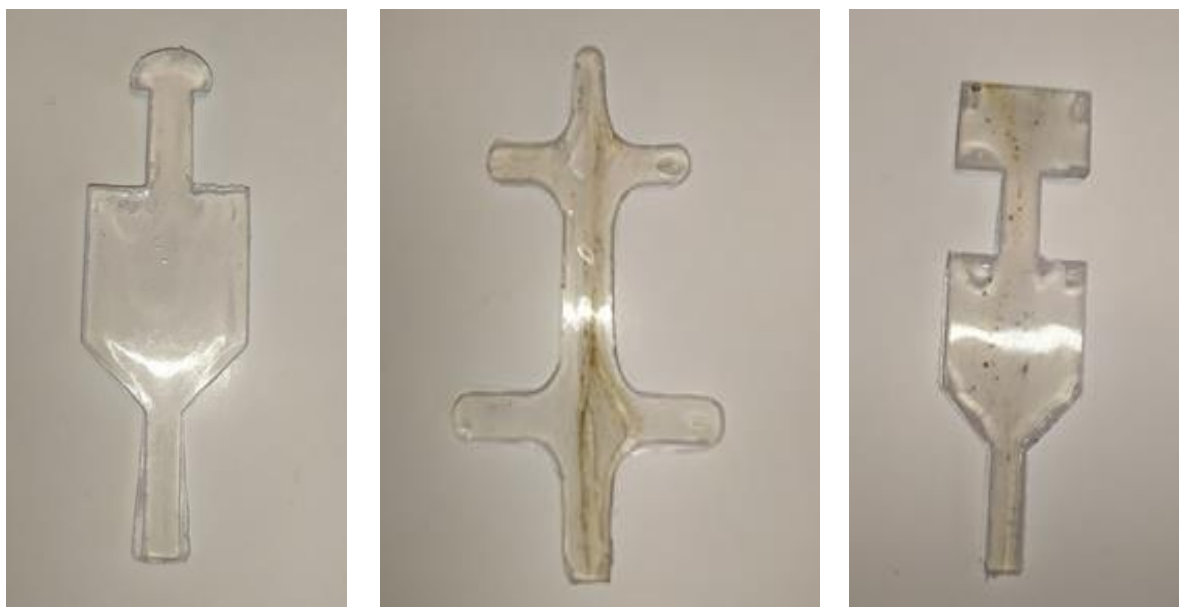
Testy wykonywane na zakupionej w projekcie drukarce do materiałów termoplastycznych "ONE" firmy 3d Gence pozwoliły ustalić, że wybrane materiały ABS i PLA charakteryzują się wystarczającymi parametrami mechanicznymi i odpornością temperaturową. Jednak podczas wydruku wkładek z ABS wykazano, że jedną z wad zastosowanego materiału jest jego skurcz występujący podczas druku, z tego powodu Zespół rozważa zakup odpowiedniej komory która umożliwi zachowanie stałej temperatury w trakcie druku. Ustalono też, że chropowatość powierzchni jest jednym z głównych czynników odpowiadających za płynny proces wtrysku (im mniejsza chropowatość tym łatwiejsze usuwanie detalu z formy). Wykorzystanie technologii przyrostowych daje szeroki zakres uzyskanej chropowatości powierzchni. Głównym czynnikiem jest parametr procesu druku 3D nazywany wysokością warstwy, która określa wysokość pojedynczej warstwy drukowanego produktu, im niższa wysokość warstwy tym większa chropowatość powierzchni. W celu nadania odpowiedniej chropowatości w zrealizowanym etapie badań zastosowano szlifowanie i polerowanie chemiczne jako obróbkę wykańczającą. Dzięki czemu w zależności od potrzeb można było uzyskać dowolnie ustaloną chropowatość powierzchni wkładki. W przypadku szlifowania można było uzyskać niską lub wysoką wartość współczynnika chropowatości w zależności od grubości zastosowanej tarczy szlifierskiej, natomiast przy wykorzystaniu kąpieli próbek w acetonie można było otrzymać powierzchnię o niskiej chropowatości. Najlepsze efekty uzyskano w przypadku kombinacja tych dwóch metod. Do testów wykonanych na mikrowtryskarce laboratoryjnej firmy Zamak MARCATOR wykorzystano kopolimer EVA (etylen-octan winylu) w postaci granulatu. Po zaaplikowaniu wkładek do trójdzielnej formy, wkładkę dodatkowo pokrywano cienką warstwą środka antyadhezyjnego firmy „CX80” (Rys. 1c). Podczas wtrysku zadawano takie same ciśnienie we wszystkich próbkach, przy czasie wtrysku trwającym około 1s. Temperatura matrycy i wtryskiwanego materiału były zmieniane w zależności od zastosowanej wkładki w celu zminimalizowania ryzyka jej deformacji lub uszkodzenia (Rys. 5).



Rysunek 5. Zdjęcia zdeformowanych wkładek podczas wtrysku na mikrowtryskarce laboratoryjnej firmy Zamak MARCATOR

Figure 5. Photos of deformed inserts during injection on a laboratory micro-injection molding machine by Zamak MARCATOR

Na podstawie wykonanych badań ustalono, że wkładki wytwarzane metodą druku FFF o układzie ścieżki ZIG-ZAG charakteryzowały się najlepszymi własnościami mechanicznymi co przekładało się bezpośrednio na ich zwiększoną żywotność podczas testów. Dodatkowo wykonane próby w warunkach rzeczywistych ujawniły występujący podczas wtrysku nierównomierne wypełnienie wypraski, które może być wywołane przez kilka czynników w tym efekt Beaumonta. Przykładowe zdjęcia wadliwych detali przedstawiono na rysunku 6. Na rysunku 5a uwidocznioma jest wkładka wykonana z PLA, która po kilku wtryskach utraciła swą stabilność wymiarową – wypaczyła się w kierunku wszystkich osi tj. x, y i z. Natomiast rysunek 5b przedstawia wkładkę, której wejście zostało nadtopione przez wtryskiwany do niej materiał oraz powstałe uszkodzenia w narożach. Na rysunku 5c widocznie jest rozwarstwienie wkładki spowodowane złymi ustawieniami druku – pojawienie się innej struktury ułożenia pasma druku co wpłynęło na osłabienie całej konstrukcji wkładki.



Rysunek 6. Zdjęcia wadliwych detail wykonanych na mikrowtryskarce laboratoryjnej firmy Zamak MARCATOR z wykorzystaniem wkładek wykonanych drukiem 3D

Figure 6. Photos of defective details made on a Zamak MARCATOR laboratory micro injection molding machine with the use of inserts made with 3D printing

5. PODSUMOWANIE

Klasyczne formowanie wtryskowe detali z materiałów polimerowych jest bardzo popularne ze względu na łatwość i nisko kosztowość wytwarzania. W przypadku produkcji masowej detali termoplastycznych największy koszt jaki trzeba ponieść to zakup formy wtryskowej, który w tym przypadku zwraca się stosunkowo szybko. Inaczej jest przy produkcji małoseryjnej, gdzie kilkadziesiąt tysięcy złotych wydanych na narzędzia dla jednego detalu przekraczają możliwe do uzyskania zyski. W takich sytuacjach poszukuje się tańszych rozwiązań spełniających oczekiwane funkcje użytkowe. Alternatywne rozwiązanie dla tradycyjnych form wtryskowych przyniósł rozwój metod przyrostowych potocznie nazywany drukiem 3D termoplastów. Umożliwił on proste wytwarzanie form o zadowalających własnościach wynikowych w szybki i co najważniejsze tani sposób. Niestety ze względu na komercyjne materiały stosowane do

produkcji filamentów formy wykonane tą metodą posiadają ograniczenia związane głównie z ich odpornością na ścieranie, stabilnością termiczną czy samą żywotnością. Dlatego posiłkując się wynikami przeprowadzonych badań zasadne wydaje się być wzmocnienie ich powierzchni przez nanoszenie na nie warstw ochronnych np. metalizację. Główną wadą jaka występuje podczas procesu metalizacji jest jej wieloetapowość osadzania warstwy oraz ryzyko łatwego zanieczyszczenia odczynników przygotowanych do kąpeli. Drugim istotnym mankamentem mogą okazać się koszty przygotowania tych kąpeli, w porównaniu z niezbyt wydajną produkcją. Jednym ze sporych problemów jest również konieczność żmudnego przygotowania powierzchni tworzyw sztucznych w celu zapewnienia wystarczającej adhezji warstw metalicznych. Dużym minusem mogą okazać się również liczne odpady technologiczne, występujące w postaci żrących ścieków. W ramach dalszych prac przewidzianych w projekcie planowane jest ustalenie odpowiedniej modyfikacji powierzchni oraz składów i parametrów kąpeli niezbędnych do przeprowadzenia metalizacji bezprądowej oraz wytwarzanie własnych metalizowanych termoplastycznych wkładek wymiennych form wtryskowych wykonanych metodą przyrostową dedykowanych mikrowtryskarce znajdującej się na wyposażeniu Laboratorium Naukowo-Dydaktycznego Nanotechnologii i Technologii Materiałowych.

Uwagi ogólne:

Niniejsze opracowanie powstało dzięki realizacji projektu SKN pt. „Opracowanie procesu metalizacji form wtryskowych wykonanych z materiałów polimerowych metodą przyrostową w celu zwiększenia ich sprawności i żywotności” w ramach działań Studenckiego Koła Naukowego Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Kompozytów „HEAD TO HEAD” działającego przy Katedrze Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych na wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach finansowanego w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” (konkurs II).

LITERATURA

1. Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa 2000
2. <http://galwanizernie.pl/node/30> dostęp 19.01.21r.
3. <https://www.anticorr.eu/services/metalizacja/> dostęp 20.01.21r.
4. Moraczewski K., Studium bezprądowego metalizowania materiałów polimerowych, Wydawnictwo Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego, Kraków 2017
5. Moraczewski K., Malinowski R., Rytlewski P., Żenkiewicz M., Autocatalytic metallization of polylactide, Polimery 2015, T. 60, nr 7-8, s. 492-500
6. Żenkiewicz M., Moraczewski K., Rytlewski P., Stepczyńska M., Jagodziński B., Electroless metallization of polymers, Archives of Materials Science and Engineering - 2015, Vol. 74, iss. 2, s. 67-76
7. Teixeira L.A.C., Santini M.C., Surface conditioning of ABS for metallization without the use of chromium baths, Journal of Materials Processing Technology 2005, Vol. 170, s.37-41

Elektrochemiczne urządzenia do magazynowania energii i ich metody badań

M. Gocki ^a, A.J. Nowak ^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Chemiczny, ul. Marcina Strzody 9, 44-100 Gliwice; Członek Studenckiego Koła Naukowego Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Kompozytów „HEAD TO HEAD” e-mail: michalgocki@yahoo.com

^b Politechnika Śląska Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice; e-mail: agnieszka.j.nowak@polsl.pl

Streszczenie: W artykule poruszono zagadnienia związane z elektrochemicznym magazynowaniem energii. Zostały opisane podstawowe modele baterii oraz akumulatorów, zwracając szczególną uwagę na zastosowane na nie materiały inżynierskie. W drugiej części pracy zostały przedstawione metody badań urządzeń do magazynowania energii. Omówiono dwie kategorie metod badawczych: laboratoryjne oraz komercyjne. Celem artykułu jest przybliżenie tematyki związanej z urządzeniami do magazynowania energii i metod ich badania.

Abstract: The article raised issues related to electrochemical energy storage. Basic models of batteries and accumulators have described, paying attention to the engineering materials used for this application. The second part of the work presents test methods for energy storage devices. Two categories of research methods discussed: laboratory and commercial. The article aims were to show the topics related to energy storage devices and methods of their research.

Słowa kluczowe: akumulatory, baterie, elektrochemia, spektroskopia impedancyjna, voltamperometria cykliczna, metody badawcze

Keywords: accumulators, batteries, electrochemistry, impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, research methods

1. Wprowadzenie

Znaczenie urządzeń do magazynowania energii szybko rośnie we współczesnym świecie, zarówno w odniesieniu do przenośnych urządzeń elektronicznych, elektrycznych samochodach jak i szeroko pojętej energetyce. Naukowcy zajmujący się ogniwami galwanicznymi stosują wiele technik badawczych, aby uzyskać wyniki potrzebne do określenia charakterystyki ogniwa pierwszego lub drugiego rodzaju [1].

Skutkiem zmniejszania się zasobów paliw kopalnych, takich jak ropa naftowa, gaz ziemny, czy węgiel kamienny jest coraz większy udział alternatywnych źródeł energii, farm wiatrowych, elektrowni wodnych i pływowych oraz paneli fotowoltaicznych. Aktualnie

jestemy świadkami skoku technologicznego w dziedzinie akumulatorów ich minimalizacji i wydajności. Dzisiejsza nauka pomaga osiągnąć najbardziej wydajne rozwiązania, zarówno w kwestii reakcji elektrochemicznych jak i nowoczesnych materiałów, które pozwalają na dłuższą pracę ogniwa. Jako główną ideą działania ogniw galwanicznych należy wskazać przemianę potencjału energetycznego elektronów, które biorą udział w reakcji utleniania i redukcji w prąd elektryczny. Możemy tutaj mówić o zamianie energii chemicznej w energię elektryczną. Wadami ogniw galwanicznych są niektóre trudno dostępne, a co za tym idzie drogie i niebezpieczne materiały, które wykorzystuje się do ich produkcji [2].

Alessandro Volta wykonał pierwsze ogniwo elektrochemiczne w 1800 roku. Zastosowane elektrody były wykonane z blaszki srebrnej oraz cynkowej i zostały rozdzielone bibułą nasączoną wodą morską, która pełniła rolę elektrolitu. Ogniwa zostały połączone szeregowo. Tak wykonane urządzenie generowało silny prąd elektryczny [3, 4].

Kolejnym krokiem w technologii urządzeń do magazynowania energii osiągnął Georges Leclanche. Całość ogniwa była zanurzona w szklanym pojemniku wypełnionym wodnym roztworem chlorku amonu. Kolektor węglowy został wykonany z przewodzącego węgla, otoczony mieszaniną katodową, w której zastosowano dwutlenek manganu (MnO_2), zmieszany z grafitem, natomiast materiałem elektrody anodowej był cynk. Ogniwo Leclanche zostało następnie zmodyfikowane - jako materiał elektrody został wprowadzony kubeczek cynkowy, który jednocześnie pełnił rolę pojemnika masy katodowej. Drugą modyfikacją było zastąpienie elektrolitu skrobią nasączoną wodnym roztworem chlorku amonu [5].

2. Elektrochemiczne urządzenia do magazynowania energii

Istnieją dwa rodzaje ogniw galwanicznych, ogniwa pierwotne oraz ogniwa wtórne (Rys. 1). Ogniwa pierwotne są układami elektrochemicznymi do magazynowania energii, które charakteryzują się jednokierunkowym przebiegiem reakcji chemicznych. Baterie pierwotne posiadały wiele ograniczeń, takich jak niewielka pojemność oraz brak możliwości powtórnego ładowania. Alternatywnym rozwiązaniem stały się ogniwa wtórne, wykorzystujące odwracalne reakcje elektrochemiczne. Zawarte w nich substancje chemiczne mogą w sposób wielokrotnie zmienić swoją formę na drodze reakcji chemicznych. Na początku XXI wieku parametry ogniw pierwotnych osiągnęły wartości maksymalne co do pojemności energetycznej. Pracę ogniwa możemy zdefiniować jako przejście ładunków elektrycznych na wyżej położony poziom potencjału [6].



Rysunek 1. Podział ogniw elektrochemicznych do magazynowania energii [6]

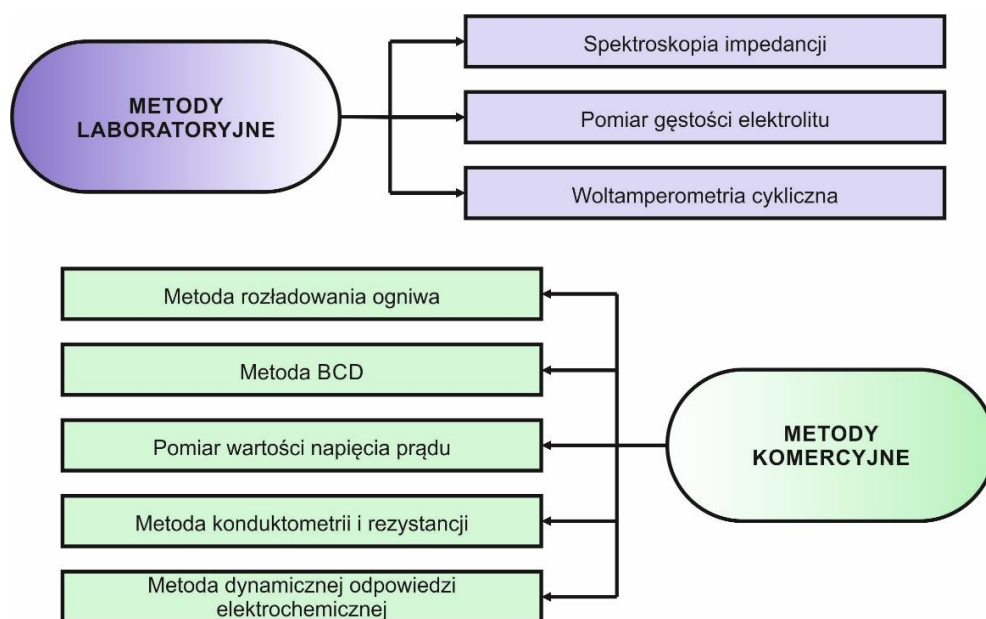
Figure 1. Division of electrochemical cells for energy storage [6]

Jednym z najbardziej rozpowszechnionych ogniw pierwotnych to elektrochemiczne ogniwa manganowo cynkowe, które wywodzą się od wspomnianego wcześniej ogniwa Leclanchego. Występuje podział tych ogniw ze względu na rodzaj elektrolitu, w pierwszej odmianie takich układów elektrolitem jest wodny roztwór NH_4Cl , a elektrolitem w drugiej odmianie tych ogniw jest roztwór chlorku cynku. Właściwości tego typu układów zależą w dużym stopniu od pochodzenia oraz otrzymywania tlenku manganu (VI), wspomniany związek chemiczny stanowi główny składnik mieszaniny katodowej. We współczesnych bateriach stosuje się syntetyczny tlenek manganu (II), posiadający rozwiniętą powierzchnię oraz bardzo dobre właściwości elektrochemiczne. Rolę materiału katodowego pełni pręt grafitowy, natomiast elektrodą ujemną jest kubeczek cynkowy. Ciekawym pierwotnym układem elektrochemicznym jest bateria cynk-powietrze. Tlen jako paliwo dla katody stało się innowacyjnym rozwiązaniem, w ogniwie pojawiło się miejsce na anodę większych rozmiarów, nie zwiększając rozmiarów ogniwa. System działania układu opiera się na reakcji redukcji tlenu z powietrza, przy użyciu katalizatorów węglowych oraz utlenienia cynkowego materiału anodowego. Elektrolitem tego ogniwa jest wodny roztwór wodorotlenku potasu lub sodu.

Aktualnie nauka pracuje nad technologiami ogniw odwracalnych, stosowanych w elektromobilności oraz przenośnych urządzeniach elektronicznych. W akumulatorze kwasowo-ołowiowym, jako materiał elektrodowy występuje ołów oraz ditlenek ołowiu, a funkcję elektrolitu pełni kwas siarkowy (VI). Ze względu na potrzebę odpowiednich gęstości prądu do wykonania ogniwa stosuje się porowate elektrody o jak największej powierzchni. Wskaźniki stanu naładowania akumulatora kwasowo-ołowiowego działają w oparciu o wartość gęstości kwasu siarkowego. Krokiem milowym w dziedzinie ogniw wtórnych są akumulatory litowo-jonowe. Posiadają większą energię w przeliczeniu na jednostkę masy oraz mniejszy stopień rozładowania niż konwencjonalne ogniwa wtórne. Anoda akumulatora Li-Ion jest wykonana z grafitu, a materiał katodowy z tlenku kobaltu. Elektrolitu składa się z węglanu dimetylu, węglanu etylenu oraz soli litowych. Najnowszym osiągnięciem w dziedzinie technologii akumulatorów, jest ogniwo litowo-polimerowe. Ten typ ogniwa jest oparty na technologii akumulatorów litowo-jonowych, jednak w ogniwach Li-Po stosuje się elektrolit w postaci stałej, który jest wykonany z polimerów skoniugowanych [5, 7-9, 10-13]

3. Metody badawcze

W celu poprawnego zaprojektowania oraz dokonania analizy pracy ogniwa należy układ elektrochemiczny poddać niezbędnym badaniom (Rys. 2). Naukowcy zajmujący się ogniwami galwanicznymi stosują wiele technik badawczych, aby uzyskać wyniki potrzebne do określenia charakterystyki ogniwa pierwszego lub drugiego rodzaju. Ponadto na całym świecie istnieją laboratoria zajmujące się badaniem bezpieczeństwa użytkowania akumulatorów oraz baterii. W stanie Nowy Meksyk znajduje się Narodowe Laboratorium Sandia, w którym naukowcy testują akumulatory pod względem ich odporności na uszkodzenia oraz reakcji na nieodpowiednie parametry energii elektrycznej podczas ich ładowania oraz rozładowywania. Laboratorium posiada komorę testową, która jest zabezpieczona ognioodpornymi drzwiami. W tym pomieszczeniu baterie zostają poddawane testom wytrzymałościowym oraz procesowi przeładowania. Skutki tych eksperymentów są analizowane i pomagają w projektowaniu bezpieczniejszych ogniw galwanicznych [14, 15]

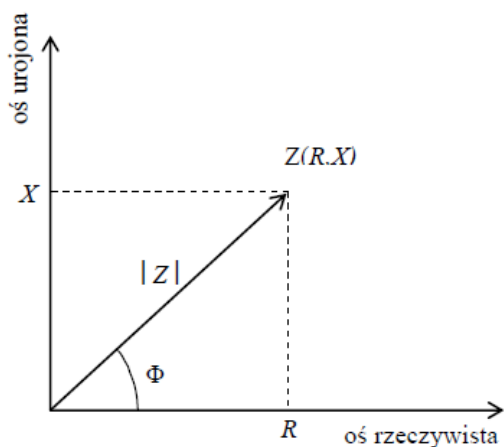


Rysunek 2. Podział metod badawczych urządzeń elektrochemicznych magazynujących energię
 Figure 2. Division of research methods for electrochemical energy storage devices

3.1 Laboratoryjne metody badawcze

Spektroskopia impedancyjna pozwala na uzyskanie wysokiej precyzji podczas pomiarów oraz jest często stosowana do oceny heterogenicznych parametrów przenoszenia ładunku i do badania struktury dwuwarstwowej. Ta technika ma zastosowanie w badaniu akumulatorów, czujnikach glukozy, korozji i elektrochemii fizycznej, a także może również dostarczać informacji na temat parametrów reakcji, szybkości korozji, porowatości powierzchni elektrod, badaniu właściwości powłok ochronnych, transportu masy i pomiarów pojemności międzyfazowej. Jest używana w wielu dziedzinach nauki takich jak chemia, inżynieria materiałowa, elektrotechnika oraz elektronika [9, 10, 11]

Impedancję można przedstawić na płaszczyźnie zespolonej, która rozszerza pojęcie jednowymiarowej osi liczbowej. Na współrzędnej x są zaznaczone liczby rzeczywiste, a na osi y liczby urojone. Wartość impedancji przyjmuje współrzędne wektorowe na płaszczyźnie zespolonej (Rys. 3) [9].



Rysunek 3. Wartość impedancji przedstawiona na

płaszczyźnie zespolonej [18]

Figure 3. Impedance value presented on the complex plane [18]

Wszystkim tak opisanym punktom płaszczyzny zespolonej można przypisać współrzędne wyrażone równaniem [18]:

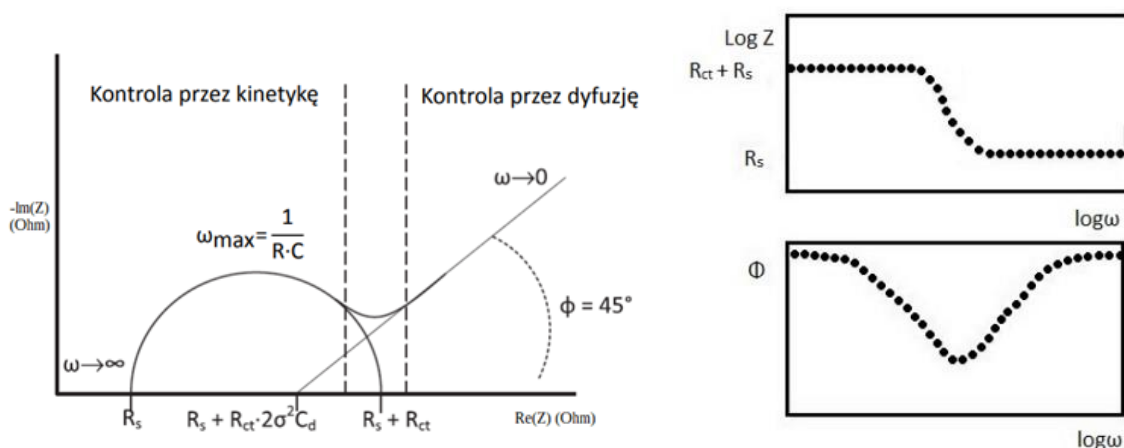
$$Z = R + jX \quad (1)$$

w którym występuje pierwiastek urojony^[18]:

$$j = \sqrt{-1}$$

Widma impedancyjne mogą być reprezentowane przez obwody zastępcze. Ta metoda polega na dobraniu dla każdego procesu elektrochemicznego odpowiedniego elementu typu RLC. Przykładem układu, który reprezentuje reakcje elektrochemiczne jest obwód zastępczy Randelsa. Składa się on z opornika "D", który reprezentuje opór elektrolitu oraz jest połączony szeregowo z układem kondensatora, opornika i elementu odpowiedzialnego za impedancję. Opornik "C" jest połączony szeregowo z elementem impedancji Warburga, a te dwa wcześniejsze elementy są połączone równolegle z kondensatorem "A". Każdy element układu elektrycznego reprezentuje jedną z reakcji elektrochemicznych, która zachodzi w symulowanym układzie. Aby zobrazować wyniki spektroskopii impedancyjnej, a dokładnie jej sygnał wyjściowy, używamy wykresów Nyquista oraz Bode'ego (Rys. 4 i 5) [9, 19].

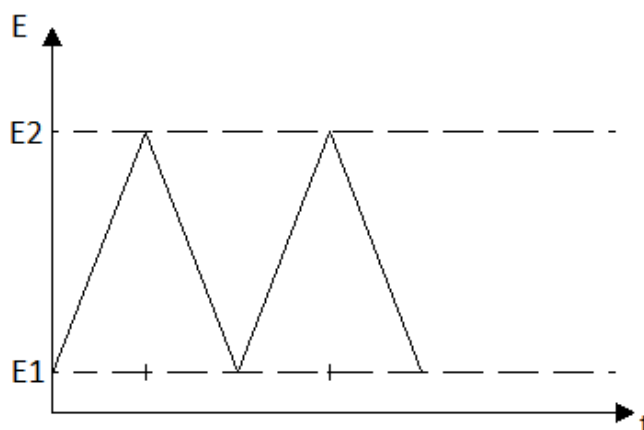
Woltamperometria cykliczna należy do grupy elektrochemicznych metod pomiarowych wykorzystujących trójelektrodowy układ pomiarowy. Metoda dostarcza również informacji na temat termodynamiki reakcji redoks oraz mechanizmu procesu adsorpcji. Dodatkowo w chemii metaloorganicznej służy do oceny mechanizmów redoks. Jest również wykorzystywana do badania stabilności elektrochemicznej elektrolitów oraz pozwala wyznaczyć przedział stabilności roztworu [20, 21]



Rysunek 4. Wykres Nyquista obwodu zastępczego Randelsa [18]

Figure 4. Nyquist plot of the Randels equivalent circuit [18]

Przebieg eksperymentu polega na zapisie wartości natężenia prądu występującego w elektrodzie wskaźnikowej, w czasie liniowej zmiany potencjału elektrody pracującej. Zmiana potencjału rozpoczyna się w określonym punkcie o wartości E1, trwa do osiągnięcia wartości E2. Po osiągnięciu drugiej wartości potencjału następuje zmiana kierunku polaryzacji, wskutek czego wartość potencjału powraca do wartości E1 (Rys. 6) [18]



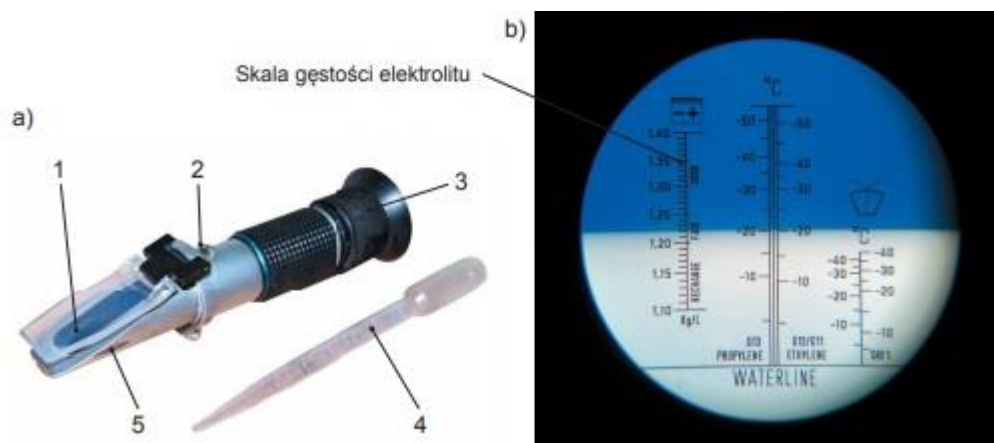
Rysunek 6. Zmiana potencjału elektrody pracującej w czasie [22]

Figure 6. Change of working electrode potential with time [22]

W celu zapewnienia wystarczającej przewodności próbki roztwór rozcieńcza się elektrolitem. Skład materiału elektrody roboczej - elektrolit oraz rozpuszczalnik determinują zakres potencjału, który może być badany w danym eksperymencie. Elektrody powinny być nieruchomo umieszczone w pojemniku z roztworem, a odległość między nimi powinna być niewielka, ale nie mogą stykać się ze sobą. Po każdym pomiarze zalecane jest wymieszanie roztworu w celu wymiany analitu, który znajduje się w lokalnych strefach bezpośrednio graniczących z powierzchnią elektrody [18, 23]

Jednymi z najpopularniejszych ogniw drugiego rodzaju są akumulatory kwasowo-ołowiowe. Powszechnie wykorzystuje się je w samochodach spalinowych. Służą do zasilania urządzeń elektrycznych podczas pracy silnika oraz w momencie jego wyłączenia. Funkcje elektrolitu pełni wodny roztwór kwasu siarkowego (VI). Jedną z laboratoryjnych metod badawczych ogniw kwasowo-ołowiowych jest pomiar gęstości elektrolitu [24.]

Podczas pracy akumulatora następuje zmiana stężenia wodnego roztworu kwasu siarkowego, a zmiana stężenia wpływa na zmianę gęstości cieczy. Gdy akumulator jest w pełni naładowany stężenie H_2SO_4 oscyluje wokół stężenia o wartości 37 %, a w rozładowanym ogniwie znajduje się elektrolit o stężeniu 16%. Podczas procesu rozładowywania stężenie kwasu siarkowego maleje, jednocześnie wskutek reakcji chemicznej powstaje woda. W roli urządzenia do pomiaru gęstości wykorzystuje się refraktometr, ten przyrząd bazuje na pomiarze załamania światła badanej substancji. Pomiar załamania światła polega na określeniu kąta granicznego wykorzystując prawo Snelliusa. Prawo załamania światła (prawo Snelliusa) opisuje przebieg promienia światła podczas przejścia przez granicę dwóch ośrodków, charakteryzujących się różnymi od siebie współczynnikami załamania światła. W celu analizy elektrolitu należy pobrać ciecz za pomocą pipety z badanego akumulatora, taka możliwość istnieje jedynie w urządzeniach posiadających odpowiedni otwór z zamknięciem w obudowie ogniwa. Po pobraniu próbki umieszcza się ją w refraktrometrze, gęstość odczytujemy na skali przyrządu (Rys. 7). Gęstość badanego elektrolitu jest wyznaczana poprzez granicę dwóch ośrodków widocznych w okularze. Jeden z nich ma niebieską barwę a drugi białą. Pomiaru należy dokonać w temperaturze od 5 °C do 30 °C [10, 25-27].



Rysunek 7. Wygląd a) refraktometru, b) obraz widoczny w okularze przyrządu podczas pomiaru. 1-pokrywa pryzmatu, 2-wkręt kalibracyjny, 3-okular, 4-pipeta, 5-pryzmat [27]
 Figure 7. Appearance of a) refractometer, b) image visible in the eyepiece of the device during the measurement. 1-prism cover, 2-calibration screw, 3-eyepiece, 4-pipette, 5-prism [27]

W celu wykonania pomiaru kontrolnego należy nałożyć na pryzmat urządzenia próbkę wody destylowanej. Położenie linii pomiędzy dwoma ośrodkami powinno pokrywać się z linią WATERLINE. Jeżeli położenie linii jest inne należy ją wyregulować za pomocą układu kalibracyjnego. W tabelicy 1 przedstawiono zależność gęstości elektrolitu od stopnia naładowania ogniwa [27]

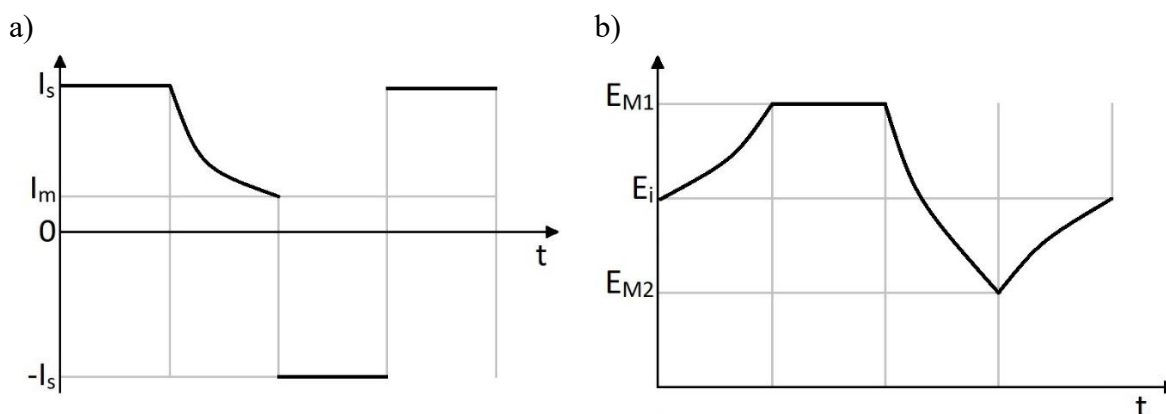
Tablica 1. Zależność gęstości elektrolitu od stopnia naładowania ogniwa [27]

Table 1. The dependence of the electrolyte density on the cell charge [27]

Gęstość elektrolitu [g/cm^3]	1,28	1,24	1,20	1,25	1,10
Stopień naładowania [%]	100	75	50	25	0

3.2 Komercyjne metody badawcze

Metoda BCD określa pojemność akumulatora (ang. BCD – Battery Capacity Determination). Podczas pierwszego etapu pomiaru akumulator zostaje naładowany, następnie pojemność zostaje określona poprzez rozładowanie ogniwa odwracalnego w trybie galwanostatycznym (utrzymując zadaną wartość prądu). Procedurę badania przedstawiono w sposób graficzny na rysunku 8a. Pierwszy okres ładowania galwanostatycznego przebiega do wartości potencjału E_{M1} , następnie pomiar przechodzi z trybu galwanostatycznego w tryb potencjostatyczny, w którym zostaje utrzymany zadany potencjał E_{M1} . W kolejnym etapie ogniwo zostaje rozładowane w trybie galwanostatycznym do wartości potencjału E_{M2} , podczas tego procesu następuje obliczenie pojemności akumulatora (Rys. 8b) [9, 29]



Rysunek 8. Wykres trybu a) potencjostaticznego dla metody BCD, b) galwanostaticznego dla metody BCD [2, 9]

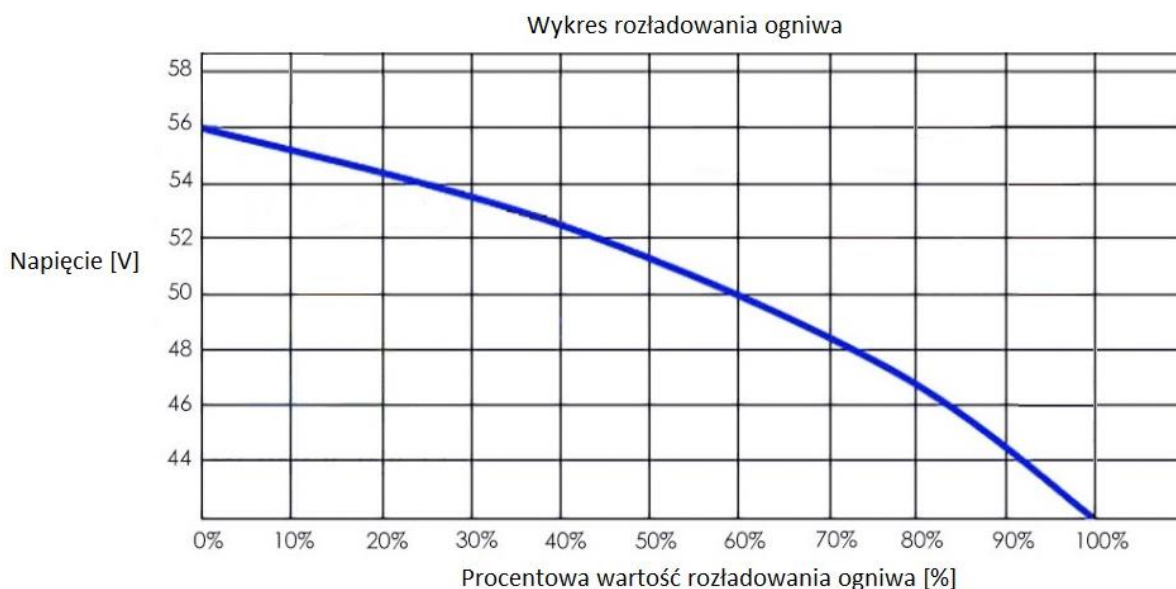
Figure 8. Graph of a) potentiostatic mode for the BCD method, b) galvanostatic mode for the BCD method [2, 9]

Pomiar pojemności ogniwa poprzez rozładowanie jest dobrą metodą, ponieważ pozwala otrzymać dokładne wyniki. Aczkolwiek w przypadku akumulatorów kwasowo-ołowiowych, nawet przy użyciu bardzo dokładnego sprzętu, odpowiedniej temperatury środowiska oraz zastosowaniu standardów związanych z ładowaniem oraz rozładowaniem ogniwa wyniki między identycznymi testami odbiegają od siebie. Testy akumulatorów litowo-jonowych zapewniają bardziej jednoznaczne wyniki pomiarów. Laboratorium firmy "Cadex Electronics" przeprowadziło testy 91 akumulatorów rozruchowych, które posiadały różne poziomy wydajności. W ramach testu akumulatory były ładowane do pełna, następnie po 24-godzinnym spoczynku zostały rozładowane prądem o natężeniu 25 A do wartości 10,5 V. Średnia różnica między pojemnością akumulatora w pierwszym a drugim testem wyniosła +/- 15 %. W badaniach innych laboratoriów wystąpiły podobne różnice. Jest to dowód na to, iż metoda rozładowania urządzenia elektrochemicznego nie sprawdza się w przypadku akumulatorów kwasowo-ołowiowych. W standardowej metodzie rozładowania zwykle nie stosuje się tak dużych prądów rozładowania jak podczas testów firmy "Cadex Electronics". Prąd należy dobrać do przewidzianej pojemności akumulatora. Przykładowo ogniwo odwracalne o pojemności 40 Ah rozładowuje się prądem o natężeniu 4 A. Ta technika pozwala na sporządzenie wykresu rozładowania ogniwa odwracalnego, w którym jest uwzględnione napięcie oraz procentowy poziom rozładowania (Rys. 9) [24, 30]

Metoda dynamicznej odpowiedzi elektrochemicznej znajduje zastosowanie w bateriach litowo-jonowych. Została opracowana przez firmę "Cadex". Bazuje na pomiarze ruchliwości jonów przemieszczających się pomiędzy elektrodami. Istotą tego pomiaru jest wprowadzenie do układu krótkich impulsów prądowych. Następnie zostaje przeprowadzona analiza wykresu pojemności od czasu. Bada ona między innymi wartości pojemności ogniwa, stopień jego regeneracji, a także czas który był potrzebny na zregenerowanie się układu. Z wykresów zamieszczonych na rysunku 10 możemy odczytać różnicę w odporności na atak impulsów obciążenia, a także proces szybkiej regeneracji ogniwa wynoszącej do 100% początkowej pojemności w pierwszej baterii [9, 29].

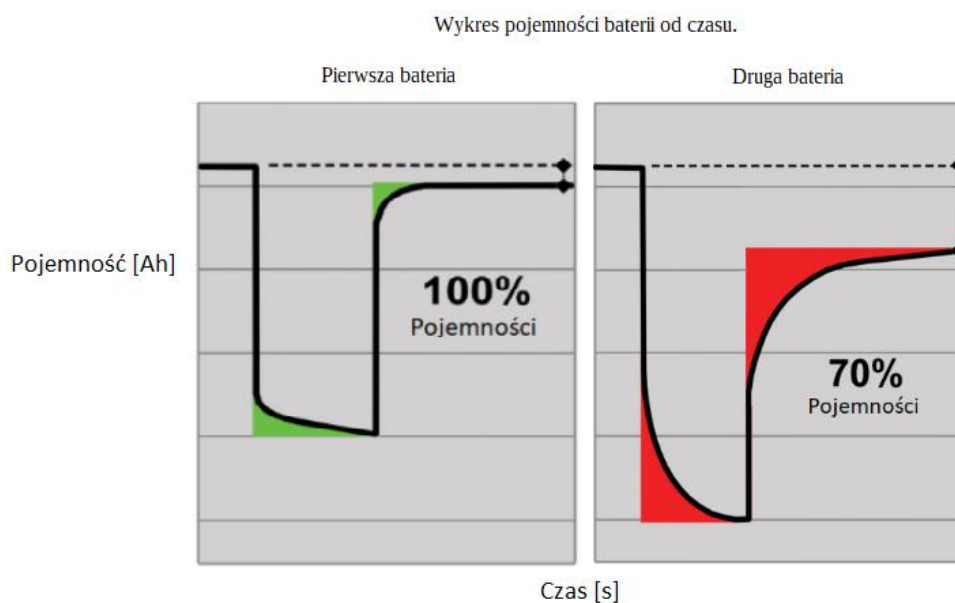
Ponadto możemy zaobserwować, iż druga bateria wykazuje słabsze parametry. Jej pojemność osiąga jedynie 70 % wartości początkowej, a także charakteryzuje się dłuższym czasem potrzebnym do powrotu do stabilnych parametrów. Urządzenia wykorzystywane do pomiaru parametrów akumulatorów kwasowo-ołowiowych opierają się na pomiarze wartości napięcia, które zostaje zmierzone na elektrodach ogniwa, podczas obciążenia prądowego. Ta

metoda pomiarowa jest wykorzystywana w urządzeniach PAS-45 oraz BT-12, które są dostępne na rynku komercyjnym. Podczas testu za pomocą urządzenia PAS-45 następuje większy spadek napięcia w momencie badania, niż w urządzeniu BT-12. Innym urządzeniem, które opiera się na danej metodzie jest tzw. próbnik widełkowy [9, 26, 29]



Rysunek 9. Przykładowy wykres rozładowania akumulatora kwasowo-ołowiowego [30]
 Figure 9. An example of a lead-acid battery discharge diagram [30]

Istotnym aspektem jest dobranie odpowiedniej wartości obciążenia do pojemności ogniwa. W układach o pojemności większej niż 100Ah powinny być testowane pod obciążeniem prądu o wartości 150 A, a układu o pojemności mniejszej niż 100 Ah należy sprawdzać pod obciążeniem prądu o wartości 80Ah. W tabelicy 2 została przedstawiona zależność stopnia naładowania od napięcia akumulatora pod obciążeniem prądu [24, 26]

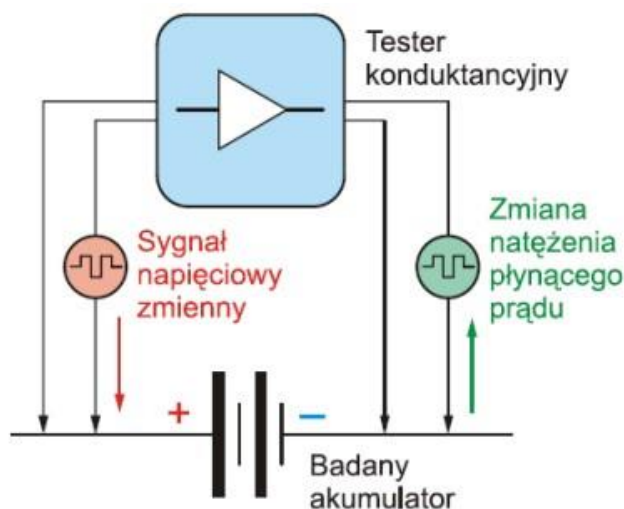


Rysunek 10. Wykres pojemności baterii od czasu [9]
 Figure 10. Graph of battery capacity versus time [9]

Tablica 2. Zależność stopnia naładowania akumulatora od napięcia ogniwa [26]

Stopień naładowania akumulatora [%]	0 – 25	25 – 50	50 – 75	75 – 100
Napięcie akumulatora pod obciążeniem [V]	> 9,30	9,30 – 10,20	10,20 – 11,10	> 11,10

Tester PAS-45 generuje wyniki pomiarów w postaci diod emitujących światło, które wskazują napięcie jakie zostało odczytane przez urządzenie pomiarowe (Rys. 12). Nowoczesne urządzenia BT-12 posiadają zabezpieczenia, które chronią badane ogniwo, urządzenie pomiarowe oraz użytkownika. Obecnie generacja testerów PAS-45 zostaje wyparta z rynku przez nowsze urządzenia BT-12. Najczęściej stosowane urządzenia wykorzystuje test składający się z dwóch metod. Pierwsza z nich opiera się na pomiarze konduktancji, a w drugiej występuje pomiar rezystancji wewnętrznej ogniwa. Pomiar konduktancji polega na wygenerowaniu przez urządzenie zmiennego sygnału napięciowego, w kolejnym etapie zostaje zarejestrowana zmiana napięcia prądu w akumulatorze, która powstaje w wyniku sygnału emitowanego przez urządzenie testowe. W tym procesie zostaje określona konduktancja wewnętrzna ogniwa. W drugiej metodzie akumulator zostaje poddany obciążeniu prądowym o wartości 100A przez 1ms. Rezystancja wewnętrzna zostaje obliczona za pomocą wzoru, w którym w liczniku znajdują się różnica napięć wynikająca z chwilowego obciążenia akumulatora, a w liczniku natężenie prądu obciążenia (Rys. 11). Na podstawie tych dwóch metod urządzenie pomiarowe oblicza dwie ważne wielkości, pozwalające na scharakteryzowanie stanu akumulatora. Pierwsza z nich to stopień naładowania akumulatora, a druga to zdolność oddawania przez niego energii. Oba parametry są wyznaczone jako wartości procentowe w stosunku do stanu zakodowanego w urządzeniu. Urządzenie testujące w oparciu o wygenerowane wielkości wyświetla informacje o stanie układu elektrochemicznego [26, 27]

Rysunek 11:
Schemat ideowy

testera wyznaczającego konduktancję [27]

Figure 11: Schematic diagram of the tester for determining the conductance [27]

4. PODSUMOWANIE

W ostatnich latach zainteresowanie elektrochemicznymi urządzeniami do magazynowania energii znacząco wzrosło, z powodu coraz trudniejszego dostępu do paliw kopalnych oraz

znaczących zmian klimatu. Istnieje duże zapotrzebowanie na coraz wydajniejsze magazynowanie energii w pojazdach elektrycznych oraz elektrowniach. Naukowcy odkrywają nowe rozwiązania, które pozwalają osiągać lepsze parametry pracy ogniw elektrochemicznych. Laboratoryjne metody badań pozwalają na wyznaczenie charakterystyki układów elektrochemicznych, ilości reakcji elektrochemicznych, pojemności warstwy pasywnej oraz oporu przeniesienia ładunku na granicy faz elektrolit – metal. Komercyjne metody pomagają wyznaczyć pojemność ogniwa oraz wyznaczyć stan jego zużycia [9].

Najnowszym rozwiązaniem już dostępnym na rynku akumulatorów to ogniwa litowo-polimerowe. Konstrukcja baterii li-po opiera się na rozwiązaniach układów elektrochemicznych litowo-jonowych, w których elektrolit uległ istotnej modyfikacji. Jako materiał elektrolitowy występują polimery przewodzące, często stosuje się poli(glikol etylenowy) z dodatkiem ciekłych rozpuszczalników, takich jak węglan etylenu oraz zamieszczone w strukturze polimeru sole litu. Elektrolit w stanie stałym zwiększa bezpieczeństwo środowiska przy ewentualnej awarii ogniwa, która spowoduje rozerwanie obudowy [12, 13]

Aktualnie prowadzone są prace nad najnowszymi rozwiązaniami w technologii ogniw galwanicznych, które mają na celu zwiększenie gęstości energii układów elektrochemicznych. Nowy typ anody został zaprojektowany przez Niderlandzką firmę LeydenJar Technologies. Jej innowacyjność polega na tym, że została wykonana w całości z krzemu. Ta elektroda ujemna działa w litowo-jonowym układzie elektrochemicznym, do tej pory anody w takich urządzeniach były wykonywane z materiału węglowego. Nowy akumulator będzie posiadał o 70% wyższą gęstość mocy oraz o 62% mniejszą emisję CO₂. Możemy zauważyć, że najnowsze osiągnięcia w dziedzinie technologii produkcji akumulatorów kierują się w stronę zwiększenia wydajności pracy ogniw oraz zwiększenia ochrony środowiska.

Uwagi ogólne:

Niniejsze opracowanie powstało dzięki realizacji projektu inżynierskiego pt. „ Elektrochemiczne urządzenia do magazynowania energii – materiały i metody ich badania.” realizowanego w laboratorium katedry Fizykochemii i Technologii Polimerów wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej oraz w ramach działań Studenckiego Koła Naukowego Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Kompozytów „HEAD TO HEAD” działającego przy Katedrze Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych na wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

Literatura

1. Godlewski P., Regulska B., Automatyzacja oraz zdalne badania baterii akumulatorów w obiekcie telekomunikacyjnym, Przegląd Telekomunikacyjny i Wiadomości Telekomunikacyjne, nr 8-9, wrzesień (2012).
2. Opinia Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego w sprawie sytuacji i perspektyw tradycyjnych źródeł energii - węgla, ropy naftowej i gazu ziemnego w przyszłej kombinacji źródeł energii (2006/C 28/02) (Dz.U.UE C z dnia 3 lutego 2006)
3. Amborski K., Pawluk K., Alessandro Volta i jego ogniwa, Maszyny Elektryczne - Zeszyty Problemowe, nr 4, 2017, str. 139.
4. Pancaldi G., Volta, Science and Culture in the age of Enlightenment, Princeton University Press, 2005, str. 178-189.
5. Czerwiński A., Akumulatory, baterie, ogniwa., Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa, 2005

6. Praca zbiorowa, Chemia – Ilustrowana encyklopedia dla wszystkich, Wydawnictwo Naukowo Techniczne Warszawa 1990, str. 7, 192.
7. Wytyczne techniczne dla baterii i akumulatorów w zakresie ich podlegania przepisom ustawy z dnia 24 kwietnia 2009 r. o bateriach i akumulatorach (Dz. U. Nr 79, poz. 666)
8. Ayrton W., Practical Electricity: A laboratory and Lecture Course for First Year.
9. Bogusz W., Krok F., *Elektrolity stałe, właściwości elektryczne i sposoby ich pomiaru.*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995
10. Górecki P., Akumulatory kwasowo-ołowiowe., Elektronika Praktyczna, nr 2, 2015
11. Łucyk C., Zasady energoelektryki, Wydawnictwo OWPW, str. 146.
12. Górecki P., Akumulatory litowe – Wybór konstruktora, Elektronika Praktyczna nr 3, 2015
13. Gorzka G., Akumulatory litowo-polimerowe, TME – Electronic Components.
14. <https://www.greencarcongress.com/2011/07/sandia-20110718.html> (dostęp 7.12.2020)
15. S - Lamb J., Orendorff C. J., Battery Safety R&D at Sandia National Laboratories, Sandia National Laboratories, NITE Visit December 8, 2015
16. Głuchowska Ż., Osiecka I., Pałko T., Łukasik W., Dudziński K., Pijanowska D. Model czujnika poziomu glukozy we krwi opartego na metodzie spektroskopii impedancyjnej, Elektronika: konstrukcje, technologie, zastosowania, Wydawnictwo SIGMA-NOT, Vol. 58, nr 1, 2017
17. <https://www.lakiernictwo.net/dzial/142-aktualnosci-i-przeglad-ryнку/artykuly/badania-wlasciwosci-powlok-ochronnych-metoda-spekt,23> (dostęp 4.12.2020)
18. Krajewska A., Opracowanie sensorów elektrochemicznych do oznaczania zawartości akrylamidu i kwasu akrylowego w produktach żywnościowych., Rozprawa doktorska, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska 2009
19. Szymanowska P., Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna. Laboratorium Nowoczesna Diagnostyka Materiałowa., Politechnika Wrocławska.
20. Geiger W. E., *Reflections on Future Directions in Organometallic Electrochemistry.*, *Organometallics.*, t. 30, 2011
21. Laskowska B., Kurlito K., Voltamperometria cykliczna jako metoda oznaczania aktywności antyoksydacyjnej wybranych związków niskocząsteczkowych– CHEMIK, nr 10, 2011, str. 1059-1062.
22. Stojek Z., Pulse Voltammetry, *Electroanalytical Methods*, Springer-Verlag, Berlin 2002
23. Wiloch M., Elektrochemiczne badania oddziaływań kwasów boronowych z wybranymi analitami, wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, str. 12-13.
24. Zajkowski K., Zieliński P., Metody diagnostyki stanu akumulatorów chemicznych, Autobusy, nr 8, 2016 r., str. 352-355.
25. Czerwiński A., Akumulatory, baterie, ogniwa, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności.
26. Pszczołkowski J., Dyga G., Procedury badawcze akumulatora kwasowego do celów diagnostycznych, Autobusy, nr 6, 2019 r., str. 257-262.
27. Dyga G., Trawiński G., Diagnostyka układów elektrycznych i elektronicznych pojazdów samochodowych, WSiP, 2012
28. Liu Z. Battery charge/discharge protection circuit, Patent: US8665572B2, United States
29. <https://www.powertechsystems.eu/home/tech-corner/lithium-ion-state-of-charge-soc-measurement/>(dostęp 23.12.2019 r.)

Własności przetwórcze biodegradowalnych materiałów polimerowych wzbogaconych naturalnymi aromatami

A. Izdebska^a, K. Jędrzejczak^a, A. Lis^a, A. J. Nowak^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych
email: agnieszka.j.nowak@polsl.pl

Streszczenie: W pracy wytworzono mieszaniny biodegradowalnego polilaktydu wzbogaconego funkcyjnymi naturalnymi dodatkami oraz wyznaczenie masowego wskaźnika płynięcia określonego podczas badania MFI (ang. Melt Flow Index). Próbkę została wykonana z polilaktydu dedykowanego do rozdmuchu z dodatkiem olejku kawowego i migdałowego w różnych udziałach. Zbadano własności przetwórcze czystego polimeru oraz mieszanin przy użyciu plastometru obciążnikowego.

Abstract: In the study, mixtures of biodegradable polylactide enriched with functional natural additives were prepared and the determination of the mass flow index was determined during the MFI (Melt Flow Index) test. The samples were made of polylactide dedicated to blowing with the addition of coffee and almond oil in various parts. The processing properties of pure polymer and mixtures were investigated using a loading plastome.

Słowa kluczowe: biodegradowalne materiały polimerowe, naturalne dodatki, blendy polimerowe, MFI

Keywords: biodegradable polymer materials, natural additives, polymer blends, MFI

1. WSTĘP

Materiały polimerowe produkowane z odnawialnych surowców, tj. kukurydza oraz inne produkty rolne cieszą się coraz większym zainteresowaniem wśród naukowców. Wytwarzanie polimerów z surowców pochodzenia naturalnego mogą stanowić nie tylko rozwiązanie konkurencyjne wobec recyklingu tworzyw niedegradowanych ale również ograniczyć wyczerpywanie światowych zasobów ropy naftowej – podstawowego surowca wykorzystywanego do produkcji tworzyw sztucznych. Różnica cenowa pomiędzy biopolimerami a tradycyjnymi tworzywami staje się coraz mniejsza, zwłaszcza w dobie stałego

wzrostu cen ropy naftowej i trendów proekologicznych. Pod pojęciem biopolimerów zalicza się zarówno tworzywa niebiodegradowalne wytwarzane z surowców odnawialnych, jak i tworzywa biodegradowalne wytwarzane z surowców odnawialnych oraz biodegradowalne z surowców petrochemicznych. Współcześnie wiele prac badawczych skierowanych jest w kierunku biodegradowalnych tworzyw sztucznych ze źródeł odnawialnych co jest wynikiem zmian w prawie związanym z ochroną środowiska. Biodegradowalne polimery ze źródeł odnawialnych to grupa związków wielocząsteczkowych, które pod wpływem enzymów wytwarzanych przez mikroorganizmy (bakterii) ulegają stopniowej degradacji aż do całkowitego rozkładu, który następuje pod wpływem czynników tj.: wilgoć, temperatura, obecność związków fosforu i azotu. Powyższe warunki zachodzące podczas kompostowania powodują rozkład biologiczny polimeru w środowisku na biomasę, wodę oraz dwutlenek węgla. Polilaktyd to najpopularniejszy biodegradowalny polimer otrzymywany na drodze kondensacji kwasu mlekowego. Polilaktyd zaliczany jest do poliestrów alifatycznych o dużej przezroczystości, połysku oraz sztywności. Polilaktyd daje się łatwo formować z wykorzystaniem typowych urządzeń przetwórczych. Jego wadą w porównaniu do tworzyw tj. polipropylen czy polietylen jest stosunkowa duża gęstość ($1,24 \text{ g/cm}^3$). Właściwości mechaniczne i termiczne PLA zapewniają podobną a nawet lepszą charakterystykę użytkową w porównaniu z produktami z tradycyjnych tworzyw termoplastycznych. Polilaktyd charakteryzuje się wysokim modułem sprężystości przy rozciąganiu, zdolnością do zachowywania nadanego kształtu, odpornością na działanie tłuszczów oraz promieniowanie UV. Rozwój tworzyw biodegradowalnych staje się coraz popularniejszy w dziedzinie opakowań w szczególności w przemyśle spożywczym (folie do pakowania pieczywa, świeżych owoców czy warzyw). Większość prowadzonych prac naukowych nad biodegradowalnymi tworzywami ukierunkowana jest na różnorodne wykorzystania skrobi z kukurydzy, pszenicy, ryżu bądź ziemniaków. Nacisk na rozwój tworzyw z udziałem surowców odnawialnych spowoduje ich dalszy, szybki rozwój z uwagi na możliwość obniżania cen [1-10].

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Komponentami użytymi do wykonania próbek były: polilaktyd zwany dalej PLA w postaci granulatu poddany wcześniejszym zabiegom przygotowawczym (oczyszczaniu i suszeniu przez 12h w temperaturze $40-45^\circ\text{C}$) oraz ekstrakty naturalne tj. olejek migdałowy oraz kawowy (Rys.1). Dane techniczne PLA o nazwie handlowej Ingeo Biopolymer 7001D przedstawiono w tablicy 1.



Rysunek 1. Użyte komponenty: a) PLA, b) olejek kawowy, c) olejek migdałowy
Figure 1. The components used: a) PLA, b) coffee oil, c) almond oil

Tablica 1. Dane techniczne PLA Ingeo Biopolymer 7001D

Table 1. Technical data of PLA Ingeo Biopolymer 7001D

Parametr	Wartość
Gęstość	1,24 g/cm ³
Temperatura zeszklenia	55-60°C
Temperatura krystalizacji	145-160°C
Barwa	Transparentna
Temperatura formowania	80-100°C
Temperatura płynięcia	200-220°C
Głowica zasilająca	20°C
Kanał zasilający	180°C
Dysza	210-220°C

Główną przesłanką zastosowania wytypowanych dodatków w formie olejków naturalnych są ich własności eteryczne, antyseptyczne i bakteriobójcze, oraz nieszkodliwość (dopuszczalne do spożycia i/lub długotrwałego kontaktu z żywnością), stosunkowo niski koszt oraz duża dostępność na rynku.

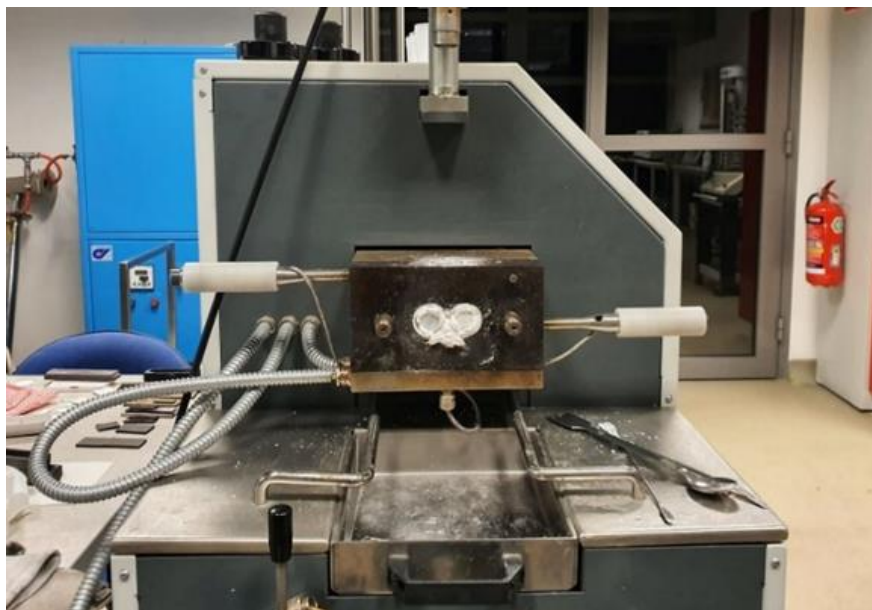
1.1. Wytworzenie blend

W celu uzyskania mieszaniny PLA z funkcyjnymi ekstraktami naturalnymi o różnych udziałach zestawiono w tablicy 2, komponenty poddano homogenizacji przy pomocy gniotownika firmy Zamak Mercator (Rys. 2). Komponenty mieszano w temperaturze 210°C przy prędkości 10 obrotów/min. przez 20 minut, a następnie przy prędkości 20 obrotów/min przez 3 minuty. Ilość tworzywa podanego do gniotownika wynikała z gęstości PLA oraz pojemności komory urządzenia. Wytworzone mieszaniny pocięto i w postaci granulatu przedstawiono na rysunkach 3 oraz 4.

Tablica 2. Warianty wytworzonych mieszanin termoplastycznych

Table 2. Variants of prepared thermoplastic mixtures

Wariant 1	Wariant 2	Wariant 3	Wariant 4
37,5g PLA + 1ml olejku migdałowego	37,5g PLA + 2ml olejku migdałowego	37,5g PLA + 1ml olejku kawowego	37,5g PLA + 2ml olejku kawowego



Rysunek 2. Gniotownik firmy Zamak Mercator
Figure 2. The Zamak Mercator crusher

a)



b)



Rysunek 3. PLA z dodatkiem a) 1 ml, b) 2 ml olejku kawowego
Figure 3. PLA with the addition of a) 1 ml, b) 2 ml of coffee oil

a)



b)



Rysunek 4. PLA z dodatkiem a) 1 ml, b) 2 ml olejku migdałowego
Figure 4. PLA with the addition of a) 1 ml, b) 2 ml of almond oil

1.2. Wyznaczenie współczynnika płynięcia

Współczynnik płynięcia MFI (ang. Melt Flow Index) wyznaczono w celu określenia przetwarzalności nowo opracowanych materiałów termoplastycznych dedykowanych na opakowania stosowane w branży spożywczej. MFI dla konstruktorów, technologów i przetwórców materiałów termoplastycznych jest drogocenną wskazówką mówiącą o zachowaniu się tworzywa podczas przepływu w kanałach przepływowych narzędzi przetwórczych, jak i w ich gniazdach. Im większa jest wartość tego wskaźnika tym dłuższe można stosować drogi płynięcia termoplastu, można też projektować więcej gniazd, zmniejszać zaokrąglenia lub pole przekroju poprzecznego wytwarzanych detali [7].

MFI oznaczono za pomocą plastometru Mflow firmy Zwick/Roell (Rys. 5). Badanie przeprowadzono w znormalizowanych warunkach określonych przez normę PN-EN ISO 1133. Uplastycznione tworzywo wytłoczono przez dyszę plastometru w temperaturach 190°C (czyste PLA), 170°C (PLA z dodatkiem 1 ml olejku kawowego oraz z dodatkiem 1 i 2 ml olejku migdałowego) oraz 150°C (PLA z dodatkiem 2 ml olejku kawowego). Przed rozpoczęciem badania ustalono zmienne, które odgrywają kluczową rolę przy określeniu wskaźnika MFR. Po osiągnięciu przez plastometr zadanej temperatury przeprowadzenia badania, każdorazowo odmierzono 5 g materiału wsadowego. Następnie granulat umieszczono w kanale badawczym i poddano wstępnemu grzaniu przez 300 sekund. Na podgrzaną masę zadziało obciążeniem 2,16 kg. Po osiągnięciu przez tłok badawczy zakresu pomiarowego, rozpoczęto właściwy pomiar płynięcia materiału, droga pomiarowa wynosiła 20 s, a ustalona liczba odcinków wynosiła 7. Po wykonaniu badania każdy odcinek zważono i wprowadzono dane do programu Test XpertII w celu określenia masowego wskaźnika szybkości płynięcia badanego materiału polimerowego.



Rysunek 5. Plastometr Mflow firmy Zwick/Roell
Figure 5. Mflow Plastometer by Zwick / Roell

3. WYNIKI BADAŃ

Uzyskane odcinki pomiarowe zważono przy użyciu analitycznej wagi laboratoryjnej. Odnotowane wartości wprowadzono do programu Xpert. W przypadku przeprowadzenia badania MFI metodą A, po wstawieniu danych, oprogramowanie automatycznie oblicza masowy wskaźnik szybkości płynięcia PLA. Wagę odcinków wraz z temperaturą badania przedstawiono w tablicy 3. Odcinki uzyskane w badaniu MFI przedstawiono na rysunkach 6-8.

Tablica 3. Waga odcinków otrzymanych w badaniu określenia wskaźnika płynięcia

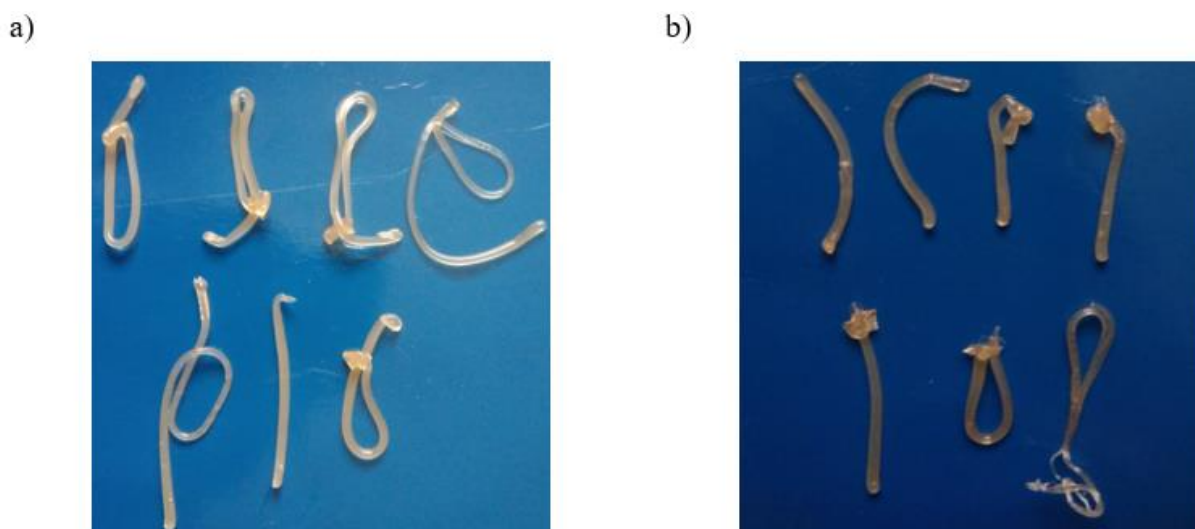
Table 3. Weight of the sections obtained in the determination of the flow index

	PLA czyste (190°C) [g]	PLA + olejek kawowy 1 ml (170°C) [g]	PLA + olejek kawowy 2 ml (150°C) [g]	PLA + olejek migdałowy 1 ml (170°C) [g]	PLA + olejek migdałowy 2 ml (170°C) [g]
1.	0,1648	0,3101	0,1848	0,1048	0,1910
2.	0,1473	0,3203	0,1868	0,1132	0,1744
3.	0,1743	0,3176	0,1900	0,1183	0,1698
4.	0,1508	0,3099	0,1956	0,1102	0,1825
5.	0,1801	0,3260	0,1900	0,1227	0,2054
6.	0,1850	0,3146	0,1963	0,1342	0,1978
7.	0,1548	0,3312	0,1935	0,1290	0,1639

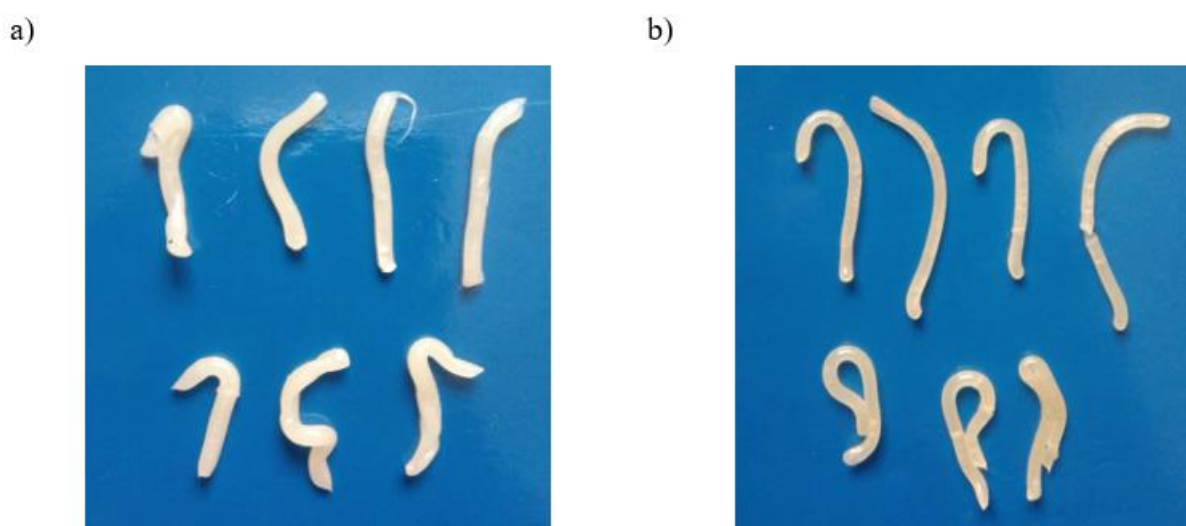


Rysunek 6. Czyste PLA po wykonaniu badania

Figure 6. Clean PLA after the test



Rysunek 7. PLA z dodatkiem a) 1 ml, b) 2 ml olejku kawowego po wykonaniu badania
 Picture 7. PLA with the addition of a) 1 ml, b) 2 ml of coffee oil after the test



Rysunek 8. PLA z dodatkiem a) 1 ml, b) 2 ml olejku migdałowego po wykonaniu badania
 Figure 8. PLA with the addition of a) 1 ml, b) 2 ml of almond oil after the test

Dane wprowadzono do programu XpertII w celu obliczenia wskaźnika płynięcia materiału. Zgodnie z normą ISO 1133 objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia obliczany zgodnie ze wzoru [6]:

$$MVR(T, m) = \frac{A \cdot 600 \cdot l}{t}$$

Gdzie:

MVR – objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia wyrażony w $\text{cm}^3/10 \text{ min}$,

T – temperatura uplastycznionego materiału,

m – masa nominalna tworzywa w gramach wyjściowa,

A – pole powierzchni tłoka (nominalna wynosi $0,711 \text{ cm}^2$),

l – długość otworu formy w cm,

t – czas w sekundach

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR oblicza się tak samo jak MVR, z wyjątkiem tego, że licznik mnoży się przez gęstość (ρ , g/cm³) tworzywa wytłoczonego w temperaturze, w której wykonano badanie. MFR wyrażony jest w g/10 min [6]:

$$MFR = MVR \cdot \rho$$

W tabelicy 4 przedstawiono wyznaczony masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR dla poszczególnych materiałów.

Tablica 4. Wyniki MFR dla badanych w pracy termoplastów

Table 4. MFR results for thermoplastics tested in the work

Material + temperatura badania	MFR [g/10 min]
Czyste PLA (190°C)	4,89
PLA + olejek kawowy 1 ml (170°C)	9,56
PLA + olejek kawowy 2 ml (150°C)	5,73
PLA + olejek migdałowy 1 ml (170°C)	3,57
PLA + olejek migdałowy 2 ml (170°C)	5,51

Reologiczne własności wytworzonych materiałów analizowano na podstawie wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia. Jest to metoda, którą stosuje się do oceny płynności tworzywa w temperaturze przetwórstwa dla zadanego obciążenia. Wyniki badania MFR potwierdzają, że udział olejków w polimerze zwiększa wrażliwość reologiczną na temperaturę przetwórstwa. Objawia się to zwiększeniem wartości wskaźnika MFR (wraz z obniżeniem temperatury) w porównaniu do czystego PLA. Temperatura 190°C jest za wysoka do prawidłowego przeprowadzenia badania materiału wraz z dodatkiem funkcyjnym. Tworzywo jest zbyt płynne, uniemożliwiając uzyskanie prawidłowych odcinków pomiarowych. Wykonanie badania w temperaturze 150°C możliwe było tylko w przypadku polilaktydu z dodatkiem 2 ml olejku kawowego. Pozostałe materiały nie zostały odpowiednio uplastycznione aby pobrać odcinki. Wskaźnik szybkości płynięcia powiązany jest ze zmianą lepkości materiału. Zmniejszenie wartości lepkości polimeru objawia się zwiększeniem wartości wskaźnika płynięcia. Wraz ze wzrostem ilości dodatku w postaci olejku kawowego następuje obniżenie wartości wskaźnika MFR. Dodatek olejków pozwala na obniżenie temperatury płynięcia polilaktydu, co może mieć istotny wpływ na bardziej ekonomiczne przetwórstwo tego materiału w przemyśle, dodatkowe ich własności eteryczne, antyseptyczne czy bakteriobójcze pozwalają zwiększyć funkcjonalność tych materiałów w branży opakowalniczej szczególnie w aplikacjach związanych z przechowywaniem i/lub transportem żywności.

4. WNIOSKI

W oparciu o wykonane badanie stwierdzono, że zastosowanie naturalnych dodatków pozwala na zwiększenie funkcjonalności oraz ograniczenie ilości zastosowanego polimeru, co korzystnie wpływa na aspekty ekologiczne, a także niesie ze sobą możliwość szerszych modyfikacji ich własności. Główną przyczyną zastosowania dodatków w formie olejków naturalnych jest ich nieszkodliwość i stosunkowo niski koszt oraz duża dostępność na rynku. Dodatki w formie olejku w łatwy sposób miesza się z polimerem w sposób równomierny, co jest istotne w procesach dalszego przetwórstwa materiału. Ponadto w przypadku stosowania płynnych dodatków, podczas przetwórstwa materiału kompozytowego nie powstają siły tarcia, występujące w przypadku dodatków proszkowych, które mogą mieć negatywny wpływ zarówno na materiał jak i urządzenie w którym jest przetwarzany. Obecność oraz ilość zastosowanych dodatków wpływają na zmianę temperatury płynięcia użytego termoplastu (PLA). Najniższą temperaturę płynięcia spośród wszystkich opracowanych mieszanin zaobserwowano w przypadku PLA z dodatkiem 2ml olejku kawowego (150°C), odnotowano 21% spadek wskaźnika płynięcia w odniesieniu do czystego PLA. Domieszkowanie PLA cząstkami pochodzenia naturalnego daje możliwość pozyskania w pełni biodegradowalnego tworzywa, którego własności można modyfikować poprzez dobór i ilość napełniacza. W zależności od zastosowania oraz wymaganych własności stosuje się blendy z polisacharydami: skrobią, która obniża cenę i skraca czas biologicznego rozkładu, a także celulozą w postaci włókien, zwiększającą sztywność i odporność na temperaturę. PLA można także domieszkować napełniaczami nieorganicznymi takimi jak talk, mika itd., a ponadto włóknami węglowymi oraz cząstkami pochodzenia roślinnego (np. drewno, korek).

Poliaktyd stanowi dobrą alternatywą dla stosowanych obecnie materiałów polimerowych wytwarzanych z ropy naftowej, gazu ziemnego czy węgla. Jego główną zaletą jest biodegradowalność, co wyróżnia go spośród innych obecnie stosowanych tworzyw termoplastycznych. Termoplasty biodegradowalne cieszą się dużą popularnością w dzisiejszych czasach, głównie ze względu na globalny nacisk stawiany na ekologię oraz ograniczenie ilości produkowanych odpadów a także samoświadomość proekologiczną konsumentów. Przesłanki te stanowiły podwaliny do podjęcia prac badawczych nad zwiększeniem funkcjonalności PLA właśnie w tym kontekście.

Uwagi ogólne

Niniejsze opracowanie powstało w ramach działań Studenckiego Koła Naukowego Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Kompozytów „HEAD TO HEAD” działającego przy Katedrze Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych na wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

5. LITERATURA

1. Piecyk L., „Biopolimery do produkcji opakowań”, *Opakowanie* 3/2008.
2. Żakowska H., „Biotworzywa do produkcji opakowań żywności”, *Przemysł spożywczy*, tom 72, 2018.
3. Żakowska H., „Opakowania żywności polilaktydu (PLA)”, *Opakowania* 8/2006.
4. Żakowska H., „Biodegradowalne materiały opakowaniowe z kwasu polimlekowego (PLA)”, *Opakowania* 4/2014.

5. Fabijański M., „wielokrotne przetwórstwo polilaktydu”, Przemysł chemiczny 95/4, Politechnika Warszawska, 2016.
6. <https://www.plastech.pl/plastechopedia/MFI-810>, dostęp 28.11.2020
7. Garbacz T., Sikora J.W., „Przetwórstwo tworzyw polimerowych”, Część 1, Politechnika Lubelska, Lublin 2012.
8. Klepka T. (red.), „Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo”, Część 3, Politechnika Lubelska, Lublin 2017.
9. Rabek J. F., „Współczesna wiedza o polimerach. Polimery naturalne i syntetyczne, otrzymywanie i zastosowania”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Tom 2., Warszawa 2017.
10. Cylkowski P., „Rynek polimerów na świecie”, <https://www.parkiet.com/artykul/273477.html?preview=&remainingPreview=&grantedBy=preview&>; dostęp 10.08.2020.

Wpływ obróbki laserowej na własności biomateriałów metalowych

P. Janiak^a, J. Popis^a, D. Krużołek^a, S. Schlappa^a, K. Koryciak^a, M. Bonek^b

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

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

Streszczenie: W pracy zostały przedstawione biomateriały metalowe oraz wymagania jakie muszą spełniać, by znaleźć zastosowanie w ludzkim organizmie. Mogą być one wykonane z różnego rodzaju materiałów, przy zachowaniu odpowiednich parametrów. Dzięki zastosowaniu obróbki laserowej możliwe jest uzyskanie pożądaných własności mechanicznych dzięki, którym biomateriały mogą być wykorzystywane w różnych dziedzinach implantologii.

Abstract: The paper presents metal biomaterials and the requirements they must meet in order to be used in the human body. They can be made of various types of materials, while maintaining the appropriate parameters. Thanks to the use of laser treatment, it is possible to obtain the desired mechanical properties, thanks to which biomaterials can be used in various fields of implantology.

Słowa kluczowe: biomateriały metalowe, obróbka laserowa, inżynieria powierzchni

1. WSTĘP

Wraz z początkiem XIX wieku niemieccy inżynierowie opatentowali skład pierwszej stali nierdzewnej. Umożliwiło to upowszechnienie stosowania materiałów metalowych w wielu gałęziach medycyny, co spowodowało że zyskały one miano biomateriałów [1,2]. Niezwykle szybki rozwój badań nad ich potencjalnymi biomedycznymi zastosowaniami sprawił, że w latach 50. ubiegłego wieku powstała pierwsza generacja biomateriałów, obejmująca implanty tzw. inertne. Ich wspólną cechą była biologiczna obojętność w stosunku do tkanek biorcy. O ile zaletą było niewystępowanie efektu toksycznego dla organizmu, to brak pozytywnej interakcji z tkankami gospodarza stanowił wyzwanie, które przyczyniło się do dalszych badań w tym zakresie. Zaowocowały one ustaleniem w latach 80. drugiej klasy biomateriałów, które zaprojektowano jako bioaktywne oraz bioresorbowalne. Wymagano od nich całkowitej nieszkodliwości zachodzących reakcji biochemicznych na drodze implant - tkanka [1-5].

W dzisiejszych czasach prym wiedzie trzecia generacja biomateriałów, która oferuje nie tylko pełną interakcję z tkankami biorcy, ale również prezentuje własności regeneracyjne

i stymulujące. Biomateriały trzeciej generacji łącząc interdyscyplinarne osiągnięcia wielu dziedzin nauki nazywane są materiałami biomimetycznymi, ponieważ naśladują rozwiązania, które fizjologicznie występują u żywych organizmów [5,6].

2. NOWOCZESNE BIOMATERIAŁY METALOWE

Każdy biomateriał metalowy, który potencjalnie może stanowić substytut ludzkiej tkanki, musi spełnić surowe kryteria. Przekładają się one bowiem na wysokie wymagania systemu immunologicznego, który decyduje o odpowiedzi organizmu na ciało obce, jakim jest implant [7,8]. Od biomateriałów wymaga się:

- Biokompatybilności – biomateriał nie powinien hamować aktywności podziałowej komórek oraz powinien wykazywać brak toksyczności w trakcie i po implantacji. Co więcej, pożądaną cechą jest wywoływanie efektu promocji podziałów zdrowych komórek [9].
- Optymalnych własności mechanicznych – moduł sprężystości biomateriału powinien być optymalnie dopasowany do tkanki docelowej, aby uniknąć generowania naprężeń w materiale, prowadzących do zniszczenia implantu [10].
- Wysokiej odporności na ścieranie – biomateriał powinien wykazywać wysoką odporność na zużycie ściernie, co bezpośrednio jest związane z występowaniem niskiego współczynnika tarcia podczas przesuwania się w tkankach ciała. Jakiegokolwiek produkty zużycia powierzchni mogą być przyczyną lokalnego stanu zapalnego, implementującego konieczność usunięcia implantu [11].
- Wysokiej odporności korozyjnej – jest to kluczowy warunek, ponieważ materiały o niskiej odporności na korozję będą uwalniać jony metali do organizmu, co skutkować będzie uogólnionymi reakcjami alergicznymi o podłożu toksycznym [6].
- Nietoksyczności – materiał nie może być genotoksyczny w stosunku do DNA ani cytotoksyczny (w odniesieniu do komórek) [12].
- Wysokiej odporności zmęczeniowej – biomateriał powinien cechować się wysoką odpornością przed naprężeniami występującymi w jego strukturze [13].
- Porowatości struktury – biomateriał nie może posiadać litej konstrukcji. Należy uwzględnić, że tkanka z którą styczność ma biomateriał jest żywa i prowadzi aktywną wymianę tlenu i składników odżywczych z otoczeniem. Wobec powyższego struktura musi posiadać pory o średnicy od 200 do 300 μm [14].
- Bioresorbowalności – wchłanianie uwalnianych z implantów substancji jest kluczowym warunkiem regeneracji tkanki [15].
- Biodegradowalności – biomateriały, które docelowo mają ulec degradacji w organizmie muszą dokonać tego w sposób nietoksyczny i bezpieczny, spełniając również kryterium bioresorbowalności [15].

Niezawodność biomateriałów metalowych, wynikająca bezpośrednio z ich wysokich własności mechanicznych oraz bardzo dobrej biokompatybilności, sprawiła że są one powszechnie stosowane do wytwarzania wyrobów medycznych, które służą do zastępowania tkanek twardych. Są to np. sztuczne stawy biodrowe, płytki kostne czy implanty dentystyczne. Nie sposób przedstawić wszystkie rodzaje biomateriałów, jednakże warto przybliżyć najczęściej stosowane [5-10]:

- Stopy tytanu – są one cenione ze względu na wysoką biokompatybilność, która sprawia, że stanowią materiały pierwszego wyboru do produkcji implantów przeznaczonych dla stomatologii. Ponadto posiadają bardzo dobre własności mechaniczne, doskonałą odporność na korozję dzięki wytwarzaniu warstwy tlenku TiO_2 oraz niewielką wagę. Jednakże stopy tytanu posiadają przeciętne własności trybologiczne, ze względu na fakt, że tlenek TiO_2 nie pełni funkcji ochrony mechanicznej powierzchni [16].
- Stale nierdzewne – współczesne piśmiennictwo podaje, że jedyną zarejestrowaną stałą stosowaną jako biomateriał jest austenityczna stal nierdzewna 316L [13]. Może to wynikać z faktu, że częstym pierwiastkiem stopowym w stalach jest nikiel, który powoduje silne reakcje alergiczne. Nowy trend badawczy jest ukierunkowany na opracowanie składu stali nierdzewnej nie zawierającej niklu. Trwają badania nad stalami o wysokiej zawartości azotu [17].
- Stopy kobaltu – odporność na zużycie trybologiczne stopów kobaltu jest wyższa niż stopów tytanu i stali nierdzewnych. Zauważono, że w stopach o składzie Co-Cr-Mo węgliki są zdyspergowane, co znacząco przekłada się na zwiększenie własności wytrzymałościowych. Z tego względu stopy kobaltu są dedykowane implantom pracującym w wymagających warunkach, np. endoprotezom stawów biodrowych. Niemniej jednak obecność niklu w stopach Co-Cr jest czynnikiem promującym silne reakcje alergiczne [2,13,17].

Nowoczesne biomateriały metalowe nie są pozbawione ograniczeń wynikających z ich składu. Zauważono, że długotrwała ekspozycja na powszechnie występujący nikiel prowadzi do zapalenia skóry oraz tkanek miękkich [8]. W perspektywie długoterminowej implantacji zauważono również niebanalny wpływ jonów glinu i wanadu, zawartych w stopach tytanu. Stwierdzono, że są one jednym z czynników promujących występowanie choroby Alzheimera, osteomalacji oraz licznych neuropatii [18]. Ostatnie doniesienia sugerują, że kobalt został uznany jako pierwiastek o działaniu rakotwórczym [19].

3. OBRÓBKA LASEROWA

Współczesna inżynieria powierzchni w aspekcie biomateriałów metalowych musi zmierzyć się z kilkoma głównymi problemami. W toku długotrwałej eksploatacji materiały te ulegają znacznemu zużyciu powierzchniowemu. Dotyka je również postępująca korozja. Oba procesy prowadzą do wymywania jonów metali, co objawia się toksycznym zatruciem ogólnoustrojowym. Stan ten prowadzi bezpośrednio do rewizyjnej operacji, celem usunięcia implantu [20]. Kolejnym problemem jest fakt, że stopy na osnowie kobaltu i tytanu są całkowicie bioinertne. Oznacza to, że cechują się niewielką osteointegracją z sąsiadującą tkanką kostną. Na skutek odpowiedzi organizmu wokół implantu tworzy się twarda powłoka z tkanki włóknistej, która uniemożliwia trwałe zespolenie kości z implantem [20-22].

W związku z powyższym istnieje konieczność poprawy własności użytkowych powierzchni biomateriałów metalowych. Literatura opisuje wiele prób, jednakże ostatnie koncentrują się wyłącznie na modyfikacji powierzchni, bez ingerowania w pozostały materiał, co uzasadnione jest niepotrzebną komplikacją procesu oraz czynnikami ekonomicznymi. Szerokim zainteresowaniem badawczym cieszą się trzy sposoby [23,24]:

- Modyfikacja powierzchni w toku zachodzących reakcji, prowadzących do uzyskania twardej i gładkiej powierzchni.

- Okładanie materiału twardą i odporną na zużycie powłoką.
- Bezpośrednie nakładanie odpornej na ścieranie powłoki na materiał.

Laserowe techniki obróbki powierzchni cieszą się szczególną popularnością, szczególnie gdy są one stosowane do modyfikacji powierzchni materiałów specjalnych. Zastosowanie znajduje cały wachlarz metod, zarówno te najprostsze jak laserowe przetapianie proszków czy napawanie, jak i złożone procesy typu przyrostowego: laserowe wykonywanie ostatecznego kształtu i wymiaru (ang. LENS), selektywnego spiekania laserowego (ang. SLS) czy natryskiwania laserowego [22-25].

Techniki laserowej obróbki powierzchni biomateriałów mają szereg zalet. Największą z nich jest możliwość pracy z różnymi materiałami bez konieczności wykonywania znaczących modyfikacji konfiguracji. Istotnym jest też fakt, że obróbkę laserową można przeprowadzać na wybranych obszarach materiału, a nie wyłącznie globalnie [24]. Wynika to z faktu niewielkiej średnicy wiązki laserowej i precyzyjnego systemu pozycjonowania. Przewagę nad tradycyjnymi metodami zyskują również zdecydowanie wyższe szybkości chłodzenia w przypadku obróbki laserowej, co znacząco przekłada się na wzrost jej wydajności. Wypadkowa tych cech umożliwia efektywne wykorzystywanie technik laserowych do obróbki złożonych, rozwiniętych powierzchni implantów, np. przegubowych [24-26]. Jednakże metody te nie są pozbawione wad. Podstawową jest koszt i czasochłonność adaptacji systemu laserowego do nowych materiałów i uzyskanie odpowiedniego stopnia powtarzalności, jak również koszt instalacji odpowiednich maszyn i urządzeń, kontrola środowiska pracy i precyzyjne pozycjonowanie. Większość systemów obróbki laserowej nie jest w stanie przetwarzać więcej niż jednej części naraz. Techniki laserowej obróbki powierzchni generują ogromne ilości ciepła, które muszą ulec rozproszeniu. Z tego względu nie można stosować tych metod do próbek bardzo cienkich, ponieważ nie dysponują one wystarczającą masą. Techniki laserowe nie będą również zbyt skuteczne w wytwarzaniu cienkich powłok [24-27].

W zależności od zastosowanej metody obróbki powierzchni biomateriału zastosowany będzie inny rodzaj lasera. Najbardziej popularnym jest Nd:YAG oraz gazowe lasery CO₂. Techniki wytwarzania przyrostowego (np. LENS) oraz techniki napawania laserowego wykorzystują lasery dysponujące falą ciągłą, z kolei stosując metodę SLS maszyny mogą wykorzystywać lasery impulsowe. Lasery światłowodowe stanowią obiecującą propozycję, ze względu na prostotę obsługi i niższe koszty eksploatacji [27,28].

Moc lasera jednoznacznie definiuje typ obróbki, która może być dwojakiego rodzaju. Pierwszy rodzaj wykorzystuje moc lasera wyłącznie do przetopienia i szybkiego zestalenia powierzchni biomateriału, bez udziału dodatkowego materiału. Kluczowa jest atmosfera przeprowadzanego procesu. Jeżeli jest ona obojętna (argon) to wystąpi tylko efekt hartowania powierzchni, powodując wzrost twardości i poprawę odporności na ścieranie. Jeżeli środowisko było bogate w tlen lub azot, to istnieje duża szansa, że na powierzchni powstaną fazy azotkowe i tlenkowe, a więc o charakterze ceramicznym, które również znacząco poprawią twardość i odporność na zużycie powierzchni. Drugi typ obróbki laserowej wykorzystywany jest do osadzania powłok na podłożach metalowych lub pokrywania podłoża żądanym materiałem. Materiał powłokowy i materiał rodzimy mogą być do siebie podobne, np. mogą zawierać ten sam pierwiastek, ale mogą też być kompletnie ze sobą nie związane [25-28].

4. PODSUMOWANIE

Współczesne trendy badawcze z dziedziny biomateriałów metalowych koncentrują się na zwiększeniu trwałości implantów, poprzez stałe poszukiwanie metod ulepszania ich powierzchni. Większość dostępnych badań dotyczy zwiększania twardości i odporności na ścieranie podłoża, co powoduje rosnące zainteresowanie metodami obróbki laserowej. Techniki laserowe oferują swobodę optymalizacji parametrów procesu, poprzez modyfikowanie atmosfery, prędkości osadzania czy mocy lasera. Ponadto techniki laserowe umożliwiają obróbkę niewielkich powierzchni, co przekłada się na zmniejszenie kosztów eksploatacji. Poprzez stosowanie takich działań następuje rozwój medycyny oraz implantologii dzięki czemu możliwe jest uniknięcie ponownej ingerencji w organizm człowieka a tym samym ograniczenie cierpienia pacjenta. Biodegradowalne implanty stanowią alternatywę dla dotychczas stosowanych rozwiązań, charakteryzując się naturalnym rozkładem w organizmie ludzkim, nie powodując toksycznych skutków.

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu Studenckiego Koła Naukowego Laserowej Obróbki Powierzchniowej na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej finansowanego w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” (II konkurs).

LITERATURA

1. Pownder, S.L.; Koff, M.F.; Shah, P.H.; Fortier, L.A.; Potter, H.G. Magnetic resonance imaging of an equine fracture model containing stainless steel metal implants. *Equine Vet. J.* 2016, 48, 321–325.
2. Xu, G.; Fu, X.; Du, C.; Ma, J.; Li, Z.; Tian, P.; Zhang, T.; Ma, X. Biomechanical comparison of mono-segment transpedicular fixation with short-segment fixation for treatment of thoracolumbar fractures: A finite element analysis. *Proc. Inst. Mech. Eng. J. Part H Eng. Med.* 2014, 228, 1005–1013.
3. Chen, X.H.; Geng, Y.X.; Pan, F.S. Research progress in magnesium alloys as functional materials. *Rare Met. Mater. Eng.* 2016, 45, 2269–2274.
4. John, Ł. Bioglasses and organic-inorganic composites for bone tissue engineering. *Wiadomości chemiczne* 2012, 66, 1-2.
5. Yang K, Zhou C, Fan H, Fan Y, Jiang Q, Song P, Fan H, Chen Y, Zhang X. Bio-Functional Design, Application and Trends in Metallic Biomaterials. *Int J Mol Sci.* 2018, 19, 24.
6. Eliaz N. Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review. *Materials (Basel).* 2019 Jan 28;12(3):407
7. Patel, N.R.; Gohil, P.P. A review on biomaterials: Scope. Applications & human anatomy significance. *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.* 2012, 2, 91–101.
8. Hussein, M.A.; Mohammed, A.S.; Al-Aqeeli, N. Wear Characteristics of Metallic Biomaterials: A Review. *Materials* 2015, 8, 2749-2768.
9. Williams DF. On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials* 2008;29:2953.
10. Aston DE, Bow JR, Gangadean DN. Mechanical properties of selected nanostructured

- materials and complex bio-nano, hybrid and hierarchical systems. *Int Mater Rev* 2013;58:202.
11. Barfeie, A.; Wilson, J.; Rees, J. Implant surface characteristics and their effect on osseointegration. *Br. Dental J.* 2015, 218, 1–9.
 12. Rouwkema J, Rivron NC, Blitterswijk CA. Vascularization in tissue engineering. *Trends Biotechnol* 2008;26:441.
 13. Teoh, S.H. Fatigue of biomaterials: A review. *Int. J. Fatigue* 2000, 22, 825–837.
 14. Rezwan K, Chen QZ, Blaker JJ. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials* 2006;27:3431.
 15. J. Wilson. 1 - Metallic biomaterials: State of the art and new challenges. *Fundamental Biomaterials: Metals* 2018, 1-33.
 16. Ohidul Alam, M.; Haseeb, A.S.M.A. Response of Ti–6Al–4V and Ti–24Al–11Nb alloys to dry sliding wear against hardened steel. *Tribol. Int.* 2002, 35, 357–362.
 17. Niinomi, M. Recent metallic materials for biomedical applications. *Metall. Mater. Trans. A* 2002, 33, 477–486.
 18. Wennerberg, A.; Albrektsson, T.; Jimbo, R. *Implant Surfaces and Their Biological and Clinical Impact*, 1st ed.; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, Germany, 2015; p. 168.
 19. Yang, Y.; Yang, C.; Zhao, H.; Qu, S.; Li, X.; Li, Y. New developments of Ti-based alloys for biomedical applications. *Materials* 2014, 7, 1709–1800.
 20. C. Heneghan, D. Langton, M. Thompson, Ongoing problems with metal-on-metal hip implants, *BMJ* 344 (2012) e1349.
 21. A. Kurella, N.B. Dahotre, Review paper: surface modification for bioimplants: the role of laser surface engineering, *Journal of Biomaterials Applications* 20 (July 2005).
 22. A. Bandyopadhyay, V. Krishna Balla, M. Roy, S. Bose, Laser surface modification of metallic biomaterials, *JOM* 63 (6) (2011) 94–99.
 23. E. Kannatey-Asibu Jr., *Principles of Laser Materials Processing*, John Wiley, 2009, ISBN: 9780470177983.
 24. K. Das, V. Krishna Balla, A. Bandyopadhyay, S. Bose, Surface modification of laser-processed porous titanium for load-bearing implants, *Scripta Materialia* 59 (2008) 822–825.
 25. G.D. Janaki Ram, C.K. Esplin, B.E. Sticker, Microstructure and wear properties of LENSTM deposited medical grade CoCrMo, *Journal of Material Science: Materials in Medicine* 19 (2008) 2105–2111.
 26. R. Singh, M. Martin, N.B. Dahotre, Influence of laser surface modification on corrosion behavior of stainless steel 316L and Ti–6Al–4V in simulated biofluid, *Surface Engineering* 21 (4) (2005).
 27. M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – a review, *Progress in Materials Science* 54 (2009) 397–425.
 28. A. Bandyopadhyay, B.V. Krishna, W. Xue, S. Bose, Application of laser engineered net shaping (LENS) to manufacture porous and functionally graded structures for load bearing implants, *Journal of Material Science: Material in Medicine* 20 (2009) S29–S34.

Wirtualne badania płynięcia materiałów polimerowych w środowisku Moldex3D – forma „teleskopowa”

K. Jarosiewicz^a, T. Bryła^b, A.J. Nowak^c

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^b Student Politechnika Śląska, Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych,
email: agnieszka.j.nowak@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono proces projektowania formy wtryskowej do badań płynięcia materiałów polimerowych, oraz przeprowadzenie symulacji wtrysku dla wybranych tworzyw termoplastycznych, umożliwiającą wyznaczenie stopnia wypełnienia gniazda formującego, w tym określenie zdolności do przepływu i identyfikacji zjawisk występujących podczas wtrysku. Zakres pracy obejmował dobranie kształtu wypraski, zaprojektowanie modelu i formy w programie SolidWorks oraz wykonanie symulacji wtrysku w programie Moldex 3D.

Abstract: The work aimed to design an injection mold to test the flow of polymeric materials, and to perform injection simulations for selected thermoplastics, enabling the determination of the degree of filling of the mold cavity, including the determination of the flowability and identification of phenomena occurring during the injection. The scope of work included selecting the shape of the molded part, designing the model and the mold in the SolidWorks program, and performing the injection simulation in Moldex 3D.

Słowa kluczowe: materiały polimerowe, kompozyty polimerowe, symulacje formowania wtryskowego, SolidWorks, Moldex3D

Keywords: polymer materials, polymer composites, injection molding simulations, SolidWorks, Moldex3D

1. WSTĘP

Jedną z najczęściej stosowanych metod do wytwarzania seryjnego elementów, z wykorzystaniem termoplastycznych materiałów polimerowych, jest proces wtryskowego formowania. Z tego powodu w wielu firmach korzysta się z programów pozwalających na zasymulowanie procesu. Stosuje się je w celu określenia możliwości wytworzenia wyprasek we wczesnym etapie projektowania, ponieważ pomagają one w przewidywaniu problemów

związanych z formowaniem wtryskowym, umożliwiając wyeliminowanie ich przed przystąpieniem do produkcji. Ułatwiają zrozumienie w jaki sposób forma zostanie wypełniona oraz jakie defekty generuje, np. pułapki powietrza, puste przestrzenie. Najpopularniejszymi programami symulacyjnymi są Moldex3D, Ansys oraz Cadmould. Dzięki nim wprowadzenie nowych form do produkcji jest mniej kosztowne, ponieważ ograniczona zostaje ilość wyprodukowanych prototypów oraz próbek [1, 2].

SolidWorks jest programem komputerowym, wspomagającym projektowanie 3D. Umożliwia on modelowanie parametryczne, czyli takie, gdzie wymiary danego elementu posiadają wzajemne relacje oraz mogą być zmieniane w trakcie projektowania, automatycznie zmieniając wymiary bryły oraz wymiary na powiązanej z nią dokumentacji. Stosuje się go również w celu tworzenia złożów nawet z tysiąca części, rysunków technicznych, animacji, analiz, taki jak: termiczna, statyczna, nieliniowa czy zmęczeniowa. Pozwala także na przeprowadzenie analizy Metodą Elementów Skończonych (FEM – z ang. *Finite Element Method*) oraz Obliczeniowej mechaniki płynów (CFD – z ang. *Computation Fluid Dynamics*). W programie występują bogate bazy materiałowe oraz biblioteki elementów gotowych. Oprogramowanie jest bardzo dobrze integrowane z programami typu CAD [3, 4].

Moldex 3D jest systemem CAE (z ang. *Computer Aided Engineering*) wykorzystywanym do cyfrowej analizy procesu wtryskiwania materiałów polimerowych, przydatnej podczas projektowania form wtryskowych oraz wyprasek. Ułatwia optymalizację projektów oraz wdrażanie wyrobów do produkcji seryjnej, przyczyniając się do oszczędności czasu i pieniędzy. Zastosowanie znalazł w wielu branżach przemysłowych, wykorzystujących tworzywa sztuczne, m.in. medycznej, motoryzacyjnej, elektronicznej, produkcji układów scalonych oraz produktów codziennego użytku. W programie możliwe jest tworzenie oraz importowanie siatki dla analizowanego elementu. Posiada on bardzo dużą dokładność obliczeń, a także dzięki zastosowaniu Metody Objętości Skończonych FVM (z ang. *Finite Volume Method*) możliwe jest wykonanie precyzyjnej symulacji wypełniania gniazda formy wtryskowej. Moldex3D posiada bardzo dobrze rozbudowaną bazę materiałów, umożliwia również wykonanie symulacji wielu różnych technik formowania, z możliwością dostosowania parametrów procesu pod warunki istniejące podczas rzeczywistego formowania. Wyniki symulacji dostarczane są w formie rysunków, wykresów, animacji oraz skali barw na modelu, które można wygenerować w formie raportu [4 – 7].

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

2.1. Projektowanie matrycy

Pracę rozpoczęto od opracowania i zaprojektowania w programie SolidWorks matrycy, służącej do badania płynięcia materiałów polimerowych i kompozytowych, stosowanej do procesu formowania wtryskowego. Forma jest dedykowana dla wtryskarki tłokowej firmy Zamak Mercator, przeznaczonej do badań laboratoryjnych. Z tego powodu geometria zewnętrzna projektowanej matrycy odpowiada wymiarom form stosowanych do tego urządzenia. Jako bazę zastosowano matryce dwudzielną, przedstawioną na rysunku 1, która jest używana do formowania belki przeznaczonej do badań wytrzymałościowych.



Rysunek. 1. Matryca dwudzielna stosowana we wtryskarce tłokowej firmy Zamak Mercator
Figure 1. A two-part die used in a Zamak Mercator piston injection molding machine

2.2. Symulacja wtrysku

W kolejnym kroku, po zamodelowaniu opracowanej matrycy, wykonano symulację formowania wtryskowego w programie Moldex3D. W tym celu wybrano 9 materiałów polimerowych o różnych twardościach oraz temperaturach procesu oraz 3 materiały kompozytowe, składające się z niektórych z powyższych polimerów oraz 20% włókna szklanego. Materiały te zostały wybrane z banku materiałów oprogramowania Moldex3D, w tabeli poniżej znajduje się ich zestawienie (Tab. 1).

Tabela 1. Zestawienie wybranych materiałów do symulacji wtrysku
Table 1. List of selected materials for injection simulation

Nazwa polimeru	Skrót	Producent	Nazwa własna
Poli(etynel-co-octan winylu)	EVA	AKREMA	EVATANE 1003VL2
Polipropylen	PP	BOREALIS	BORCOM BG055AI
Polietylen o niskiej gęstości	LDPE	BOREALIS AG	DAPLEN BHC 5003
Styren-akrylonitryl	SAN	POLIMERI EUROPA	KOSTIL B266
Poli(akrylonitryl-co-batadien--co-styren)	ABS	SABIC (GE)	CYCOLAC DL100
Poli(chlorek winylu)	PVC	ARKEMA	NAKAN RRS 401L
Polikaprolaktam (Poliamid 6)	PA6	DSM	AKULON F126-C
Polioksymetylen	POM	DuPont	DELRIN 150NC-10
Polimetakrylan metylowy	PMMA	CHIMEI	ACRYREX CM205
Polipropylen + 20% włókno szklane	PP + 20%GF	BOREALIS AG	BOREALIS PP GE225U
Poli(akrylonitryl-co-batadien--co-styren) + 20% włókno szklane	ABS + 20%GF	SABIC (GE)	CYCOLAC CGF20
Polikaprolaktam + 20% włókno szklane	PA6 + 20%GF	DSM	AKULON K222-KGV4

Dla powyższych materiałów istnieją różne temperatury procesu, które zestawiono w tabeli 2. Symulacje wtrysku przeprowadzono w oparciu o parametry procesu dostosowane przez oprogramowanie dla każdego materiału w taki sposób, aby formowanie przebiegało jak najmniejszym kosztem. To znaczy, że ustawiony czas wtrysku jest jak najkrótszy, a ciśnienie dopasowane do niego. Parametry procesu wygenerowano dla trzech etapów formowania wtryskowego, tzn. wypełnienie, docisk oraz chłodzenie. W przypadku wtryskarki tłokowej, dla której projektowano matrycę, etapy docisku oraz chłodzenia są nie potrzebne, ponieważ nie posiada ona systemu chłodzącego, jak i docisk przeprowadzany jest ręcznie. Warto jednak wspomnieć o takich możliwościach programu Moldex3D, ponieważ jest on dedykowany dla przemysłu, gdzie wtryskarki są wyższej klasy. Z tego powodu zestawiono jedynie parametry wypełnienia gniazda formy podczas symulacji wtrysku, które przedstawiono w tabeli 3. Nadany czas wtrysku oraz objętość materiału przeznaczanego do wtrysku wynoszą kolejno: 0,1 s i 1,8 cm³.

Tabela 2. Zestawienie temperatur procesu materiałów wybranych do symulacji wtrysku

Table 2. Summary of process temperatures of materials selected for injection simulation

Material	Temperatura wyrzutu [°C]	Temperatura krzepnięcia [°C]	Temperatura zeszklenia [°C]	Zakres temperatur topnienia [°C]	Zakres temperatur formy [°C]
EVA	67,85	87,85	97,85	190 – 230	10 – 50
PP	115	134	130	220 – 260	30 – 50
LDPE	98,85	118,85	128,85	180 – 160	25 – 50
SAN	92,85	112,85	92,85	200 – 250	40 – 80
ABS	95	126	109,85	250 – 280	40 – 80
PVC	128,85	148,85	128,85	170 – 210	40 – 80
PA6	160	180	190	230 – 290	60 – 100
POM	111,85	131,85	141,85	200 – 230	80 – 100
PMMA	111,15	131,15	111,15	210 – 250	50 – 70
PP + 20% GF	100	120	120	230 – 270	30 – 70
ABS + 20% GF	99,85	119,85	99,85	230 – 260	50 – 70
PA6 + 20% GF	150	170	180	230 – 265	50 – 80

Na podstawie przeprowadzonych symulacji, program Moldex3D generuje automatycznie wyniki analizy, które są grupowane w kategorie, zgodne z ich konfiguracją. Wyniki można pobrać w formie raportu, który posiada najważniejsze informacje o procesie, a także wszystkie wyniki przeprowadzonej analizy. Wybrano najistotniejsze pod względem przeprowadzenia procesu formowania wtryskowego, jak i badania płynięcia materiałów parametry, którymi są:

- Czas płynięcia – określa czas potrzebny uplastycznionemu materiałowi do wypełnienia gniazda formy;
- Temperatura płynięcia – wskazuje w jaki sposób ciepło jest przenoszone i rozpraszane podczas formowania wtryskowego;
- Ciśnienie – przedstawia rozkład ciśnienia materiału w bieżącym kroku czasowym;
- Deformacja wypadkowa – pokazuje długość wektora całkowitej deformacji po wyrzucie uformowanego materiału i schłodzenia do temperatury pokojowej.

Tabela 3. Zestawienie wygenerowanych parametrów procesu wypełnienia dla symulacji wtrysku
 Table 3. Summary of the generated parameters of the filling process for the injection simulation

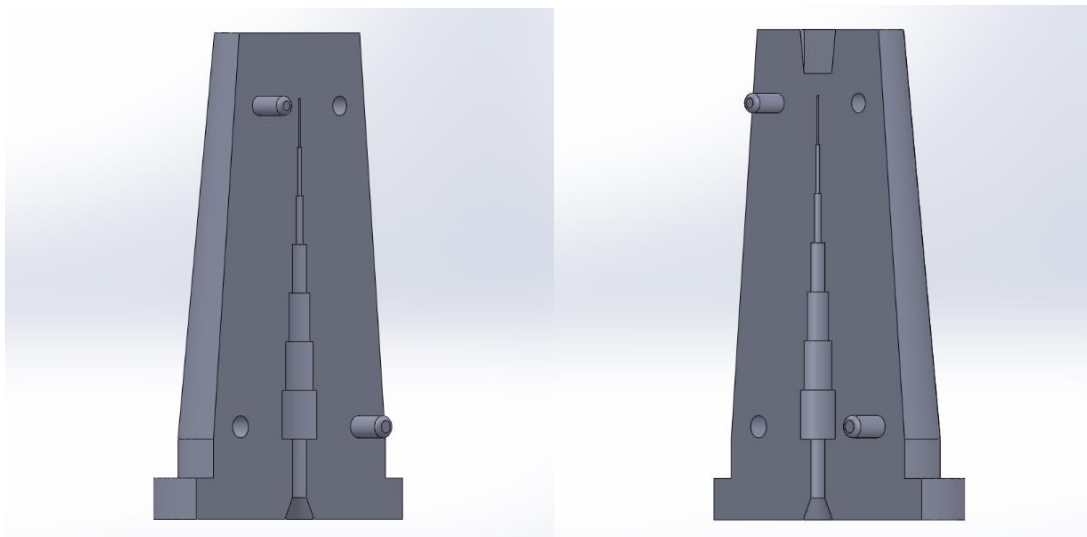
Material	Temperatura topnienia materiału [°C]	Temperatura formy [°C]	Maksymalne ciśnienie wtrysku [MPa]
EVA	210	30	150
PP	240	40	140
LDPE	220	35	150
SAN	225	60	155
ABS	265	60	155
PVC	190	60	155
PA6	260	80	155
POM	215	90	155
PMMA	230	60	155
PP + 20%GF	250	50	140
ABS + 20%GF	245	60	155
PA6 + 20%GF	247,5	65	155

3. WYNIKI BADAŃ

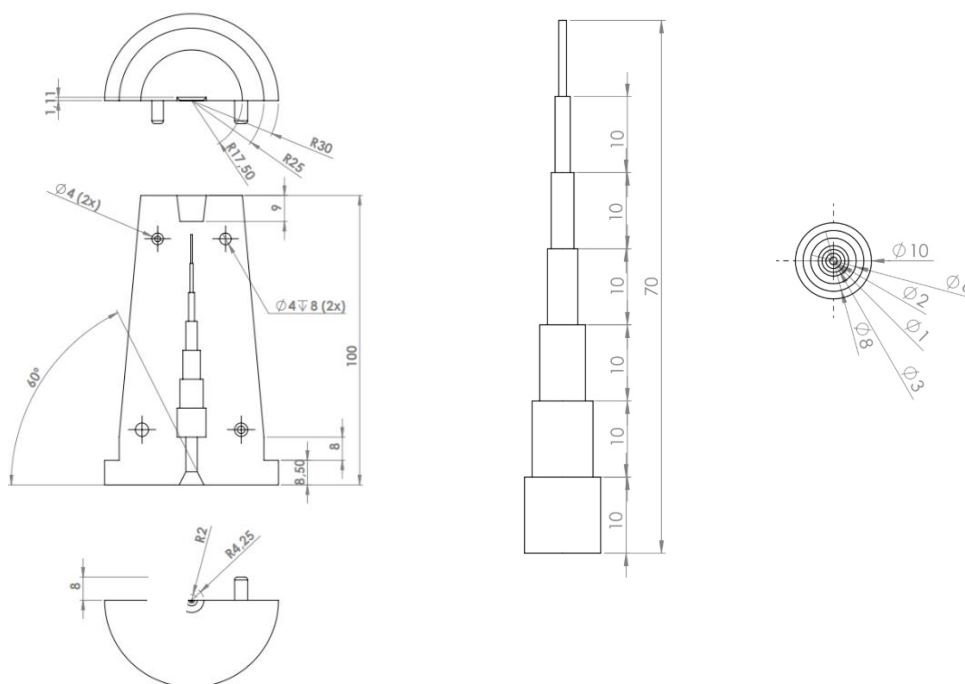
3.1. Projektowanie matrycy

Gniazdo formy zostało tak zaprojektowane, aby utrudnić przepływ uplastycznionego materiału, dlatego jego geometria przypomina kształtem rozsuwaną lunetę. Wypraska otrzymana w trakcie procesu wtrysku, przy użyciu zaprojektowanej matrycy, składałaby się z sześciu walców o wysokości 10 mm, ułożonych od największego do najmniejszego, o średnicach wynoszących kolejno: 10, 8, 6, 3, 2 oraz 1 mm. Jeśli materiał wtryskiwany posiada odpowiednie własności i/lub został uformowany przy odpowiednich parametrach, gniazdo formy powinno zostać całkowicie wypełnione, a uzyskana wypraska pozbawiona defektów. Utrudniać to może skokowa zmiana średnicy gniazda, w którym końcowa szczelina posiada najmniejsze wymiary możliwe do wypełnienia przy możliwościach technologicznych wybranej wtryskarki. Geometria ta również generuje możliwość występowania naprężeń ścinających o wysokiej wartości, wpływających na lepkość materiału.

Projekt matrycy wykonano z wykorzystaniem oprogramowania do modelowania 3D – SolidWorks. Poniżej przedstawiono zdjęcia zamodelowanych części formy dwudzielnej (Rys. 3), a także rysunek techniczny przedstawiający jedną część matrycy, jak i negatyw gniazda – wypraskę (Rys. 4), na podstawie którego przeprowadzono w następnym kroku symulację formowania technologią wtrysku.



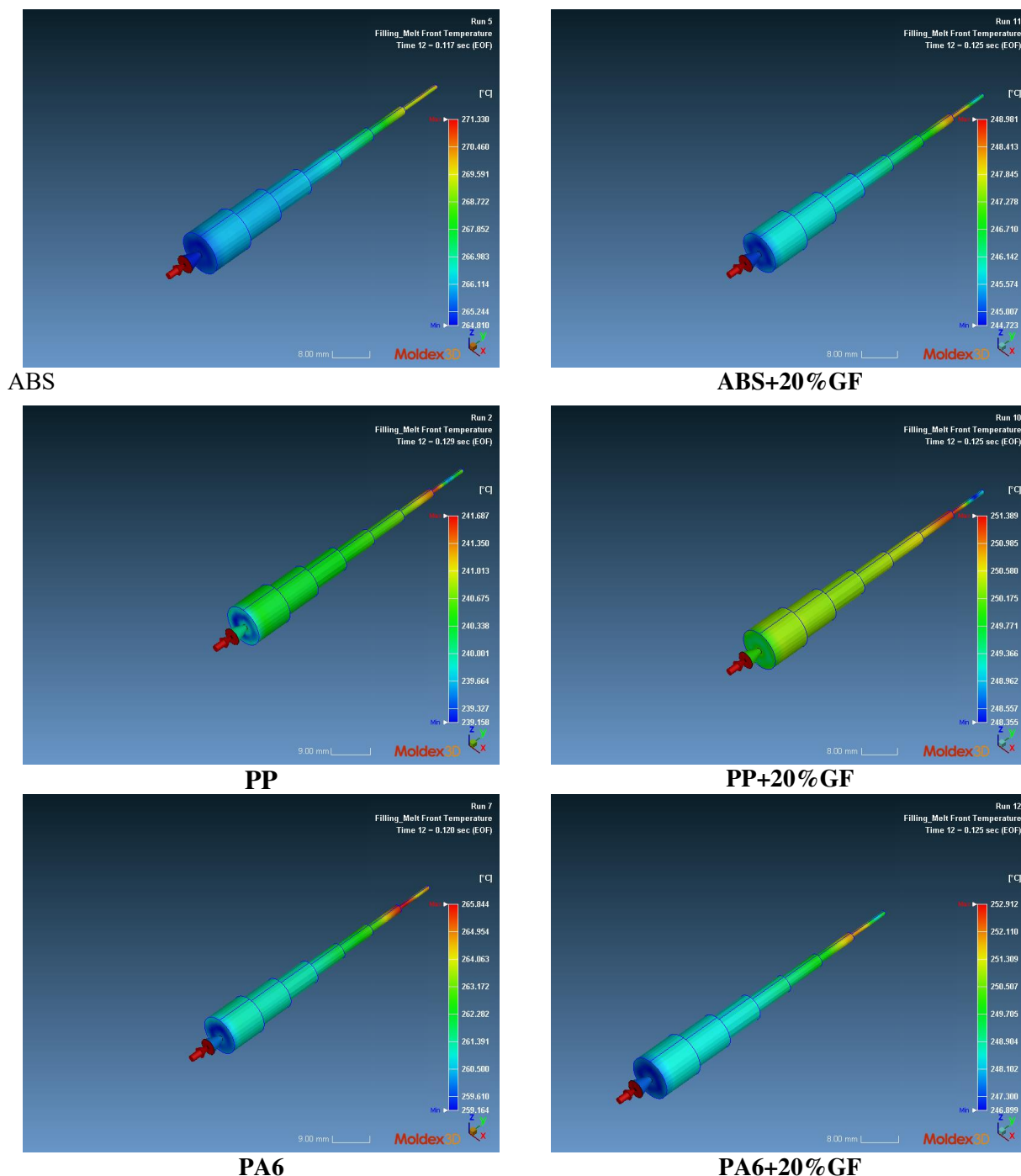
Rysunek 3. Zaprojektowana forma dwudzielna
Figure 3. Designed bipartite form



Rysunek 4 Rysunek techniczny przedstawiający część formy oraz detal
Figure 4. Technical drawing showing a part of the mold and the detail

3.2. Symulacja wtrysku - wyniki

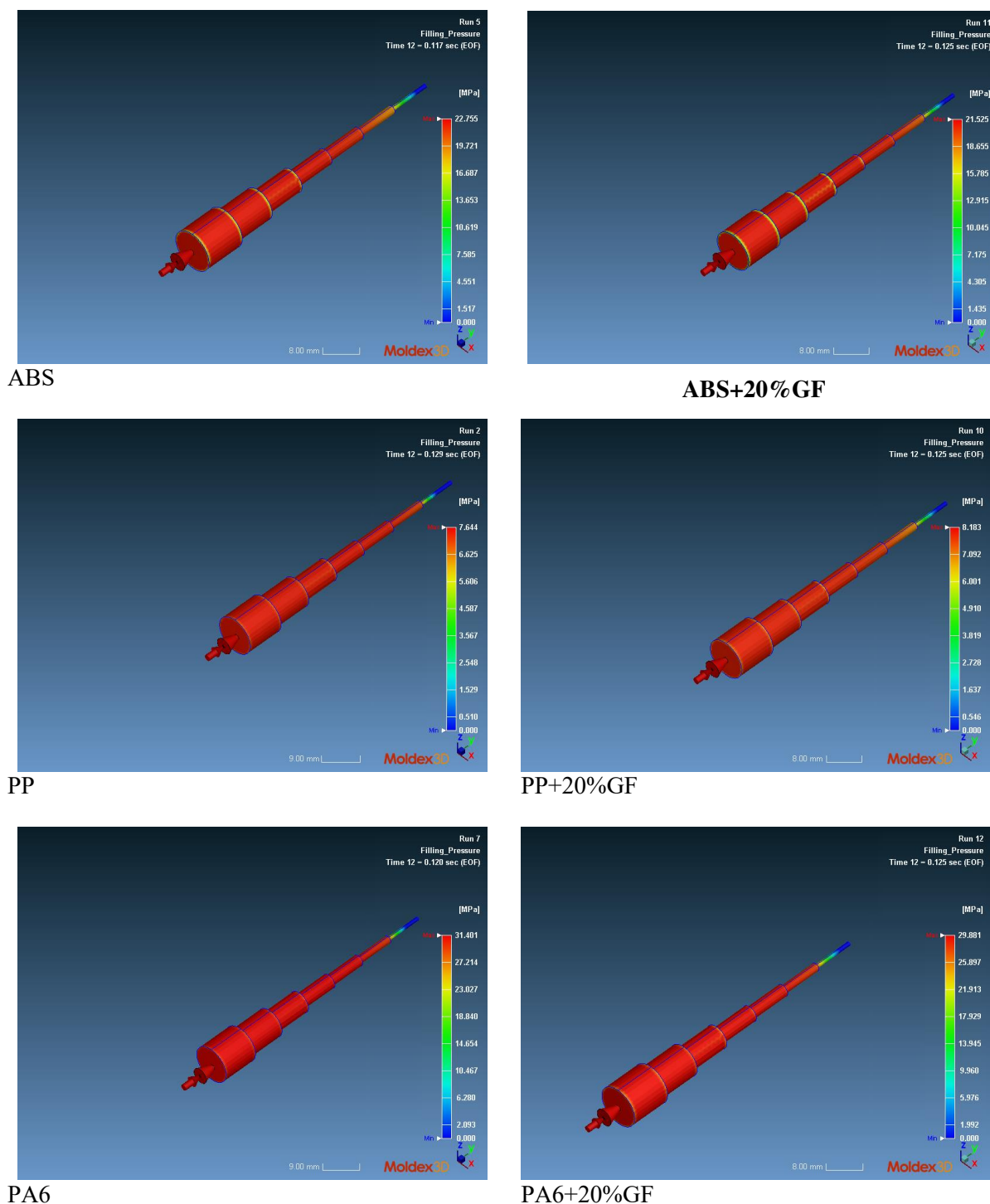
Poniżej przedstawiono wyniki rozpatrywanych parametrów symulowanego procesu wtrysku. Na rysunku 5 przedstawiono wybrane wyniki temperatur płynięcia.



Rysunek 4. Przykładowe wyniki dla temperatury płynięcia analizowanych materiałów
 Figure 4. Exemplary results for the flow temperature of the analyzed materials

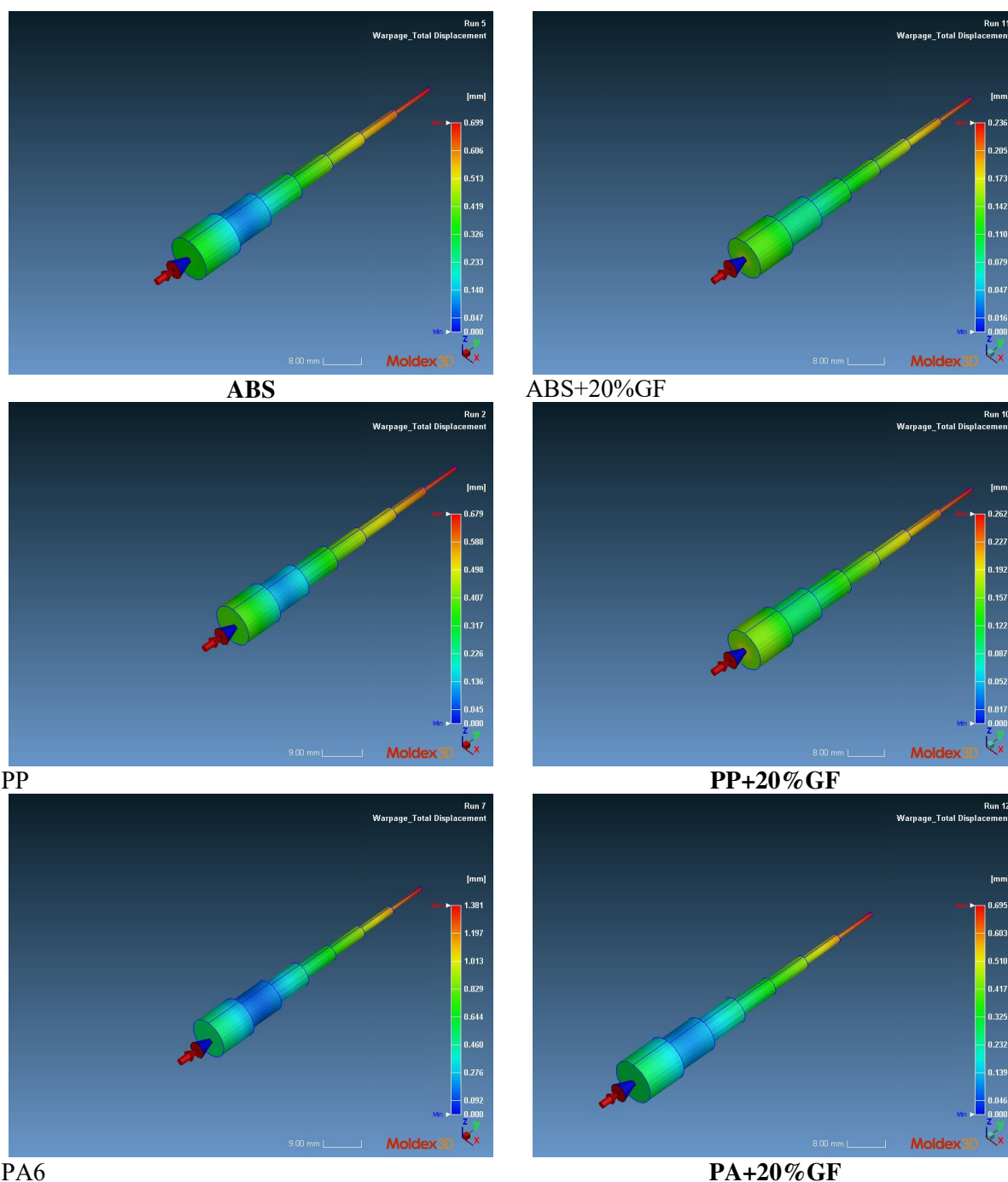
Wynik temperatury płynięcia polimeru przedstawia zarejestrowaną wartość temperatury stopionego materiału w momencie, gdy osiąga on dany punkt. Natomiast wybrane wartości

uzyskanych maksymalnych ciśnień wtrysku przedstawiono w celach porównawczych na rysunku 6.



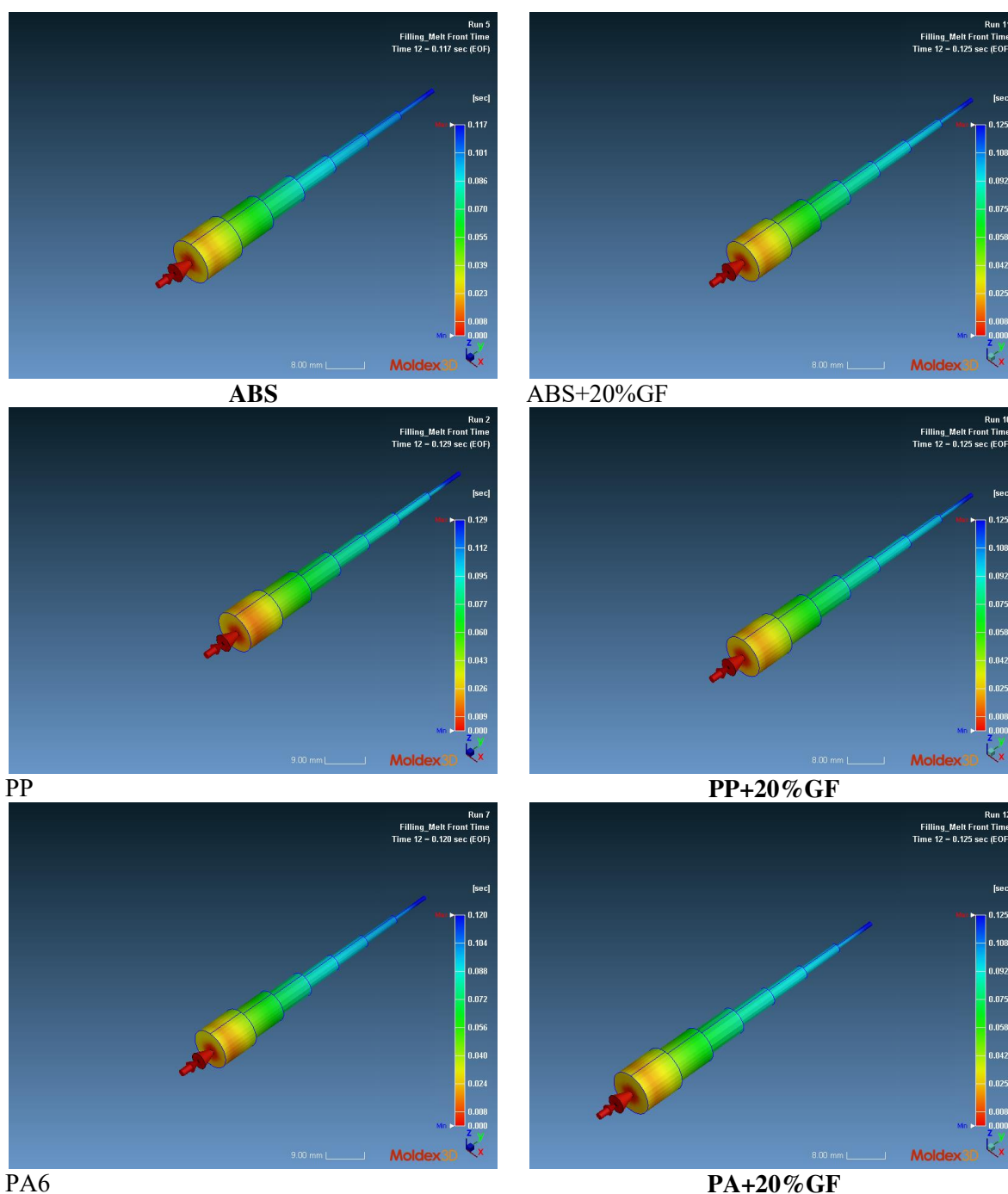
Rysunek 6. Przykładowe wyniki dla ciśnienia wtrysku analizowanych materiałów
 Figure 6. Example results for the injection pressure of the analyzed materials

Wyniki ukazane na rysunku 6 przedstawiają wypadkową deformację po procesie wtrysku materiału polimerowego do formy i schłodzeniu go do temperatury pokojowej.



Rysunek 7. Przykładowe wyniki dla deformacji wypadkowej analizowanych materiałów
Figure 7. Example results for the resultant deformation of the analyzed materials

Przykładowe symulacje zestawione na rysunku 8 przedstawiają w jakim czasie gniazdo formy zostanie w całości wypełnione uplastycznionym tworzywem.



Rysunek 8. Przykładowe wyniki dla czasu płynięcia analizowanych materiałów
 Figure 8. Example results for the flow time of the analyzed materials

Zestawienie wszystkich pozyskanych na drodze symulacji wyników przedstawiono w tabeli 4, zestawiono w niej rzeczywisty czas wypełnienia gniazda formy, maksymalne rzeczywiste ciśnienie wtrysku, maksymalną wypadkową deformację wypraski oraz maksymalną i minimalną temperaturę płynięcia materiału (zaokrągloną do pierwszego miejsca po przecinku), zestawiającą wszystkie wybrane do symulacji wtrysku materiały polimerowe i kompozytowe.

Tablica 4. Zestawienie wybranych wyników analizy dla każdego materiału

Table 4. Summary of selected analysis results for each material

Material	Czas płynięcia [s]	Temperatura płynięcia [°C]		Ciśnienie [MPa]	Deformacja wypadkowa [mm]
		Max.	Min.		
EVA	0,125	217,7	209,6	28,930	0,899
PP	0,129	241,7	239,2	7,644	0,679
LDPE	0,121	226,1	219,3	31,641	0,682
SAN	0,126	229,8	224,9	21,588	0,375
ABS	0,117	271,3	264,8	22,755	0,699
PVC	0,116	199,1	190,0	53,105	0,856
PA6	0,120	264,8	259,2	31,401	1,381
POM	0,114	220,8	215,0	52,527	1,146
PMMA	0,125	236,2	230,0	35,323	0,525
PP + 20% GF	0,125	251,4	248,4	8,183	0,262
ABS + 20% GF	0,125	249,0	244,7	21,525	0,236
PA6 + 20% GF	0,125	252,9	246,9	29,881	0,695

Z powyższej tabeli jak i wyników przedstawionych w poprzednim rozdziale można stwierdzić, że rzeczywisty czas płynięcia każdego materiału minimalnie różni się od czasu zadanego przez program Moldex3D. Materiał, który potrzebował najwięcej czasu, aby wypełnić gniazdo formy to PP, natomiast materiał, potrzebujący najmniej czasu to POM. Czas płynięcia stopniowo maleje dla kolejnych segmentów gniazda. Maksymalne i minimalne temperatury płynięcia materiałów nieznacznie różnią się od temperatur, w których materiały uplastyczniano i zawierają się one w zakresie temperatur topnienia charakteryzujących każdy materiał. Materiały, charakteryzujące się najwyższymi temperaturami to PA6 oraz materiały kompozytowe, natomiast najniższymi – PVC. Temperatura płynięcia dla materiałów LDPE, ABS, PVC oraz wzrasta wraz ze zwiększaniem się odległości od miejsca wtrysku, natomiast w przypadku pozostałych materiałów, w końcowej części gniazda (w walcu o średnicy 1mm) temperatura maleje. Maksymalne ciśnienie uplastycznionego materiału wypełniającego gniazdo

formy przyjmuje największe wartości dla materiałów PVC oraz POM, najmniejsze natomiast – PP, jak i PP wzmocniany włóknem szklanym. Ciśnienie wraz ze zwiększeniem odległości od miejsca wtrysku do końca formy najbardziej maleje w końcowym segmencie gniazda, natomiast w pięciu pierwszych zachowuje ono stałą wartość. Prawie dla każdego materiału, za wyjątkiem PP, SAN, PVC, PA6 oraz POM, ciśnienie maleje na granicy ścianek, w miejscu gdzie znajduje się przeskok średnicy gniazda. Może to wynikać z kąta 90° , który znajduje się między podstawą walca i ścianą boczną, a także własności wtryskiwanych materiałów, co może utrudniać dopłynięcie uplastycznionego materiału. Dla każdego materiału deformacja wypadkowa przyjmuje wartości dodatnie, co oznacza, że wypraski po ochłodzeniu kurczą się. Największe wartości osiągnięte są na końcu wypraski, natomiast najmniejsze na drugim segmencie. Deformacja wypadkowa jest największa dla materiałów POM oraz PA6, natomiast najmniejsze wartości przyjmuje dla materiałów kompozytowych o osnowie PP oraz PA6 wzmocnianych włóknem szklanym. Czas płynięcia dla PP jest nieznacznie dłuższy od jego kompozytu, natomiast w przypadku materiałów ABS i PA6 czas wypełnienia gniazda jest krótszy niż dla ich kompozytowych odpowiedników. Temperatury płynięcia materiałów PA6 i ABS są większe, niż temperatury dla kompozytów z włóknem szklanym w osnowie tych materiałów polimerowych. W przypadku PP jest odwrotnie. Ciśnienie przyjmuje nieznacznie większe wartości maksymalne dla materiału polimerowego PP z włóknem szklanym, niż dla PP. Podobnie dla kompozytów ABS i PA6 wartości maksymalnego ciśnienia nieznacznie się różnią, jednak w przeciwieństwie do PP, czysty ABS i PA6 osiągają wyższe wartości. Deformacja wypadkowa PP z włóknem szklanym posiada wartości nieznacznie różniące się od czystego PP, natomiast w przypadku materiałów kompozytowych z ABS oraz PA6, deformacja, w porównaniu do czystych polimerów, znacznie się zmniejsza.

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można wysnuć następujące wnioski:

1. Każdy materiał poddany symulacji odpowiednio wypełnił gniazdo zaprojektowanej formy. Zauważono, że miejscem najbardziej problemowym w tej kwestii jest ostatni segment gniazda, czyli walec o średnicy 1 mm. Potwierdza to więc podstawowe założenie projektowania formy, którym było utrudnienie płynięcia uplastycznionego materiału, poddawanego formowaniu wtryskowemu.
2. Nie można jednoznacznie określić wpływu dodatku włókna szklanego do materiałów polimerowych na otrzymane wyniki symulacji formowania wtryskowego, ponieważ zależności te różniły się między badanymi materiałami. W przypadku PA6 oraz ABS, wzmocnienie w formie 20% włókien szklanych wydłuża czas płynięcia materiału, obniża także temperaturę jego płynięcia i ciśnienie wtrysku. Wpływa w sposób znaczny na wartość deformacji wypadkowej. Odwrotne zależności wykazało dodanie 20% włókna szklanego do czystego PP.

LITERATURA

1. M. Chlebicki, Z. Budniak, Symulacja komputerowa wtryskiwania tworzywa w procesie formowania osłony silnika samochodowego. Autobusy – Technika, Eksploatacja, Systemy transportowe, 2012.
2. www.plastech.pl dostęp 16.12.2019
3. <https://www.solidworks.pl/> dostęp 07.01.2020

4. <https://www.dps-software.pl/solidworks/> dostęp 08.01.2019
5. Materiały instruktażowe Moldex3D
6. www.moldex3d.com.pl dostęp 10.01.2020
7. Smorawiński A., Technologia wtrysku, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa, 1989.



Uwagi ogólne:

Niniejsze opracowanie powstało dzięki realizacji projektu PBL pt. „Technologie symulacyjne w przetwórstwie tworzyw sztucznych” realizowanego w ramach programu Indywidualne Programy Studiów realizowane w formie Project Based Learning w ramach projektu: "Politechnika Śląska jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje" (III edycja).

Wpływ struktury spawanych stali nierdzewnych na twardość oraz własności korozyjne

M. Jędrzejczyk^a, M. Kaptur^a, M. Bonek^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: marcjed238@student.polsl.pl

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

Streszczenie: W artykule przedstawiono ocenę wpływu parametrów przetapiania laserowego takich jak moc lasera oraz prędkość przetapiania na mikrostrukturę i odporność na korozję elektrochemiczną. Do badań wykorzystano złącza przetapiane laserowo ze stali Lean Duplex 1.4162 (X2CrMnNiN21-5-1), za pomocą lasera dyskowego. Dokonano oceny mikrostruktury materiału rodzimego, przetopienia oraz strefy wpływu ciepła. W ramach badań oceniono również cechy geometryczne napoin, zbadano ich twardość, chropowatość oraz odporność korozyjną.

Abstract: The article presents an assessment of the impact of laser remelting parameters, such as laser power and remelting speed, on the microstructure and resistance to electrochemical corrosion. Laser remelted joints made of Lean Duplex 1.4162 steel (X2CrMnNiN21-5-1) were used for the tests, using a disc laser. The microstructure of the native material, remelting and heat-affected zone were assessed. As part of the research, the geometric features of padding welds were also assessed, their hardness, roughness and corrosion resistance were examined.

Słowa kluczowe: spawanie laserowe, duplex, stal nierdzewna, własności korozyjne, twardość

1. WSTĘP

Współcześnie obserwujemy coraz szybszy rozwój techniki. Stwarza to konieczność stawiania materiałom coraz większych wymagań dotyczących własności mechanicznych i odporności na korozję. Rosnąca popularność stali odpornych na korozję jest związana ze wzrostem wymagań antykorozyjnych stawianych materiałom eksploatowanym w otoczeniu coraz bardziej agresywnym chemicznie, stale rosnącymi wymaganiami odnośnie niezawodności urządzeń i ciągłym dążeniem do obniżania kosztów utrzymania i eksploatacji. Bardzo ważnym problemem obserwowanym w praktyce przemysłowej jest dobór odpowiedniego materiału do pracy w określonym środowisku [1-2].

Konieczność poszukiwania coraz to lepszych materiałów doprowadziła do uzyskania stali duplex i superduplex odpornych na korozję i o wysokiej wytrzymałości w latach czterdziestych XX wieku [1-2].

Skład chemiczny i ferrytyczno- austenityczna mikrostruktura stali duplex sprawia, że materiał ten ma doskonałe właściwości mechaniczne: plastyczność, wytrzymałość na rozciąganie, ciągliwość oraz odporność na korozję [1-2].

Te szczególne własności sprawiły, że mimo tego że od wynalezienia stali duplex minęło już ponad siedemdziesiąt lat, je zastosowanie ciągle rośnie.

Początkowo stal duplex była wykorzystywana głównie do produkcji pomp, zbiorników oraz wymienników ciepła. Wraz z mijającym czasem jej popularność znacząco rosła, aby w końcu „rozkwitnąć” w latach 70. i 80. Przy instalacjach rurociągów podmorskich oraz gazociągów (m. in. a Morzu Północnym) [1-4].

Charakterystyka środowiska morskiego wymaga stosowania najlepszych materiałów. Instalacje podmorskie wymagają przede wszystkim wysokiej odporności na korozję morską oraz wytrzymałości na obciążenia mechaniczne [3-4].

Istotny jest nie tylko materiał, ale też zastosowana metoda jego łączenia. Jest to bardzo ważne ponieważ każde miejsce łączenia jest bardziej narażone na działanie czynników zewnętrznych niż lity materiał. W środowisku wody morskiej najpopularniejszymi metodami łączenia stali są metody spawalnicze [3-7].

Spawalnictwo jest prężnie rozwijającą się dziedziną. Coraz większą popularność zyskują nowoczesne metody spawania m.in. spawanie laserowe. Jest ono również stosowane w instalacjach podmorskich. Dzięki zastosowaniu spawania laserowego możemy wykluczyć działanie czynnika ludzkiego w wykonywaniu połączenia spawanego, ponieważ stanowiska do spawania laserowego są w pełni zautomatyzowane. Zaletą tej metody jest również krótkie i precyzyjne oddziaływanie na materiał, dzięki czemu ograniczamy strefę wpływu ciepła, a co za tym idzie niekorzystny wpływ na własności mechaniczne i strukturę w miejscu połączenia [5-7].

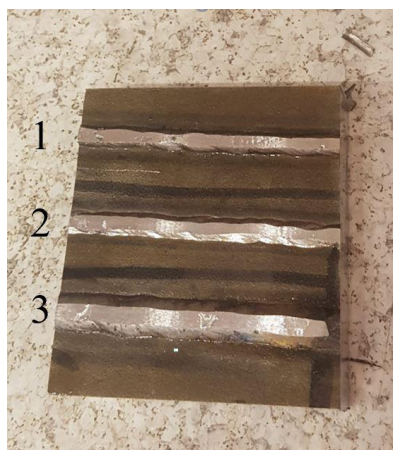
2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

W ramach badań przeprowadzono proces przetapiania laserowego stali Lean Duplex 1.4162 (X2CrMnNiN21-5-1). Skład chemiczny wykorzystanej stali przedstawiono w tablicy 1. Próby spawalnicze wykorzystane podczas badań przygotowano za pomocą lasera Triumph TruDisk 3302 o wiązce zogniskowanej do 200 μ m. Zastosowanym gazem obojętnym była azot. Parametry procesu przetapiania zostały przedstawione w tablicy 2. W celu przebadania wpływu wybranych parametrów przetapiania laserowego na mikrostrukturę, makrostrukturę i twardość wytworzonych napoin próbkę przecięto prostopadle do kierunku przetapiania, a następnie przygotowano zgląd metalograficzny. Proces preparatyki polegał na zainkludowaniu na gorąco wyciętej próbki w żywicy termoutwardzalnej MULTI-WEM (metalogis), szlifowaniu na papierach ściernych o zmniejszającej się gradacji oraz polerowaniu z wykorzystaniem zawiesiny diamentowej. Celem uwidocznienia elementów mikrostruktury próbkę poddano trawieniu w wodzie królewskiej. Został również wycięty odpowiedni fragment próbki, który następnie poddano badaniom chropowatości i odporności na korozję elektrochemiczną.

Tablica 1. Skład chemiczny stali Duplex 1.4162 (X2CrMnNiN21-5-1) [%] [8]

Table 1. Chemical composition of Duplex 1.4162 steel (X2CrMnNiN21-5-1) [%] [8]

Pierwiastek	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo
Zawartość [%]	<0,03	4-6	<1	<0,04	<0,03	1-8	21-22	1,35-1,7	0,1-0,8



Rysunek 1. Próbkę przetapianą laserowo ze stali duplex 1.4162 (X2CrMnNiN21-5-1)

Figure 1. Sample laser remelted from duplex 1.4162 steel (X2CrMnNiN21-5-1)

Tablica 2. Parametry procesu spawania

Table 2. Welding process parameters

Nr próbki	Moc	Ognisko wiązki względem powierzchni blachy	Prędkość przetapiania
1	3300W	-1,5 mm	0,3m/s
2	1650W	-1,5 mm	0,15m/s
3	3300W	-1,5 mm	0,15m/s

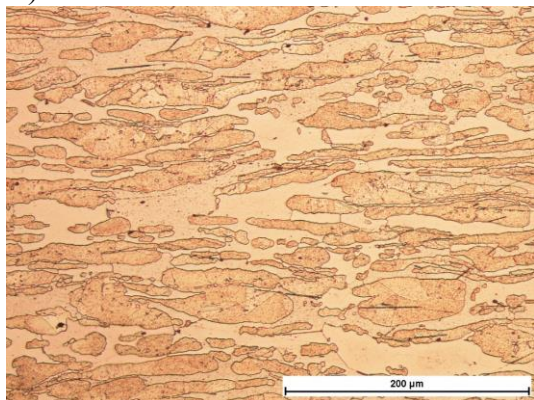
W ramach pracy zostały wykonane badania mikroskopowe i makroskopowe. W celu ich wykonania użyto odpowiednio mikroskopu Nikon Eclipse MA100 i mikroskopu Olympus ZSX9. Na podstawie wykonanych zdjęć mikroskopowych za pomocą program IMAGE J dokonano analizy wielkości ziarna austenitu oraz pomiaru wielkości faz. Natomiast na podstawie zdjęć makroskopowych dokonano pomiarów cech geometrycznych wytworzonych przetopów.

Przeprowadzono również badanie mikrotwardości wykonanych złączy. W tym celu użyto nowoczesnego i precyzyjnego mikro- twardościomierza m 401MVD firmu Wilson. Podczas badań próbkę poddano obciążeniu 0,1 HV (100 g) w czasie 10s. Twardość była badana prostopadłe na zglądzie metalograficznym 2mm od lica blachy, przez SWC w kierunku materiału podstawowego. Odległość między odciskami wynosiła 2mm. Następnie wykonano badanie chropowatości powierzchni spoiny. Wykorzystano no tego profilometr stykowy z sondą diamentową firmy Taylor Hobson, odcinek pomiarowy wynosił 4mm.

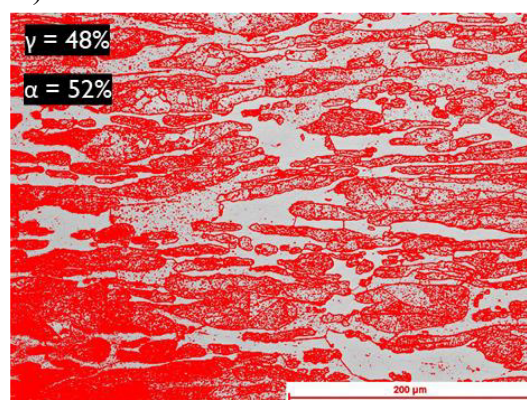
Ostatnie było badanie odporności korozyjnej. Badanie to przeprowadzono z wykorzystaniem potencjostatu. Elektroda odniesienia była elektroda chlorosrebrowa.

3. WYNIKI I OMÓWIENIE

a.)



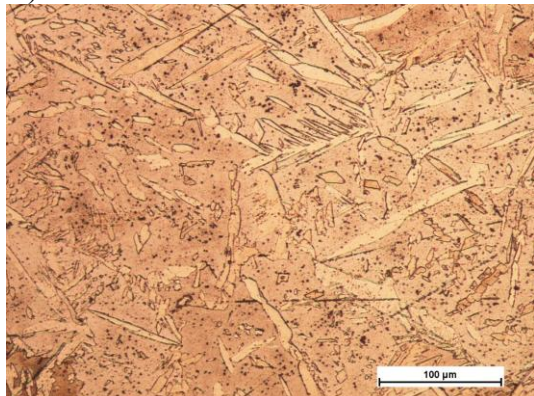
b.)



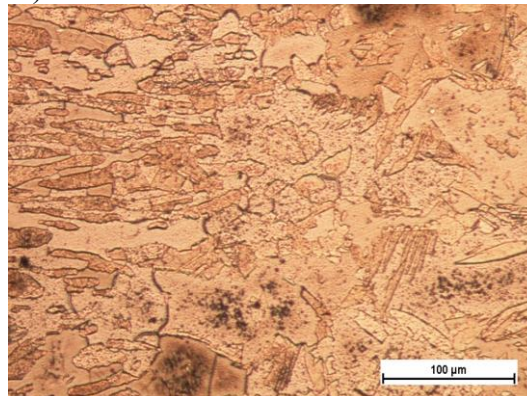
Rysunek 2. Materiał rodzimy a.) mikrostruktura, b.) pomiar wielkości faz

Figure 2. Native material a.) Microstructure, b.) Measurement of phase size

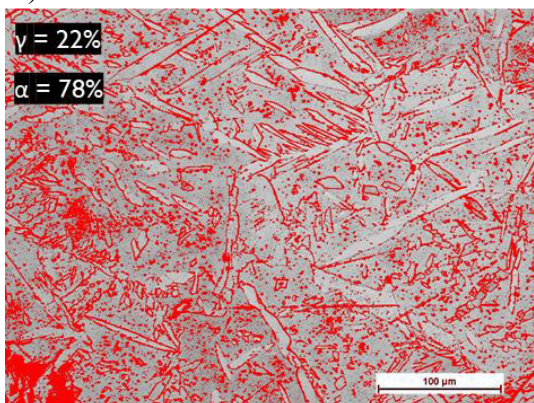
a.)



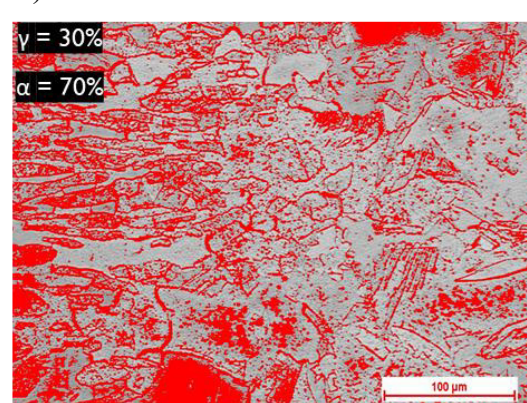
b.)



c.)

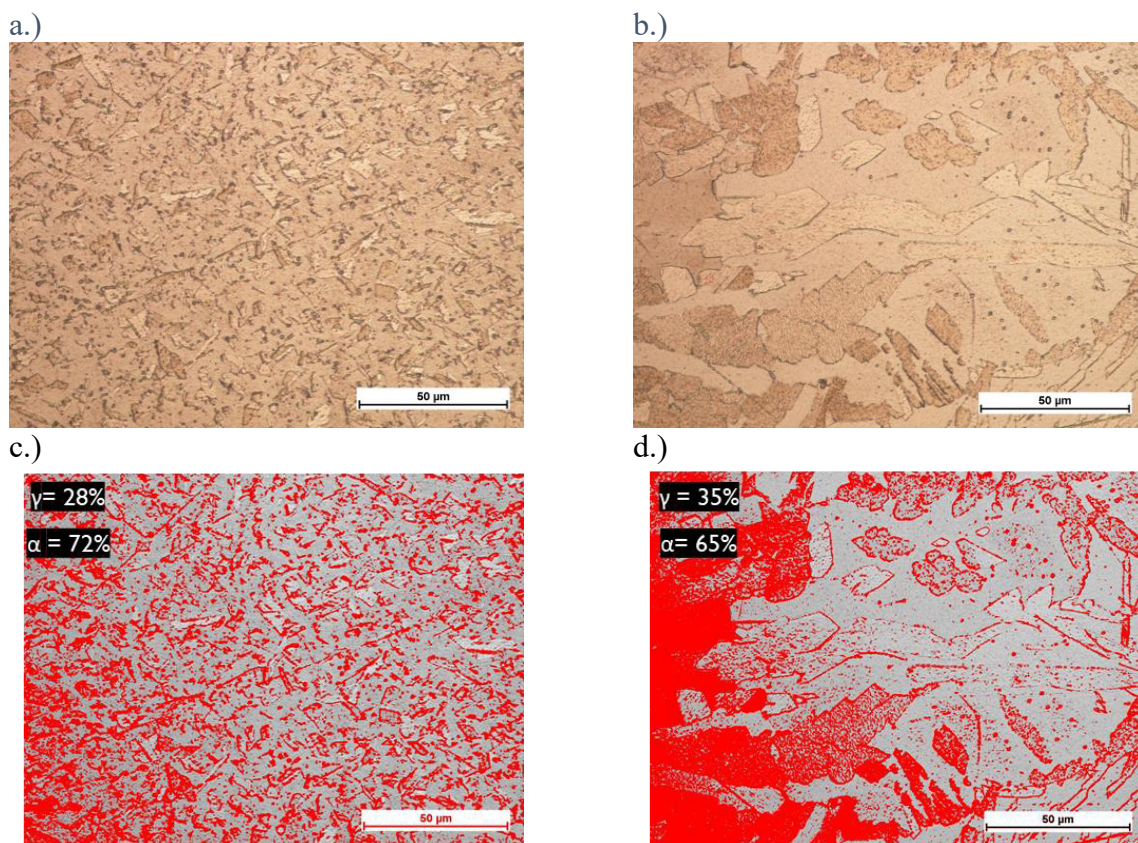


d.)



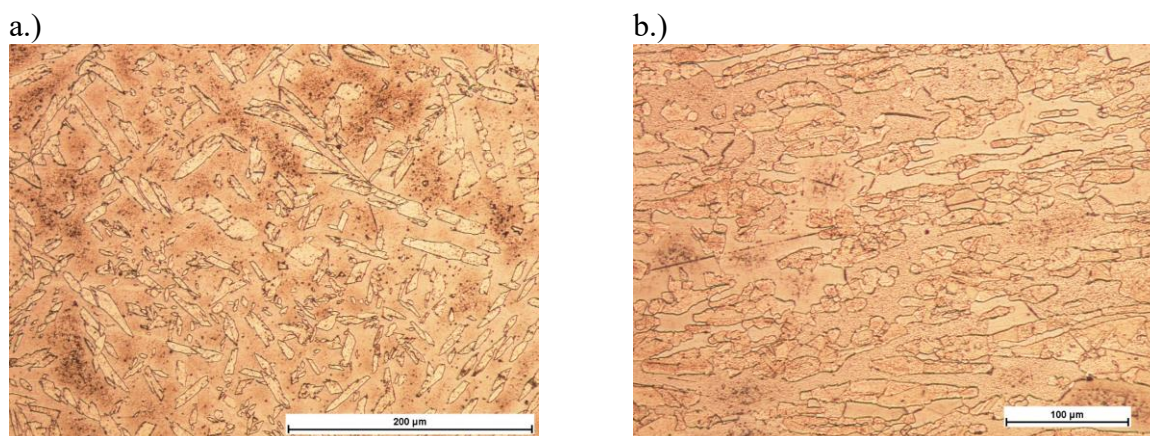
Rysunek 3. Próbkę nr. 1 a.) mikrostruktura w obszarze przetopienia, b.) mikrostruktura w obszarze SWC, c.) pomiar wielkości faz w obszarze przetopienia, d.) pomiar wielkości faz w obszarze SWC

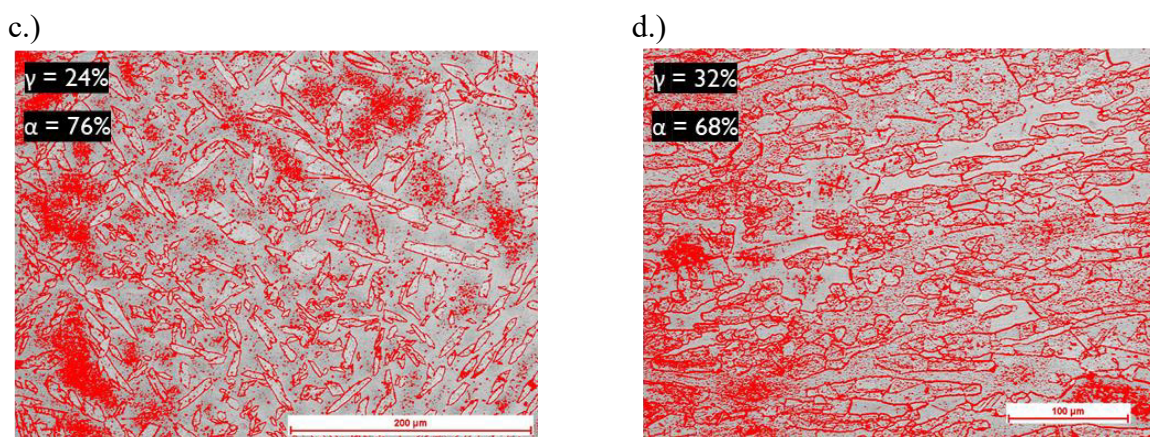
Figure 3. Sample 1 a.) microstructure in the remelting area, b.) microstructure in the HAZ area, c.) measurement of the phase size in the remelting area, d.) measurement of the phase size in the HAZ area



Rysunek 4. Próbkę nr. 2 a.) mikrostruktura w obszarze przetopienia, b.) mikrostruktura w obszarze SWC, c.) pomiar wielkości faz w obszarze przetopienia, d.) pomiar wielkości faz w obszarze SWC

Figure 4. Sample 2 a.) microstructure in the remelting area, b.) microstructure in the HAZ area, c.) measurement of the phase size in the remelting area, d.) measurement of the phase size in the HAZ area





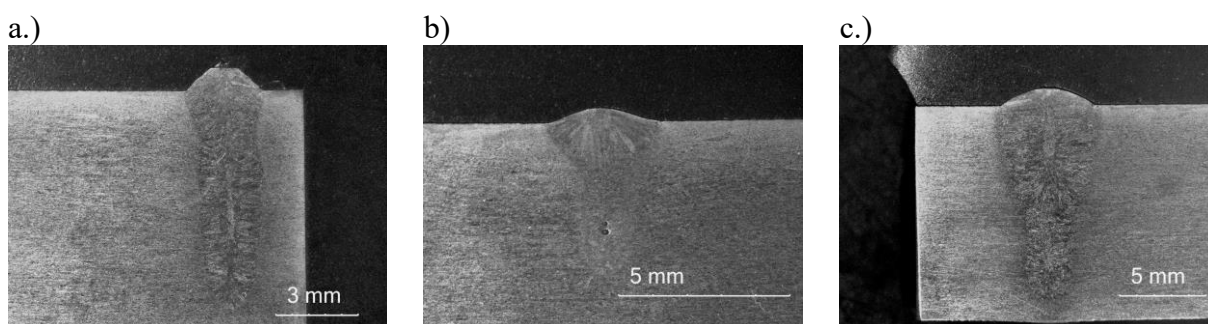
Rysunek 5. Próbkę nr. 3 a.) mikrostruktura w obszarze przetopienia, b.) mikrostruktura w obszarze SWC, c.) pomiar wielkości faz w obszarze przetopienia, d.) pomiar wielkości faz w obszarze SWC

Figure 5. Sample 3 a.) microstructure in the remelting area, b.) microstructure in the HAZ area, c.) measurement of the phase size in the remelting area, d.) measurement of the phase size in the HAZ area

Tablica 3. Zestawienie wyników pomiaru wielkości ziarna austenitu

Table 3. Summary of measurement results of austenite grain size

Nr pomiaru/ nr próbki	Materiał rodzimy	Próbka 1		Próbka 2		Próbka 3	
		przetop	SWC	przetop	SWC	przetop	SWC
Średnia wielkość ziarna [μm]	30,658	20,907	25,227	7,839	14,129	18,547	22,322
Odchylenie standardowe	25,910	15,964	18,329	4,542	9,215	11,566	12,924



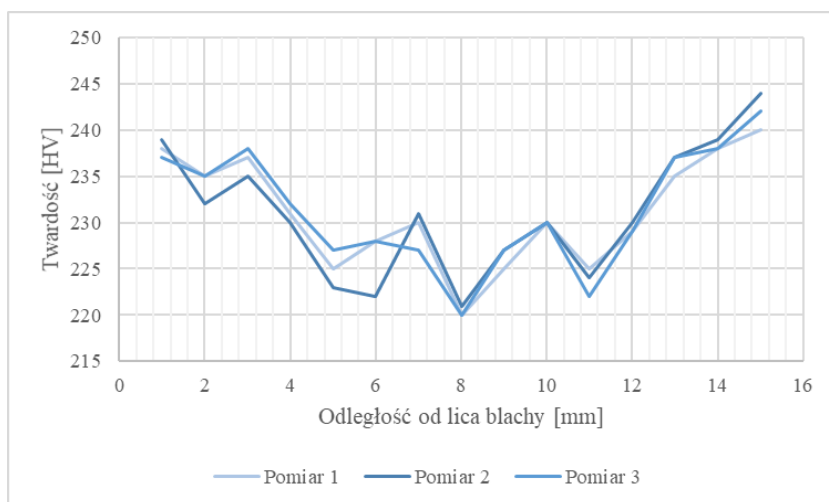
Rysunek. 6. Wyniki badań makroskopowych a.) próbka 1, b.) próbka 2, c.) próbka 3

Figure 6. Results of macroscopic examinations a.) Sample 1, b.) Sample 2, c.) Sample 3

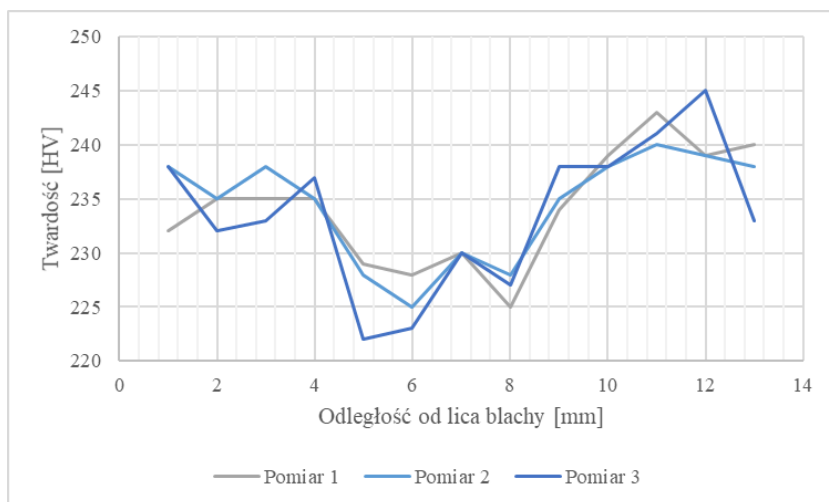
Tablica 4. Cechy geometryczne przetopów

Table 4. Geometric features of penetrations

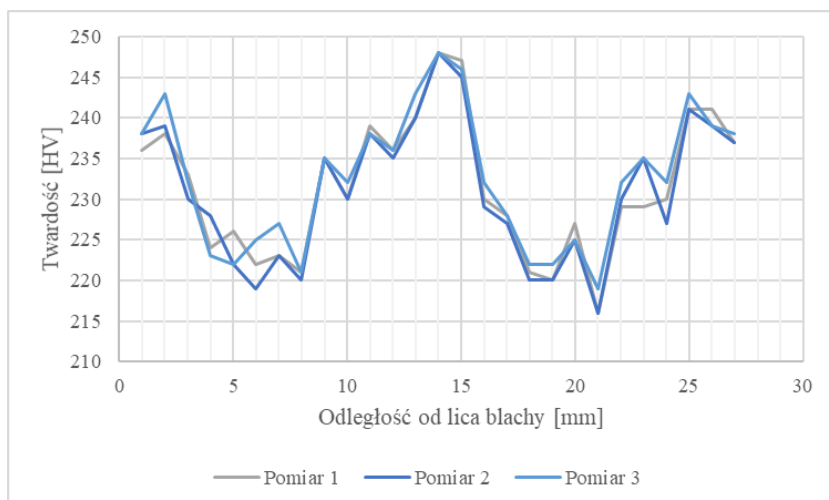
Cecha [mm] / nr próbki	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3
Szerokość	2,746	3,352	5,342
Całkowita wysokość	8,805	5,274	12,313
Wysokość od lica blachy	0,864	0,497	1,143
Głębokość wtopienia	7,941	4,777	11,170



Rysunek 7. Pomiary twardości dla próbki 1
 Figure 7. Hardness measurements for sample 1



Rysunek 8. Pomiary twardości dla próbki 2
 Figure 8. Hardness measurements for sample 2



Rysunek 9. Pomiary twardości dla próbki 3
 Figure 9. Hardness measurements for sample 3

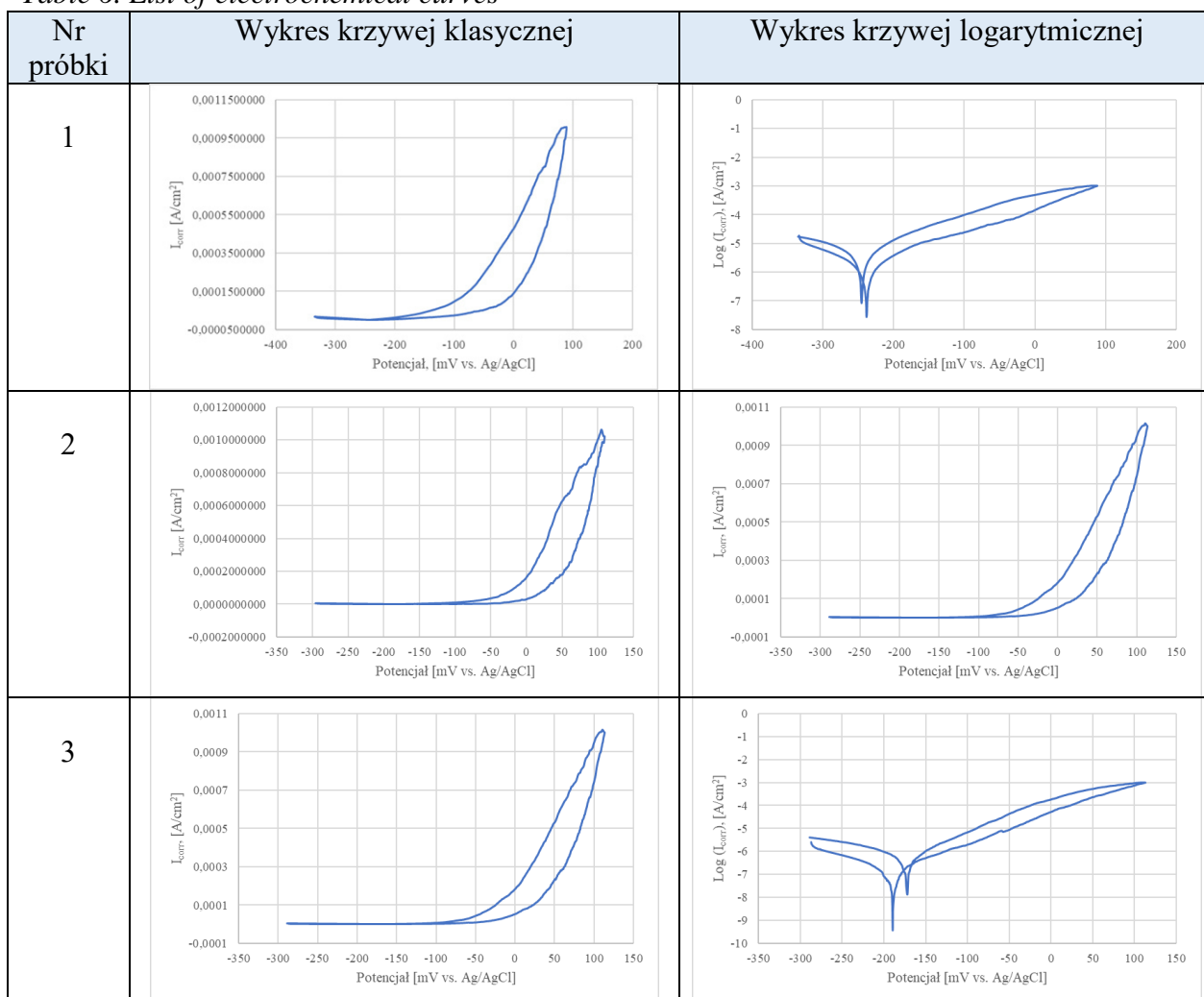
Tablica 5. Wyniki badań chropowatości

Table 5. Roughness test results

Pomiar	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3
I	0,2	0,48	0,24
II	0,52	0,38	0,48
III	0,22	0,36	0,72
IV	0,12	0,56	0,70
V	0,16	0,22	0,74
Średnia	0,224	0,4	0,576
Odchylenie standardowe	0,142211	0,115239	0,192416

Tablica 6. Zestawienie krzywych elektrochemicznych

Table 6. List of electrochemical curves



Tablica 7. Zestawienie wyników badań korozyjnych

Table 7. Summary of the results of corrosion tests

Nr próbki	E_{corr} [mV]	E_b [mV]	E_{cp} [mV]	E_{tr} [mV]
1	-238,175	28,973	x	x
2	-188,109	59,522	x	x
3	-188,734	55,895	x	x

Wykonane badania mikroskopowe pozwalają stwierdzić, że materiał rodzimy oraz próbki przetapiane wykazują strukturę ferrytyczno- austenityczną. W materiale rodzimym występuje największa ilość austenitu w stosunku do ferrytu, natomiast w próbkach przetapianych zawartość tego składnika spada wraz ze wzrostem mocy przetapiania. W strefie wpływu ciepła w przypadku wszystkich próbek zawartość austenitu jest znacząco niższa niż w materiale rodzimym, natomiast wyższa niż w miejscu przetopienia.

Próbki charakteryzuje struktura, w której ziarna austenitu występują w osnowie ferrytu. Średnia wielkość ziarna w materiale rodzimym wynosi $30,658\mu\text{m}$. Próbki charakteryzuje mniejsza wielkość ziarna w przypadku próbki nr 1 w przetopie występują ziarna o średniej wielkości $20,907\mu\text{m}$, natomiast w SWC $25,227$. W kolejnych próbkach średnia wielkość ziarna wynosi odpowiednio $7,839\mu\text{m}$ i $18,547\mu\text{m}$ w miejscu przetopu i $14,129\mu\text{m}$ i $22,322\mu\text{m}$ w SWC.

Badania makroskopowe pozwalają na ocenę cech geometrycznych przetopów oraz ocenę ich jakości. W próbkach nr 1 i 2 możemy zauważyć wadę spawalniczą w postaci pęcherzy gazowych. Największą wielkością (szerokość i wysokość całkowita) charakteryzuje się przetop w próbce nr 3. Przetop w próbce nr 1 charakteryzuje się większą wysokością niż w próbce nr 2, ma on natomiast mniejszą szerokość. Głębokość wtopienia jest największa w próbce nr 3, średnia w próbce nr 1 i najmniejsza w próbce nr 2.

Badania twardości wskazują, że twardość w materiale rodzimym wynosi ok. 235HV i dla próbki nr 1 i 2 spada zarówno w SWC jak i w miejscu przetopu. Natomiast dla próbki nr 3 twardość spada w SWC i rośnie obszarze przetopu.

Próbki charakteryzuje znaczna chropowatość powierzchni, która jest większa dla kolejnych próbek. Średnia wartość chropowatości dla próbki nr 1 wynosi $0,224\mu\text{m}$, dla próbki nr 2- $0,4\mu\text{m}$ i dla próbki nr 3- $0,576\mu\text{m}$.

Na podstawie wykonanych badań korozyjnych stwierdzono, że we wszystkich wykonanych próbkach występuje potencjał przebicia. Wartość tego parametru jest najwyższa w przypadku próbki nr 2, a najniższa dla próbki nr 1.

4. WNIOSKI

Materiałem użytym do badań była stal Lean Duplex o strukturze ferrytyczno- austenitycznej co potwierdziły badania mikroskopowe.

Spadek zawartości austenitu, a co za tym idzie wzrost zawartości ferrytu, w obszarze przetopienia jest związany z procesem przetapiania laserowego, w wyniku którego doszło do zahartowania tej części materiału. SWC została również zahartowana, lecz nieco lżej stąd podobny efekt.

Na wielkość ziarn austenitu występujących w osnowie ferrytu miała wpływ przede wszystkim moc lasera. Najbardziej drobnoziarnista strukturą charakteryzuje się próbka nr 2. Moc użyta do jej wykonania była mniejsza niż w przypadku pozostałych. Możemy zatem wnioskować, że w wyniku nagrzewania materiału podczas przetapiania laserowego doszło do

rozdrobienia ziarn austenitu. Wyższa moc zastosowana w przypadku pozostałych próbek spowodowała natomiast wystąpienie niekorzystnego procesu rozrostu ziarn austenitu.

Największą wielkością charakteryzuje się przetop występujący w próbce nr 3. Jest to związane zarówno z mocą jak i prędkością przetapiania laserowego. Możemy zatem wnioskować, że im większa moc oraz im mniejsza prędkość przetapiania tym większy przetop otrzymujemy.

Ze względu na zastosowanie procesu z użyciem lasera występuje SWC o względnie małej szerokości, co pozytywnie wpływa na jakość przetopu. W zdjęciach próbek zaobserwowano nieliczne pęcherze powietrza, co dobrze wpływa na jakość przetopu.

Twardość materiału rodzimego ok. 235HV jest zgodna z literaturą. Otrzymane wyniki badań twardości wskazują, że własność ta jest związana z mocą dostarczoną do powierzchni próbki przez wiązkę lasera. Próbki nr 2 i 3 różnią się mocą lasera przy stałej prędkości przetapiania. Do przygotowania próbki nr 3 została wykorzystana dwa razy większa moc, niż do próbki nr 2, co wiąże się z tym, że otrzymała ona dwukrotnie więcej ciepła przez co szybkość chłodzenia była mniejsza i powstało dużo ferrytu. To właśnie dzięki zawartości tego składnika obserwujemy wzrost twardości w miejscu przetopienia.

Chropowatość powierzchni wytworzonych powierzchni ma również związek zarówno z mocą jak i prędkością przetapiania. Zastosowanie wyższej mocy oraz większej prędkości przetapiania determinuje mniejszą chropowatość powierzchni przetopu.

Badania korozji elektrochemicznej wykazały, że we wszystkich badanych próbkach wystąpił potencjał przebicia. Oznacza to, że w każdej próbce doszło do przebicia warstwy ochronnej materiału i dostania się korozji do środka. Najlepszą odpornością korozyjną charakteryzuje się próbka nr 2 ponieważ potencjał dla którego zaczęły występować zmiany był najwyższy.

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu Studenckiego Koła Naukowego Laserowej Obróbki Powierzchniowej na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej.

LITERATURA

1. Nowacki J., „Stal duplex i jej spawalność”, Wydawnictwo WTN, Warszawa 2009
2. Przetakiewicz W., Tomczak R., „Niektóre aspekty spawalności ferrytyczno-austenitycznych stali typu duplex i super duplex”, Przegląd spawalnictwa 3 (1995)
3. Surowska B., „Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją”, Politechnika Lubelska, Lublin 2002
4. Dobrzański L.A., Dobrzańska-Danikiewicz A.D., „Inżynieria powierzchni materiałów” rozdział 11, „Korozja metali i stopów”, Open Access Library, 2018
5. Leszek A. Dobrzański, Anna D. Dobrzańska- Danikiewicz, „Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich”, 2011
6. A. Klimpel „Technologie laserowe”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012
7. Borek A., Grzelka R., Klimpel A., Mucha S., Ścibisz., „Technologie laserowe spawania, wytwarzania i obróbki cieplnej warstw wierzchnich”
8. <https://www.kronosedm.pl/stal-duplex-1-4162>, dostęp 6.12.2020

Odporność na zużycie trybologiczne spawanych stali duplex

M. Kaptur^a, M. Jędrzejczyk^a, M. Bonek^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych,
email: marckap214@student.polsl.pl

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

Streszczenie: W artykule przedstawiono wpływ procesu spawania oraz jego parametrów na mikrostrukturę, właściwości mechaniczne oraz odporność trybologiczną stali ferrytyczno – austenitycznej (duplex). Próby spawalnicze wykonano za pomocą wiązki laserowej na stali Lean Duplex o oznaczeniu 1.4162, wykorzystując w tym celu laser dyskowy. Wykonano badania: mikrostruktury, makroskopowe, mikrotwardości, trybologiczne, a także wykonano analizę topografii powierzchni oraz składu chemicznego. Uzyskano wyniki badań zgodne z literaturą, potwierdzające zależność pomiędzy ilością ciepła wprowadzonego podczas spawania do materiału oraz szybkością chłodzenia, a wpływem tych czynników na: mikrostrukturę stali duplex, szerokość oraz głębokość wtopienia spoiny, a także na zmianę mikrotwardości w poszczególnych strefach. Analiza topografii powierzchni wykazała występowanie zużycia ściernego prowadzącego do zużycia zmęczeniowego. Zaobserwowano mikropęknięcia oraz oderwania, które doprowadziły do zniszczenia pewnych obszarów warstwy wierzchniej.

Abstract: The article presents the influence of the welding process and its parameters on the microstructure, mechanical properties and tribological resistance of ferritic-austenitic (duplex) steel. The welding tests were performed with a laser beam on Lean Duplex steel with the designation 1.4162, using a disc laser for this purpose. The following tests were performed: microstructure, macroscopic, microhardness, tribological, as well as the analysis of surface topography and chemical composition. The test results were obtained in accordance with the literature, confirming the relationship between the amount of heat introduced into the material during welding and the cooling rate, and the influence of these factors on the microstructure of duplex steel, the width and depth of fusion of the weld, and the change in microhardness in individual zones. Analysis of the surface topography showed the presence of abrasive wear leading to fatigue wear. Microcracks and detachments were observed, which led to the destruction of certain areas of the top layer.

Słowa kluczowe: spawanie wiązką laserową, stal duplex, odporność trybologiczna

1. WSTĘP

Nieustanne dążenie do zmniejszenia kosztów produkcji elementów i konstrukcji przy jednoczesnym zachowaniu wysokich właściwości stali oraz zwiększonej odporności na korozję, zmusza inżynierów do poszukiwania jej nowych stopów. Wymagania te spełnia stal duplex, która posiada strukturę dwufazową ferrytyczno – austenityczną, dzięki czemu charakteryzuje się bardzo dobrymi własnościami wytrzymałościowymi oraz odpornością na korozję. Stal ferrytyczno – austenityczna znalazła zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, w energetyce stosowana jest do instalacji odsiarczania gazów spalinowych w kotłach parowych jak również stale te są stosowane w gazociągach i na zbiorniki ciśnieniowe. Nierdzewne stale duplex wykorzystuje się również w przemyśle chemicznym i spożywczym oraz do budowy konstrukcji morskich, gdzie wymagana jest większa odporność na korozję. Stal duplex w porównaniu ze stalą austenityczną, zawiera mniej kosztownego niklu i charakteryzuje się około dwukrotnie wyższą granicą plastyczności oraz wysoką odpornością na korozję. Dzięki takim właściwościami stali duplex podczas projektowania konstrukcji można zastosować dwukrotnie mniejszą grubość ścianki materiału, znacząco obniżając koszt produkcji. Jednak aby możliwe było zmniejszenie grubości materiału w tak znaczący sposób, należy wziąć pod uwagę wpływ na wytrzymałość oraz odporność na korozję podczas wytwarzania konstrukcji najbardziej popularny proces ich łączenia tj. proces spawania [1 – 3].

Proces spawania negatywnie wpływa na wytrzymałość i odporność korozyjną stali. Powstająca podczas spawania strefa wpływu ciepła w obszarze wokół spoiny charakteryzuje się innymi właściwościami i mikrostrukturą niż materiał rodzimy i materiał spoiny. Obszar strefy wpływu ciepła w szczególności wynika z koncentracji dostarczanego ciepła w procesie spawania. Powszechnie stosowane metody spawania takie, jak spawanie łukowe MAG czy TIG przyczyniają się do wprowadzania zbyt dużej energii liniowych spawania do materiału. Aby ograniczyć zmianę własności i mikrostruktury w tym obszarze nieustannie poszukuje się nowych metod spawania. Spawanie laserowe dzięki wysokiej koncentracji energii wiązki laserowej zapewnia duże głębokości wtopienia podczas spawania, a zarazem stosunkowo niskie energie liniowe spawania, ograniczając powstawanie strefy wpływu ciepła. Dużym atutem spawania laserowego jest wysoka wydajność procesów produkcyjnych w porównaniu do konwencjonalnych metod spawania. Ważnym aspektem jest wpływ procesu spawania oraz procesów trybologicznych na właściwości stali duplex, które zbadano w poniższej pracy [1 – 5].

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Materiałem do badań była stal odporna na korozję o strukturze dwufazowej ferrytyczno – austenitycznej (duplex) o oznaczeniu 1.4162 (X2CrMnNiN21–5–1) (Tab. 1), na której wykonano próby spawalnicze, polegające na przetapianiu wiązką laserową stali, odzwierciedlające spawanie laserowe. Wykorzystano w tym celu laser dyskowy Trumpf TruDisk 3302. W procesie przetapiania wykonano trzy ściegi, w których prędkość przetapiania oraz moc różniły się między poszczególnymi ściegami. Natomiast średnica ogniska wiązki laserowej oraz ognisko wiązki względem powierzchni blachy były takie same (Tab. 2). Następnie blachę przecięto pomiędzy ściegami otrzymując 3 próbki. W kolejnym kroku próbki przecięto prostopadle do kierunku przetapiania, z których wykonano zglądy metalograficzne.

Tablica 1. Skład chemiczny stali X2CrMnNiN21–5–1, % wag.

Table 1. Chemical composition of X2CrMnNiN21–5–1 steel, % wt.

Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	N	Si	C	P	S
21	1,35	0,1	4	0,1	0,2	max 1	max 0,04	max 0,04	max 0,015
÷	÷	÷	÷	÷	÷				
22	1,7	0,8	6	0,8	0,25				

Tablica 2. Parametry prób spawalniczych

Table 2. Welding test parameters

Nr próbki	Moc	Ognisko wiązki względem powierzchni blachy	Średnica ogniska wiązki laserowej	Prędkość przetapiania
1	3300 W	–1,5 mm	200 μm	0,3 m/s
2	1650 W	–1,5 mm	200 μm	0,15 m/s
3	3300 W	–1,5 mm	200 μm	0,15 m/s

W ramach pracy przeprowadzono badania mikrostruktury, które wykonano na mikroskopie świetlnym Nikon Eclipse MA100. W pierwszym kroku wykonano zdjęcia materiału rodzimego, następnie dla każdej próbki strefę przetopienia oraz strefy wpływu ciepła. W kolejnym kroku przeprowadzono badania makroskopowe na mikroskopie stereoskopowym Olympus SZX9.

Kolejnym badaniem był pomiar mikrotwardości wykonany metodą Vickersa na twardościomierzu Wilson Wolpert 401 MVD. W metodzie tej zastosowano węgelnik diamentowy o kształcie ostrosłupa czworokątnego o podstawie kwadratu i kącie wierzchołkowym 136°. Pomiarzy mikrotwardości wykonano prostopadle na zglądzie metalograficznym 2 mm od lica próbki. W trakcie badania próbkę poddano obciążeniu 0,1 HV (100 g), czas działania węgelnika wynosił 10 sekund.

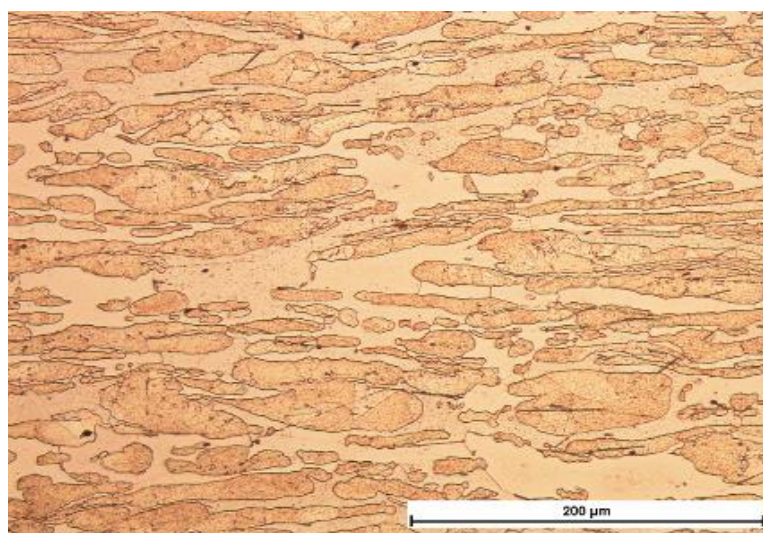
Następnie wykonano badania trybologiczne wykorzystując do tego trybometr firmy CSM Instruments. Badanie odporności na zużycie ścierne wykonano metodą pin – on – plate. Metoda ta polega na pomiarze współczynnika tarcia, a także objętości zużycia materiału lub ubytku jego masy. W trakcie badania trzpień jest nieruchomy oraz obciążony siłą do próbki wykonującej ruch posuwisto – zwrotny o określonej szybkości. Program analizuje odchylenie trzpienia od pierwotnej pozycji i na podstawie tego określa występujący opór. Im większy występuje opór między trzpieniem a badanym materiałem, tym siła i współczynnik tarcia są większe. Przed przeprowadzeniem badania, próbki oraz trzpień zostały odtłuszczone. Do przeprowadzenia badania wykorzystano trzpień z Al₂O₃. Parametry badania trybologicznego przedstawiono w tabeli 3, parametry te były takie same dla wszystkich próbek.

Po badaniu trybologicznym wykonano badania topografii próbek za pomocą mikroskopu konfokalnego LSM Exciter 5 firmy Zeiss oraz za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Zeiss Supra 25 z modułem do badania składu chemicznego EDS.

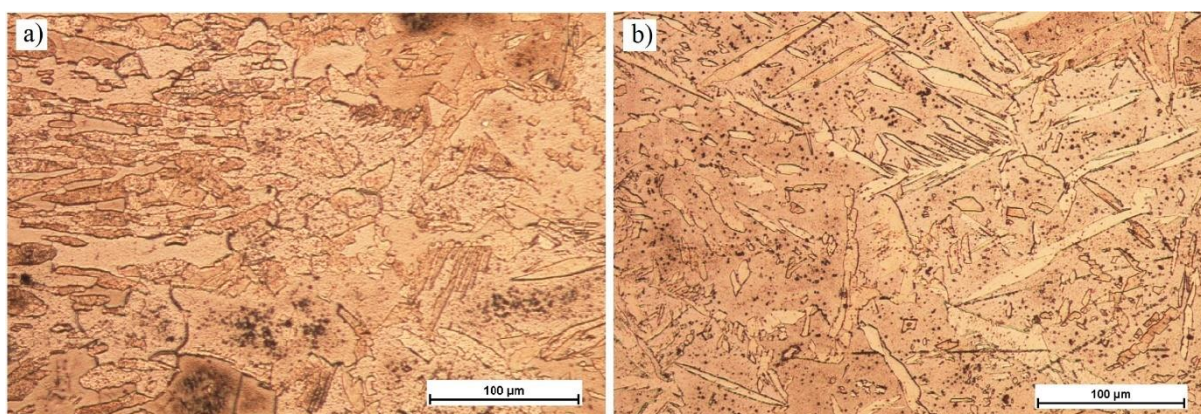
Tablica 3. Parametry badań trybologicznych
Table 3. Parameters of tribological research

Parametry	Wartość
Obciążenie	10 N
Amplituda	5 mm
Prędkość	1 cm/s
Dystans pomiarowy	25 m

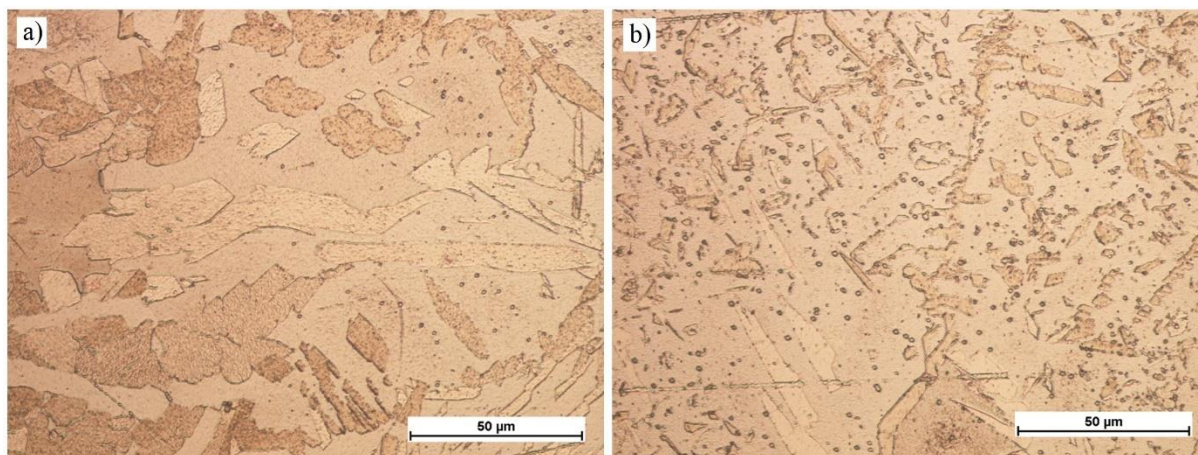
3. WYNIKI BADAŃ



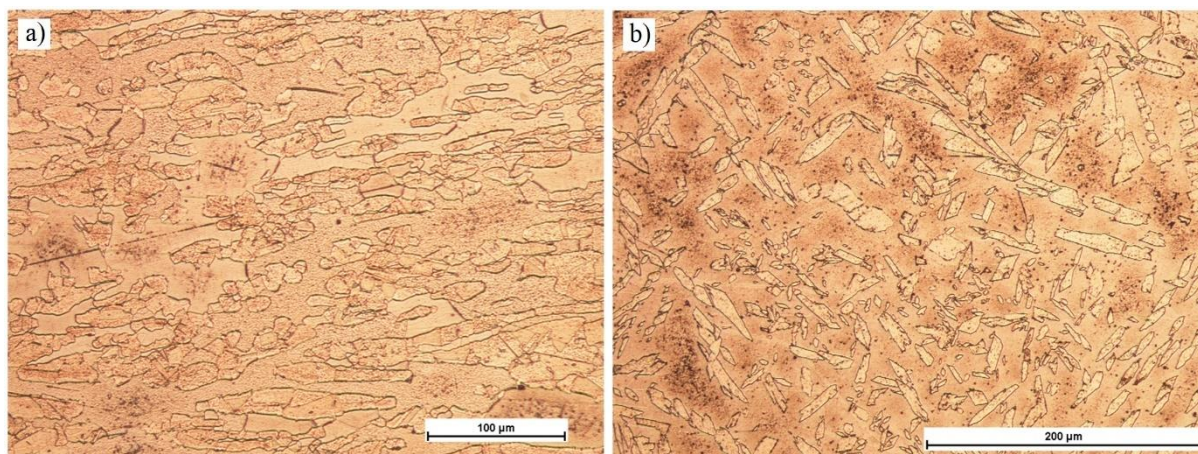
Rysunek 1. Materiał rodzimy stali duplex X2CrMnNiN21-5-1
Figure 1. Native material of duplex X2CrMnNiN21-5-1 steel



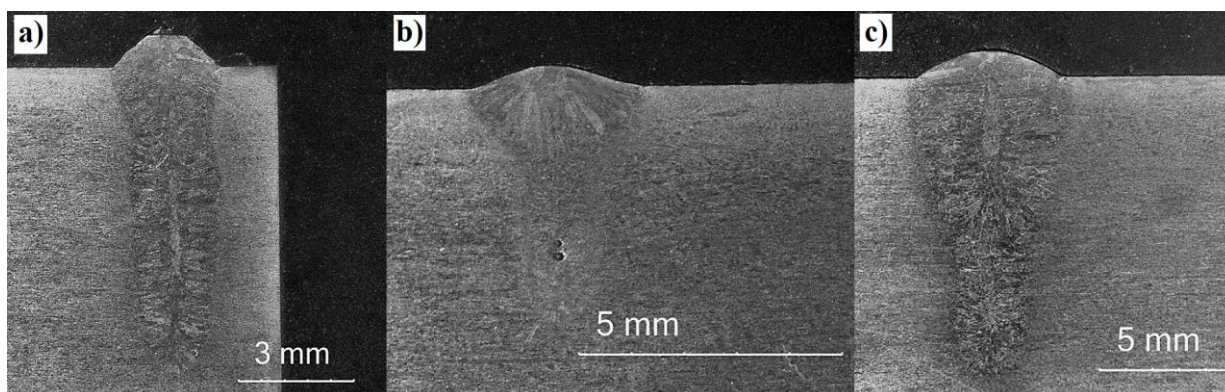
Rysunek 2. Próbką 1: a) strefa wpływu ciepła, b) strefa przetopienia
Figure 2. Sample 1: a) heat affected zone, b) remelting zone



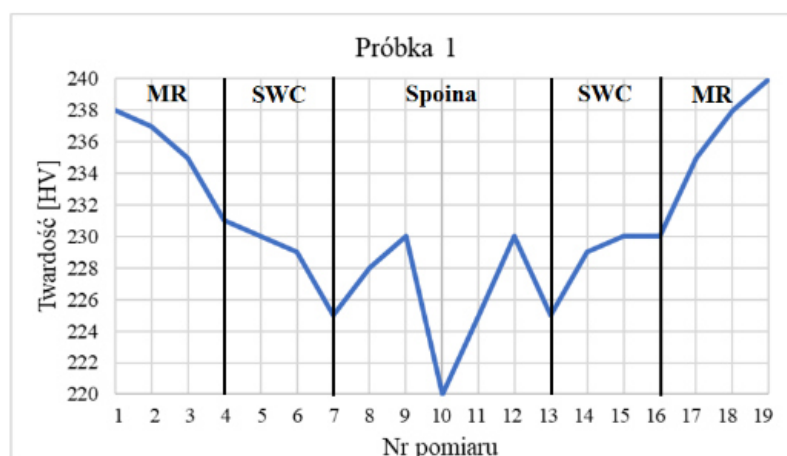
Rysunek 3. Próbką 2: a) strefa wpływu ciepła, b) strefa przetopienia
 Figure 3. Sample 2: a) heat affected zone, b) remelting zone



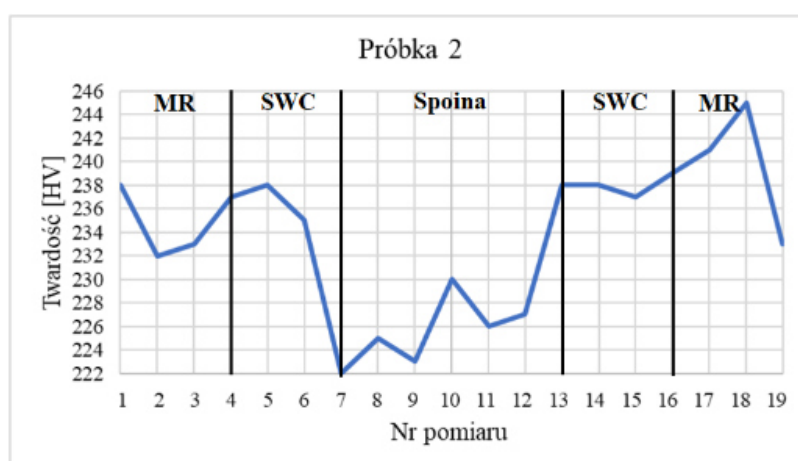
Rysunek 4. Próbką 3: a) strefa wpływu ciepła, b) strefa przetopienia
 Figure 4. Sample 3: a) heat affected zone, b) remelting zone



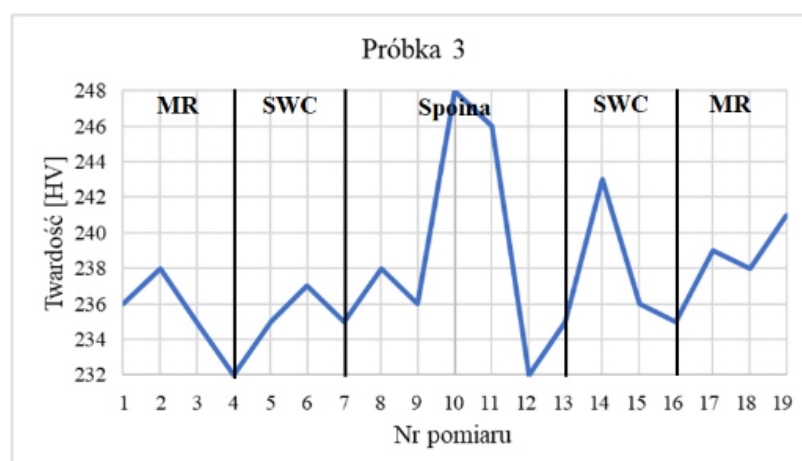
Rysunek 5. Zdjęcie makroskopowe: a) próbka 1, b) próbka 2, c) próbka 3
 Figure 5. Macroscopic photo of: a) sample 1, b) sample 2, c) sample 3



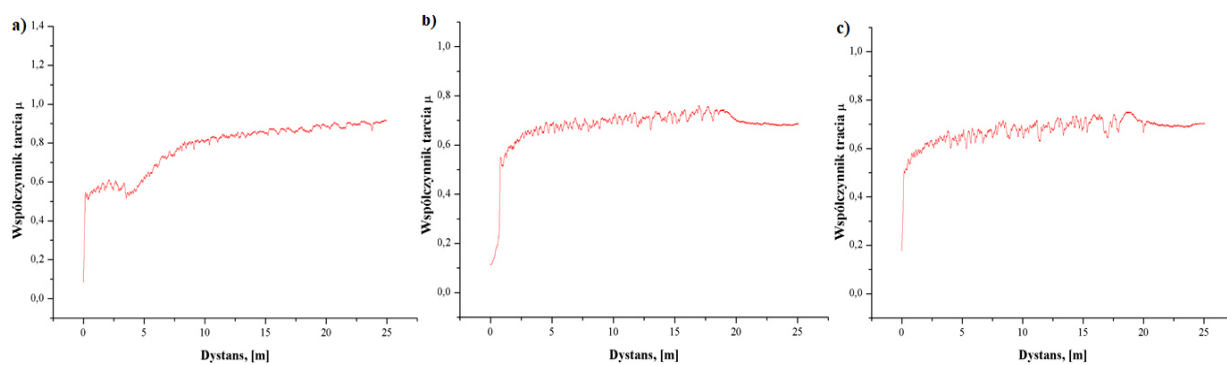
Rysunek 6. Rozkład twardości w przekroju poprzecznym próbki 1 [HV]
 Figure 6. Hardness distribution in the cross-section of sample 1 [HV]



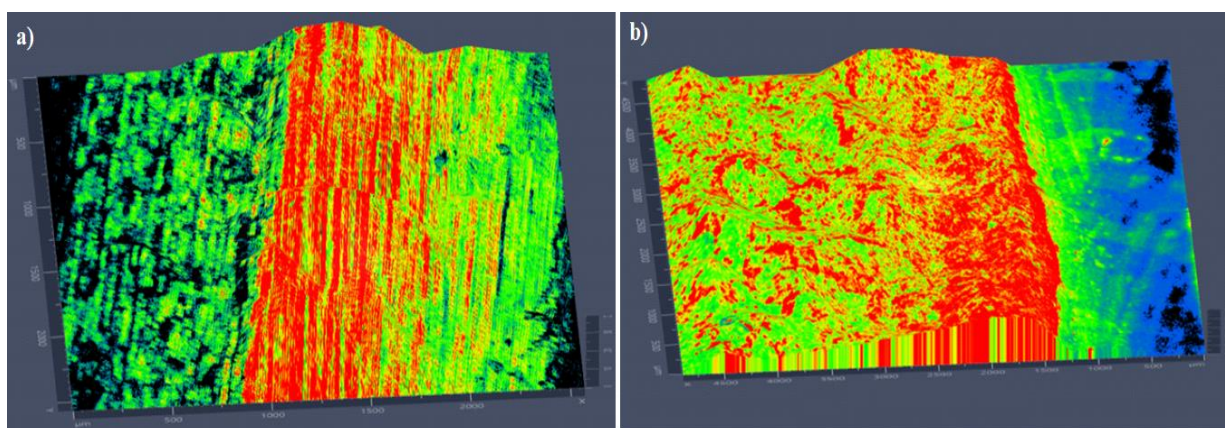
Rysunek 7. Rozkład twardości w przekroju poprzecznym próbki 2 [HV]
 Figure 7. Hardness distribution in the cross-section of sample 2 [HV]



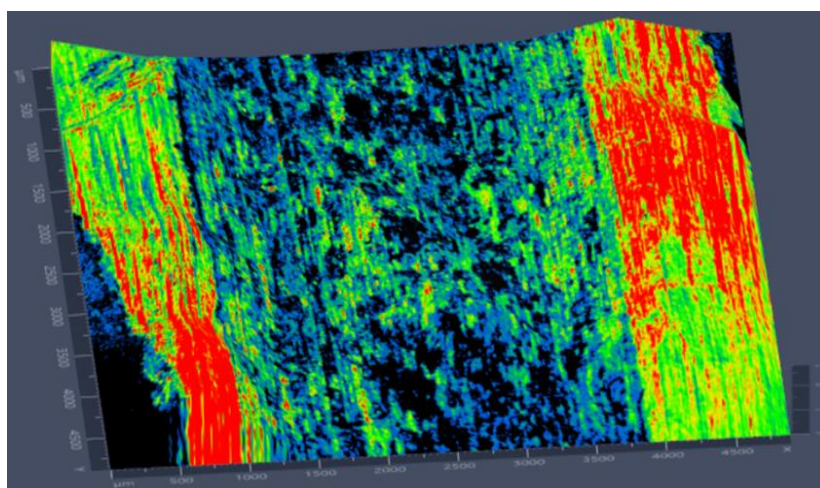
Rysunek 8. Rozkład twardości w przekroju poprzecznym próbki 3 [HV]
 Figure 8. Hardness distribution in the cross-section of sample 4 [HV]



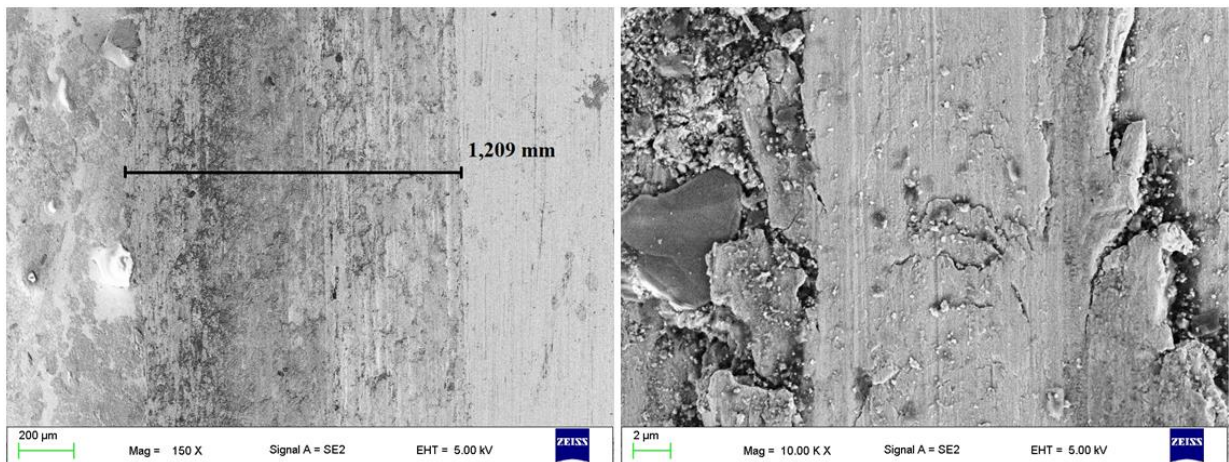
Rysunek 9. Współczynnik tarcia: a) próbka 1, b) próbka 2, c) próbka 3
Figure 9. Friction coefficient: a) sample 1, b) sample 2, c) sample 3



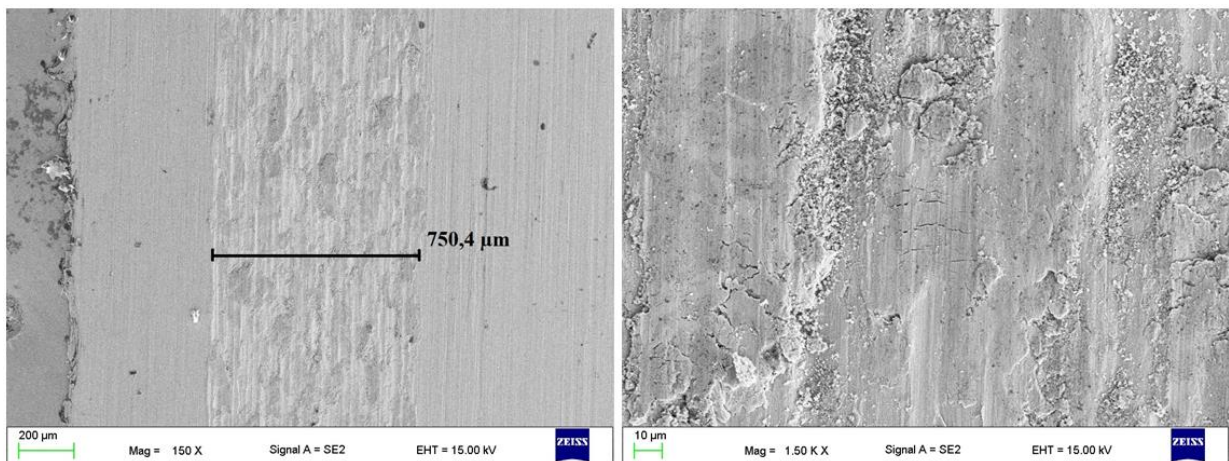
Rysunek 10. Topografia 3D: a) próbka 1, b) próbka 2
Figure 10. Topography 3D: a) sample 1, b) sample 2



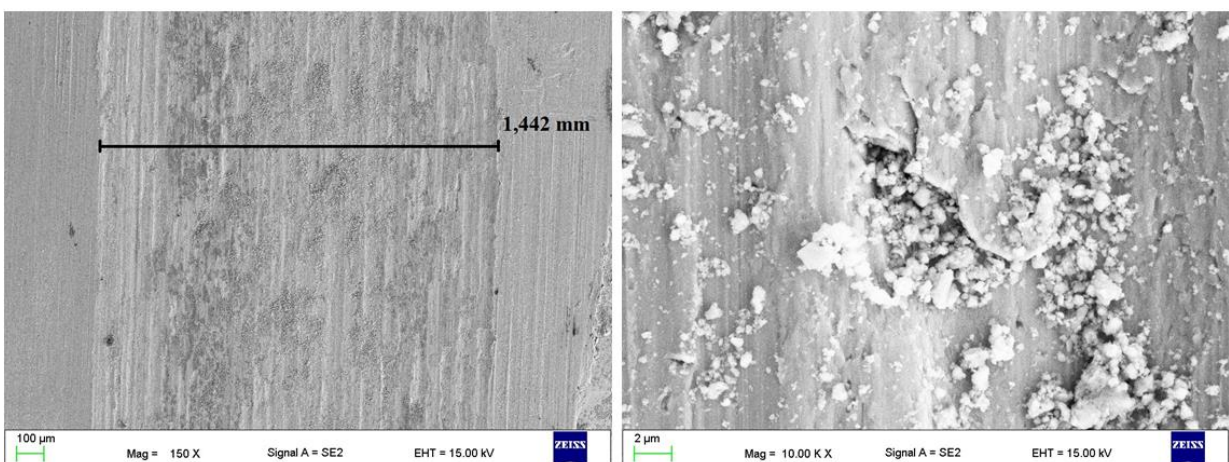
Rysunek 11. Topografia 3D próbki 3
Figure 11. Topography 3D sample 3



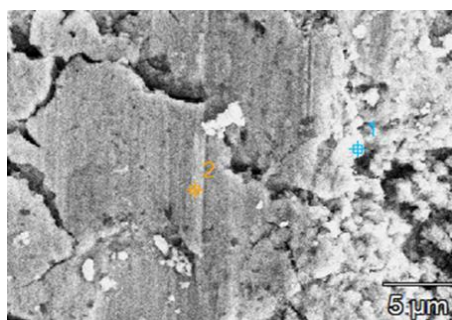
Rysunek 12. Topografia powierzchni próbki 1
 Figure 12. Sample surface topography 1



Rysunek 13. Topografia powierzchni próbki 2
 Figure 13. Sample surface topography 2

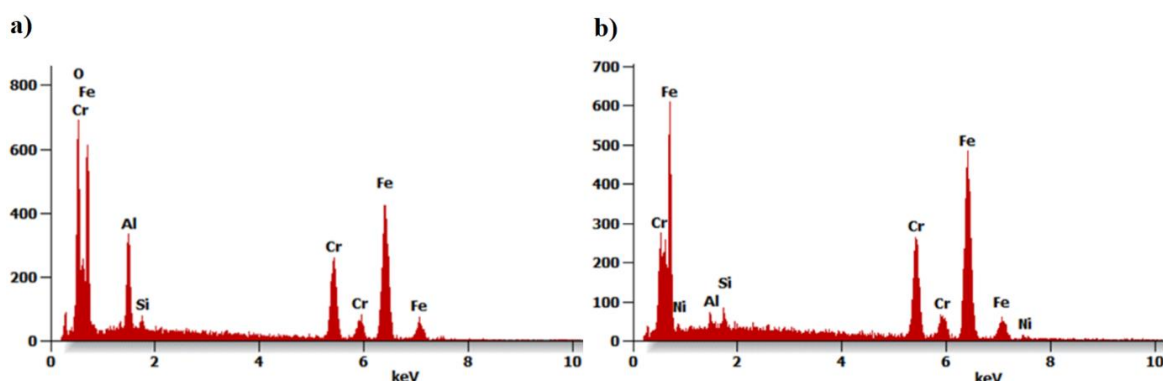


Rysunek 14. Topografia powierzchni próbki 2
 Figure 14. Sample surface topography 3



Rysunek 15. Analiza składu chemicznego obszaru materiału metodą EDS

Figure 15. Analysis of the chemical composition of the material area using the EDS method



Rysunek 16. Widma EDS, a) pomiar 1, b) pomiar 2

Figure 16. EDS spectra, a) measurement 1, b) measurement 2

Tablica 4. Wynik analizy składu chemicznego metodą EDS, % wag.

Table 4. The result of the chemical composition analysis by the EDS method, % wt.

Pomiar	O	Al	Si	Cr	Fe	Ni
1	5,2	6,0	0,7	22,2	66,0	–
2	–	–	0,9	23,0	72,7	2,7

Badania mikroskopowe wykazały dwufazową mikrostrukturę składającą się z ziaren austenitu, będących w osnowie składającej się z ferrytu, w której występuje struktura pasmowa wydłużonych ziaren austenitu. Mikrostruktura po przetapianiu uległa zmianie, w strefie wpływu ciepła oraz strefie przetopienia zaobserwowano zanik podłużnych ziaren austenitu oraz zwiększenie udziału fazy ferrytu, a także miejscowe wydzielania węglików i azotków. Strefa przetopienia próbki 3 charakteryzowała się największym udziałem ferrytu. Wpływ na to miały zastosowane parametry procesu przetapiania, cechujące się najmniejszą prędkością przetapiania oraz największą mocą. Udział poszczególnej fazy zależy od szybkości chłodzenia materiału. Wprowadzenie dużej energii liniowej w trakcie procesu spawania prowadzi do zwiększenia ilości ferrytu. Uzyskane zdjęcia makroskopowe na mikroskopie stereoskopowym potwierdziły zależność zastosowanych parametrów spawania na kształt oraz głębokość wtopienia przetopienia. Próbkę 1 przetapiano z największą prędkością, dzięki czemu uzyskano najwęższe przetopienie. Natomiast w próbce 3 uzyskano najszerszą strefę przetopienia oraz największą głębokość wtopienia przy użyciu najniższej prędkości przetapiania, a także największej mocy wiązki laserowej.

Wyniki mikrotwardości również są zgodne z literaturą [1]. Próbka 1 w strefie przetopienia wykazała najmniejszą twardość, co wynika z największej prędkości przetapiania próbki i wprowadzenia w nią najmniejszej ilości ciepła. Wpłynęło to bezpośrednio na zwiększenie

zawartości miększego austenitu w mikrostrukturze. Próbka 3 charakteryzuje się największą twardością, ze względu na wprowadzenie największej ilości ciepła do materiału, co przyczyniło się do wzrostu zawartości ferrytu.

W badaniach trybologicznych przeprowadzono pomiar współczynnika tarcia. W początkowym etapie badania próbki 2 i 3 współczynnik tarcia regularnie wzrastał do momentu ustabilizowania się, w którym osiągnięto równomierny ślad wytarcia, natomiast w próbce 1 współczynnik tarcia do końca pomiaru wzrastał i nie osiągnął równomiernej wartości, ponieważ dystans badania był zbyt krótki. Po ustabilizowaniu się pomiaru, współczynnik tarcia w próbce 2 wyniósł $\mu = 0,70$, w próbce 3 $\mu = 0,69$, a w próbce 1 po 25 metrach badania wynosił $\mu = 0,92$.

Badania topografii na mikroskopie konfokalnym wykazały nieznaczne wytarcie powierzchni materiału, wynikające ze zbyt krótkiego dystansu badania trybologicznego. Na podstawie uzyskanych zdjęć topografii za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego można określić występowanie zużycia ściernego, którego głównym mechanizmem było bruzdowanie, a także mikroszlifowanie. Doprowadziło to do zużycia zmęczeniowego polegającego na powstaniu mikropęknięć, w wyniku czego nastąpiły oderwania materiału, a w efekcie końcowym doszło do zniszczenia pewnych obszarów warstwy wierzchniej. Analiza składu chemicznego wykazała występowanie luźnych cząsteczek materiału o dużej zawartości aluminium i tlenu. W trakcie procesu tarcia powstające ciepło powoduje wzrost temperatury, które mogło przyczynić się do utlenienia żelaza. Dodatkowo można przypuszczać, że duże zawartości aluminium i tlenu są pozostałościami trzpienia wykonanego z Al_2O_3 , który uległ wytarciui podczas badania trybologicznego.

4. WNIOSKI

- Proces spawania przyczynia się do rozrostu ziaren ferrytu oraz miejscowych wydzieleni węglików i azotków w mikrostrukturze materiału.
- Wraz ze zwiększeniem natężenia wiązki laserowej, zwiększa się głębokość wtopienia podczas spawania lub przetapiania.
- Zwiększenie prędkości spawania umożliwia uzyskanie wąskiego przetopienia oraz wpływa na zmniejszenie głębokości wtopienia.
- Wprowadzenie dużej energii liniowej w trakcie procesu spawania prowadzi do zwiększenia udziału ferrytu w strefie wpływu ciepła oraz strefie przetopienia, co przyczynia się do wzrostu twardości materiału.
- Zużycie ściernie zależy od twardości warstwy wierzchniej materiału.
- Zużycie ściernie, którego głównym mechanizmem jest bruzdowanie, może doprowadzić do zużycia zmęczeniowego polegającego na powstaniu mikropęknięć, w wyniku czego mogą nastąpić oderwania materiału prowadzące do zniszczenia pewnych obszarów warstwy wierzchniej.

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu Studenckiego Koła Naukowego Laserowej Obróbki Powierzchniowej na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej.

LITERATURA

1. Nowacki J.: Stal duplex i jej spawalność, WNT, Warszawa, 2019.
2. Brytan Z.: Stal duplex – rozwój mikrostruktury, własności mechaniczne, odporność korozyjna, Metalforum, 2010.
3. Brytan Z.: Charakterystyka stali nierdzewnych, MTP, Poznań, 2009.
4. Klimpel A.: Technologie laserowe w spawalnictwie, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2011.
5. Pilarczyk J.: Poradnik Inżyniera Tom 2 Spawalnictwo, PWN, Warszawa, 2005

Zastosowanie metod foresightowych do analizy porównawczej wybranych technologii cieplnego natryskiwania powłok

P. Karchut^a, M. Śliwka^a, N. Sieradzka^a, K. Sokołowski^a, Ł. Szostek^a, 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
email: ewa.jonda@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki wykonanej analizy porównawczej, dotyczącej wybranych technologii natryskiwania cieplnego, z wykorzystaniem interdyscyplinarnych metod foresightowych. Metodologia komputerowo zintegrowanego prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów obejmowała zagadnienia dotyczące zarówno inżynierii powierzchni, jak i foresightu technologicznego z zakresu organizacji i zarządzania, a także technologii informacyjnej. W celu porównania omawianych technologii przedstawiono graficznie prognozowane trendy zmian znaczenia poszczególnych technologii, w tym: macierz dendrologiczną, którą reprezentują potencjał i atrakcyjność poszczególnych grup technologii, macierz meteorologiczną przedstawiającą intensywność oddziaływania sposobności oraz trudności, które płyną z otoczenia na poszczególne grupy technologii oraz macierz strategii dla technologii, wchodzącą w skład obszaru tematycznego tworzonego przez analizowane technologie. Macierze kontekstowe zostały opracowane w celu ułatwienia graficznej analizy porównawczej poszczególnych technologii oraz jej pozycjonowanie.

Abstract: The article presents the results of a comparative analysis of selected thermal spraying technologies with the use of interdisciplinary foresight methods. The methodology of computer integrated forecasting of material surface engineering development covered both surface engineering and technological foresight in the field of organization and management, as well as information technology. In order to compare the discussed technologies, the projected trends of changes in the importance of individual technologies are presented graphically, including: a dendrological matrix, which represents the potential and attractiveness of individual groups of technologies, a meteorological matrix showing the intensity of the impact of opportunities and difficulties that flow from the environment on individual groups of technologies, and a strategy matrix for technology, included in the thematic area created by the analyzed technologies. Contextual matrices have been developed to facilitate graphical comparative analysis of individual technologies and its positioning.

1. WSTĘP

Współczesny rozwój techniki stwarza konieczność szukania nowych rozwiązań konstrukcyjnych, zmierzających do poprawy poziomu efektywności i jakości produktu, do minimalizacji wymiarów i masy, a także do zwiększenia niezawodności i stabilności wymiarowej w warunkach eksploatacji. W związku z tym, w dzisiejszym przemyśle o konkurencyjności na rynku decyduje coraz częściej zastosowanie innowacyjnych rozwiązań i technologii. Dynamiczne zmiany, zarówno w sferze społecznej, jak i gospodarczej, tradycyjne planowanie, modelowanie lub prognozowanie rozwoju technologicznego powinno być poparte wykorzystaniem umiejętności z zakresu posługiwania się nowoczesnymi podejściami organizacyjnymi dotyczącymi dziedziny zarządzania przyszłością. „Foresight technologiczny” ma na celu identyfikację nowo powstających technologii, które wykazują potencjał osiągnięcia najwyższych korzyści, dla gospodarki oraz społeczeństwa [1] oraz umożliwia łączenie interesów naukowców w poszukiwaniu najbardziej obiecujących możliwości badań z potrzebami przemysłu oraz społeczeństwa w zakresie nowych technologii i innowacji [2, 3].

Rzeczywisty rozwój techniki wymusza zapotrzebowanie na coraz doskonalsze pod względem funkcjonalnym, oraz technologicznym warstwy powierzchniowe. Znajomość technik wytwarzania warstw wierzchnich oraz powłok pozwala na ich właściwy dobór do określonych warunków eksploatacyjnych. Jedną z wielu metod wydłużenia żywotności części maszyn, zarówno nowych, jak i regenerowanych, a w efekcie zwiększenia ich niezawodności oraz trwałości eksploatacyjnej jest nanoszenie powłok technologią natrysków cieplnych, które stosuje się głównie w celu wykonania warstw o dużej odporności na ścieranie, zabezpieczenie przed wpływem wysokiej temperatury, erozją oraz korozją [4, 5].

1.1 Idea metod foresightowych

Definicja umieszczona na stronie internetowej Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego podaje, że: „Foresight jest procesem kreowania kultury myślenia społeczeństwa o przyszłości, w którym zarówno naukowcy, jak i przedstawiciele świata gospodarki oraz administracji publicznej biorą udział w wyznaczaniu strategicznych kierunków badań i rozwoju technologicznego w celu przysporzenia jak największych korzyści społecznych i ekonomicznych”. Zastosowanie analizy Foresightu technologicznego w inżynierii materiałowej pozwala ocenić, które technologie są warte uwagi, oraz poświęcenia im czasu, w celu ich ulepszenia i optymalizacji [2].

1.2. Metodologia komputerowo zintegrowanego prognozowania rozwoju

W pierwszym etapie przeprowadzenia badania heurystycznie - poznawczego wybrano trzy technologie spośród grupy technologii natryskiwania cieplnego powłok i dokładnie je scharakteryzowano uwzględniając opis zjawiska fizyko – chemicznego, przebieg procesu technologicznego, zastosowanie, wady i zalety procesu itp., aby w dalszym toku postępowania poddać je badaniom eksperymentalno – porównawczym. W celu określenia zobiektywizowanych wartości poszczególnych analizowanych technologii zastosowano dendrologiczną macierz wartości technologii, natomiast do określenia intensywności pozytywnego i negatywnego oddziaływania mikro- i makrootoczenia na dane technologie – meteorologiczną macierz oddziaływania otoczenia. Założenia, na których bazują macierz dendrologiczna oraz meteorologiczna powstały w oparciu o koncepcję tworzenia macierzy

Boston Consulting Group – BCG, która polega na wykorzystywaniu intuicyjnego wnioskowania oraz prostych skojarzeń, a ich konstrukcja metodologiczna odwołuje się do znanych w zarządzaniu metod portfelowych [3]. Skalą wykorzystywaną do oceny określonych kryteriów jest skala uniwersalna dziesięciostopniowa, w której 1 jest oceną minimalną, a 10 – wybitnie wysoką. Metodologia ta umożliwia wskazanie najlepszej z badanych grup (technologii), pod względem badanych kryteriów.

1.3. Charakterystyka i opis wykonanych działań

W celu wykonania analizy porównawczej wybrano 3 technologie należące do grupy ciepło – chemicznych metod natryskiwania powłok, którym nadano symbole T1-T3 (Tab. 1).

Tablica 1 Symbole wybranych do analizy porównawczej technologii natryskiwania ciepłego powłok

Table 1 Symbols of coatings selected for comparative analysis of thermal spraying technology

Nazwa technologii	Symbol technologii
Cold Spray	T1
Natryskiwanie detonacyjne	T2
Natryskiwanie naddźwiękowe (HVOF)	T3

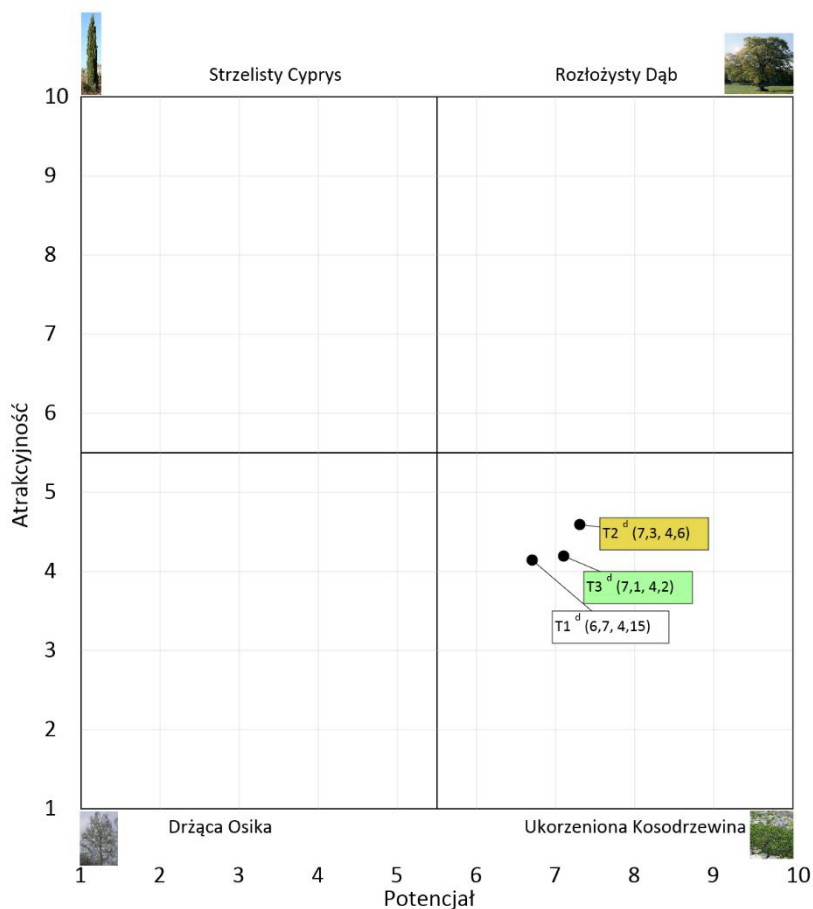
Do oceny danych grup technologii pod kątem ich wartości i siły oddziaływania otoczenia, zastosowano jednobiegunową skalę dodatnią (bez zera), zwaną uniwersalną skalą stanów względnych, gdzie 1 jest oceną minimalną, a 10 wybitnie wysoką. Odpowiadając na pytania znajdujące się w tzw „kalkulatorach” będących integralną częścią komputerowo zintegrowanego prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów, otrzymano współrzędne, które wprowadzono do programu graficznego i wygenerowano macierze kontekstowe: meteorologiczną, dendrologiczną oraz strategii dla technologii umożliwiające wizualizację wyników badań.

2. ILOŚCIOWA I JAKOŚCIOWA INTERPRETACJA OTRZYMANYCH WYNIKÓW

2.1. Macierz dendrologiczna

Technologia Cold Spray [T1] znalazła się w ćwiartce o nazwie „Ukorzeniona kosodrzewina”, jej współrzędne to: (6,4; 4,15). Świadczy to, o jej ograniczonej atrakcyjności, wśród potencjalnych użytkowników, lecz jej szanse na osiągnięcie przyszłego sukcesu są wysoce prawdopodobne. W porównaniu do technologii natryskiwania detonacyjnego [T2] i natryskiwania naddźwiękowego [T3] metoda Cold Spray uzyskała najniższą wartość na osi pionowej, dotyczącej atrakcyjności, jak i na osi poziomej określającej potencjał technologii [3]. Technologia natryskiwania detonacyjnego [T2] została umieszczona w ćwiartce „Ukorzenionej kosodrzewiny”, ze współrzędnymi (7,3; 4,6). W porównaniu do pozostałych technologii atrakcyjność opisywanej jest najwyższa z wynikiem 4,6. Potencjał również został najwyżej oceniony, z wynikiem 7,3. Wyniki oznaczają iż góruje ona nad pozostałymi technologiami w podanych aspektach. Pozycja tej technologii w ćwiartce „Ukorzenionej kosodrzewiny”

oznacza, iż analizowana technologia mimo ograniczonej atrakcyjności, ma wysoce prawdopodobną szansę na osiągnięcie sukcesu w przyszłości, ze względu na wysoki potencjał [3]. Technologia natryskiwania płomiennego naddźwiękowego (HVOF) [T3] znajduje się w ćwiartce „Ukorzonej kosodrzewiny”, jej współrzędne to: (3,01; 5,2). Technologia ta podobnie, jak pozostałe ma wysokie prawdopodobieństwo na osiągnięcie sukcesu w przyszłości. W porównaniu do technologii natryskiwania detonacyjnego [T2] wypada ona minimalnie gorzej, w aspektach potencjału oraz atrakcyjności, aczkolwiek porównując ją do technologii natryskiwania metodą Cold Spray [T1] jej notowania są lepsze (Rys.1).

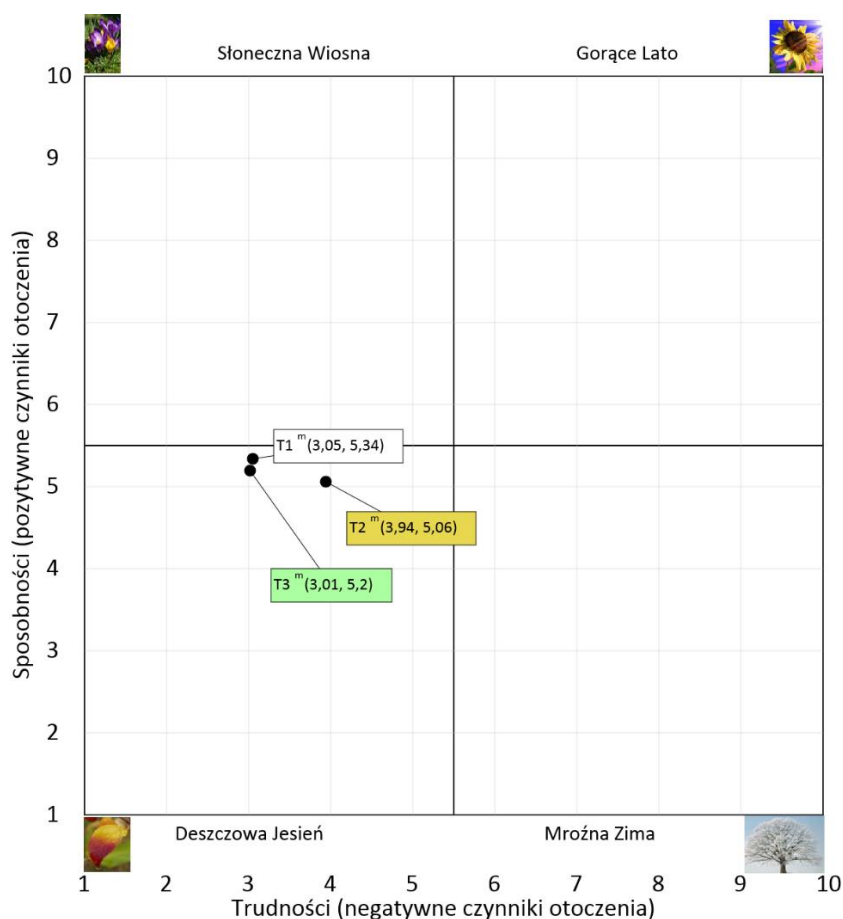


Rysunek 1. Dendrologiczna macierz wartości technologii
 Figure 1 Dendrological matrix of technology values

2.2. Macierz meteorologiczna

Metoda Cold Spray uplasowała się w ćwiartce o nazwie „ Deszczowa jesień”, jej współrzędne to: (3.05; 5.34). Ćwiartka ta obrazuje sytuację neutralną, na technologię nie czekają żadne niedogodności/ zakłócenia. Z drugiej strony otoczenie nie stwarza technologii wielu sposobności. Na osi pionowej dotyczącej pozytywnych czynników otoczenia technologia T1 osiągnęła największą wartość spośród pozostałych tj. 5.34. Natomiast na osi poziomej opisującej negatywne czynniki otoczenia wartość wyniosła 3.05, jest to tylko o cztery setne więcej, niż technologia HVOF [T3]. Pod względem sposobności technologia T1 uplasowała się

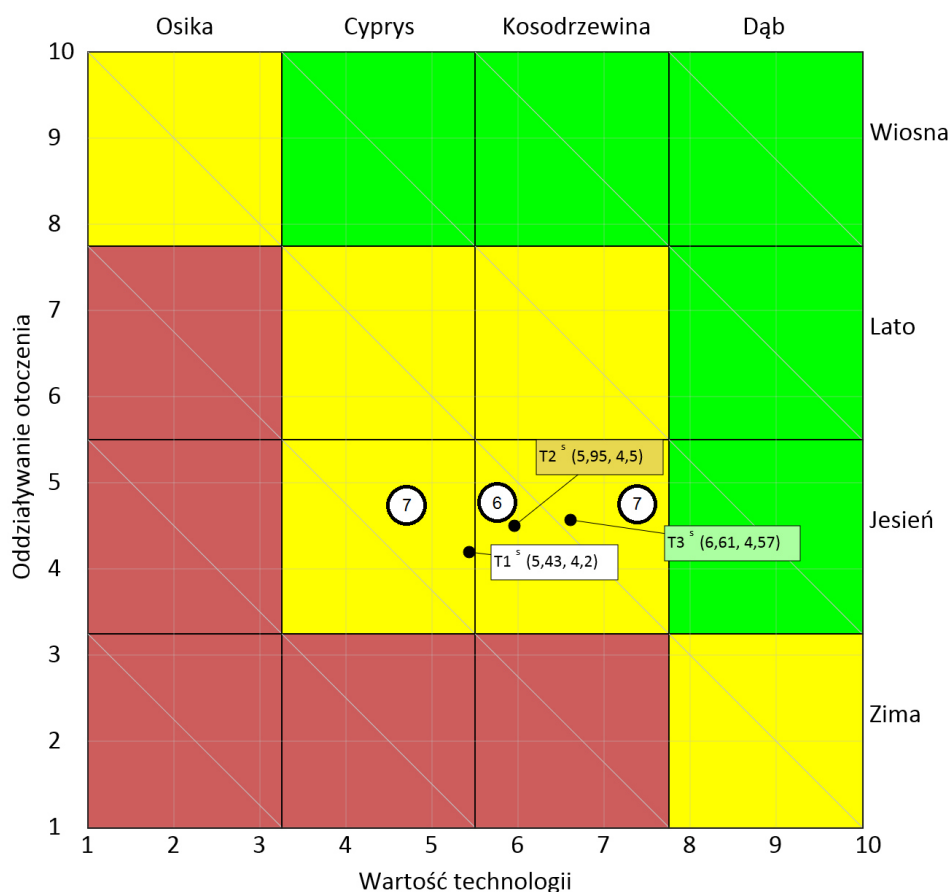
na najlepszej pozycji, lecz patrząc na oś opisującą trudność zajęła miejsce drugie [3]. Technologia natryskiwania detonacyjnego [T2] została umieszczona w ćwiartce „Deszczowej jesieni”, ze współrzędnymi (3,94; 5,06). W porównaniu do pozostałych technologii trudność, czyli negatywne czynniki otoczenia zostały ocenione najwyżej (3,94). Natomiast sposobność, czyli pozytywne czynniki otoczenia zostały ocenione najniżej spośród analizowanych technologii z wynikiem (5,06). Wyniki sugerują, iż jest ona najgorzej ocenianą technologią w aspektach sposobności i trudności. Pozycja tej technologii w ćwiartce „Deszczowej jesieni” obrazuje sytuację neutralną, oznacza to brak większych zagrożeń oraz małą ilość sposobności stwarzanych przez otoczenie [3]. Technologia natryskiwania płomieniowego naddźwiękowego (HVOF) znalazła się w ćwiartce „Deszczowa jesień”, jej współrzędne wynoszą: (3,01; 5,2). Na tle innych technologii metoda HVOF uzyskała najlepszy wynik na osi poziomej, dotyczącej negatywnych czynników otoczenia, tj. 3,01. Świadczy to, o niskim zagrożeniu czyhającym na tą technologię. Na osi pionowej technologia HVOF osiągnęła wartość 5,2, co sprawia, że pod względem sposobności znajduje się ona pomiędzy pozostałymi technologiami (T1 i T2) (Rys.2).



Rysunek 2. Meteorologiczna macierz oddziaływania otoczenia
 Figure 2 Meteorological matrix of environmental impact

2.3. Macierz strategii dla technologii

Technologia natryskiwania Cold Spray znajduje się w polu macierzy odpowiadającemu strategii „Cyprysa jesienią”, ze współrzędnymi (5,43, 4,2). Ogólna ocena perspektywy rozwojowej technologii wyrażona liczbowo wynosi 7, według uniwersalnej skali stanów względnych.



Rysunek 3. Macierz strategii dla technologii

Figure 3 Strategy matrix for technology

Pole, w którym ta technologia znajduje się, jest oznaczone jako „strategia niepewna”. Według szczegółowej postaci macierzy strategii dla technologii, ta technologia jest atrakcyjna, więc zalecaną strategią jest, by maksymalnie wykorzystywać stabilne i przewidywalne otoczenie dla realizacji produkcji. Należy więc postępować tak, by czerpać korzyści z technologii umacniając jej potencjał. W porównaniu do pozostałych dwóch technologii, umieszczonych na macierzy strategii, Cold Spray wartość oddziaływania otoczenia jest najmniejsza, a wartość technologii jest najniższa spośród nich. Technologia natryskiwania detonacyjnego [T2] znajduje się w polu macierzy odpowiadającemu strategii „Kosodrzewiny jesienią”, ze współrzędnymi (5,95; 4,5). Ogólna ocena perspektywy rozwojowej technologii wyrażonej liczbowo wynosi 6 (uniwersalna skala stanów względnych), a pole w którym została umieszczona oznacza strategię niepewną. Dla technologii o tej wartości zalecane jest czerpanie

zysków z realizacji produkcji w stabilnym, przewidywalnym otoczeniu z wykorzystaniem solidnej technologii, którą należy unowocześniać i intensywnie promować dla wzmocnienia jej atrakcyjności. W porównaniu do pozostałych analizowanych technologii, technologia natryskiwania detonacyjnego ma najmniejszą perspektywę rozwojową, natomiast jej wartość oraz oddziaływanie otoczenia nie jest najmniejsze [3]. Technologia natryskiwania płomieniowego naddźwiękowego (HVOF) w macierzy strategii dla technologii znajduje się w polu macierzy odpowiadającemu kosodrzewinie jesienią, ze współrzędnymi (6,61, 4,57), podobnie jak technologia druga – natryskiwanie detonacyjne. Ogólna ocena perspektywy rozwojowej technologii, wyrażona liczbowo wynosi 7, według uniwersalnej skali stanów względnych. Pole, w którym technologia HVOF się znajduje, jest oznaczone jako strategia niepewna. Tak samo jak dla technologii natryskiwania detonacyjnego, zaleca się unowocześnianie i promowanie technologii, aby wzmocnić jej atrakcyjność. W porównaniu do pozostałych technologii umieszczonych w tej macierzy, natryskiwanie płomienne naddźwiękowe ma najwyższą wartość technologii, oraz jest umieszczone najwyżej na skali oddziaływania otoczenia (Rys. 3).

PODSUMOWANIE

W niniejszym opracowaniu wykonano analizę porównawczą wybranych metod natryskiwania powłok metodami: cold spray, natryskiwania detonacyjnego oraz natryskiwania płomieniowego naddźwiękowego (HVOF) z wykorzystaniem interdyscyplinarnych metod foresightowych. Wykorzystanie metodologii komputerowo zintegrowanego prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów obejmowało zagadnienia dotyczące zarówno inżynierii powierzchni, jak i foresightu technologicznego z zakresu organizacji i zarządzania, a także technologii informacyjnej. Korzystając z dostępnej wiedzy i opracowań literaturowych wykorzystano metody e-foresightowe w celu diagnozowania oraz predykcji rozwoju wybranych metod natryskiwania cieplnego powłok [1, 3]. W celu porównania omawianych technologii przedstawiono graficznie prognozowane trendy zmian znaczenia poszczególnych technologii, w tym: macierz dendrologiczną, którą reprezentują potencjał i atrakcyjność poszczególnych grup technologii, macierz meteorologiczną przedstawiającą intensywność oddziaływania sposobności oraz trudności, które płyną z otoczenia na poszczególne grupy technologii oraz macierz strategii dla technologii, wchodzącą w skład obszaru tematycznego tworzonego przez analizowane technologie. Macierze kontekstowe zostały opracowane w celu ułatwienia graficznej analizy porównawczej poszczególnych technologii oraz jej pozycjonowanie. Opracowanie każdej z analizowanych technologii zawiera identyfikację aktualnej zbiektywizowanej fazy jej cyklu życia, określoną w dziesięciostopniowej skali stanów względnych oraz kartę informacyjną technologii (KIT) składającą się z informacji technicznych, które mogą stanowić istotną pomoc w trakcie wdrażania danej technologii w praktyce przemysłowej.

Spośród trzech analizowanych metod, naddźwiękowe natryskiwanie powłok (HVOF) cechuje się największymi perspektywami rozwojowymi i polem do wprowadzenia usprawnień, natomiast najlepiej poznaną technologią jest natryskiwanie detonacyjne, co wynika m.in. z faktu, że zostało najwcześniej wynalezione (1952r), zatem jest najdłużej rozwijaną metodą. Najlepiej rozwiniętym zapleczem gospodarczym w odniesieniu do implementacji danej technologii w przemyśle jest metoda natrysku naddźwiękowego (HVOF), gdyż wymaga ona wykwalifikowanej kadry i zautomatyzowanego procesu natryskiwania, jednocześnie metoda ta z uwagi na konieczność automatyzacji przedsiębiorstwa charakteryzuje się największymi

trudnościami związanymi z wdrożeniem jej w przemyśle. Z kolei technologia natryskiwania detonacyjnego charakteryzuje się wysokim potencjałem rozwojowym czyniąc ją atrakcyjną. Metoda cold spray posiada niski potencjał rozwojowy oraz dużą konkurencję na rynku.

LITERATURA

1. Dobrzańska- Danikiewicz A. D, Metodologia komputerowo zintegrowanego prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów. Vol.1 (7), (2012) 64-73.
2. Podręcznik - Foresight technologiczny w praktyce. T. I, UNIDO. (2020) 7-13.
3. Dobrzańska – Danikiewicz A. D, Księga technologii krytycznych kształtowania struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich, Open Access Library, Vol.8(26) (2013) 14-710.
4. Hejwowski, T, Nowoczesne powłoki nakładane cieplnie odporne na zużycie ściernie i erozyjne, 2013, Politechnika Lubelska, Lublin.
5. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, Open Access Library, Volume 5, 2011.

Opracowanie baz danych systemu wspomagającego dobór materiałów inżynierskich na felgi samochodowe

H. Kiepusa^a, J. Gałuszka^a, D. Brychner^a, K. Czech^a, K. Gawlik^a, G. Przybyłek^a, R. Honysz^b, W. Borek^b

^a Studenci Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

email: rafal.honysz@polsl.pl, wojciech.borek@polsl.pl

Streszczenie: Celem projektu jest opracowanie systemu baz danych wraz z graficznym interfejsem użytkownika wspomagający dobór materiałów inżynierskich na stalowe, aluminiowe i hybrydowe felgi samochodowe. System ma ułatwić wybór materiału na istniejące lub nowoprojektowane elementy w trakcie projektowania tychże elementów na podstawie założeń przedstawionych przez użytkownika podczas pracy z systemem. Projekt otrzymał dofinansowanie PBL w konkursie III w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza

Abstract: The aim of the project is to develop a database system with a graphical user interface supporting the selection of engineering materials for steel, aluminum and hybrid car rims. The system is to facilitate the selection of material for existing or newly designed elements during the design of these elements based on the assumptions presented by the user while working with the system. The project received funding from PBL in competition III under the Excellence Initiative - Research University program

Słowa kluczowe: bazy danych, komputerowy dobór materiałów inżynierskich, felgi samochodowe, stal, aluminium.

1. WSTĘP

Baza danych (ang database) to zbiór informacji (danych) uporządkowany i gromadzony zgodnie z przyjętymi zasadami. Jest to również potężne narzędzie możliwe do zastosowania w dziedzinach związanych z inżynierią materiałową. Umożliwia wielokryterialny dobór materiałów inżynierskich na istniejące i nowoprojektowane elementy i części maszyn technologicznych i sprzętu badawczego w projektowaniu inżynierskim. Niniejszy projekt wpisuje się w założenia komputerowej nauki o materiałach. Oddaje użytkownikowi

zaawansowany komputerowy system zbudowany w oparciu o narzędzia baz danych wspomagający go na etapie doboru materiału inżynierskiego. Opracowane bazy danych systemu skonsolidują dostępne na rynku dane o najnowszych i najpopularniejszych materiałach inżynierskich stosowanych w przemyśle pozyskanych z źródeł literaturowych, jak i ze współpracy z przedsiębiorstwami wytwarzającymi określone grupy materiałów.

2. CELE PROJEKTU

Celem głównym projektu jest opracowanie systemu baz danych wspomagający dobór materiałów inżynierskich. System ma ułatwić wybór materiału na istniejące lub nowoprojektowane elementy maszyn i urządzeń w trakcie projektowania tychże elementów na podstawie założeń przedstawionych przez użytkownika podczas pracy z systemem. Współpraca z podmiotami zewnętrznymi, mająca na celu nawiązanie bezpośrednich kontaktów i pozyskiwanie wiedzy i informacji na temat zapotrzebowania na tego typu nowoczesne rozwiązania technologiczne dużych i małych przedsiębiorstw. Udział w projekcie interdyscyplinarnego Zespołu złożonego ze studentów Automatyki i Robotyki i opiekunów z Inżynierii Materiałowej pozwoliło na wykorzystanie wiedzy z dwóch obszarów wiedzy i wzajemnie jej uzupełnianie. Pozwoli to studentom z Automatyki i Robotyki poznanie znaczenia doboru materiałów także do zastosowań technicznych zgodnych z realizowanym kierunkiem studiów. Celem drugorzędym było nabycie przez studentów umiejętności projektowania i tworzenia baz danych stosowanych w wybranych zagadnieniach dotyczących materiałów inżynierskich. Kształcenie umiejętności wyszukiwania informacji oraz jej łączenia w postaci modelu relacyjnej bazy danych na podstawie zdobytych umiejętności w toku ćwiczeń projektowych, rozwijanie i ćwiczenie umiejętności posługiwania się pakietem MS Access do tworzenia relacyjnych baz danych i systemów komputerowego wspomaganie opartych o bazy danych.

3. OPIS PROJEKTU

Podstawą analizowanego problemu jest stworzenie bazy danych, która po podaniu odpowiednich danych dobiera na ich podstawie odpowiedni materiał oraz parametry dla końcowego produktu jakim są felgi samochodowe. Przy wyborze felg najczęściej kierujemy się estetyką, ale trzeba pamiętać, że nieprawidłowy dobór lub niska jakość wykonania ma wpływ na ich żywotność i nasze bezpieczeństwo. Felgi aluminiowe stanowią najczęściej spotykane wyposażenie aut, również tych nowych, nabywanych w salonach samochodowych. Poprawiają estetykę pojazdu, dopasowując ją do naszych, indywidualnych gustów. Przy zwiększeniu ich średnicy i zastosowaniu opon o niższym profilu poprawiamy stabilność toru jazdy w zakrętach, a kształt ramion wymusza lepszą cyrkulację powietrza w układach hamulcowych. Podstawowymi parametrami doboru odpowiedniej felgi do naszego samochodu są:

- szerokość i średnica obręczy, typ profilu kołnierza i zastosowana ilość / kształt garbów,
- PCD tj. ilość otworów montażowych i ich rozstaw (określany wartością w mm średnicy okręgu opisanego na osiach symetrii wszystkich otworów montażowych felgi = piasty koła pojazdu np. 5x112, czy 4x100)
- ET tzw. offset / odsadzenie (odległość w mm płaszczyzn: osi symetrii szerokości felgi od płaszczyzny przylegania piasty koła)
- OC tj. średnica otworu centralnego w mm, centrującego felgę na piaście koła samochodu (rzadko oznaczany parametr, średnica wewnętrzna w feldze = średnicy zewnętrznego

trzczenia osiującego piasty). Dla felg OEM jest wykonany w rozmiarze docelowym auta, dla którego jest przeznaczona. W przypadku felg rynku wtórnego zwykle średnica otworu jest większa i wymaga zastosowania pierścienia redukcyjnego, za którego pośrednictwem uzyskamy pożądaną wymiar.

Natomiast podstawowymi materiałami używanymi do produkcji felg są:

- stal
- stopy aluminium z krzemem
- stopy aluminium z miedzią
- stopy aluminium z magnezem

4. MATERIAŁY

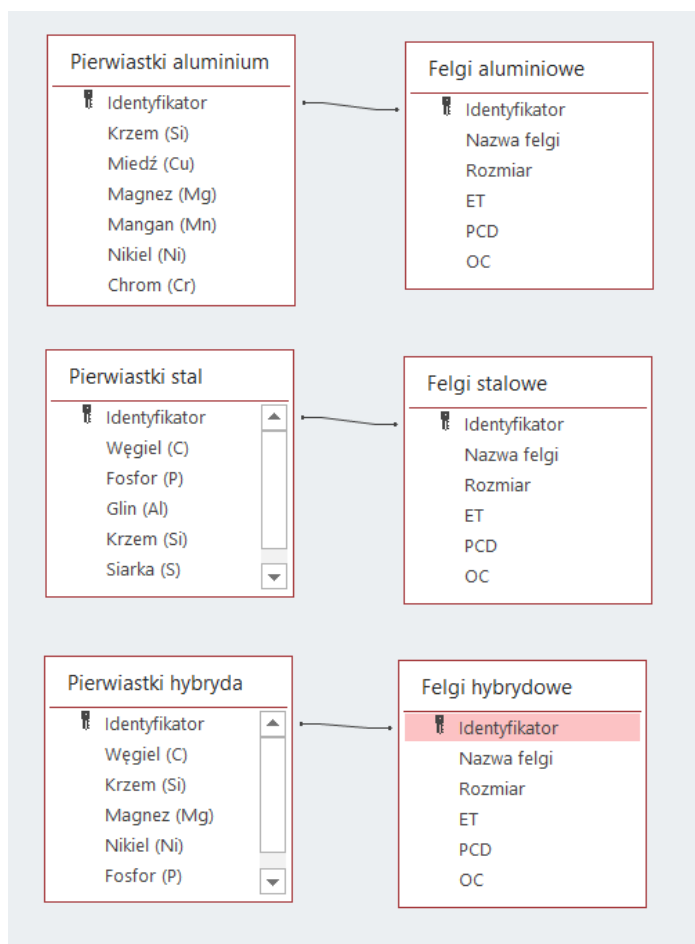
Felgi produkowane są ze stali lub z stopów aluminium. Te pierwsze, często stosowane w okresie zimowym, zaliczane są do drugiej kategorii. Te aluminiowe to już wyższa półka, podnoszące wartość pojazdu, nie tylko estetyczną.

Felgi stalowe są wykonywane z elementów z grubej blachy, tłoczonych na odpowiedni kształt oraz łączonych ze sobą spawaniem lub zgrzewaniem. Najczęściej są pokrywane lakierem nawierzchniowym. Lista gatunków stali, z których produkowane są felgi jest bardzo szeroka począwszy od stali węglowych takich jak C45 poprzez stale stopowa o podwyższonej wytrzymałości 18G2A, stale konstrukcyjne 34CrNiMo6 na stalach nierdzewnych, takich jak X2CrNiN18-7 kończąc.

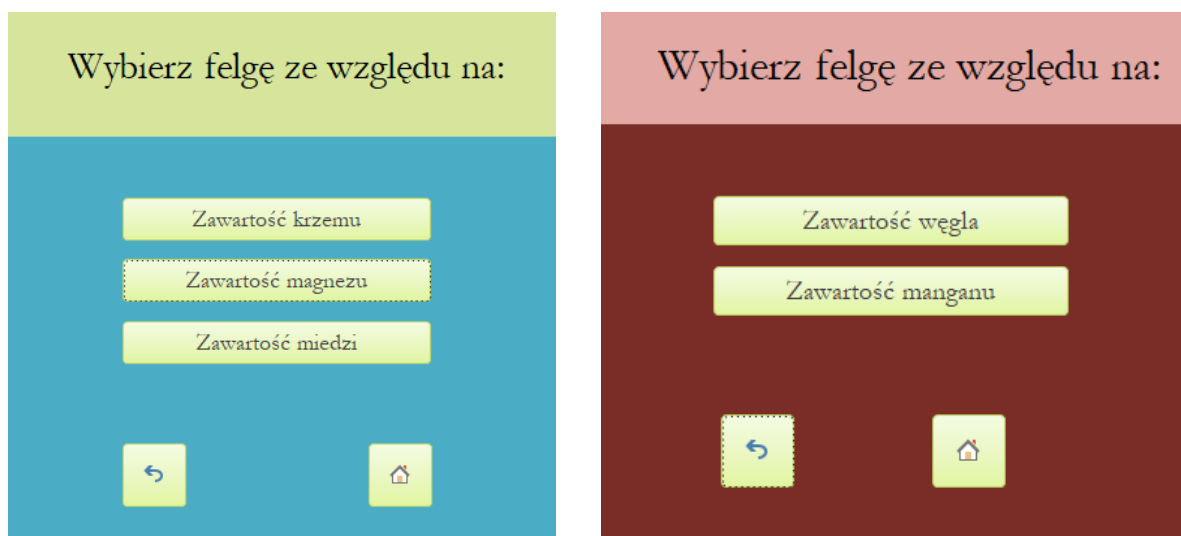
Głównymi składnikami odlewniczych stopów aluminium są: krzem, miedź, magnez, a ponadto w niektórych stopach występują jeszcze mangan, nikiel i tytan. Największe zastosowanie mają stopy aluminiowe o dużej zawartości krzemu. Zawartość krzemu w odlewniczych stopach aluminium wynosi 0,8÷23% Si. Stop AlSi21CuNi, znany również pod nazwą silusil, zawiera 20÷23% krzemu, 1,1÷1,5% miedzi, 0,5÷0,9% magnezu, 0,1÷0,3% manganu, 0,8÷1,1% niklu i jest stosowany na odlewy wysoko obciążonych tłoków silników spalinowych. Jest odlewany w zasadzie pod ciśnieniem.

Stopy aluminium zawierające 10÷13% krzemu noszą nazwę siluminów. Typowymi siluminami są stopy AlSi11 i AlSi3Mg1CuNi. Pierwszy z nich zawiera 10÷13% Si i stosuje się go na odlewy części o skomplikowanych kształtach, średnio obciążone, pracujące w podwyższonych temperaturach i odporne na korozję nawet w wodzie morskiej. Ma dobre własności wytrzymałościowe i dobrą spawalność. Stop AlSi13Mg1CuNi zawiera 11,5÷13% Si, 0,8÷1,5% Cu, 0,8÷1,5% Mg i 0,8÷1,3% Ni i jest stosowany na odlewy tłoków silników spalinowych.

Stopy aluminium z miedzią mają dobre własności odlewnicze i odporność na korozję, ale wykazują skłonność do pęknięć na gorąco. Stop AlCu4 zawiera 4 +5% Cu i jest stosowany na galanterię stołową i odlewy wymagające dobrej lejułości i plastyczności. Stop AlCu4TiMg zawiera 4,2÷5% Cu, 0,15÷0,4 Mg, 0,15÷0,30 Ti i jest stosowany na odlewy części samochodowych i na średnio i wysoko obciążone odlewy dla przemysłu maszynowego. Stopy aluminium z magnezem, jak AlMg10 i AlMgSi1, są stosowane na odlewy o wysokiej odporności na korozję.



Rysunek 1. Relacje między tabelami w systemie baz danych
 Figure 1. Relationships between tables in a database system



Rysunek 2. Okna wyboru pierwiastków stopowych dla a) felg aluminiowych, b) felg stalowych
 Figure 2. Alloy element selection windows for a) aluminum rims, b) steel rims.

5. OPRACOWANIE SYSTEMU BAZ DANYCH

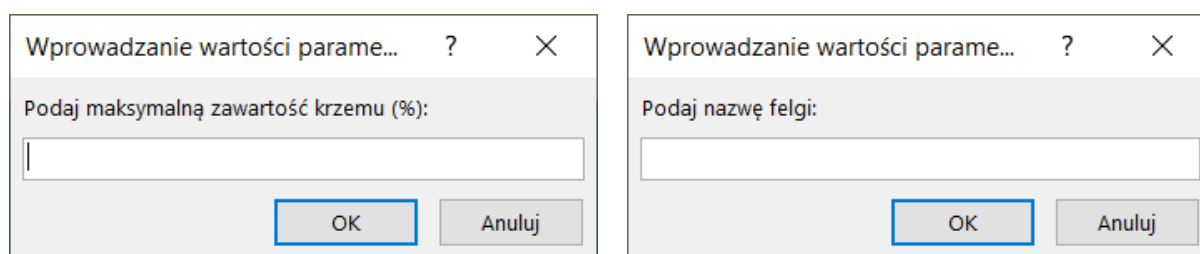
5.1. Opracowanie modelu relacyjnego

W bazie znajduje się sześć tabel (trzy z pierwiastkami oraz trzy z danymi ogólnymi felg) połączonych parami przez identyfikatory (rys.1). Identyfikatory działają na zasadzie automatycznej numeracji. Baza aktualnie składa się z sześciu tabel, w których są zapisane wszystkie dane dotyczące felg. Z jedenastu kwerend trzy połączone są z raportami, których liczba wynosi trzy, reszta jest podłączona do formularzy końcowych (rys.4a). Nasza baza liczy 16 formularzy, 17 makr oraz makra osadzone w każdym przycisku. Przy otwarciu nowego formularza (np. poprzez przycisk) poprzedni formularz jest automatycznie zamykany. Menu główne jest formularzem, który przy każdym uruchomieniu programu zostanie wyświetlony automatycznie.

5.2. Opis działania

Gdy użytkownik otwiera program zostaje powitany przez menu główne, w którym ma do wyboru zalogować się jako użytkownik bądź jako administrator. Jeżeli zdecyduje się zalogować jako użytkownik, otworzy się wówczas okno z wyborem rodzaju felgi (rys.2). Do wyboru będą felgi aluminiowe, stalowe oraz hybrydowe, czyli połączenie aluminium ze stalą. Po wybraniu danego rodzaju felg, jakich nasz użytkownik będzie szukał, zostanie otwarte okno z wyszukiwaniem felg ze względu na pierwiastki. Kolejno dla aluminiowych ze względu na krzem, magnez lub miedź, dla stalowych na węgiel lub mangan, znowu dla hybrydowych ze względu na węgiel, krzem bądź mangan. Po wybraniu danego pierwiastka użytkownik zostanie poproszony o wpisanie stężenia tego pierwiastka (rys.3). Po wpisaniu danej maksymalnej zawartości wybranego pierwiastka, zostaną wyświetlone własności felgi (rys.4a), wybranego wcześniej rodzaju, o takiej samej bądź mniejszej zawartości. Jeżeli w bazie jest więcej niż jedna pasująca do kryterium felga, można je wyświetlać wybierając następne rekordy u dołu ekranu. W przypadku gdy użytkownik chce przejść do podglądu raportu (rys.4b) zostanie zapytany o nazwę felgi, po jej wpisaniu wyświetli się raport dla wszystkich felg z tą nazwą, które spełniają ustalone kryterium.

W przypadku wybrania opcji administrator w menu głównym, możemy wybrać pomiędzy edycja danych felg bądź danych pierwiastków. Następnie wybieramy rodzaj felg, w których chcemy dokonać zmian. Jak tylko wybierzemy rodzaj zostanie otwarta tabela z danymi (rys.5).



Rysunek 3. Okna zapytań a) o maksymalną zawartość krzemu b) o nazwę felgi.

Figure 3. Question windows a) for the maximum silicon concentration b) for the name of the rim.

Nazwa felgi

Zawartość max SI%

Zawartość % Cu

Zawartość % Mg

Zawartość % Mn

Zawartość % Ni

Zawartość % Cr

Rozmiar felgi

ET felgi

←
🏠

Felga, którą wybrałeś

Nazwa felgi

Zawartość max SI%

Zawartość % Cu

Zawartość % Mg

Zawartość % Mn

Zawartość % Ni

Zawartość % Cr

Rozmiar felgi

ET felgi

Rysunek 4. Prezentacja danych o wybranych felgach a) jako formularz w programie, b) w postaci drukowanego raportu

Figure 4. Presentation of data on selected rims a) as a form in the program, b) as a printed report

Identyfikator	Nazwa felgi	Rozmiar	ET	PCD	OC
1	MOMO RF-01	19 20	5	66,6	
2	MOMO RF-01	20 45	5	57,1	
3	Advanti Racing	15 25	6	106,1	
4	Alkatec BX1	16 40	5	70,1	
5	Alkatec BX1	17 40	5	70,1	
6	Alkatec BX1	18 45	5	70,1	
7	ANZIO	15 38	5	65,1	
8	ANZIO	16 45	5	70,1	
9	Pro Line SX100	18 45	5	74,1	
10	DOTZ Dakar	17 30	6	66,1	
11	Ronal R42	14 38	4	68,1	
12	itWHEELS Alis	15 23	4	65,1	
13	itWHEELS Alis	16 26	4	65,1	
14	itWHEELS Alis	17 40	4	63,4	
15	ATT Gemini	13 35	4	67,1	
16	Borbet W	17 40	5	57,1	

Rysunek 5. Tabela z danymi felg aluminiowych.

Figure 5. Table with data of aluminum rims.

6. PODSUMOWANIE

Realizacja projektu wymagała wykonania przeglądu dostępnych źródeł literaturowych zawierających dane o materiałach, wyszukania podobnych baz danych o ile takie już opracowano. Konieczna była również współpraca z przemysłem, w szczególności z przedsiębiorcami z branży materiałowej, w celu pozyskania danych o stosowanych przez nie nowoczesnych materiałach. Następnie opracowano bazy danych zawierające pozyskane informacje o felgach samochodowych, opracowano mechanizmy wyszukiwania danych i interfejsu użytkownika, aby umożliwić bezproblemowe korzystanie z bazy osobom bez znajomości systemów bazodanowych.

Zadanie miało charakter interdyscyplinarny. Od uczestników projektu wymagana była wiedza z zakresu komputerowej nauki o materiałach i inżynierii powierzchni, systemów informatycznych i baz danych, systemów komputerowego wspomaganie i metod doboru materiałów inżynierskich oraz metod kształtowania ich struktury i własności do zastosowań technicznych w przemyśle.

PODZIĘKOWANIE

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

LITERATURA

1. R. Chwastek, Bazy Danych, AGH, Kraków, 1996
2. M. Alexander, R. Kusleika, Access 2019 PL. Biblia, Kompletny przewodnik, Helion, Warszawa, 2019
3. L.A. Dobrzański: Podstawy nauki o materiałach, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2012,
4. L.A. Dobrzański: Metaloznawstwo opisowe, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013
5. L.A. Dobrzański [red.], Leksykon materiałoznawstwa., Warszawa, Wyd. Verlag Dashofer, 2015
6. Z. Brytan, 2013, Stal nierdzewna w branży automotive, STAL, Metale & Nowe Technologie, 11/12, 14-19.
7. Aluminium i jego stopy - strefainzyniera.pl/artykul/1234/aluminium-i-jego-stopy
8. Pierwiastki stopowe w stalach - mech.pg.edu.pl/documents/174709/36494029/PIM_6_pierwiastki_stopowe_w_stalach.pdf
9. <https://stylauto.pl/>
10. <https://www.ladnefelgi.pl/>
11. <https://www.oponeo.pl/felgi-aluminiowe>
12. <http://matweb.com>



29 stycznia 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Laserowa obróbka powierzchniowa nowoczesnych materiałów metalowych

D. Krużolek^a, S. Schlappa^a, K. Koryciak^a, P. Janiak^a, J. Popis^a, M. Bonek^b

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

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

Streszczenie: W pracy przedstawiono wybrane procesy obróbki laserowej. Rozwój i wpływ laserowej obróbki na materiały metalowe wywiera korzystne efekty na doskonalenie się tej gałęzi inżynierii materiałowej. Zaprezentowano zalety i wady procesów obróbki laserowej powierzchni materiałów metalowych.

Abstract: The paper presents selected laser processing processes. The development and influence of laser processing on metal materials has beneficial effects on the improvement of this branch of materials engineering. The advantages and disadvantages of laser surface treatment of metal materials are presented.

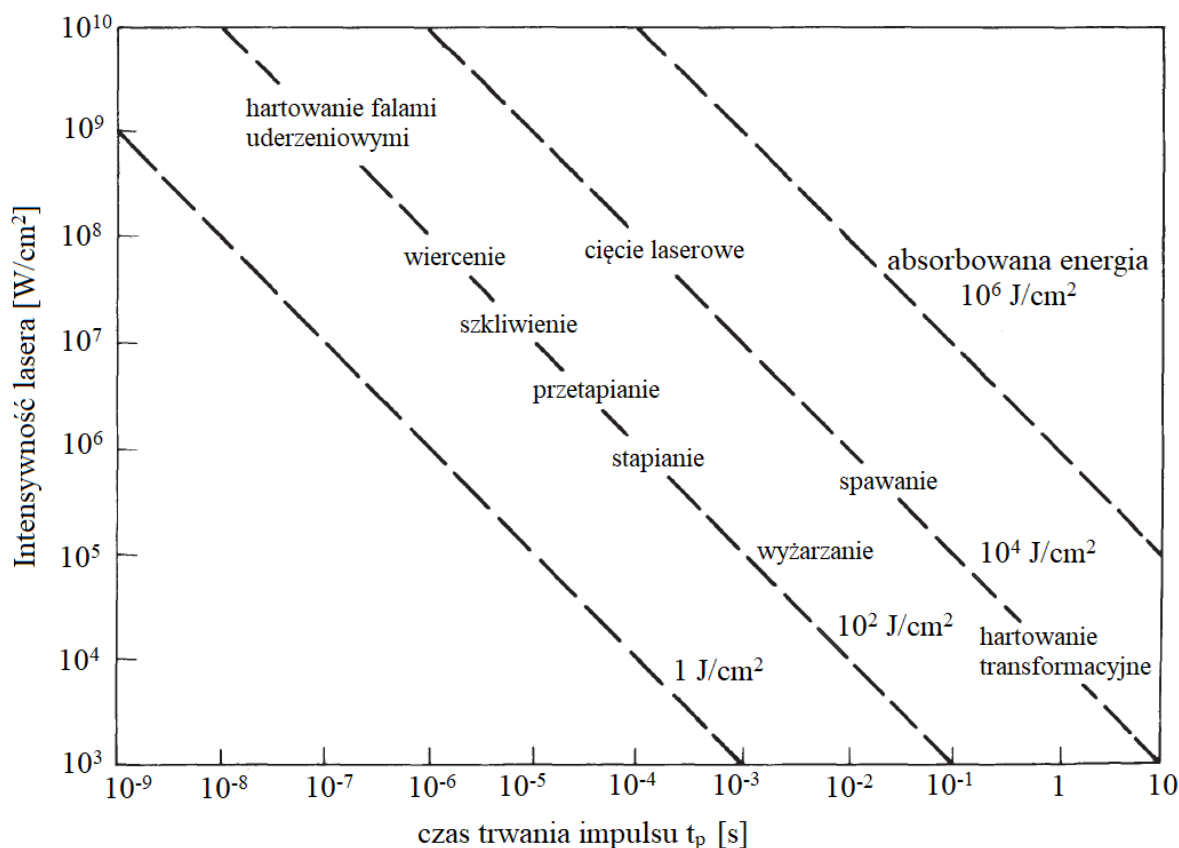
Słowa kluczowe: laserowa obróbka powierzchniowa, materiały metalowe, laser Nd-TAG, stopy tytanu

1. WSTĘP

Wiele zastosowań promieniowania laserowego wynika ze spójności przestrzennej i monochromatyczności światła laserowego. Przestrzenna spójność umożliwia ekstremalne skupianie się promieniowania, a tym samym generowanie bardzo wysokich gęstości mocy, które można wykorzystać do termicznej i chemicznej modyfikacji powierzchni. Monochromatyczność wiązki laserowej pozwala, poprzez długość fali, tj. rodzaj lasera i czas działania, na ustawienie głębokości wnikania obróbki termicznej oraz przerwanie wiązań chemicznych na powierzchni materiału lub w cząsteczkach otaczającej fazy gazowej. Ponadto proces obróbki jest kontrolowany pod względem lokalizacji i czasu poprzez przemieszczanie impulsów laserowych lub ciągłych wiązek lasera względem celu [1].

Laserowe procesy modyfikacji powierzchni można podzielić na te, w których zmieniają się właściwości powierzchni przedmiotów obrabianych i inne, w których zmienia się ich kształt. Pierwsza kategoria tych procesów obejmuje hartowanie transformacyjne, hartowanie przez przetapianie, wytwarzanie warstw powłok przez stapianie, topienie i reakcje chemiczne

indukowane laserem, szklwienie laserowe, czyli tworzenie powierzchni amorficznych (szklistych), głębokie hartowanie falami uderzeniowymi indukowanymi laserem, wyżarzanie laserowe i rekrytalizacja laserowa. Druga kategoria obejmuje procesy związane z usuwaniem materiału, takie jak wiercenie, cięcie i trawienie, a także procesy łączenia przez spawanie i lutowanie wiązkami laserowymi. Wymienione metody oraz parametry procesu niezbędne do ich wykonania (gęstość mocy, gęstość energii i czas ekspozycji na promień lasera) przedstawiono na rysunek 1 [1].



Rysunek 1. Średnie wartości intensywności lasera i związane z nimi czas trwania impulsu (t_p) dla różnych metod obróbki powierzchni. W przypadku ciągłej obróbki należy odpowiednio zmniejszyć intensywność pracy lasera [1]

Figure 1. Average values of laser intensity and associated pulse duration (t_p) for various surface treatments. In the case of continuous processing, the laser intensity should be reduced accordingly [1]

Do obróbki materiałów stosowane są głównie trzy typy laserów: lasery na ciele stałym z domieszką neodymu (Nd-YAG), lasery gazowe CO_2 i lasery ekscymerowe. Lasery domieszkowane Nd i lasery CO_2 emitują w zakresie IR przy $1,06 \mu m$ i $10,6 \mu m$, a lasery ekscymerowe w zakresie UV przy długościach fal od 193 do $351 nm$. Rzadziej stosuje się lasery rubinowe oraz lasery na jonach gazu szlachetnego (np. jony argonu, jony kryptonu) [1].

1.1. Zalety i wady stosowania laserów

Chociaż powszechnie uważa się je za drogie, techniki laserowe oferują kilka wyraźnych zalet w porównaniu z innymi konwencjonalnymi procesami modyfikacji powierzchni. Wszystkie warianty laserowej modyfikacji powierzchni charakteryzują się bardzo dużymi szybkościami nagrzewania i chłodzenia, co skutkuje szybkim zestaleniem warstwy, w której zarówno mikrostruktura, jak i rozmieszczenie pierwiastków stopowych można dostosować do potrzeb poprzez odpowiednią kontrolę parametrów roboczych. Fazy metastabilne i nierównowagowe, które mogą powstać w wyniku szybkiego hartowania, dają możliwość tworzenia warstw o nowatorskich mikrostrukturach i właściwościach lepszych niż w przypadku tradycyjnych procesów. Energia lasera jest silnie kierunkowa i może być precyzyjnie kontrolowana, a przy użyciu odpowiedniej optyki wiązka może być również kształtowana w wiązkę punktową, liniową lub obszarową w zależności od potrzeb. Ze względu na kierunkowość światła laserowego możliwe jest wykorzystanie wiązki lasera do modyfikowania trudno dostępnych miejsc. Światło laserowe może również mieć bardzo krótki czas trwania, co pozwala na osadzenie dużej ilości energii w bardzo wąskim obszarze. Ponadto procesy laserowe są chemicznie czyste, wyjątkowo przyjazne dla środowiska i generalnie nie wymagają żadnej dodatkowej obróbki. Fakt, że proces można łatwo zautomatyzować, stanowi znaczącą dodatkową korzyść [2].

Jednak występują również wady: stosunkowo wysokie koszty inwestycyjne, integracja i głębokość topnienia są ograniczone, oraz konieczność zachowania wszelkich środków ostrożności [1].

1.2. Procesy obróbki materiału

Istotne zastosowanie laserowa obróbka powierzchni znajduje w przemyśle metalowym, zwłaszcza w budowie maszyn, budowie samochodów, statków i samolotów oraz w przemyśle elektronicznym. Przeprowadzane tu procesy obróbki materiału można podzielić na następujące klasy w zależności od gęstości mocy promieniowania laserowego lub zmiany stanu powstającej w warstwie wierzchniej:

- Obróbka cieplna bez zmiany fazy (temperatura powierzchni pozostaje poniżej temperatury topnienia);
- Procesy związane z topieniem powierzchni: hartowanie przez przetapianie, stapanie, topienie, szklwienie laserowe, spawanie i lutowanie laserowe, wyżarzanie warstw domieszkowych w półprzewodnikach (wyżarzanie laserowe metodą epitaksji w fazie ciekłej);
- Procesy związane z usuwaniem materiału z powierzchni: wiercenie i cięcie laserami, wyrównanie elementów elektronicznych, punktacja podłoży, etykietowanie i znakowanie elementów, precyzyjna obróbka mikrometryczna oraz produkcja struktur cienkowarstwowych;
- Generowanie fal uderzeniowych wysokiego ciśnienia [1].

1.3. Zastosowanie w obróbce nowoczesnych materiałach metalowych

Na przełomie ostatnich lat występuje bardzo dynamiczny rozwój metod laserowej obróbki powierzchni [3, 4]. Istnieje wiele doniesień ujawniających powszechne zastosowanie lasera do poprawy właściwości mechanicznych i korozyjnych różnych materiałów

konstrukcyjnych [5–7]. Raporty ujawniają powstawanie faz międzymetalicznych w obszarze przetopienia podczas obróbki laserowej, w tym stopów metali lekkich. Tworzenie faz międzymetalicznych pozwala na znaczny wzrost twardości i ścieralności stopów aluminium, bez znaczącego wzrostu masy i ingerencji we właściwości materiału podstawowego [8–10].

Coraz częściej wykorzystywane w różnych zastosowaniach technicznych są stopy metali lekkich ze względu na unikalne własności, takie jak niska gęstość i wysoka odporność na korozję. W zastosowaniach motoryzacyjnych wykorzystuje się głównie stopy aluminium, w których stosunek wytrzymałości do gęstości materiału jest najbardziej istotny. Jednak stosunkowo niskie własności mechaniczne ograniczają ich zastosowanie w przypadku części, u których oczekuje się dużej twardości powierzchni i odporności na zużycie. Klasyczna obróbka cieplna stopów aluminium w tym przypadku nie jest wystarczająca. Jednakże obróbka wiązką laserową pozwala na wprowadzenie szerokiej gamy pierwiastków stopowych do warstwy wierzchniej stopu aluminium, a tym samym w wyniku wytrącania wielu faz międzymetalicznych znacznie zwiększa twardość i odporność na ścieranie [11].

Pakieła i inni [11] uzyskali w wyniku laserowej obróbki powierzchni stopu AlMg5 (moc - 2 kW; prędkość skanowania 0,2 mm / min) jednorodną i odporną na ścieranie warstwę trybologiczną bez porowatości i nieciągłości w strukturze, gdzie średnia głębokość przetopionej warstwy wynosiła od 1440 do 2168 μm , a średnia wielkość ziarna przetopionego obszaru wynosi od 4 do 42 μm . Najmniejszą wielkość ziarna (4 - 15 μm) stwierdzono w dolnej części przetopionej warstwy, natomiast w środkowej i górnej części przetopionej warstwy wielkość ziarna wynosiła od 25 do 42 μm , gdzie średnia wielkość ziarna stopu AlMg5 bez laserowej obróbki powierzchni mieściła się w zakresie od 300 do 590 μm . Pomiary twardości wykazały wzrost twardości warstwy o około 19 HRF. Ślad zużycia na powierzchni LSA był o około 16 μm płytszy i około 430 μm węższy w porównaniu z powierzchnią nieobrobionego stopu aluminium. Ponadto objętość śladu zużycia warstwy wierzchniej LSA była o 7,25 mm^3 mniejsza niż w przypadku stopu aluminium bez zastosowanej laserowej obróbki powierzchniowej [11].

W ostatnich latach teksturowanie laserowe zostało uznane za skuteczne narzędzie, które może zapewnić dodatkowy stopień manipulacji powierzchni, prowadząc do wyjątkowych właściwości powierzchni [12–14]. W kilku badaniach opisano powierzchnie metaliczne o strukturze laserowej, które początkowo są superhydrofilowe, aż czasem stają się superhydrofobowe [15–18]. Z drugiej strony manipulacja zwilżalnością i chropowatością powierzchni metalu jest również kluczem do skutecznej ochrony przed korozją w agresywnych mediach [19].

Tytan i stopy tytanu cieszą się dużym zainteresowaniem w różnych dziedzinach ze względu na ich wysoki stosunek wytrzymałości do masy, wysoką granicę plastyczności i ciągliwość, dobre właściwości korozyjne oraz biokompatybilność. Conradi i inni [20] zbadali wpływ teksturowania laserowego na mikrostrukturę podłoża Ti-6Al-4V oraz właściwości powierzchniowe i korozyjne powierzchni teksturowanych laserowo. Teksturowanie laserowe powierzchni Ti-6Al-4V zastosowano do wytworzenia powierzchni o różnych właściwościach powierzchniowych i zachowaniach korozyjnych. Morfologię powierzchni określono poprzez separację linii skanowania, czego wynikiem była charakterystyczna struktura mikrokanałowa. Analiza mikrostruktury powierzchni teksturowanych laserowo wykazała, że teksturowanie laserowe o wybranych parametrach wpłynęło na mikrostrukturę Ti-6Al-4V o głębokości do 2 mikrometrów, topiąc się i szybko zestalając końcówki w strukturę krystaliczną o znacznie drobniejszych ziarnach. Wykazano, że teksturowanie laserowe jest obiecującym narzędziem do obróbki powierzchni Ti-6Al-4V o pożądanymi właściwościami. Zaobserwowano polepszoną

odporność na korozję powierzchni teksturowanych laserowo i przypisano jej rozdrobnienie ziarna, które poprawiło tworzenie się warstwy pasywnej. Potwierdzono to wynikami XPS, które pokazały tworzenie się grubszej warstwy tlenku Ti po teksturowaniu laserowym. Zauważono, że na zwilżanie wpływa nie tylko kształt kanału utworzonego przez laser, ale także wyrzucany materiał na krawędzi kanału [20, 21].

Promieniowanie laserowe jest szeroko stosowane przy modyfikacji warstwy powierzchniowej materiałów metalowych w celu poprawy ich właściwości eksploatacyjnych. Jedną z obiecujących technik rozwiązania tego zadania jest modyfikacja stopu za pomocą specjalnie przygotowanych nanocząstek związków ogniotrwałych (węglików, azotków, węglikoazotków itp.). Zwiększenie dyspersji cząstek umożliwia przy zachowaniu ich masy zwiększenie liczby centrów krystalizacji, a co za tym idzie, uszlachetnienie składników strukturalnych krzepnącego metalu, zwiększając tym samym jego jednorodność [22].

Popov i Cherepanov [22] zbadali rozkład materiału modyfikującego wnikałego w metalowe podłoże z jego powierzchni przy impulsowym działaniu lasera za pomocą symulacji numerycznej. Rozważany był proces niestabilny, który obejmuje nagrzewanie metalu, jego topienie, przenoszenie ciepła i masy w stopie, a następnie, po zakończeniu impulsu, zarodkowanie i wzrost w fazie stałej. W wyniku symulacji numerycznej wykazano, że w obecności substancji powierzchniowo czynnych w ciekłym metalu można wpływać na konwekcyjną strukturę przepływu poprzez zmianę czasu trwania impulsu i mocy, co przyczynia się do bardziej jednorodnego rozkładu cząstek modyfikujących. Wysłunięto wnioski, że surfaktanty, które są składnikami stopu, w istotny sposób wpływają na procesy modyfikacji. Zatem aby podnieść jakość obróbki wierzchniej warstwy metalu należy uwzględnić jej skład i dobrać sposoby jego przetwarzania w tym zakresie. Określenie optymalnego sposobu obróbki powierzchni metalu ze względu na obecność substancji powierzchniowo czynnych w wytopie może przyczynić się do wnikań dużej liczby cząstek modyfikujących na znaczną głębokość, co doprowadzi do uszlachetnienia składników strukturalnych zestalonego metalu i wzrost jego jednorodności [22].

Kolejnym procesem modyfikacji powierzchni jest proces hartowania obecnie dobrze ugruntowany proces produkcyjny, mający na celu poprawę właściwości mechanicznych w wybranych obszarach elementów konstrukcyjnych wykonanych z materiałów stalowych. Jednak przeprowadzenie takiej obróbki wymaga przeszkolonego personelu zajmującego się obróbką materiałów laserowych, aby rozpocząć stosowanie procesu dla dowolnego komponentu inżynierskiego. Często wymaga również serii próbnych przebiegów, przygotowania próbki i charakteryzacji.

W celu uczynienia tego procesu bardziej przyjaznym dla użytkownika i spopularyzowania go w przemyśle wytwórczym oczekuje się, że przyszły kierunek badań i rozwoju będzie obejmował:

- Głębsze zrozumienie procesu i optymalizację procesu, np. pod względem wydajności i szybkości procesu;
- Badania i rozwój nad przyjaznym dla użytkownika modelowaniem predykcyjnym oraz opracowywaniem inteligentnego oprogramowania i programów do szybkiego określania niezawodnych parametrów obróbki laserowej w celu utwardzania powierzchni dowolnego komponentu inżynierskiego o żądanej głębokości utwardzania;
- Rozwój monitorowania procesu online i kontroli informacji zwrotnej w celu zapewnienia powtarzalności i jednorodności żądanej twardości w wybranych obszarach przetwarzania;

- Badania i rozwój w celu poszerzenia zakresu obróbki laserowej nowych rodzajów stali, w tym stali mniej hartowalnych, takich jak stale niskowęglowe, produkty spiekane oraz prace z ograniczoną ilością materiału sypkiego w celu skutecznego hartowania;
- Opracowanie optyki kształtującej wiązkę ze standardową optyką stałą i elastycznymi systemami luster skanujących sterowanych galwanometrem do regulacji kształtu, wymiarów i rozkładu natężenia wiązki laserowej do obróbki laserowej części o różnych kształtach i rozmiarach, a także tych, które są trudne do utwardzania inne techniki utwardzania powierzchni;
- Rozwój hartowania laserowego zintegrowanego z innymi maszynami, takimi jak centra tokarskie i frezarskie, oraz linią produkcyjną w celu zmniejszenia całkowitego czasu i kosztów obróbki [23].

2. PODSUMOWANIE

Laserowa obróbka materiałów odgrywa ważną rolę we współczesnym przemyśle wytwórczym i gospodarce. Podczas gdy procesy cięcia laserowego, spawania, znakowania i wiercenia osiągnęły dojrzałość i zyskały szeroką akceptację w przemyśle, nowe osiągnięcia w ostatnich latach w produkcji przyrostowej i mikro / nanoprodukcji umożliwiły nowe możliwości, które lasery mogą wnieść do przemysłu wytwórczego. Wraz z dostępnością laserów o dużej jasności, takich jak lasery światłowodowe i dyskowe, a także ultraszybkich laserów, takich jak lasery femto- i pikosekundowe, pojawiają się nowe zjawiska interakcji wiązka-materiał. Badania nad rozwojem nowych technologii, optymalizacją, modelowaniem / symulacją i zrozumieniem podstaw nauki (interakcje wiązka-materiał, charakterystyka materiału i nowe właściwości materiałów generowanych przez lasery), które są zaangażowane w obróbkę laserową, odgrywają kluczową rolę w rozwoju nauki i technologii obróbki materiałów laserowych [24].

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu Studenckiego Koła Naukowego Laserowej Obróbki Powierzchniowej na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej finansowanego w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” (I konkurs).

LITERATURA:

1. R. Haefler, Modifizierung von Oberflächen durch Laserstrahl-Verfahren, in: R. Haefler, Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie. Teil II: Oberflächenmodifikation durch Teilchen und Quanten, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1991
2. S. V. Joshi, M. Roy, Laser Surface Modification For Protection Against Wear, in: M. Roy (ed.), Surface Engineering for Enhanced Performance against Wear, Springer-Verlag, Wiedeń, 2013
3. T. Tarasova, G. Gvozdeva, R. Ableyeva, Aluminium Matrix Composites Produced by Laser Based Additive Manufacturing. Mater. Today Proc. 11, 305–310 (2019)

4. J. Guo, X. Ma, X. Si, Z. Yang, J. Zhao, Effect of Nanosecond Laser Treatment Parameters on Surface Wettability Behaviour of Pure Aluminium. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 538, 012021 (2019)
5. T.M. Yue, J.K. Yu, Z. Mei, H.C. Man, Excimer laser surface treatment of Ti–6Al–4V alloy for corrosion resistance enhancement, *Mater. Lett.* 52, 206–212 (2002)
6. W. Pakieła, T. Tański, Z. Brytan, K. Labisz, The influence of laser alloying on the structure and mechanical properties of AlMg–5Si2Mn surface layers. *Applied Physics A.* 122, 352 (2016)
7. A. Hemmasian Ettefagh, H. Wen, A. Chaichi, M.I. Islam, F. Lu, M. Gartia, S. Guo, Laser surface modifications of Fe-14Cr ferritic alloy for improved corrosion performance, *Surf. Coat. Technol.* 381, 125194 (2020)
8. S. Tomida, K. Nakata, Fe–Al composite layers on aluminum alloy formed by laser surface alloying with iron powder. *Surf. Coat. Technol.* 174–175, 559–563 (2003)
9. R. Galun, A. Weisheit, B.L. Mordike, Laser surface alloying of magnesium base alloys. *J. Laser Appl.* 8, 299–305 (1996)
10. L.A. Dobrzański, T. Tański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, E. Jonda, M. Bonek, A. Drygała, Structures, properties and development trends of laser-surface-treated hot-work steels, light metal alloys and polycrystalline silicon, in *Laser Surface Engineering; Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials*, ed. by J. Lawrence, D.G. Waugh, Eds. (Woodhead Publishing, 2015), pp. 3–32. ISBN 978-1-78242-074-3
11. W. Pakieła, T. Tański, Z. Brytan, K. Pakieła, The impact of laser surface treatment on the microstructure, wear resistance and hardness of the AlMg5 aluminum alloy, *Applied Physics A* (2020) 126:231, 2020
12. J. Long, W. Liu, H. Zhang, P. Fan, Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air, *J. Colloid Interface Science* 2015, 441, 1–9
13. L. Boinovich, A. Emelyanenko, A. Modestov, A. Domantovsky, K. Emelyanenko, Synergistic Effect of Superhydrophobicity and Oxidized Layers on Corrosion Resistance of Aluminum Alloy Surface Textured by Nanosecond Laser Treatment. *ACS Applied Material Interfaces* 2015, 7, 19500–19508
14. D. Ta, A. Dunn, T. Wasley, J. Li, R. Kay, J. Stringer, P. Smith, E. Esenturk, C. Connaughton, J. Shephard, Laser textured superhydrophobic surfaces and their applications for homogeneous spot deposition, *Applied Surface Science* 2016, 365, 153–159
15. M. Conradi, T. Sever, P. Gregorcic, A. Kocijan, Short- and Long-Term Wettability Evolution and Corrosion Resistance of Uncoated and Polymer-Coated Laser-Textured Steel Surface, *Coatings* 2019, 9, 592
16. P. Gregorcic, M. Conradi, L. Hribar, M. Hocevar, Long-Term Influence of Laser-Processing Parameters on (Super)hydrophobicity Development and Stability of Stainless-Steel Surfaces, *Materials* 2018, 11, 2240
17. D. Ta, A. Dunn, T. Wasley, R. Kay, J. Stringer, P. Smith, C. Connaughton, J. Shephard, Nanosecond laser textured superhydrophobic metallic surfaces and their chemical sensing applications, *Applied Surface Science* 2015, 357, 248–254
18. A. Kietzig, S. Hatzikiriakos, P. Englezos, Patterned Superhydrophobic Metallic Surfaces, *Langmuir* 2009, 25, 4821–4827
19. L. Boinovich, S. Gnedenkov, D. Alpysbaeva, V. Egorkin, A. Emelyanenko, S. Sinebryukhov, A. Zaretskaya, Corrosion resistance of composite coatings on low-carbon

- steel containing hydrophobic and superhydrophobic layers in combination with oxide sublayers, *Corrosion Science* 2012, 55, 238–245
20. M. Conradi, A.Kocijan, D. Klobcar, M. Godec, Influence of Laser Texturing on Microstructure, Surface and Corrosion Properties of Ti-6Al-4V, *Metals* 2020, 10, 1504
 21. N. Lin, D. Li, J. Zou, R. Xie, Z. Wang, B. Tang, Surface Texture-Based Surface Treatments on Ti6Al4V Titanium Alloys for Tribological and Biological Applications: A Mini Review, *Materials* 2018, 11, 487
 22. V.N. Popov, A.N. Cherepanov, Numerical evaluation of the laser-pulse modification modes of the metal surface layer in the presence of a surface-active component in the melt, *Thermophysics and Aeromechanics*, 2017, Vol. 24, No. 5
 23. A.K. Nath, S. Sarkar, Laser Transformation Hardening of Steel, *Advances in Laser Materials Processing (Second Edition)*, 2018
 24. L. Li, The Challenges Ahead for Laser Macro, Micro and Nano Manufacturing, *Advances in Laser Materials Processing (Second Edition)*, 2018

Tendencje rozwoju powłok nakładanych technologią ALD na podłoża stalowe

W. Kurczak ^a, M. Staszuk ^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny
email: wiktur952@student.polsl.pl

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

Streszczenie: W artykule opisano ideę atomowego osadzania powłok oraz tendencje zastosowań. Poniższy przegląd ma na celu podsumowanie możliwości wykorzystania tej technologii w ostatnich latach. Wybrane opisane badania posłużą do zilustrowania, w jaki sposób możliwe jest zastosowanie ALD w celu poprawy własności produktów, co pomoże w wykorzystaniu tej rozwijającej się dziedziny.

Abstract: The article presents the idea of atomic layer deposition and application trends. The following overview aims to summarize applications of this technology. Selected studies will serve to illustrate how to use ALD to improve the properties of products, which will help to use this developing field.

Słowa kluczowe: atomowe osadzanie warstw, ALD, stal, cienkie powłoki

1. WSTĘP

Atomowe osadzanie warstw (Atomic Layer Deposition – ALD) to proces narastania monomolekularnych warstw adsorpcyjnych, które nakładane są w ściśle kontrolowany sposób. Metoda jest oparta na sekwencyjnym zastosowaniu chemicznego osadzania z fazy gazowej. W procesie wytwarzania powłok metodą ALD osadzana jest dokładnie jedna warstwa atomowa w każdym cyklu, dzięki czemu nad procesem występuje pełna kontrola w skali nanometrycznej. Ta cecha jednocześnie umożliwia deponowanie powłok na wyrobach o skomplikowanych kształtach, a także na kontrolowanie uzyskiwanych własności mechanicznych i fizycznych [1].

Podczas osadzania cienkiej powłoki na podłożu, wystawia się jego powierzchnię na działanie naprzemiennego działania różnych gazów, czyli prekursorów. W przeciwieństwie do pozostałych metod chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD), prekursorzy nigdy nie są obecne jednocześnie w komorze reakcyjnej, ale są wpompowywane do komory jako szereg następujących po sobie impulsów. W każdym z tych impulsów cząsteczki prekursora reagują z powierzchnią w sposób samoograniczający tak, że proces kończy się, gdy wszystkie wiązania

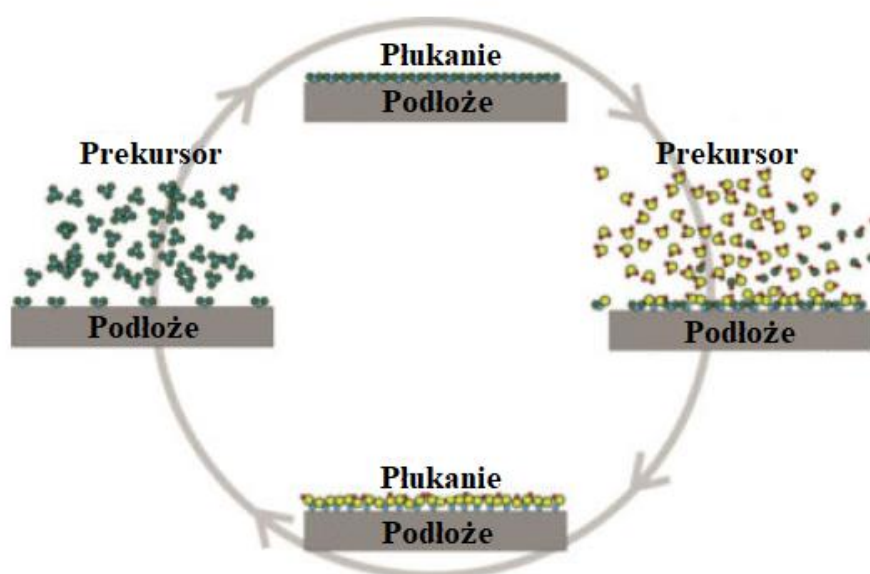
na powierzchni zostaną zapełnione. W konsekwencji maksymalna ilość materiału osadzonego na powierzchni po jednorazowym wystawieniu na działanie wszystkich prekursorów jest określona przez naturę interakcji prekursor – powierzchnia. Po każdym pulsie prekursora następuje usunięcie produktów ubocznych reakcji oraz niezaadsorbowanych cząsteczek z komory reakcyjnej za pomocą pulsu gazu obojętnego. [2]

Cykl ALD, prowadzący do powstania monowarstwy, wygląda następująco: „jeden partner reakcji (prekursor), płukanie, kolejny partner reakcji (reagent), płukanie”. Aby uzyskać wymaganą grubość otrzymywanego materiału, cykl ten powtarzany jest wiele razy - nawet do kilkudziesięciu tysięcy razy. Zostało to zobrazowane na rysunku 1. [1,3]

W technologii ALD możliwe jest uzyskanie powłok tlenkowych, azotkowych, siarczkowych, jak i innych związków. Uzyskane powłoki mają szerokie spektrum zastosowania. Najczęściej, w przypadku stali, mają one poprawiać odporność na działanie agresywnego środowiska, które powoduje zniszczenia korozyjne. Jednak oprócz tego, przy odpowiednim doborze materiału powłoki oraz parametrów procesu, mogą zwiększać własności wytrzymałościowe pokrytego elementu lub twardość powierzchni. [1-4]

ALD jest technologią umożliwiającą produkcję nowych i ulepszonych produktów. Zapewnia własności powłok i materiału, których nie można uzyskać w opłacalny sposób, albo nie mogą być w ogóle osiągnięte innymi metodami. [1,2]

Wszystkie powyższe cechy sprawiają, że ALD jest stosowane w wielu dziedzinach – począwszy od elektroniki, przez produkcję baterii, ogniwa fotowoltaiczne i membrany, aż do wyrobów biomedycznych. [1,2]



Rysunek 1. Cykl metody ALD wg [3]
Figure 1. Cycle of ALD method by [3]

2. ALD NA WYROBACH STALOWYCH

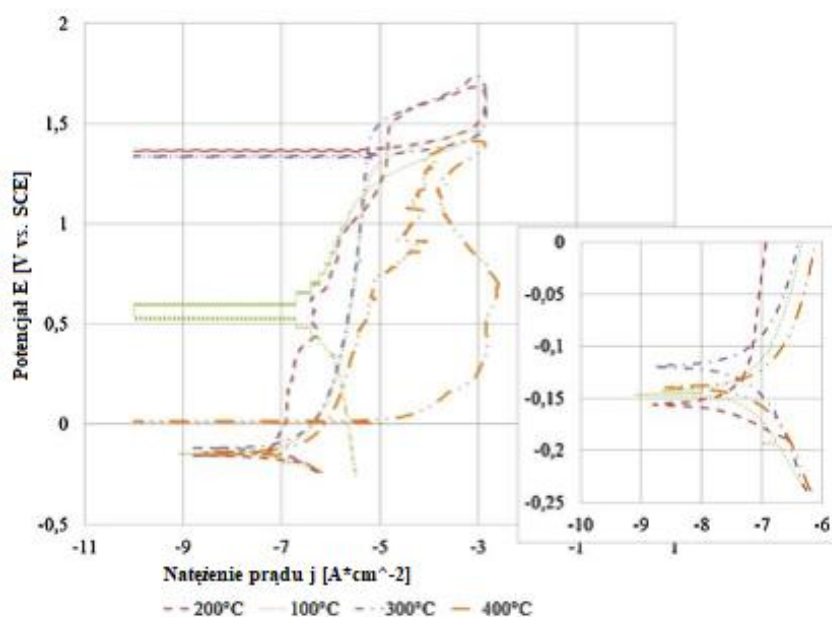
Metoda ALD wykazuje odpowiednie własności do stosowania jako technologia powlekania stalowych podłoży. Wybierane jest zwłaszcza wtedy, gdy konieczne jest polepszenie danej

własności, a jednocześnie elementy wymagają dokładności i precyzji po procesie osadzania.

2.1. ALD na implantach

W przypadku implantów najważniejszą cechą jest biogodność oraz zachowanie odpowiednich własności mechanicznych, elektrochemicznych i topografii powierzchni. Ze względu na to, że współcześnie występuje zwiększona tendencja do problemów kardiologicznych, szczególną uwagę zwracają badania nad poprawą jakości stali AISI 316LVM używanej do produkcji implantów wewnątrznaczyniowych. Implanty te są narażone na korozję w środowisku krwi, stąd nałożona powłoka ma podwyższać własności antykorozyjne. [3]

Powłoki TiO_2 są deponowane w ALD ze względu na monomolekularny rozmiar i konieczną jednorodność w przypadku tej grupy wyrobów. W trakcie projektu [3] przystąpiono do testu potencjodynamicznego i zarejestrowano krzywe polaryzacji. Wyniki przedstawiono na rysunku 2. Na próbkach pokrytych TiO_2 odnotowano korozję wżerową niezależnie od temperatury osadzania powłoki, jednak odnosząc się do wyników, obecność powłoki ALD i tak ma wpływ na odporność na korozję stali austenitycznej, co wykazano porównując wyniki próbek niepowleczonych z próbkami pokrytymi badanymi powłokami.



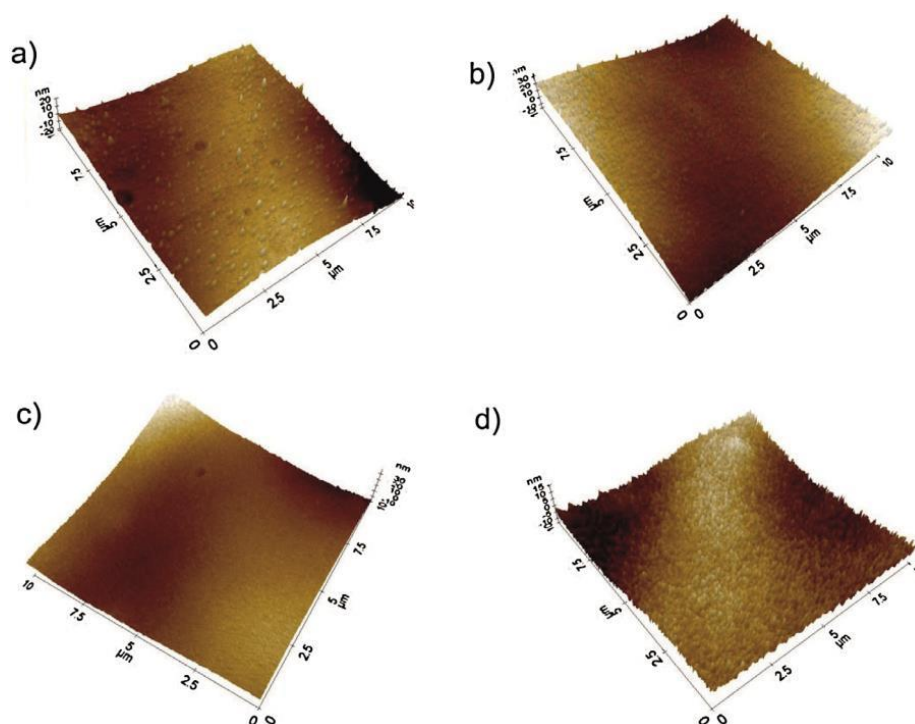
Rysunek 2. Krzywe polaryzacji AISI 316LVM z powłoką TiO_2 po ALD wg [3]

Figure 2. Polarization curves of AISI 316LVM with TiO_2 after ALD surface modification by [3]

Ze względu na newralgiczne miejsce zastosowania implantów opisanych w badaniu [3], sprawdzona została powierzchnia próbek. Jej morfologię sprawdzono za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) w trybie bezdotykowym. Na podstawie wyników oceniono różnicę w morfologii powierzchni (rys. 3), która wykazała podwyższoną chropowatość powierzchni próbek z powłokami uzyskanymi w 200 i 300°C, jednak nie przekroczyła ona zalecanej dla biomateriałów wartości 100 nm.

Za pomocą metody Owensa-Wendta stwierdzono, że wartość kąta zwilżania dla próbek z powłoką TiO_2 osadzoną w procesie ALD jest większa niż niepowleczonych próbek. Oznacza to, że są one hydrofobowe, co jest korzystną cechą dla implantów wewnątrznaczyniowych.

Na podstawie wyników badania [3], można wysunąć wniosek, że ALD ze względu na swój charakter ma potencjał do stosowania na implanty wewnątrznaczyniowe. Wykazano jednak istotny wpływ temperatury na uzyskane wyniki badań. Najkorzystniejsze wyniki wykazały powłoki nałożone w temperaturze 200 i 300°C.



Rysunek 3. Morfologia powierzchni (AFM) powłok TiO_2 uzyskanych w (a)100°C, (b)200°C, (c)300°C i (d)400°C wg wg [3]

Figure 3. Surface morphology (AFM) of TiO_2 coatings deposited in (a)100°C, (b)200°C, (c)300°C and (d)400°C by [3]

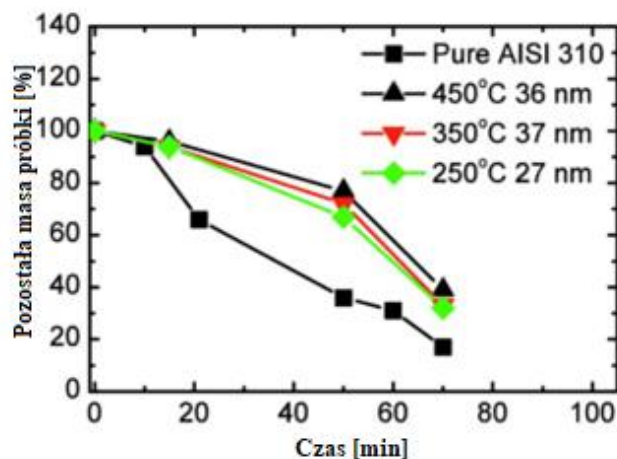
2.2. Powłoki ALD zwiększające odporność na korozję

Stalowe wyroby wymagają zwiększenia odporności podłoża na działanie agresywnego środowiska. Jednym z możliwych sposobów rozwiązujących ten problem jest zastosowanie powłok celem minimalizacji dyfuzji substancji reaktywnych. Technika ALD nadaje się do tego celu, ponieważ powłoki te charakteryzują się jednolitym kryciem. [3,4]

W badaniu [4] opisano odporność chemiczną powłok tlenku tytanu zdeponowanych w procesach ALD $\text{TiCl}_4\text{-O}_3$. W tym celu zbadano tempo trawienia powłok w gorącym kwasie siarkowym i wpływ temperatury procesu i grubości powłoki na odporność chemiczną.

Powłoki ochronne tlenku tytanu zostały osadzone na próbkach AISI 310 w 250, 350 i 450°C. Grubości tych powłok wynosiły odpowiednio 27, 37 i 36 nm. W trakcie badania [4] wykazano, że próbka bez nałożonej powłoki straciła 34% swojej masy po trawieniu w roztworze kwasu siarkowego przez 20 minut. Dla porównania oszacowano ubytek masy próbek z nałożonymi powłokami. Wyniosły one odpowiednio 8% dla próbki z powłoką

o grubości 36 nm osadzoną w 450°C, 10% dla próbki z powłoką o grubości 37 nm osadzoną w temperaturze 350°C i 11% dla próbki z osadzoną powłoką o grubości 27 nm w 250°C. Wyniki tego badania zostały przedstawione na rysunku 4.



Rysunek 4. Zależność masy próbki od czasu trawienia w roztworze kwasów o składzie H_3PO_4 , HNO_3 , HCl , H_2SO_4 i H_2O o stosunku objętościowym 15:2:5:5:73 wg [4]

Figure 4. The dependence of the sample mass of the etching time in the solution of the acid composition H_3PO_4 , HNO_3 , HCl , H_2SO_4 and H_2O with a volume ratio of 15:2:5:5:73 by [4]

W badaniu [4] wykazano, że utrata masy próbek pokrytych powłokami TiO_2 rozpoczęła się od punktów, w których występowały defekty, już na początkowym etapie trawienia gorącym kwasem siarkowym. Niemniej jednak powłoka TiO_2 nadal chroniła próbkę, nawet po dostępie kwasu do powierzchni metalu przez te właśnie wady, defekty powłoki, ponieważ warstwa tlenku tytanu wciąż ograniczała obszar kontaktu kwasu z materiałem podłoża. Na tej podstawie stwierdzono, że TiO_2 uzyskany w procesie ALD znajduje zastosowanie jako bariera dyfuzyjna i ochrona antykorozyjna metali.

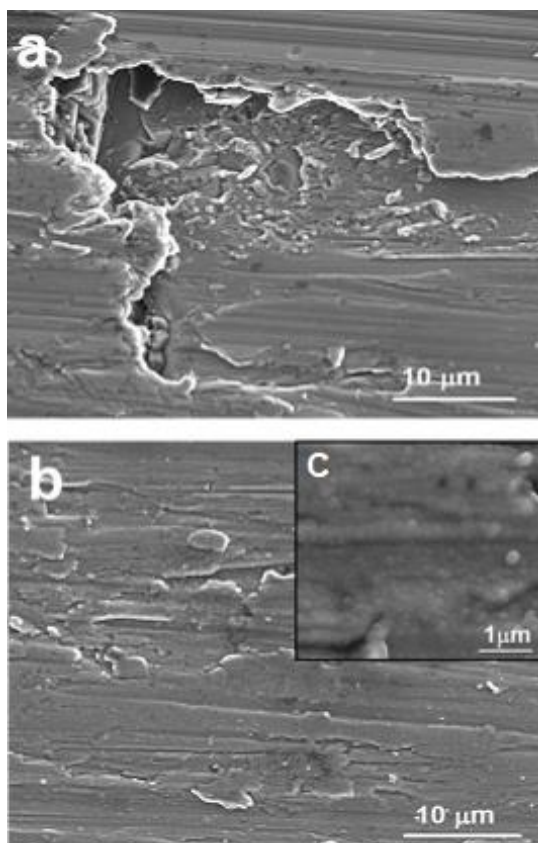
W publikacji [5] omówiono antykorozyjne własności stali AISI 304, która jest jednym z najczęściej stosowanych stopów do zastosowań domowych i przemysłowych. Jej odporność na korozję wynika z cienkiej pasywnej warstwy tlenku chromu. Jednak same powłoki tlenkowe nie wytrzymują długotrwałych testów zanurzenia w roztworze soli, dlatego autorzy postanowili wykorzystać grafen, który wykazuje dobrą stabilność mechaniczną i termiczną, niską reaktywność chemiczną, nie przepuszcza gazu i ma dobre własności barierowe, do przygotowania dodatkowych powłok ochronnych.

Na podłożu stali nierdzewnej AISI304 nałożono nanopowłoki rGO (zredukowany tlenek grafenu) oraz powłoki Al_2O_3 i TiO_2 . Powłoki ceramiczne Al_2O_3 i TiO_2 zostały zdeponowane przy użyciu techniki ALD w reaktorze niskociśnieniowym w strumieniu czystego azotu. Na stalowe podłoża nałożono w 200 cyklach Al_2O_3 , a następnie zdeponowano TiO_2 w także 200 cyklach. Procedurę powtórzono trzy razy, aby wytworzyć sześć warstw tlenku o naprzemiennym składzie i całkowitej grubości powłoki około 150 nm.

Odporność na korozję została oceniona za pomocą długotrwałych testów zanurzeniowych w 3,5% wag. wodnego roztworu $NaCl$ w temperaturze pokojowej. Rysunek 5 przedstawia wyniki [5] długotrwałego (30 dni) badania samego laminatu (rysunek 5a) i powłok kompozytowych rGO / laminat (rysunek 5b). Pierwsza powłoka została poważnie uszkodzona podczas testu, widać nieciągłości i jest rozwarstwiona. Na zdjęciu widoczny jest duży wżer korozyjny generowany przez cząstki fazy pasywnej. Druga powłoka nie ma widocznych wad

i zachowana została nawet laminowana struktura powierzchniowa, która jest widoczna w powiększeniu na wstawce (rys. 5c).

Właściwości antykorozyjne znacznie się poprawiły po wprowadzeniu międzywarstwowej nanopłytki rGO. Te obserwacje wskazują na słuszność zastosowania nanokompozytu grafen - tlenek metalu w celu podwyższenia odporności stali na korozję. [5]



Rysunek 5. Obrazy z HR-SEM próbek (a) stal nierdzewna / laminat, (b) stal nierdzewna / rGO / laminat, (c) powiększona struktura powierzchniowa próbki stal nierdzewna / rGO / laminat po 30 dniach zanurzenia w 3,5% roztworze NaCl wg [5]

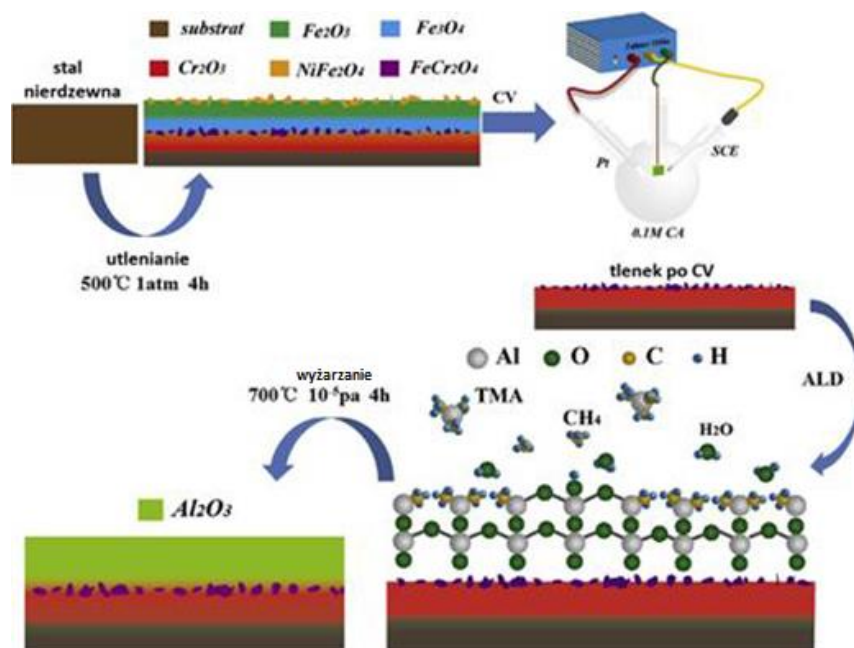
Figure 5. Images from HR-SEM of samples (a) SS / laminate, (b) SS / rGO / laminate, (c) magnified surface structure of SS / rGO / laminate after 30 days of immersion in a 3.5% NaCl solution by [5]

Po osadzeniu na powłoce rGO, warstwa $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ zapewnia dobre pokrycie podłoża. Cienka powłoka na stali nierdzewnej, składająca się z nanopłytkowego grafenu i ceramicznego laminatu nakładanego w technologii ALD, zapewnia wysoką odporność na korozję, nieosiągalną w pojedynkę dla składników powłoki kompozytowej, co zostało opisane w [5].

2.3. ALD – bariera dla dyfuzji wodoru

W publikacji [6] omówiono technikę zmniejszającą dyfuzję wodoru. Obecnie powszechnie stosowaną metodą jest przygotowanie ochronnej powłoki ceramicznej na elementach ze stali nierdzewnej. Tlenek aluminium charakteryzuje się wysoką odpornością na przepuszczanie

wodoru w procesie dyfuzji i wysoką odporność na korozję, stabilnością termiczną i mechaniczną. Jednak ta tlenkowa warstwa otrzymywana jest w wysokiej temperaturze. Ponadto rozszerzalność cieplna Al_2O_3 i stalowego podłoża mają zupełnie różne wartości, co może skutkować złuszczeniem się i pękaniem powłoki. Autorzy badania [6] zaproponowali zastosowanie Cr_2O_3 jako międzywarstwy. Proces tworzenia powłoki bipolarnej został zobrazowany na rysunku 6.

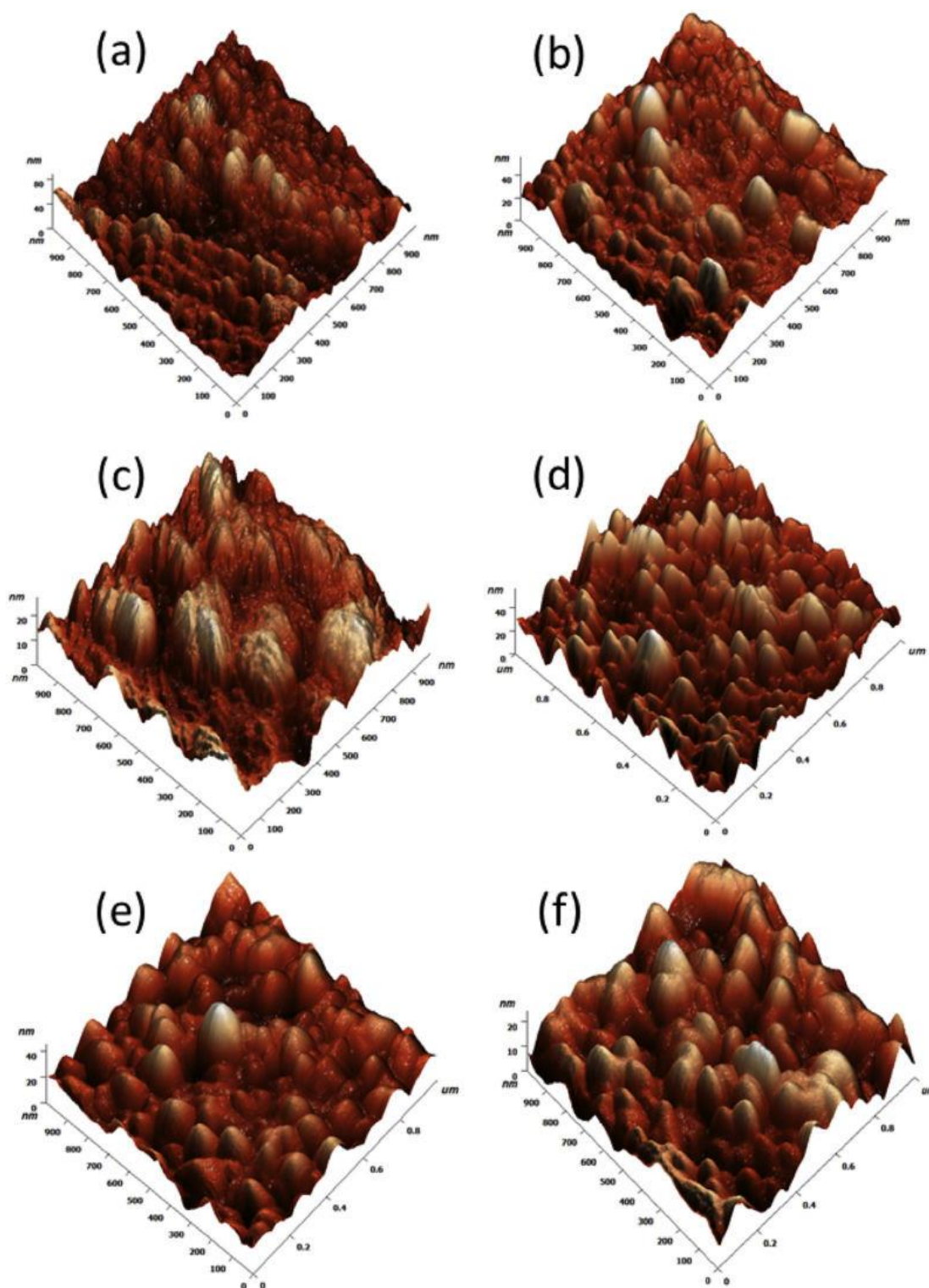


Rysunek 6. Schemat powstawania powłoki bipolarnej wg [6]
 Figure 6. Diagram of the bipolar coating formation by [6]

Morfologię powierzchni zbadano przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM). Do określenia własności elektrycznych powłok zastosowano skaningową mikroskopię oporności na rozprzestrzenianie (SSRM).

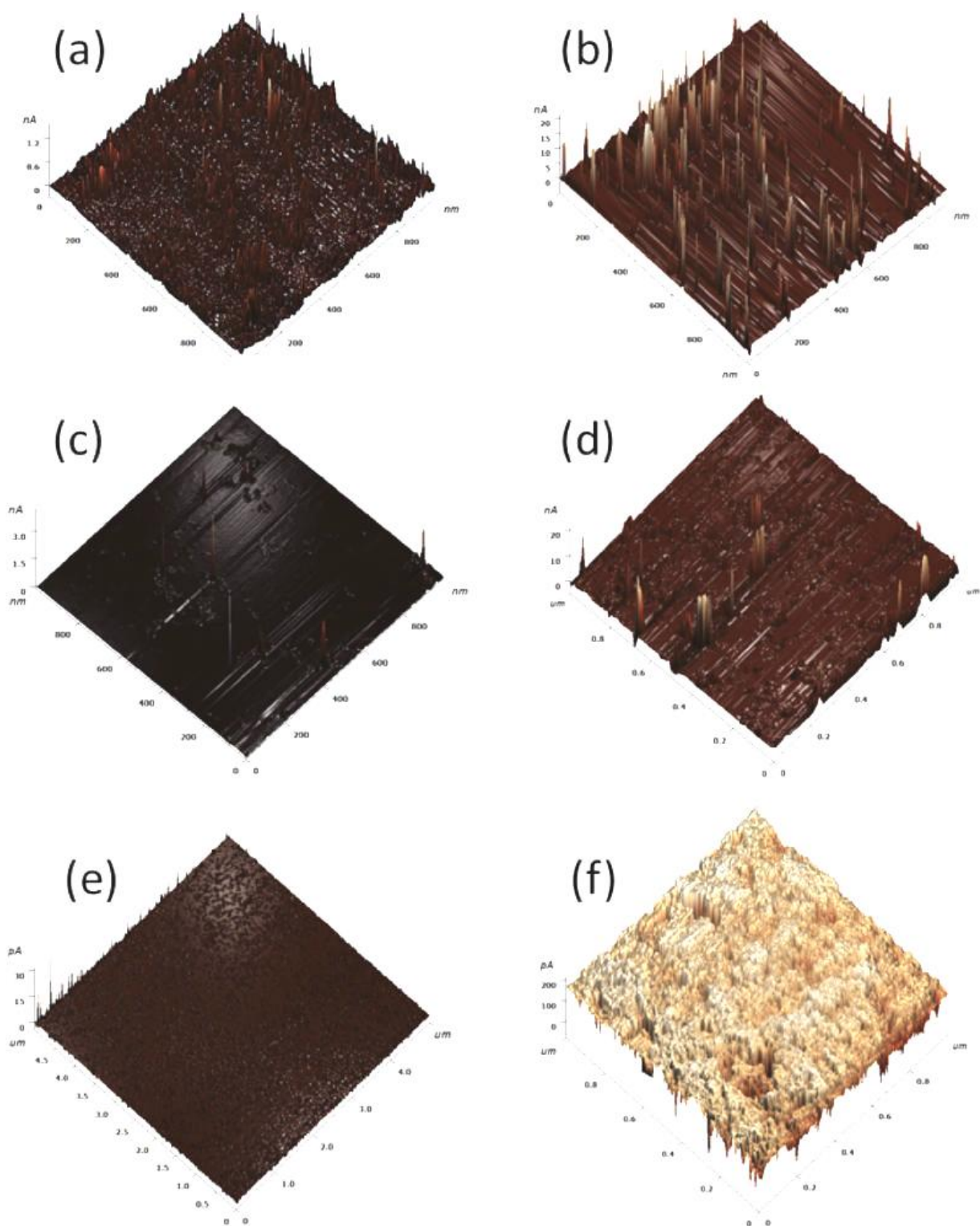
Obrazy z AFM i SSRM pierwotnego tlenku, tlenku po CV i bipolarnych powłok tlenkowych przed i po dyfuzji wodoru pokazano na rysunku 7 i rysunku 8. Zaobserwowano, że po przepuszczeniu wodoru chropowatość powierzchni pierwotnego tlenku zmniejszyła się, co wskazuje na jego słabą zdolność zapobiegania dyfuzji wodoru. Potwierdził to obserwowany wzrost prądu. W przypadku tlenku po CV nastąpił spadek wartości chropowatości, co oznacza, że on także nie jest skuteczną barierą dla dyfuzji wodoru. Natomiast chropowatość powierzchni tlenku bipolarnego jedynie nieznacznie zmniejszyła się po przepuszczaniu wodoru. To pozwoliło wywnioskować, że tlenek bipolarny utrzymał stabilną strukturę po procesie. Potwierdziła to zmiana w wartości prądu przed i po przepuszczaniu wodoru. [6]

W powyższej pracy [6] opracowano nową technikę przygotowania bipolarnej powłoki $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, która stanowi odpowiednią barierę dla przenikania wodoru. Zostało to potwierdzone przez wyniki wykonanych badań, które jednoznacznie wykazują, że przygotowany bipolarny tlenek $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ mógłby znacząco poprawić zdolność do minimalizacji dyfuzji wodoru.



Rysunek 7. Morfologia z AFM odpowiednio pierwotnego tlenku, tlenku po CV i bipolarnego tlenku (a,e,c) przed i (b,d,f) po przepuszczaniu wodorem wg [6]

Figure 7. AFM Morphology for initial oxide, oxide after CV and bipolar oxide (a, e, c) before and (b, d, f) after hydrogen permeation, respectively by [6]



Rysunek 8. Morfologia SSRM odpowiednio pierwotnego tlenku, tlenku po CV i bipolarnego tlenku (a,e,c) przed i (b,d,f) po przepuszczeniu wodorem wg [6]

Figure 8. SSRM Morphology of initial oxide, oxide after CV and bipolar oxide (a, e, c) before and (b, d, f) after hydrogen permeation, respectively by [6]

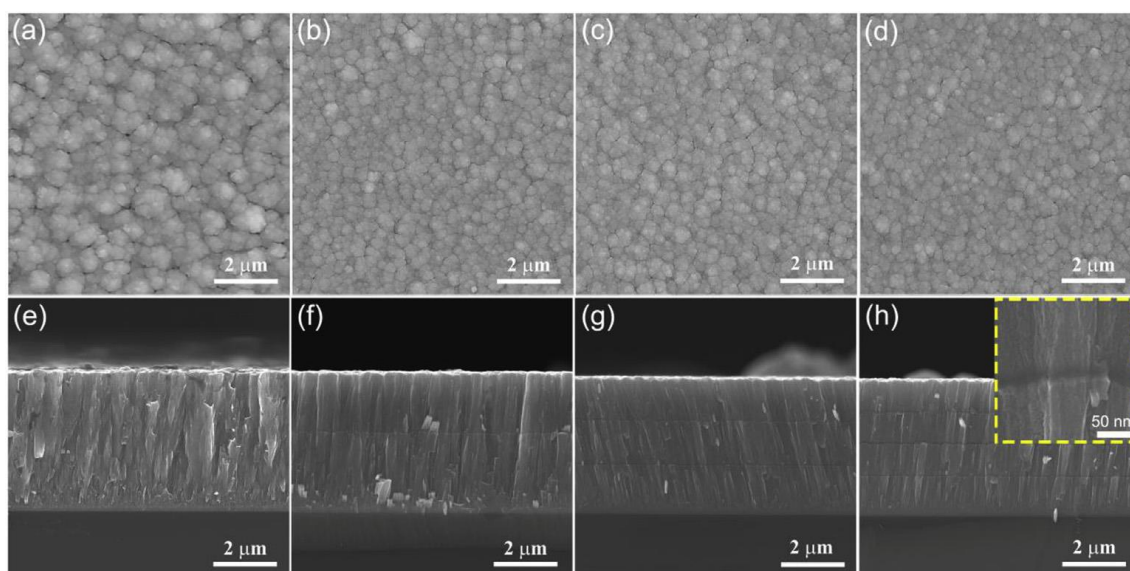
2.4. Technologie hybrydowe

Coraz częściej badane są metody hybrydowe, które łączą w sobie przynajmniej dwie metody obróbki powierzchniowej, np. azotowanie połączone z PVD lub nawęglanie połączone z CVD. Najbardziej perspektywiczne wydają się metody, które dają możliwość otrzymywania różnego rodzaju powłok od prostych po złożone, możliwość realizacji kilku metod obróbki powierzchniowej, które zapewniają powtarzalność własności powłok i wysoką wydajność procesu nanoszenia warstw [7]. Założenia te są spełniane przez połączenie metod PVD z ALD.

W pracy Dai i.in. [8] omówiona została powłoka hybrydowa składająca się z CrAlSiN nałożonego w procesie PVD i Al₂O₃ zdeponowanego metodą ALD. Powłoki azotkowe poprawiają trwałość stalowych wyrobów ze względu na wysoką twardość i niski współczynnik tarcia. Jednak mają wady, a mianowicie występujące mikropory, zwłaszcza w przypadku osadzania warstw PVD. Autorzy pracy zdecydowali się na nałożenie dodatkowej powłoki Al₂O₃ w celu uszczelnienia powłoki CrAlSiN. Zbadano własności powłok kompozytowych PVD/ALD.

Warstwę CrAlSiN osadzono metodą rozpylania magnetronowego (*magnetron sputtering – MSPVD*) w mieszaninie gazów Ar/N₂ przy prędkości obrotowej 10 obrotów na minutę. Następnie próbki zostały przeniesione do komory ALD, gdzie osadzono powłokę Al₂O₃ w 150°C. Jako prekursorzy użyte zostały trimetyloaluminium (TMA) i woda. Badane próbki o podłożu stalowym były pokryte powłoką (Al₂O₃/CrAlSiN)×1, (Al₂O₃/CrAlSiN)×2, (Al₂O₃/CrAlSiN)×3 i (Al₂O₃/CrAlSiN)×4, oznaczono je kolejno jako 1, 2, 3, 4.

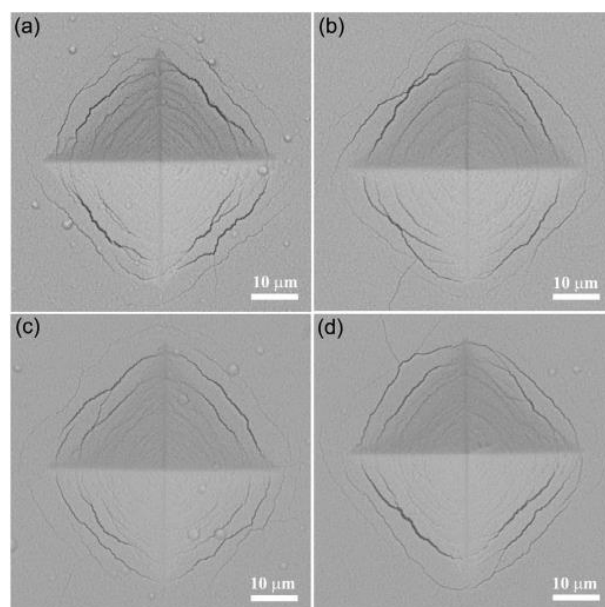
Badania morfologii wykazały, że powłoka CrAlSiN ma ziarnistą i chropowatą powierzchnię. Obraz przekroju poprzecznego tej powłoki pokazuje powstawanie kryształów kolumnowych. Ziarnista struktura na powierzchni powłoki jest przypisana właśnie tym kolumnom. Należy zauważyć, że wielkość ziarnistości znacznie spada po nałożeniu powłoki Al₂O₃. Nałożony tlenek aluminium przerywa wzrost warstwy azotkowej i zmniejsza jej grubość. Im większa jest liczba warstw tlenkowych, tym wielkość ziarn jest mniejsza, a powłoka staje się gęstsza [8].



Rysunek 9. Powierzchnia i przekrój z SEM powłok (a) i (e) próbki 1, (b) i (f) próbki 2, (c) i (g) próbki 3, (d) i (h) próbki 4 wg [8]

Figure 9. SEM surface and cross-section of the coatings (a) and (e) sample 1, (b) and (f) sample 2, (c) and (g) sample 3, (d) and (h) sample 4 by [8]

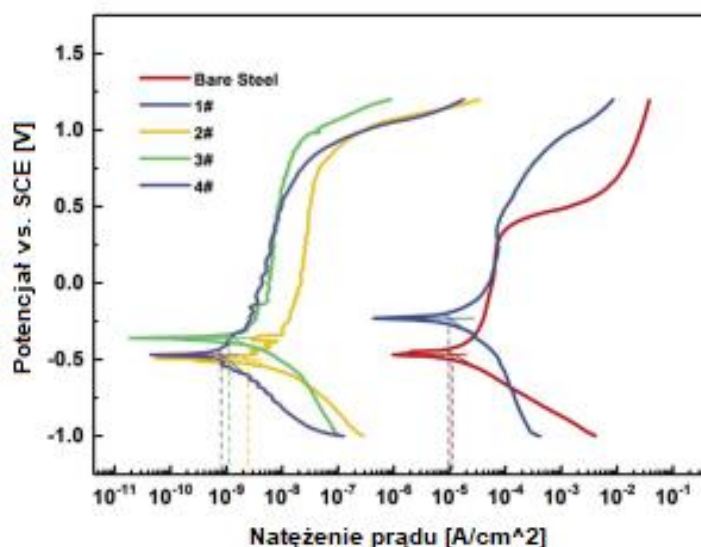
Aby ocenić wytrzymałość powłok, wykonano odciski wgłębniakiem Vickersa o wartości 300 N, a następnie przeprowadzono badania morfologii wgniecenia na powłoce CrAlSiN i powłokach wielowarstwowych za pomocą SEM. Na wszystkich próbkach zaobserwowano pęknięcia, jednak ich gęstość na CrAlSiN jest znacznie większa niż na powłokach hybrydowych. Oznacza to, że wytrzymałość kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{CrAlSiN}$ jest większa niż pojedynczej powłoki azotkowej, a najlepsze wyniki osiągnęła próbka $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CrAlSiN}) \times 4$ [8].



Rysunek 10. Morfologie odcisków wgłębniakiem Vickersa na (a) pojedynczej powłoce CrAlSiN, (b) powłoce wielowarstwowej $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CrAlSiN}) \times 2$, (c) powłoce wielowarstwowej $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CrAlSiN}) \times 3$ i (d) powłoce wielowarstwowej $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CrAlSiN}) \times 4$ wg [8]

Figure 10. Indentation morphologies with Vickers indentation of (a) the single CrAlSiN coating, (b) the multilayer coating $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CrAlSiN}) \times 2$, (c) the multilayer coating $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CrAlSiN}) \times 3$, (d) the multilayer coating $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CrAlSiN}) \times 4$ by [8]

Własności elektrochemiczne badanych materiałów określono z zastosowaniem metody potencjodynamicznej z konwencjonalnym układem trzech elektrod. Badania wykonano w 3,5% wag. roztworze NaCl. Badana próbka stanowiła elektrodę roboczą, platyna jako przeciwelektroda i elektroda kalomelowa (SCE) jako elektroda odniesienia. Potencjodynamiczny test polaryzacji wykonano przy 1 mV/s w temperaturze pokojowej, a wyniki są przedstawiono na rysunku 11. Natężenie prądu korozji i potencjał korozyjny obliczono przy pomocy krzywych polaryzacji (Tafela). Powłoka CrAlSiN wykazuje niewielki spadek gęstości w porównaniu ze stałą bez powłoki, co oznacza że może ona nieznacznie poprawić odporność na korozję. Powłoki kompozytowe $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CrAlSiN}$ gwałtownie obniżają gęstość prądu korozji. Jest to spowodowane wprowadzeniem tlenku aluminium. Ponadto, liczba powłok Al_2O_3 wpływa na tę gęstość, ponieważ im większa jest ich ilość, tym większe własności antykorozyjne [8].



Rysunek 11. Krzywe polaryzacji próbek 1-4 i próbki niepokrytej w 3,5% wag. roztworze NaCl wg [8]

Figure 11. Polarization curves of samples 1-4 and bare substrate sample in 3.5 wt. % NaCl solution by [8]

Powłoki wielowarstwowe $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CrAlSiN}$ wytworzone przez osadzanie azotku metodą MSPVD i zdeponowane na jego powierzchni tlenku aluminium w ALD, wykazały lepsze własności antykorozyjne oraz wytrzymałościowe niż pojedyncza powłoka CrAlSiN na podłożu ze stali nierdzewnej. Autorzy badania [8] udowodnili zasadność stosowania powłok hybrydowych, mimo że rozwiązanie to jest mniej znane w porównaniu do konwencjonalnych technologii obróbki powierzchniowej.

3. WNIOSKI I PERSPEKTYWY

ALD obecnie jest cenną techniką wytwarzania powłok na stalowych wyrobach, dzięki zdolności do osadzania szerokiej gamy materiałów, kontroli grubości deponowanej warstwy i doskonałej zgodności procesu. [1,2]

W niniejszym przeglądzie literatury i badań z ostatnich lat pokazano kluczową rolę ALD w produkcji implantów, w tym tych o wysokiej odpowiedzialności. Możliwość kontrolowania przebiegu cykli nakładania sprawia, że powierzchnia detali jest jednolita [3], zapewniając bezpieczeństwo ważne dla przedmiotów o zastosowaniu biomedycznym. Implanty osiągają współcześnie coraz to nowsze zastosowania, dlatego ważne jest by wykorzystanie technologii ALD do ich produkcji podlegało ciągłym badaniom w celu zapewnienia bezpieczeństwa pacjentom. Inne technologie, takie jak PVD, ze względu na specyfikę techniczną nie są w stanie zaspokoić wymagań stawianych powierzchniom wyrobów medycznych. Powłoki ALD dodatkowo ulepszają własności antykorozyjne – zarówno samego stalowego podłoża, jak i w zastosowaniu wielowarstwowym, co jest związane także z rodzajem deponowanego materiału.

Najczęściej badanymi powłokami osadzonymi w procesach ALD są powłoki ceramiczne, a w szczególności tlenek tytanu oraz tlenek aluminium [4-6,8]. Materiały z tej grupy zapewniają wysoką odporność na korozję. W połączeniu z zaletami ALD, jakim jest między

innymi jednolite krycie, dodatkowo ograniczają przepuszczalność wodoru, a w rezultacie minimalizują jego szkodliwy wpływ dla pacjenta z wszczepionym wyrobem. Rozwój przemysłowy sprawił, że nasze otoczenie jest pełne agresywnych substancji chemicznych, które destrukcyjnie oddziałują na stalowe przedmioty używane w każdej dziedzinie życia. ALD jako jedyna technologia nakładania powłok zapewnia precyzję i wysoką jednolitość warstw, a cechy te są kluczowe dla dokładnej ochrony produktów przed agresywnym chemicznie środowiskiem.

Jednak nadal istnieje wiele wyzwań, które należy przezwyciężyć, by umożliwić powszechne stosowanie tej technologii. ALD jest techniką powolną i wymaga próżni, co sprawia, że jest kosztowna. Wiele próbek dotychczas przeszło testy pod kątem seryjnego stosowania na przedmioty gospodarstwa domowego czy na implanty, jednak konieczne są dalsze badania i udoskonalenia tak, aby zminimalizować szkodliwość dla organizmów żywych oraz ekosystemu. [1,7]

Należy także wspomnieć, że technologie hybrydowe, łączące ALD z innymi procesami, np. PVD [8], rozszerzają pole zastosowań stalowych wyrobów poza ograniczenia wynikające z własności stali. Technologie hybrydowe wciąż są jednak mało znane, dzięki czemu pole ich badania i rozwoju pozostaje duże.

Kontynuacja prowadzonych prac badawczych nad warstwami materiałów deponowanych na stalowe podłoża z wykorzystaniem technologii ALD zapewni w bliskiej przyszłości solidną, rozsądną i bezpieczną technologię, która stanie się częścią codziennego życia dla naszej społeczności.

PODZIĘKOWANIE

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.



Rzeczpospolita
Polska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



LITERATURA

1. Blicharski M., Inżynieria powierzchni, WNT, Warszawa, 2009.
2. Dobrzański L.A., Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego, WNT, Warszawa, 2002.
3. Basiaga M., Walke W., Staszuk M., Kajzer W., Kajzer A., Nowińska K., 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.
4. Aarik L., Kozlova J., Mändara H., Aarik J., Sammelselg V., Chemical resistance of TiO₂ and Al₂O₃ single-layer and multilayer coatings atomic layer deposited from hydrogen-free precursors on silicon and stainless steel, Materials Chemistry and Physics 228 (2019) 285-292.
5. Mondal J., Marques A., Aarik L., Kozlova J., Simões A., Sammelselg V., Development of a thin ceramic-graphene nanolaminate coating for corrosion protection of stainless steel, Corrosion Science 105 (2016) 161-169.

6. Zhang M., Z. Rongyi, L. Yunhan, W. Rongguang, Preparation of Cr₂O₃/Al₂O₃ bipolar oxides as hydrogen permeation barriers by selective oxide removal on SS and atomic layer deposition, *International journal of hydrogen energy* 44 (2019) 12277-12287.
7. Dobrzański L.A., Dobrzańska-Danikiewicz A.D., Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, *Technologie kształtowania struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich przez nanoszenie powłok z fazy gazowej*, Open Access Library, 2011, vol.5, str. 95-96.
8. Dai W., Wang Q., Kim K., Kwon S., Al₂O₃/CrAlSiN multilayer coating deposited using hybrid magnetron sputtering and atomic layer deposition, *Ceramics International* 45 (2019) 11335-11341.

Wirtualne badania płynięcia materiałów polimerowych w środowisku Moldex3D – forma „kaskadowa”

P. Lacheta^a, R. Prenzel^b, A.J. Nowak^c

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^b Student Politechnika Śląska, Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych,
email: agnieszka.j.nowak@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono proces projektowania formy wtryskowej do badań płynięcia materiałów polimerowych, oraz przeprowadzenie symulacji wtrysku dla wybranych tworzyw termoplastycznych, umożliwiających wyznaczenie stopnia wypełnienia gniazda formującego, w tym określenie zdolności do przepływu i identyfikacji zjawisk występujących podczas wtrysku. Zakres pracy obejmował dobranie kształtu wypraski, zaprojektowanie modelu i formy w programie SolidWorks oraz wykonanie symulacji wtrysku w programie Moldex 3D.

Abstract: The work aimed to design an injection mold to test the flow of polymeric materials, and to perform injection simulations for selected thermoplastics, enabling the determination of the degree of filling of the mold cavity, including the determination of the flowability and identification of phenomena occurring during the injection. The scope of work included selecting the shape of the molded part, designing the model and the mold in the SolidWorks program, and performing the injection simulation in Moldex 3D.

Słowa kluczowe: materiały polimerowe, wtrysk, CAD/CAE, SolidWorks, Moldex 3D

Keywords: polymer materials, injection, CAD/CAE, SolidWorks, Moldex 3D

1. WSTĘP

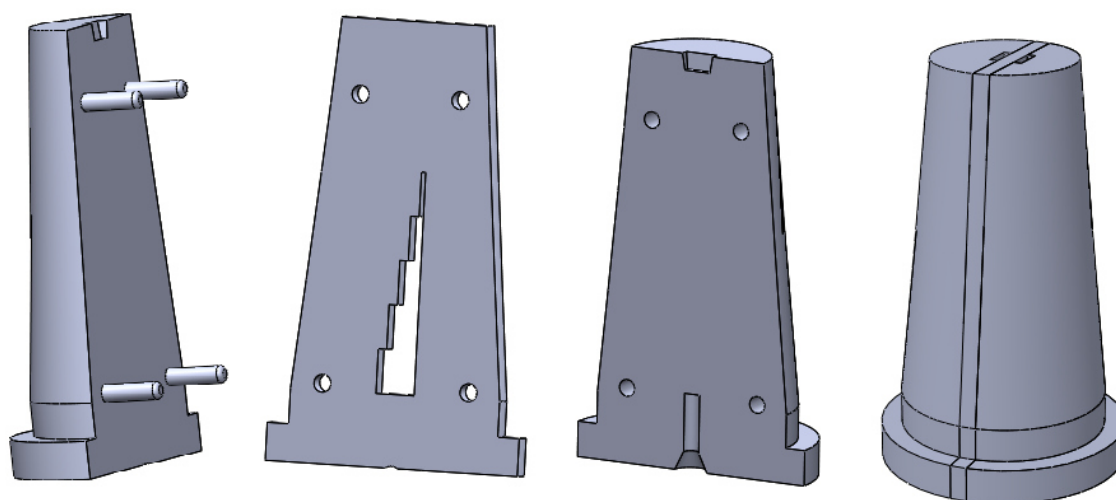
Przetwórstwo tworzyw sztucznych jest jedną z najszybciej rozwijających się branż w ostatnich kilku dekadach. Najbardziej uniwersalną i wydajną techniką produkcji detali z tworzyw termoplastycznych jest formowanie wtryskowe. Metoda ta znajduje zastosowanie w

produkcji elementów o różnych rozmiarach, skomplikowanych kształtach i wysokiej estetyce wykończenia powierzchni. Proces formowania wtryskowego wymaga użycia maszyny zwanej wtryskarką, tworzywa sztucznego oraz formy. Istota procesu polega na nagraniu porcji materiału wyjściowego, na ogół w postaci granulek, do stanu plastycznego, a następnie wtrysnięciu go pod wysokim ciśnieniem do zamkniętej formy, której gniazdo odwzorowuje kształt wytwarzanego elementu. Forma wtryskowa jest zwykle najważniejszym i najdroższym oprzyrządowaniem do produkcji części z tworzyw sztucznych, dlatego jej odpowiednie projektowanie z uwzględnieniem zarówno zagadnień mechanicznych jak i tych, związanych z fizycznymi przemianami tworzywa stanowi aktywny obszar badawczy. Kluczowymi zagadnieniami przy projektowaniu form wtryskowych są formowalność oraz przepływ tworzywa. W celu poznania właściwości przetwórczych tworzyw należy poznać cechy kształtujące ich podatność na fizykochemiczne zmiany struktury i właściwości zachodzące podczas procesu przetwórstwa. Dane te mają ogromne znaczenie praktyczne przy doborze parametrów technologicznych procesu. Przydatnym narzędziem wykorzystywanym podczas konstruowania form wtryskowych są specjalistyczne programy komputerowe do symulacji wtrysku. Umożliwiają one wykonywanie analiz dla wybranych materiałów i elementów o dowolnym stopniu skomplikowania. Analizy pozwalają zweryfikować wiele parametrów np. rozkład temperatur wypraski, rozkład ciśnień wtryskiwanego tworzywa, potencjalne miejsca występowania pułapek powietrznych itp. Dzięki wynikom symulacji, przed przystąpieniem do projektowania formy wtryskowej, możliwy jest wybór projektu o prawidłowej konstrukcji, która w rezultacie umożliwi uzyskanie wymaganej jakości wypraski, a także zmniejszenie ilości wykonania prób lub całkowite ich wyeliminowanie [1-7].

2. PROJEKTOWANIE W FORMY W ŚRODOWISKU SOLIDWORKS

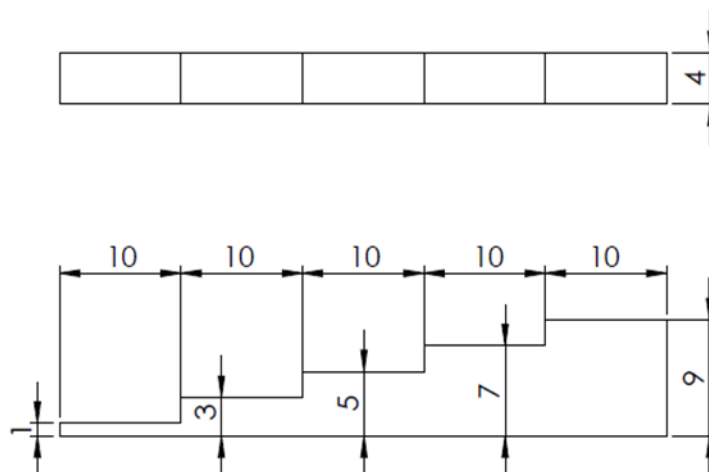
Projektowanie formy wtryskowej, przy wykorzystaniu systemu CAD, przeprowadzono w trzech etapach: opracowano model detalu - wypraski, wykonano matrycę formującą oraz utworzono model całej formy. Geometrię detalu, zaprojektowano za pomocą programu służącego do komputerowego wspomaganie projektowania-SolidWorks. Stworzono niezbędny do przeprowadzenia symulacji wtrysku model bryłowy o zmiennej grubości ścianki i objętość wnęki.

Następnie zaprojektowano trzyczęściową formę wtryskową do badań płynięcia materiałów polimerowych, z jedną płaszczyzną podziału, o geometrii dopasowanej do laboratoryjnej wtryskarki tłokowej firmy Zamak Mercator. Takie rozwiązanie pozwala na łatwą modyfikację wtryskiwanych elementów poprzez wymianę matrycy formującej oraz znacząco ogranicza koszty produkcji formy. Na rysunku 1 przedstawiono poszczególne moduły składające się na kompletną formę wtryskową.



Rysunek 1. Moduły formy przed i po złożeniu
 Figure 1. Mold modules before and after assembly

W płycie formującej umieszczono prostokątne gniazdo o różnej wysokości, ale tej samej podstawie. Wysokość ta zmienia się skokowo i wynosi kolejno 9,7,5,3,1 mm, co powoduje efekt schodków (Rys. 2). Tam, gdzie wysokość gniazda jest największa, warunki do jego wypełniania są najlepsze i odwrotnie. Stopień oraz jakość wypełnienia gniazda schodkowego są wskaźnikami przetwarzalności – wtryskiwalności materiałów. Jest to rozwiązanie opisywane wcześniej w literaturze i z powodzeniem wykorzystywane w pracach naukowych.



Rysunek 2. Wymiary gniazda formującego
 Figure 2. Dimensions of the mold cavity

3. SYMULACJE W MOLDEX 3D

Model utworzony w programie SolidWorks poddano operacji konwertowania na format pośredni „.step”, a następnie zaimportowano go do środowiska systemu Moldex3D,

zdefiniowano miejsce wtrysku oraz utworzono siatkę MES (metoda elementów skończonych). Program posłużył do analizy technologiczności konstrukcji wypraski, pod względem wtryskiwania wybranego tworzywa. Symulacje przeprowadzono na 9 tworzywach sztucznych, oraz 3 kompozytach polimerowych wzmacnianych włóknem szklanym. Spośród dostępnych tworzyw z bazy materiałowej wybrano:

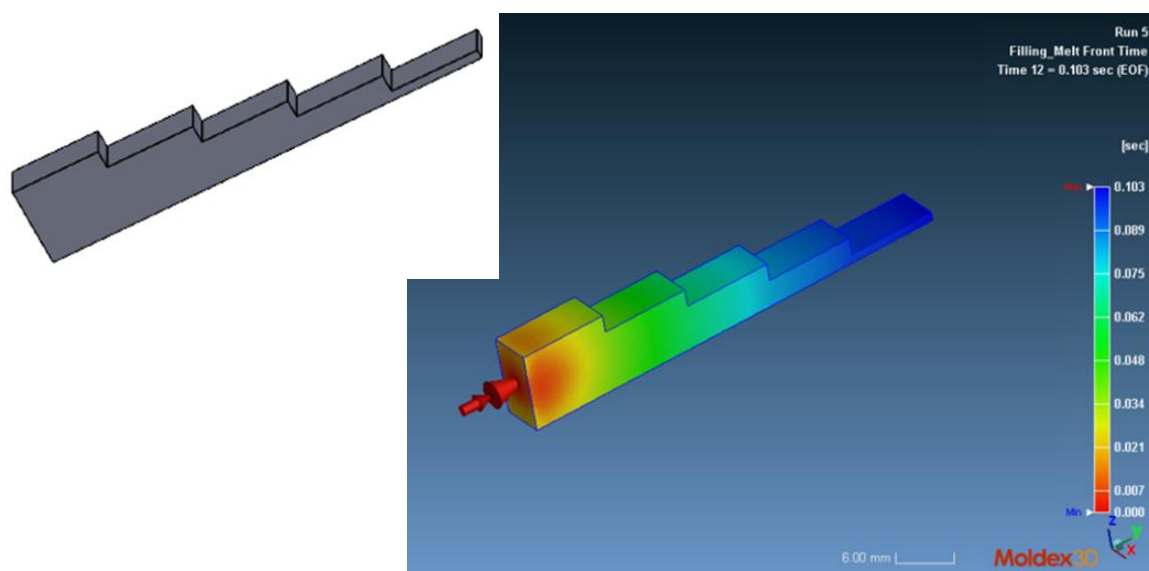
- poli(etylen-co-octan winylu) (EVA), (AKREMA; EVATANE 1003VL2),
- polipropylen (PP), (BOREALIS; BORCOM BG055AI),
- polietylen o niskiej gęstości (LDPE), (BOREALIS AG; DAPLEN BHC 5003),
- poli(styren-co-akrylonitryl) (SAN), (POLIMERU EUROPA; KOSTIL B266),
- akrylonitryl-butadien-styren (ABS), (SABIC (GE); CYCOLAC DL100),
- polichlorek winylu (PVC), (ARKEMA; NAKAN RRS 401L),
- polikaprolaktam (PA6), (DSM; AKULON F126-C),
- politlenek metylenu (POM), (DuPont; DELRIN 150NC-10),
- polimetakrylan metylu (PMMA), (CHIMEI; ACRYREX CM205),
- PP + 20% włókno szklane, (BOREALIS AG; BOREALIS PP GE205U),
- ABS + 20% włókno szklane, (SABIC (GE); CYCOLAC CGF20),
- PA6 + 20% włókno szklane, (DSM; AKULON K222-KGV4).

Program dobrał optymalne parametry wtrysku czas 0.1s, oraz ciśnienie max.150MPa. Czas wtrysku został ustalony w oparciu o geometrię detalu oraz właściwości materiału. Temperatura topnienia oraz temperatura formy są charakterystyczne dla każdego tworzywa i zostały pobrane automatycznie z kart charakterystyk producenta.

4. WYNIKI SYMULACJI

4.1 CZAS PŁYNIĘCIA

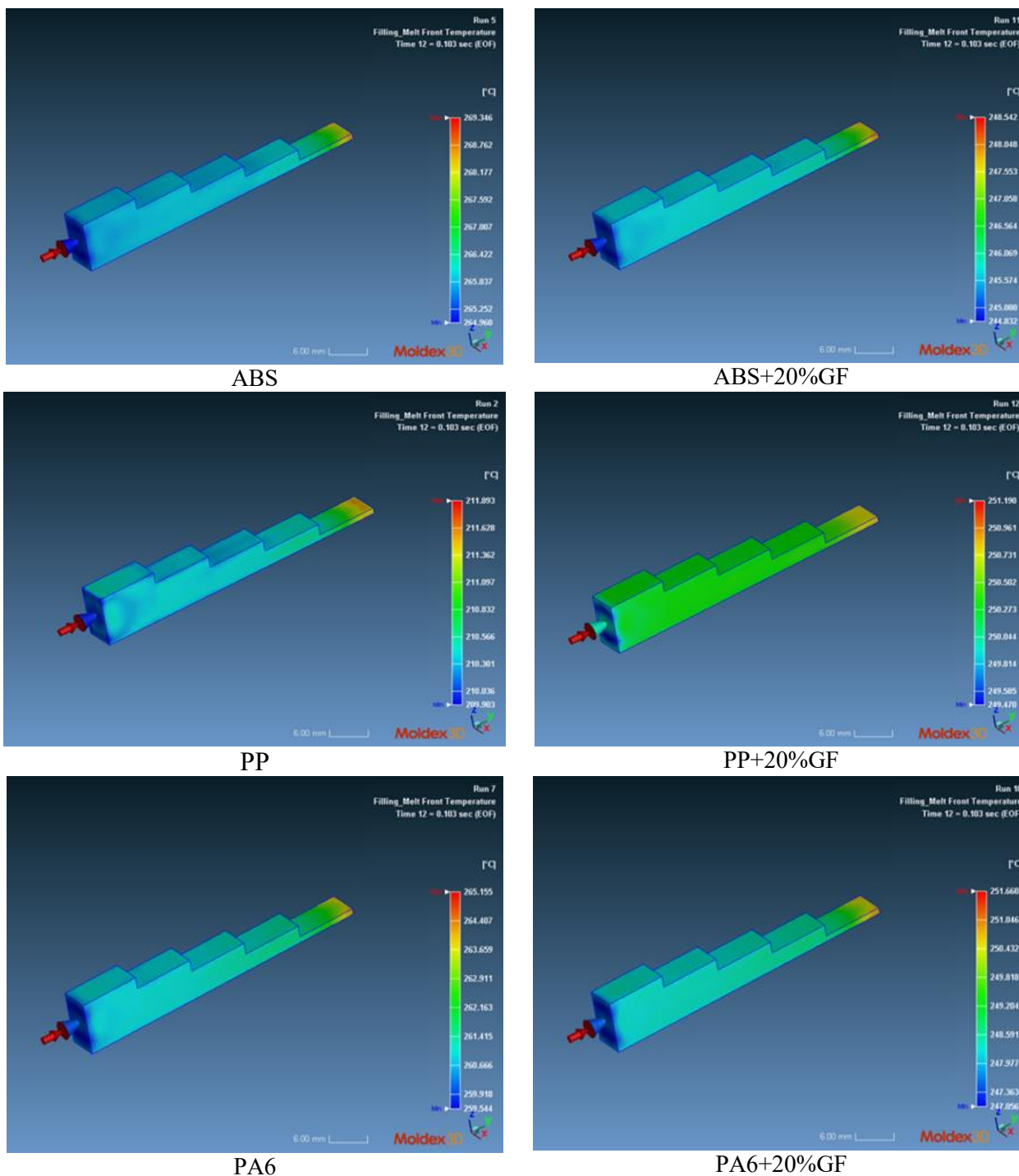
Symulacja przedstawiona na rysunku 3 przedstawia w jakim czasie gniazdo formy zostanie w całości wypełnione tworzywem. Otrzymany wynik odnosi się do wszystkich materiałów.



Rysunek 3. Czas płynięcia analizowanych materiałów
Figure 3. The flow time of the analyzed materials

4.2 TEMPERATURA PŁYNIĘCIA

Na rysunku 4 przedstawiono wybrane wyniki temperatur płynięcia. Wynik temperatury płynięcia polimeru przedstawia zarejestrowaną wartość temperatury stopionego materiału w momencie, gdy osiąga on dany punkt. W tabelicy 1 zebrano maksymalne i minimalne wartości temperatur płynięcia dla wszystkich materiałów poddanych analizie.



Rysunek 4. Przykładowe wyniki dla temperatury płynięcia analizowanych materiałów
 Figure 4. Exemplary results for the flow temperature of the analyzed materials

Tablica 1. Maksymalne i minimalne wartości temperatur płynięcia

Table 1. Maximum and minimum values of flow temperatures

Materiał	Temperatura płynięcia [°C]	
	Wartość maksymalna	Wartość minimalna
EVA	215	210
PP	212	209
LDPE	224	220
SAN	229	225
ABS	269	265
PVC	198	190
PA6	265	259
POM	220	215
PMMA	235	230
PA6+ 20%GF	252	247
ABS+ 20%GF	248	245
PP+ 20%GF	251	249

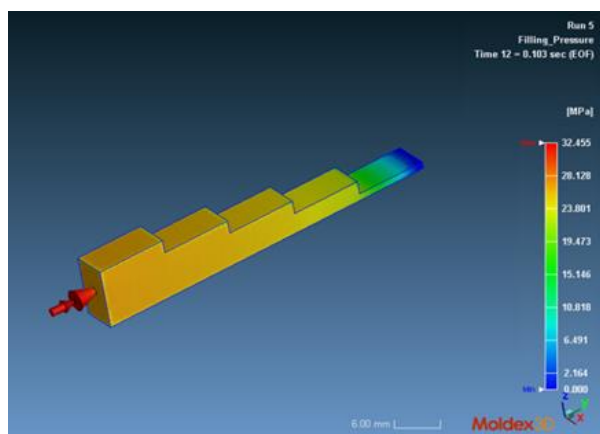
4.3 CIŚNIENIE WTRYSKU

Wartości uzyskanych maksymalnych ciśnień przedstawiono w tabelicy 2, natomiast dla wybranych materiałów polimerowych i kompozytowych w celach porównawczych na rysunku 5.

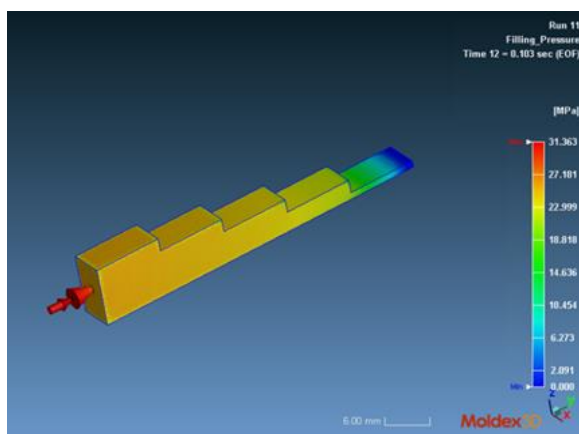
Tablica 2. Wartości maksymalnego ciśnienia wtrysku

Table 2. Values of the maximum injection pressure

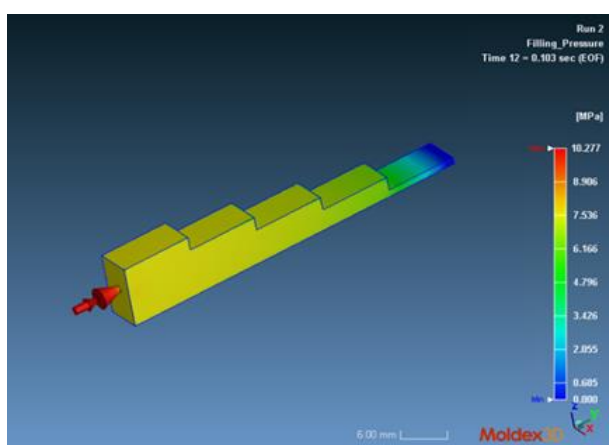
Materiał	Ciśnienie max. [MPa]
EVA	30
PP	10
LDPE	34
SAN	28
ABS	32
PVC	63
PA6	42
POM	60
PMMA	50
PA6+ 20%GF	41
ABS+ 20%GF	31
PP+ 20%GF	10



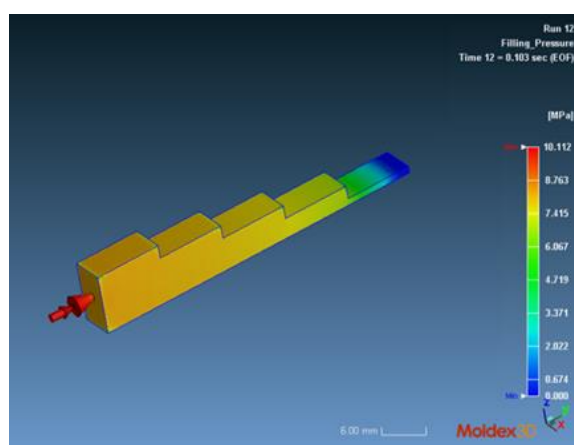
ABS



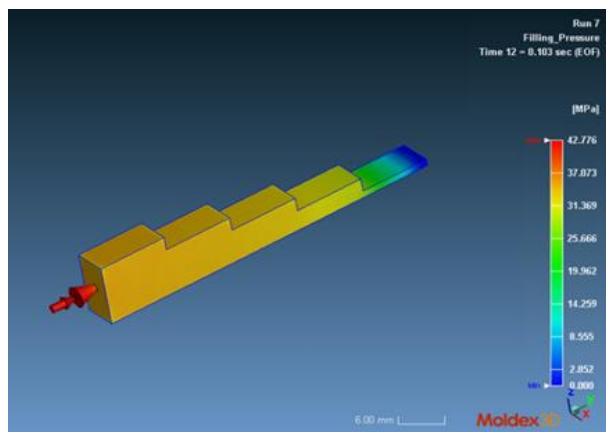
ABS+20%GF



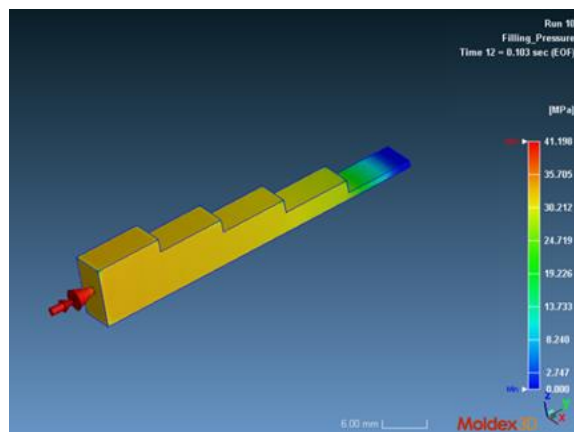
PP



PP+20%GF



PA6

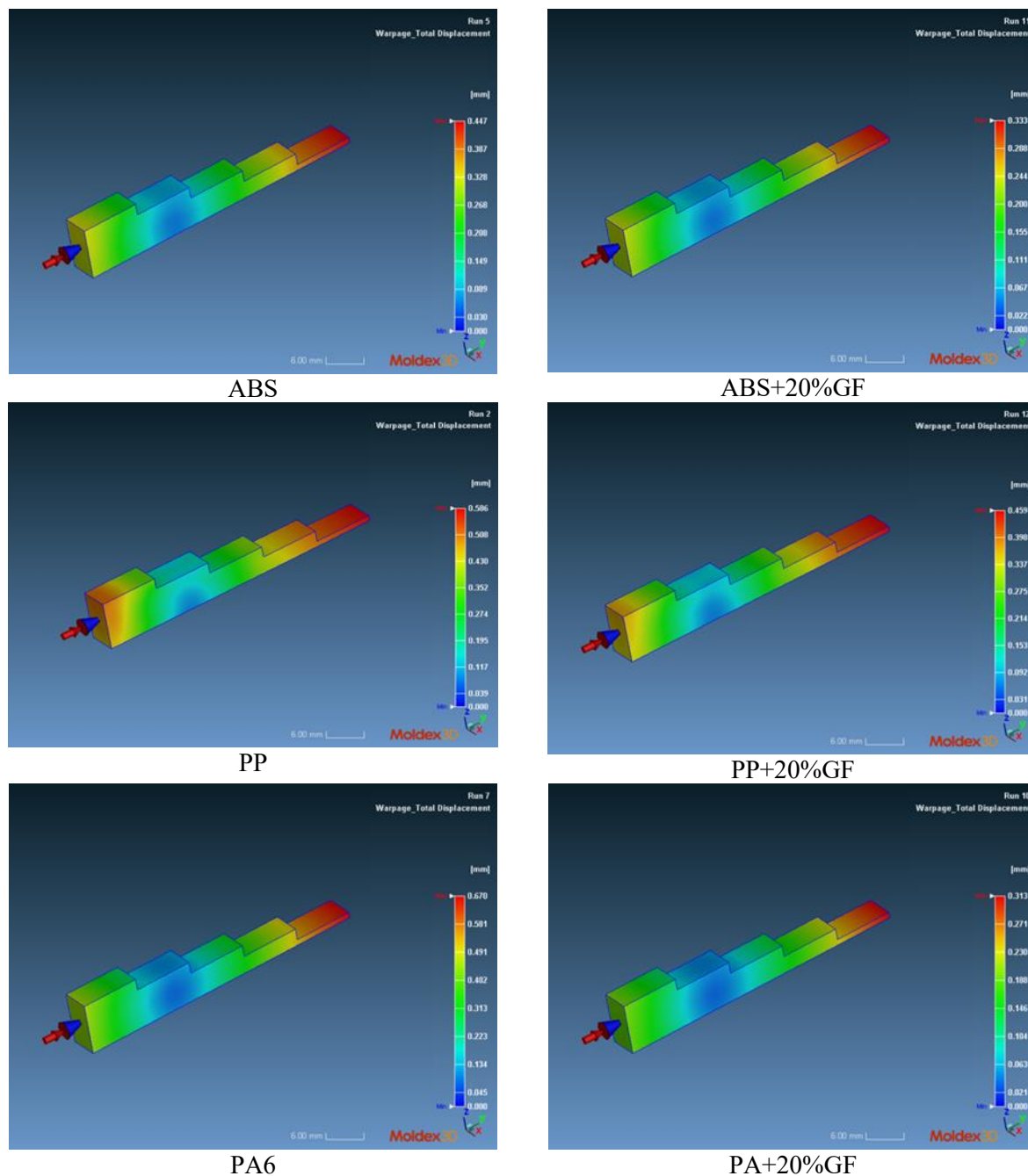


PA6+20%GF

Rysunek 5. Przykładowe wyniki dla ciśnienia wtrysku analizowanych materiałów
 Figure 5. Example results for the injection pressure of the analyzed materials

4.4 DEFORMACJA WYPADKOWA

Wyniki ukazane na rysunku 6 przedstawiają wypadkową deformację po procesie wtrysku materiału polimerowego do formy i schłodzeniu go do temperatury pokojowej. W tabelicy 3 zebrano wartości deformacji wypadkowych dla materiałów poddanych analizie.



Rysunek 6. Przykładowe wyniki dla deformacji wypadkowej analizowanych materiałów
Figure 6. Example results for the resultant deformation of the analyzed materials

Tablica 3. Wartości deformacji wypadkowej
 Table 3. Values of resultant deformation

Materiał	Deformacja wypadkowa [mm]
EVA	0,6
PP	0,5
LDPE	0,6
SAN	0,2
ABS	0,4
PVC	0,4
PA6	0,6
POM	1,2
PMMA	0,2
PA6+ 20%GF	0,3
ABS+ 20%GF	0,3
PP+ 20%GF	0,4

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wyniki symulacji z modułu wypełnienia pozwalają uwzględnić przekazywanie ciepła pomiędzy materiałem, a formą podczas wypełniania, co ułatwia wykrycie potencjalnych niedolewów i wad powierzchniowych wypraski. Umożliwiają również analizę przekazywania ciepła pomiędzy materiałem, a formą w trakcie wypełniania oraz rozkładów ciśnienia i temperatury w gnieździe. Na podstawie wyników uzyskanych z tego modułu można zauważyć, że każdy z zadanych materiałów wypełnia formę, nie powodując niedolewów ani pustych przestrzeni. Rozpływ tworzywa do momentu całkowitego wypełnienia gniazda formującego odbywa się w całej objętości we wszystkich przypadkach w czasie około 0,1s. W początkowym etapie tworzywo rozprowadzane jest równomiernie. Końcowy etap przebiega na drodze przepchnięcia masy do schodka o najmniejszej grubości ścianki. Najpóźniej wypełnione zostaną miejsca najdalej oddalone od punktu wtrysku (stopień o grubości 1mm). Najniższa temperatura występuje w miejscu iniekcji i jest ona równa zadanej temperaturze wtrysku, największą wartość temperatura tworzywa osiąga w strefie, gdzie występuje jego najmniejsza objętość. Analogicznie od wysokości gniazda zależy również szybkość jego ochładzania. Ciepło jest najszybciej odbierane na najniższym stopniu. Wraz ze zwiększającą się wysokością gniazda, zestalające tworzywo wolniej oddaje ciepło do formy. W końcowej części gniazda, w strefie o grubości 1mm można zaobserwować znaczny spadek ciśnienia. Z uwagi na zastosowanie jednostronnego doprowadzania tworzywa występuje gradient ciśnienia. Jest ono najwyższe w miejscu wtrysku, po czym stopniowo maleje osiągając wartość minimalną na przeciwległym końcu gniazda. Można wnioskować, że na rozkład ciśnienia w gnieździe formującym wpływa rodzaj zastosowanego materiału. Materiały o niższym wskaźniku płynięcia wymagają większego ciśnienia do pokonania oporów przepływu tworzywa. Najwyższe wartości ciśnienia potrzebne do całkowitego wypełnienia formy (ok. 60 MPa) zanotowano dla PVC i POM, natomiast najniższe (10 MPa) dla PP i PP+ 20%GF. Moduł wypaczenia prognozuje ostateczny kształt i końcowe wymiary wypraski po tym, jak została

wyjęta z formy i całkowicie schłodzona. W przypadku badanych materiałów najmniejsze wartości deformacji wypadkowej (0,2 mm) uzyskano dla SAN i PMMA, natomiast największe (1,2 mm) dla POM. Wartości odnotowane podczas analizy materiałów kompozytowych nie różnią się znacząco w porównaniu do materiałów polimerowych, nie można więc jednoznacznie stwierdzić wpływu włókien szklanych na proces wtrysku. Zintegrowane systemy CAD/CAE dają możliwość testowania i udoskonalania projektowanych wyrobów za pomocą symulacji komputerowych. Przekłada się to na oszczędność czasu i pieniędzy, dzięki możliwości wglądu w wyniki i wprowadzania zmian we wczesnej fazie procesu projektowania, kiedy wprowadzanie zmian w projekcie jest znacznie tańsze.



Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



Uwagi ogólne:

Niniejsze opracowanie powstało dzięki realizacji projektu PBL pt. „Technologie symulacyjne w przetwórstwie tworzyw sztucznych” realizowanego w ramach programu Indywidualne Programy Studiów realizowane w formie Project Based Learning w ramach projektu: "Politechnika Śląska jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje" (III edycja).

LITERATURA

1. Rabek J.F., Współczesna wiedza o polimerach. Wybrane zagadnienia, PWN, 2008.
2. B. Pacula, Projektowanie form wtryskowych, ITER, 2014.
3. www.moldex3d.com dostęp 12.12.2020.
4. M. Chlebicki, Z. Budniak, S.ymulacja komputerowa wtryskiwania tworzywa w procesie formowania osłony silnika samochodowego. Autobusy – Technika, Eksploatacja, Systemy transportowe, 2012.
5. Frenkler D., „Zawistowski H., Konstrukcja form wtryskowych”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1973.
6. Wilczyński K., Wybrane zagadnienia przetwórstwa tworzyw sztucznych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2011.
7. www.plastech.pl dostęp 16.12.2020.

Warstwowe materiały kompozytowe dedykowane na osłony balistyczne

A. Łyczko^a, K. Niemiec^a, A.J. Nowak^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych,
email: agnieszka.j.nowak@polsl.pl

Streszczenie: Niniejszy artykuł poświęcony jest wytwórstwu oraz porównaniu wielowarstwowych materiałów kompozytowych o własnościach odpowiednich dla osłon balistycznych. W artykule przedstawiono proces ręcznego formowania tych kompozytów, ich charakterystyki (układu warstw) oraz wyniki badań wytrzymałościowych służących do wstępnej prognozy wyników badań balistycznych.

Abstract: This article is devoted to the production and comparison of multilayer composite materials with properties suitable for ballistic shields. The article presents the process of manual forming of these composites, their characteristics (layer arrangement), and the results of strength tests for the purpose for the initial forecast of the results of ballistic tests.

Słowa kluczowe: materiały kompozytowe, kompozyty warstwowe o osnowie polimerowej, osłony balistyczne, badania wytrzymałościowe.

Keywords: composite materials, layered composites on a polymer matrix, ballistic shields, strength tests.

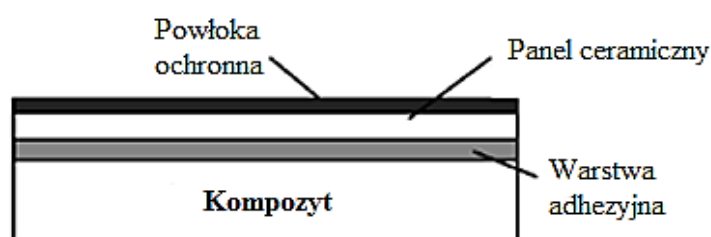
1. WSTĘP

Materiały kompozytowe stanowią grupę materiałów powstałą w wyniku połączenia dowolnych (dwóch lub więcej) komponentów wywodzących się z poszczególnych grup materiałów inżynierskich w jedną całość. Zapewniając uzyskanemu materiałowi własności inne i/lub lepsze niż własności każdego ze składników z osobna. Istotne jest to aby wytypowane komponenty nie rozpuszczały się w sobie, a każda z faz powinna zapewniać założone własności i cechy strukturalne dla wytworzonego kompozytu. Materiały kompozytowe klasyfikujemy ze względu na osnowę oraz fazę wzmacniającą, gdzie w kategorii osnowy wyróżniamy: osnowę metalową, polimerową bądź ceramiczną. W przypadku fazy wzmacniającej, nazywanej również zbrojeniem wyróżniamy więcej przykładów w zależności od postaci i/lub sposobu wprowadzenia ich do kompozytu. Zbrojenie może zostać wprowadzone w postaci drobnych cząstek, płatków ciągłych i krótkich włókien, oraz struktur przestrzennych np. w postaci mat, tkanin,

indywidualnych rusztowań, czy „plastrów miodu”. Osnowa pełni w materiale funkcję przenośnika naprężeń zewnętrznych na wzmocnienie, ponadto zapewnia wytrzymałość na ściskanie, nadaje materiałowi określony kształt oraz zatrzymuje rozprzestrzenianie się pęknięć [1 - 3].

W kompozycie o osnowie polimerowej jeden ze składników jest wiążącym i nazywany jest matrycą bądź osnową, a pozostałe materiały spełniają rolę wzmacniającą (o odpowiedniej strukturze), wypełniającą lub modyfikującą. Faza wzmacniająca dodawana jest w celu nadania kompozytowi odpowiednich własności takich jak twardość, własności mechaniczne, przezroczystość, niepalność, przewodnictwo elektryczne, magnetyczność itp. Podczas projektowania wielowarstwowych kompozytów opartych na matrycy polimerowej, istotnymi czynnikami są: dobór matrycy polimerowej, dobór włókna, maty, tkaniny wzmacniającej, oraz określenia oddziaływania faz na granicy polimer-włókno, dyspersja włókien w polimerze, proces przetwórczy oraz orientacja włókien w ośrodku polimerowym [4, 5].

Współcześnie, jako osłony balistyczne wykorzystuje się zwykle struktury wielowarstwowe cechujące się małą gęstością a co za tym idzie – niewielką masą co zmniejsza dyskomfort dla potencjalnej osoby noszącej np. kamizelkę kuloodporną, albo zmniejsza ogólną masę samochodu którego karoseria została uzbrojona w osłony balistyczne. W przeszłości pancierz stanowił zazwyczaj płytę wykonaną z wysokowytrzymałych stali lub stopów tytanu. Ostatnimi laty obserwuje się wyraźną tendencję w dążeniu do stosowania osłon gwarantujących możliwie dobrą ochronę balistyczną przy jak najmniejszej masie. W celu osiągnięcia wymienionego efektu stosuje się struktury warstwowe złożone z różnych materiałów. Zewnętrzna część powinna cechować się wysoką wytrzymałością i być odpowiednio twarda (np. warstwa ceramiki), jej zadaniem jest zatrzymanie lub przynajmniej zniekształcenie penetratora (pocisku). Zewnętrzna część powinna „wychwycić” pocisk i zapewnić ochronę przed perforacją dalszych części, które zwykle zbudowane są z warstw na bazie włókien aramidowych lub polietylenowych. Warstwy ceramiczne lekkich osłon balistycznych są zwykle wykonywane z tlenku aluminium (Al_2O_3), węgla krzemu (SiC) oraz węgla boru (B_4C) [6, 7]. Rysunek numer 1 przedstawia schematyczne przedstawienie klasycznej lekkiej osłony balistycznej.



Rysunek 1: Schemat lekkiej osłony balistycznej [8]

Figure 1: Diagram of a light ballistic shield [8]

2. MATERIAŁ I WYTWORZENIE PRÓBEK

Wytypowane materiały – tkaniny, stanowiące warstwy (wzmocnienie) oraz osnowę wybrano pod kątem przyszłościowej aplikacji gotowego kompozytu tj. osłony balistycznej. Kierowano się głównie własnościami mechanicznymi oraz gęstością. Ostatecznie wybrano następujące tkaniny i gramatury:

- Tkanina szklana – 163 g/m²,
- Tkanina aramidowe – 110 g/m² oraz 173 g/m²,
- Tkanina węglowa – 200 g/m²,
- Tkanina węglowo-aramidowa – 204 g/m².

Do sporządzenia każdego z kompozytów jako materiał osnowy wykorzystano żywicę epoksydową 5 z katalizatorem Z-1, składniki te mieszano w stosunku: 12:1. Informacje o własnościach żywicy oraz utwardzacza pozyskane z karty technicznej, zostały przedstawione w tablicy 1.

Tablica 1: Własności żywicy epoksydowej 5 oraz utwardzacza Z-1 na podstawie karty technicznej

Table 1: Properties of epoxy resin 5 and hardener Z-1 based on the technical data sheet

Żywica epoksydowa 5	
Postać	Wysokolepka ciecz
Barwa	przezroczysta
Równoważnik epoksydowy	185 - 208
Gęstość w 20°C	1,17 – 1,18 kg/dm ³
Lepkość w 25°C	14000 - 19000 mPas
Rozpuszczalność w wodzie	Nie rozpuszcza się
Rozpuszczalność w innych rozpuszczalnikach	W ketonach (np. acetonie i cykloheksanie), estrach (np. ctan etylu, octan butylu), alkoholach i węglowodorach aromatycznych (np. touenie i ksylene)
Żywica epoksydowa 5 z utwardzaczem Z-1	
Czas żelowania	12 – 35 min.
Stosunek utwardzacza do żywicy	10-12/100 części wagowych

W celu poprawy własności wytrzymałościowych i sztywności zaprojektowanych kompozytów wprowadzono do układu międzywarstwy w postaci: perforowaną tkaninę (70% wiskozy i 30% poliestru) oraz perforowany tekturowy arkusz. Warstwa arkusza tekturowego miała za zadanie zapewnić wytwarzanemu kompozytowi założoną sztywność.

Próbki do analizy mikroskopowej oraz badań wytrzymałościowych statycznej próby zginania i próby udarności, wytworzono metodą formowania ręcznego. Wykonano wielowarstwowe materiały kompozyty o czterech różnych układach warstw. Były to kolejno (Rys. 2):

- Kompozyt 1, wzmacniany tkaninami szklanymi i węglowymi;
- Kompozyt 2, wzmacniany tkaninami węglowymi;
- Kompozyt 3, wzmacniany tkaninami szklanymi i aramidowymi;
- Kompozyt 4, wzmacniany tkaninami aramidowymi.



a)

Warstwy idąc od lewej:

- 1) tkanina węglowa,
- 2) tkanina szklana,
- 3) arkusz perforowanej tektury,
- 4) polimerowa tkanina,
- 5) tkanina szklana,
- 6) ściereczka,
- 7) arkusz perforowanej tektury,
- 8) tkanina szklana,
- 9) tkanina węglowa.



b)

Warstwy idąc od lewej strony:

- 1) tkanina węglowa,
- 2) arkusz perforowanej tektury,
- 3) tkanina węglowa,
- 4) polimerowa tkanina,
- 5) tkanina węglowa, ściereczka,
- 6) tkanina węglowa,
- 7) arkusz perforowanej tektury,
- 8) tkanina węglowa.



c)

Warstwy idąc od lewej strony:

- 1) tkanina szklana,
- 2) tkanina aramidowa,
- 3) tkanina polimerowa,
- 4) arkusz perforowanej tektury,
- 5) tkanina aramidowo-węglowa,
- 6) tkanina polimerowa,
- 7) tkanina aramidowa,
- 8) tkanina szklana.



d)

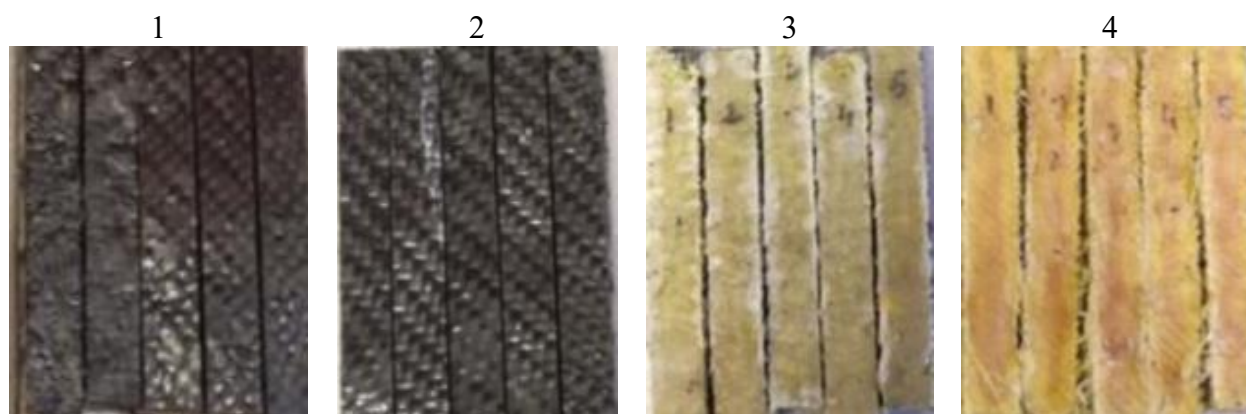
Warstwy idąc od lewej strony:

- 1) tkanina aramidowa o gęstym splocie,
- 2) tkanina polimerowa,
- 3) tkanina aramidowa,
- 4) arkusz perforowanej tektury,
- 5) tkanina aramidowa o gęstszym splocie,
- 6) tkanina aramidowa,
- 7) polimerowa tkanina,
- 8) tkanina aramidowa o gęstszym splocie

Rysunek 2: Ułożenie warstw w kompozycie a) 1, b) 2, c) 3, d) 4

Figure 2: Laying the composite layers a) 1, b) 2, c) 3, d) 4

Do wytworzenia kompozytów wykorzystano przygotowane wcześniej drewniane formy pokryte farbą o wymiarach 28x17cm. Formy te zostały skręcone, następnie natłuszczono ich wewnętrzną powierzchnię, co miało na celu odizolowanie powierzchni form od powierzchni sieciującego kompozytu. Ponadto na natłuszczoną powierzchnię formy, nałożono dodatkową warstwę izolującą w postaci zaimpregnowanego papieru. Na tak przygotowane formy dawkowano ciekłą żywicę. Następnie układano kolejne warstwy wytypowanych komponentów. Pomiędzy każdą z warstw dozowano odpowiednią ilość żywicy stanowiącej osnowę kompozytu. Podczas procesu formowania dążono do usunięcia nadmiaru żywicy oraz powietrza znajdującego się pomiędzy kolejnymi warstwami kompozytu - w tym celu prasowano oraz starannie dociskano każdą z nałożonych warstw. Przygotowane kompozyty pozostawiono w formach na czas 78h. Po zakończonym procesie sieciowania, formy zostały rozkręcone i wyciągnięto kompozyty. Gotowe materiały kompozytowe przygotowano do pocięcia na określone wymiary w celu poddania ich badaniom wytrzymałościowym. Gotowe partie przykładowych próbek o wymiarach ok. 80x10x7 mm. wyciętych z kompozytowych arkuszy przedstawiono na rysunku 6.



Rysunek 6. Próbki przygotowane do badań, gdzie 1 – kompozyt 1 (wzmacniany tkaninami szklanymi i węglowymi), 2 – kompozyt 2 (wzmacniany tkaninami węglowymi), 3 – kompozyt 3 (wzmacniany tkaninami szklanymi i aramidowymi), 4 – kompozyt 4 (wzmacniany tkaninami aramidowymi)

Figure 6. Samples prepared for testing, where 1 - composite 1 (reinforced with glass fabrics and carbon), 2 - composite 2 (reinforced with carbon fabrics), 3 - composite 3 (reinforced with glass and aramid fabrics), 4 - composite 4 (reinforced with aramid fabrics)

3. METODYKA BADAŃ

Wykonane kompozyty wielowarstwowe poddano następującym badaniom: badaniu udarności (przy użyciu młota Charpy'ego), 3-punktowej próbie zginania oraz obserwacji mikroskopowej.

Badanie udarności polegające na złamaniu próbki za pomocą jednego uderzenia młota wahadłowego i pomiarze energii potrzebnej do jej złamania wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 179-1:2010. Do tego celu użyto młota Charpy'ego o obciążeniu 5N. Dla każdego typu kompozytu wyselekcjonowano 5 sztuk uprzednio przygotowanych próbek bez karbu. Próba udarowa miała za zadanie określić zdolność opracowanego materiału do pochłaniania gwałtownych obciążeń oraz do wyznaczenia własności mechanicznych materiału, których określenie jest niemożliwe w przypadku wykonywania prób statycznych. Wykonywana próba miała wskazać zachowanie materiału w warunkach, które sprzyjają gwałtownemu pękaniu

materiału. Po wykonaniu badań udarności przeprowadzono analizę przełomów próbek przy pomocy mikroskopu stereoskopowego SteREO Discovery firmy Zeiss.

Następny krok stanowiło sprawdzenie wytrzymałości na zginanie. W tym celu zbadano po 5 sztuk próbek z każdego typu kompozytu. Badanie to wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 14125:2001. Do wykonania badania użyto maszyny firmy Zwick/Roell Z020. Próba zginania stanowi jedną ze statycznych metod pozwalających na określenie własności wytrzymałościowych materiałów. Polega na nakładaniu obciążenia o powiększającej się sile przyłożonej na środku próbki. Wywołuje to reakcję na podporach o wartości $\frac{1}{2}$ siły przyłożonej do próbki.

4. WYNIKI BADAŃ

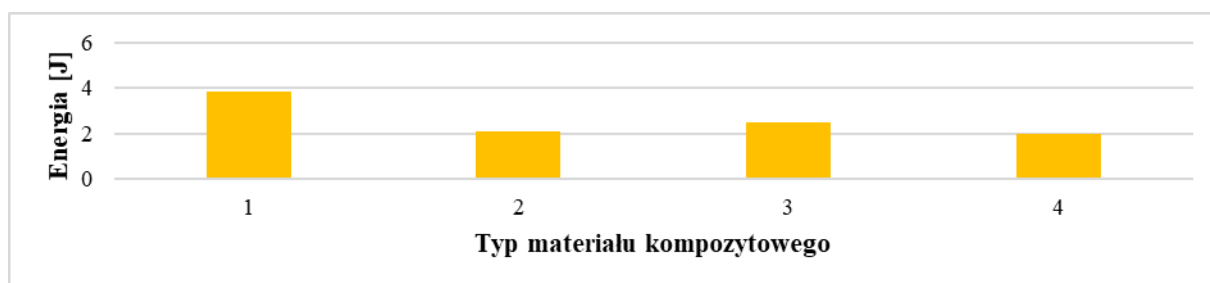
4.1. Badanie udarności

Badanie udarności wykonano metodą Charpy'ego. Energia potrzebna do złamania każdej z próbek podczas badań udarności została przedstawiona w tablicy 2. Natomiast, rysunek 7 przedstawia zestawienie średniej wartości energii potrzebnej do złamania próbek dla czterech badanych kompozytów. Wykonane badania pomogły ustalić, który spośród różnych układów komponentów charakteryzuje się najlepszymi własnościami wytrzymałościowymi i który, mógłby znaleźć zastosowanie jako osłona balistyczna. Badania wskazują, iż największą wytrzymałością charakteryzuje się kompozyt 1, do wzmocnienia którego wykorzystano tkaniny szklane oraz tkaniny węglowe. Ten układ komponentów okazał się najmocniejszy i najbardziej wytrzymały spośród wszystkich przygotowanych kombinacji. Układ ten w najbliższym stopniu spełnia wymagania stawiane kompozytom warstwowym, stosowanym na osłony balistyczne niż inne zaproponowane układy komponentów.

Tablica 2. Energia potrzebna do złamania próbki

Table 2. Energy needed to break the sample

Nr próby	Energia potrzebna do złamania próbki [J]					Wartość średnia	Odchylenie standardowe	Przedziały ufności
	1	2	3	4	5			
Kompozyt 1	3,049	4,992	3,899	3,400	3,886	3,845	0,733	±0,911
Kompozyt 2	2,022	2,388	2,093	2,227	1,774	2,100	0,230	±0,286
Kompozyt 3	2,748	2,383	2,215	2,970	2,192	2,501	0,344	±0,427
Kompozyt 4	1,993	3,325	1,420	1,600	1,534	1,974	0,785	±0,975

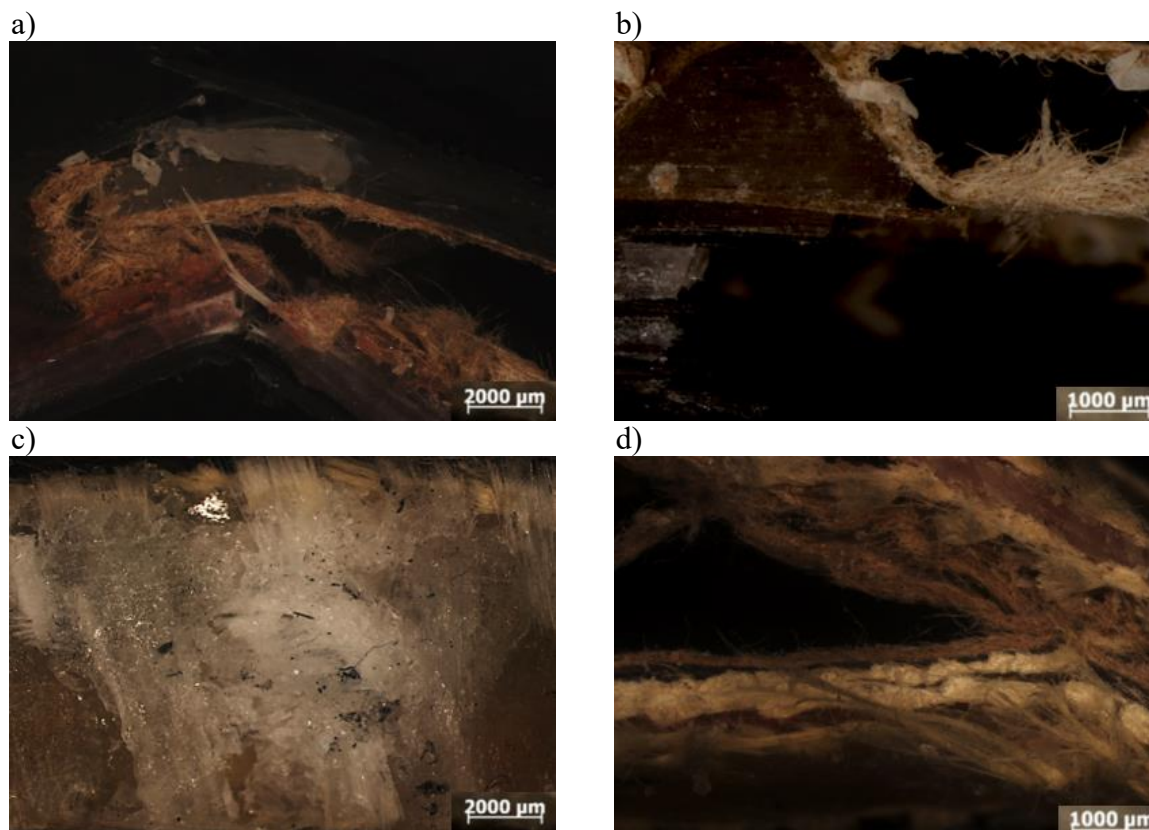


Rysunek 7: Zestawienie średniej wartości energii potrzebnej do złamania próbek dla czterech badanych kompozytów

Figure 7: Summary of the average value of the energy needed to break the samples for the four tested composites

4.2. Badania mikroskopowe

Po wykonanym badaniu udarności przeanalizowano powierzchnię przelomu badanych próbek używając mikroskopu stereoskopowego.



Rysunek 8: Zdjęcia mikroskopowe przelomów kompozytów, a) kompozytu 1 w powiększeniu 10x, b) kompozytu 2 w powiększeniu 20x, c) kompozytu 3 w powiększeniu 10x (widok z góry), d) kompozytu 4 w powiększeniu 20x

Figure 8: Microscopic photos of composite fractures, a) composite 1 at 10x magnification, b) composite 2 at 20x magnification, c) composite 3 at 10x magnification (top view), d) composite 4 at 20x magnification

Badano próbki przed oraz po próbach udarnościowych. Wykonane badania mikroskopowe ujawniły defekt, który powstał już na etapie produkcji materiałów kompozytowych - jedna z warstw, którą stanowił perforowany arkusz tekturowy nie została dostatecznie nasycona żywicą (Rys. 8 a i d). Wada ta jest przyczyną utraty ciągłości - rozwarstwienia kompozytu już przy niskich obciążeniach. Zbyt małe nasycenie żywicą epoksydową arkusza tekturowego w znacznym stopniu wpłynęło na zmniejszenie własności wytrzymałościowych wytworzonych kompozytów - a zatem, zmniejszyły się także ich własności przewidywane w kontekście osłon balistycznych. Nienasycony arkusz tekturowy podczas badania udarności ulega rozwarstwieniu w pierwszej kolejności, szczególnie w miejscach, w których żywica nie wypełniła perforacji w arkuszu. Występujące w materiale puste obszary przyczyniły się do spadku własności opracowanych kompozytów warstwowych.

Na przedstawionych zdjęciach widać również, iż z kompozytów nie zostało w sposób całkowity usunięte powietrze wtłoczone do kompozycji w procesie formowania. Ujawnione

pęcherzyki powietrza przyczyniły się do powstania wolnych przestrzeni (nieciągłości) w kompozycie i wpłynęły negatywnie na wyniki końcowe wykonanych badań. Nierównomierne rozprowadzenie warstwy zewnętrznej żywicy doprowadziło do jej pęknięcia i rozwarstwienia widocznego na powierzchni próbki po badaniu udarności (Rys. 8c).

4.3. Trójpunktowa próba zginania

Pakiet próbek z każdego kompozytu poddano także badaniu wytrzymałości na trójpunktowe zginanie. Próbki do tego badania zostały zmierzone za pomocą suwmiarki. Pomiary powtarzano trzykrotnie i uśredniono ich wymiary. Parametry trójpunktowej próby zginania w oprogramowaniu maszyny wytrzymałościowej dostosowano do celu przeprowadzenia badania zgodnie z normą. Odstęp między podporami został ustawiony na 50 mm. Prędkość modułu zginania ustawiono na 2 mm/min. Parametr progu wyłączenia siły zmieniano, w zależności od własności wytrzymałościowych badanego kompozytu celem uzyskania najbardziej miarodajnych wyników. Wartości te oscylowały w granicach 60 - 80% F_{max} i dopasowywane były na bieżąco, podczas każdej próby. W przypadku kompozytów wzmacnianych tkaninami aramidowymi, zastosowano opcję maksymalnego odkształcenia o wartości 15%. Dane uzyskane z wykonanych prób umieszczono w tablicy 3 i 4.

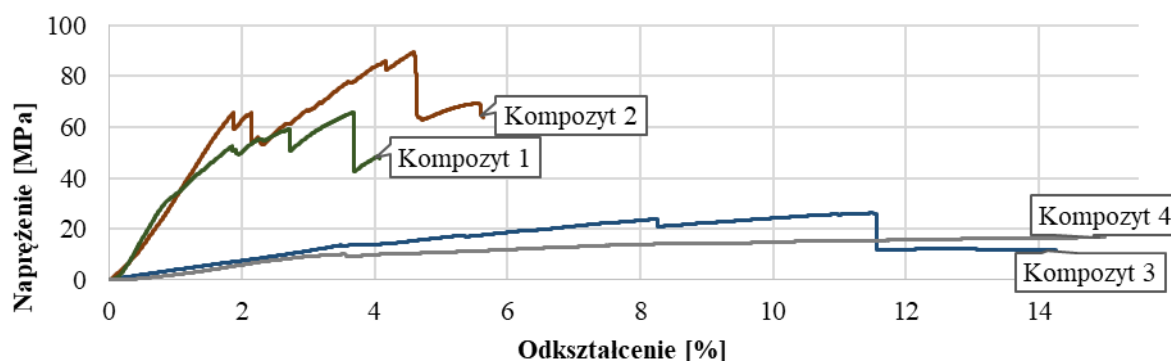
Tablica 3: Wyniki uzyskane w 3-punktowej próbie zginania dla wytworzonych kompozytów 1-2
Table 3: Results obtained in a 3-point bend test for the manufactured composites 1-2

<i>Kompozyt 1 (wzmacniany tkaninami szklanymi i węglowymi)</i>			
	<i>E [MPa]</i>	σ_{max} [MPa]	δ_{max} [%]
<i>Próbka 1</i>	1224,839	66,056	3,687
<i>Próbka 2</i>	3999,107	76,116	3,523
<i>Próbka 3</i>	3481,558	50,939	6,72
<i>Próbka 4</i>	2698,527	54,067	6,5
<i>Próbka 5</i>	1646,347	54,047	1,774
<i>Średnia prób</i>	2610,076	60,245	4,4408
<i>Odchylenie standardowe</i>	1177,324	10,593	2,119
<i>Przedziały ufności</i>	±1461,841	±13,153	±2,631
<i>Kompozyt 2 (wzmacniany tkaninami węglowymi)</i>			
	<i>E [MPa]</i>	σ_{max} [MPa]	δ_{max} [%]
<i>Próbka 2</i>	2228,522	89,446	4,587
<i>Próbka 3</i>	3379,286	80,901	5,034
<i>Próbka 4</i>	904,182	83,589	4,544
<i>Próbka 5</i>	579,812	155,296	3,824
<i>Średnia prób</i>	1772,9505	102,308	4,49725
<i>Odchylenie standardowe</i>	1286,623	35,505	0,501
<i>Przedziały ufności</i>	±2047,305	±56,496	±0,797

Tablica 4: Wyniki uzyskane w 3-punktowej próbie zginania dla wytworzonych kompozytów 3-4
 Table 4: Results obtained in a 3-point bend test for the manufactured composites 3-4

<i>Kompozyt 3 (wzmacniany tkaninami szklanymi i aramidowymi)</i>			
	<i>E [MPa]</i>	σ_{max} [MPa]	δ_{max} [mm]
<i>Próbka 1</i>	392,533	26,31	11,503
<i>Próbka 2</i>	104,165	20,416	14,638
<i>Próbka 3</i>	167,942	24,231	9,82
<i>Próbka 4</i>	876,517	31,084	10,312
<i>Próbka 5</i>	9,015	22,007	7,462
<i>Średnia prób</i>	310,034	24,810	10,747
<i>Odchylenie standardowe</i>	346,732	4,157	2,624
<i>Przedziały ufności</i>	$\pm 430,525$	$\pm 5,163$	$\pm 3,258$
<i>Kompozyt 4 (wzmacniany tkaninami aramidowymi)</i>			
	<i>E [MPa]</i>	σ_{max} [MPa]	δ_{max} [mm]
<i>Próbka 1</i>	51,169	16,736	14,983
<i>Próbka 2</i>	7,281	26,59	12,764
<i>Próbka 3</i>	39,474	34,567	8,713
<i>Próbka 4</i>	11,092	39,183	2,862
<i>Próbka 5</i>	7,894	16,453	12,91
<i>Średnia prób</i>	23,382	26,706	10,446
<i>Odchylenie standardowe</i>	20,501	10,271	4,810
<i>Przedziały ufności</i>	$\pm 25,456$	$\pm 12,753$	$\pm 5,972$

W celu porównania własności wytrzymałościowych badanych kompozytów warstwowych, dla każdej próbki sporządzono wykres zależności odkształcenia próbki od naprężenia. Spośród wykonanych wykresów, wybrano po jednym z każdego typu kompozytu. Wybrane wykresy umieszczono na rysunku 9 i dokonano analizy własności kompozytów. Występujące różnice pomiędzy kompozytami, mogą wynikać z nierównomiernego rozprowadzenia żywicy, braku przesycenia tekturowego arkusza osnową lub z różnic w ułożeniu bądź ukierunkowaniu tkaniny. Największą wadę badanych próbek stanowił tekturowy arkusz, który uległ rozwarstwieniu. Wcześniejsze badania wykazały, iż znacząco wpłynął on na własności wytrzymałościowe i mechaniczne wytworzonych kompozytów. W trójpunktowej próbie zginania ponownie najlepszymi własnościami charakteryzował się kompozyt 1. Porównując najlepszy kompozyt do kompozytu najgorzej rokującego w tej próbie - kompozytu 4, odkształcenie czwartego kompozytu wynosi 235% odkształcenia kompozytu pierwszego. Kompozyt 1 był w stanie wytrzymać naprężenia o ok. 2,3 razy większe, niż kompozyt 4.



Rysunek 9: Zbiorczy wykres wyników 3-punktowego zginania, uwzględniający przykładowy wykres dla każdego z badanych kompozytów.

Figure 9: A composite plot of 3-point bending results including an example plot for each from the tested composites.

W przypadku trójpunktowej próby zginania podobieństwem w stosunku naprężenia do odkształcenia wykazały się kompozyty 1 i 2, gdzie kompozyt 2 pomimo podobnego odkształcenia cechował się modułem Younga o niemal 1000 MPa mniejszym, niż pierwszy wytworzony materiał kompozytowy. Kompozyty o najgorszych własnościach (3 i 4) charakteryzowały podobne własności, natomiast dodanie włókien szklanych do kompozytu 3 znacznie poprawiło jego moduł sprężystości, który wzrósł 13-krotnie.

5. PODSUMOWANIE

Warstwowe materiały kompozytowe wytwarzane metodami formowania ręcznego umożliwiają przeprowadzanie badań wytrzymałościowych, których zadaniem było określenie własności wytrzymałościowych analizowanych materiałów. Na podstawie wiedzy z zakresu materiałów inżynierskich oraz nowoczesnych metod wytwarzania osłon balistycznych możliwe jest samodzielne wytwarzanie kompozytów o własnościach zbliżonych do własności kompozytów wytwarzanych masowo w przemyśle. Na podstawie przeprowadzonych badań, obserwacji a także informacji literaturowych można wnioskować, iż wykorzystanie włókien szklanych, węglowych i aramidowych zapewnia wysokie własności wytrzymałościowe, natomiast ułożenie włókien w różnych kombinacjach (np. łączenie włókien szklanych z węglowymi) zapewnia znaczny wzrost wytrzymałości wytwarzanego materiału. Wykonane badania pozwoliły na określenie, która z kombinacji gwarantuje najwyższe własności wytrzymałościowe oraz która spośród używanych warstw stanowi słabsze ogniwo w omawianym obszarze przemysłu. Zarówno w badaniu udarności jak i trójpunktowej próbie zginania najlepszymi własnościami charakteryzował się kompozyt pierwszy, stanowiący połączenie tkanin szklanych z tkaninami węglowymi. W obu badaniach najgorszym kompozytem dla osłon balistycznych okazał się być kompozyt z tkanin aramidowych. Różnica między najbardziej wytrzymałym kompozytem a kompozytem najsłabszym wynosiła niemal 3-krotność wartości uzyskanej z badania. Na wyniki uzyskane w badaniach wpływ miało wykonanie kompozytów. Błędy powstałe na etapie wytwarzania zauważono podczas obserwacji mikroskopowej. Szczególną uwagę zwrócono na nieprzesycony arkusz tekturowy który znacznie wpłynął na spadek wytrzymałości kompozytów. Zauważono również, iż w kompozytach nie pozbyto się pęcherzyków powietrza. Dostosowanie odpowiedniej ilości

żywicy do arkusza tekstury oraz zadbanie o odpowietrzenie warstw poprawiłoby wyniki uzyskane w przeprowadzonych badaniach, a zatem przyczyniłoby się do wytworzenia materiałów mogących mieć praktyczne zastosowanie w osłonach balistycznych.

6. WNIOSKI

Na podstawie wykonanych badań sformułowano następujące wnioski:

- Badanie udarności pozwoliło ustalić, iż kompozyt 1 (tkanina węglowa i szklana) cechuje się największą odpornością na działanie zadanej siły, natomiast najgorszą wytrzymałością charakteryzuje się kompozyt 4 (tkanina aramidowa) której wartość energii potrzebnej do złamania próbki jest niemal 3-krotnie mniejsza niż kompozytu 1.
- Analiza mikroskopowa pozwoliła na ocenę przełomów próbek po badaniu udarności. Na jej podstawie ujawniono wady, które wpłynęły na własności badanych kompozytów. Analiza mikroskopowa pozwoliła ustalić, iż w fazie wytwórczej doszło do niedostatecznego nasycenia żywicą perforowanego arkusza tekturowego, co w znacznym stopniu wpłynęło na własności wytrzymałościowe powstałych kompozytów warstwowych. Próbki przeznaczone do badań udarnościowych uległy rozwarstwieniu w miejscach, w których żywica nie wypełniła perforacji tekturowego arkusza.
- Trójpunktowa próba zginania potwierdziła wyniki z badania udarności. Ponownie największą wytrzymałością charakteryzowały się kompozyty z tkaniną węglową (1 i 2).

LITERATURA

1. Brandt A.M, Kajfasz S., Kompozyty betonowe siatko-fibro-polimerobeton, IPPT PAN Warszawa 1981
2. <http://www.fis.agh.edu.pl/~Wierzbanowski/Kompozyty.pdf>
3. dr inż. Jarosław Bienias „Struktura i właściwości materiałów kompozytowych”, Politechnika Lubelska, Katedra Inżynierii Materiałowej
4. J. Miedzianowska, M. Masłowski, K. Strzelec: „Kompozyty polimerowe zawierające włókna roślinne-czynniki wpływające na wytrzymałość mechaniczną” Technologia i Jakość Wyrobów 63, 2018
5. J. Zieliński: „Blendy i kompozyty polimerowe” Polimery, Miesięcznik poświęcony chemii, technologii i przetwórstwu polimerów, Nr 5 (303-386), Tom XLVII, Maj 2002
6. P.J. Hazell: „Ceramic Armour: Design and Defeat Mechanisms” Canberra: Argos Press, 2006
7. J. Senderski, B. Płonka, A. Wiśniewski, Z. Witkowski, „ Multilayer metal-ceramic passive amour for helicopters and special vehicles” Problemy Techniki Uzbrojenia 2011; 40: 57-64
8. M. Szymiczek: „Dobór Materiałów Inżynierskich na lekkie osłony energochłonne”, Przetwórstwo Tworzyw 3 (maj – czerwiec) 2016



29 stycznia 2021
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Własności kompozytów polimerowych wzmocnianych strukturami porowatymi wytwarzanymi techniką SLM

A. Nieszporek^a, M. Rzeszutek^a, M. Król^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych,
email: aleknie870@student.polsl.pl

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

Streszczenie: Celem pracy było wytworzenie kompozytów polimerowo-metalowych oraz zbadanie ich właściwości mechanicznych. Jako wzmocnienie zastosowano struktury porowate, wydrukowane za pomocą technologii Selective Laser Melting z proszku stali 18Ni-M300. Modele struktur poddano symulacji zginania w programie SolidWorks w celu późniejszego porównania jej wyników z badaniem zginania. Osnowę kompozytu w postaci tworzywa EVA lub PELD, wytworzono z zastosowaniem formowania wtryskowego. Parametry dobrano w oparciu o symulacje wtrysku wykonane w programie Moldflow. Wytworzone kompozyty poddano następnie próbie zginania trójpunktowego. Dokonano porównania właściwości w zależności od rodzaju osnowy oraz wzmocnienia.

Abstract: The aim of this project was to make polymer-metal composites and to investigate their mechanical properties. Porous structures were used as reinforcement. They were made from M300 steel powder in Selective Laser Melting process. 3D porous structures models were subjected to bending simulation in Solidworks. Results were compared to bending test results. Matrix of the composites was made from EVA or PELD in injection molding process. Parameters of the process were assorted basing on injection simulations made in Moldflow. Composites were subjected to three-point bending test. The results were compared depending on reinforcement and matrix type.

Słowa kluczowe: kompozyty polimerowe, Selective Laser Melting, formowanie wtryskowe, struktury porowate

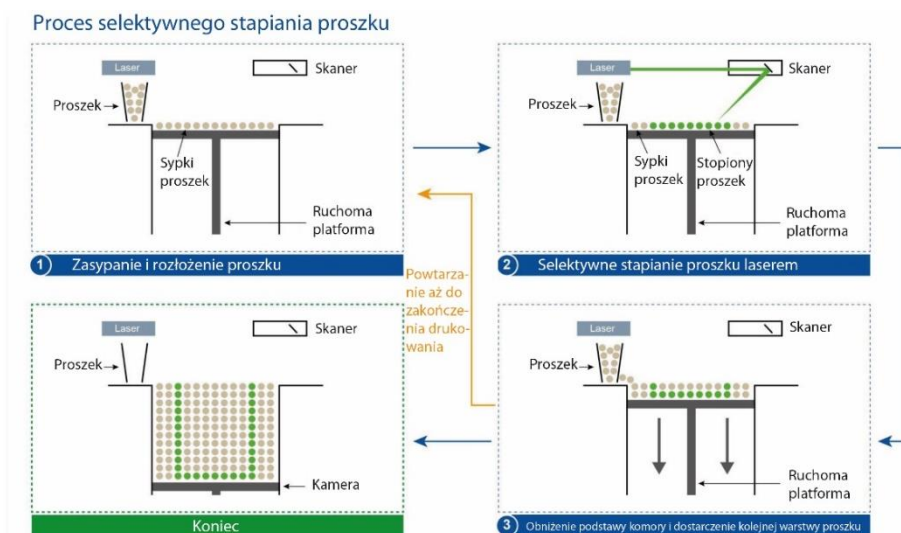
1. WSTĘP

Współczesny świat jest bardzo wymagający pod kątem materiałowym. Obiektem żądań jest połączenie wysokich właściwości wytrzymałościowych, dobrej plastyczności i niskiej wagi. Jeśli spojrzymy na materiały monolityczne, może się wydawać, że uzyskanie takich własności jest

niemożliwe. Dlatego też szerokim zainteresowaniem cieszą się obecnie kompozyty – materiały składające się z dwóch różnych materiałów inżynierskich, których połączenie daje własności odmienne od właściwych dla każdego z materiałów osobno. Materiały polimerowe to materiały o niskiej gęstości. Prowadzi się obecnie wiele badań, mających na celu polepszenie ich właściwości mechanicznych, przez zastosowanie dodatków czy udoskonalanie technologii wytwórczych.

1.1. Selective Laser Melting

Technika SLM czyli selektywne stapianie laserowe, składa się z trzech głównych operacji, przedstawionych na rysunku 1. Pierwszy etap to naniesienie warstwy proszku na ruchomą platformę roboczą. Cząstki proszku posiadające najczęściej kształt sferyczny, są następnie wyrównywane. W drugim etapie następuje pełne przetopienie cząstek warstwy proszku, odbywające się w płaszczyźnie XY. Wiązka lasera o odpowiedniej mocy jest kierowana za pomocą systemu soczewek w odpowiednie miejsca stolika roboczego, zależne od zaprojektowanego kształtu. W wyniku tego kroku na powierzchni elementu powstaje jednorodna metaliczna warstwa. Po przetopieniu następuje etap 3: platforma robocza obniża się w dół o wysokość odpowiadającą grubości jednej warstwy drukowanego elementu. Wszystkie trzy etapy są powtarzane do momentu wykonania całego wyrobu. Po wydrukowaniu elementu opcjonalnie wykonywana jest obróbka cieplna, mająca na celu zmniejszenie naprężeń oraz podwyższenie właściwości mechanicznych. W tej technologii nie są wymagane struktury podporowe. Część proszku, niezestalona podczas stapiania może być użyta ponownie. Całemu procesowi towarzyszy atmosfera ochronna, zapobiegająca utlenianiu się metalu. Zaletą tej technologii jest możliwość wytwarzania skomplikowanych geometrii o cienkich ściankach, a także powtarzalność procesu. SLM należy jednak do drogich metod, która trwa bardzo długo w przypadku elementów wielkogabarytowych i jest wówczas nieopłacalna [1,2,3].

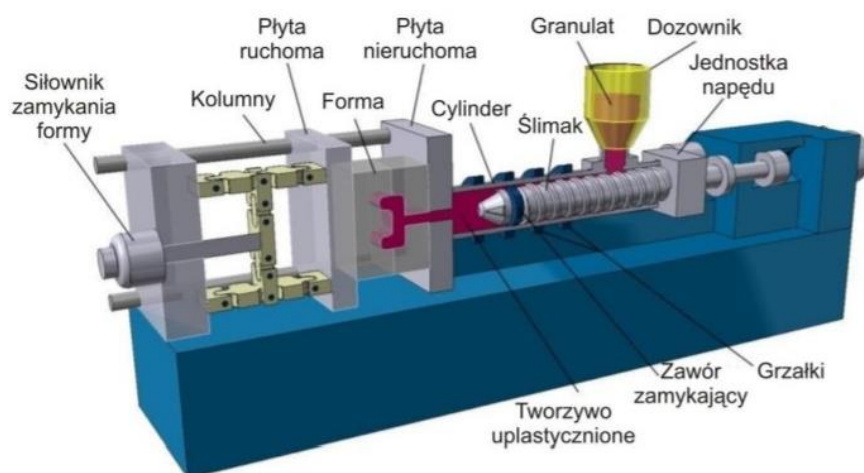


Rysunek 1. Schemat technologii Selective Laser Melting [4]
 Figure 1. Scheme of Selective Laser Melting technology [4]

1.2. Formowanie wtryskowe

Formowanie wtryskowe to jedna z popularniejszych technologii przetwarzania tworzyw sztucznych. W dużym uproszczeniu, metoda ta polega na wtrysnięciu do formy uplastycznionego materiału. Tam zyskuje on kształt, a następnie ulega zestaleni. Proces ten odbywa się

w urządzeniach nazywanych wtryskarkami. W pierwszym kroku tworzywo w postaci granulatu jest uplastyczniane w ogrzewanej tulei cylindra i mieszane z wykorzystaniem ruchu ślimaka. Następnie tworzywo jest wtryskiwane do formy. Kolejną operacją jest docisk ślimaka do tulei wtryskowej, aż do momentu zestalenia przewężek, co ma na celu zminimalizowanie skurczu wypraski. Po tym etapie wypraska jest chłodzona w formie. Budowa wtryskarki ślimakowej został przedstawiony na rysunku 2. Zaletą tej technologii jest fakt, że w trakcie jednego procesu technologicznego można wytworzyć gotowy produkt, nie ma też konieczności stosowania obróbki wykańczającej. Proces ten można w pełni zautomatyzować. Technologia ta wymaga jednak stałego nadzoru wykwalifikowanej kadry, z uwagi na konieczność zachowania małej tolerancji parametrów procesu [5,6].



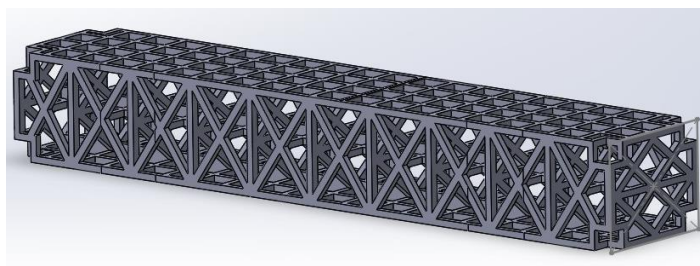
Rysunek 2. Schemat wtryskarki ślimakowej [7]

Figure 2. Scheme of screw injection moulding machine [7]

2. BADANIA WŁASNE

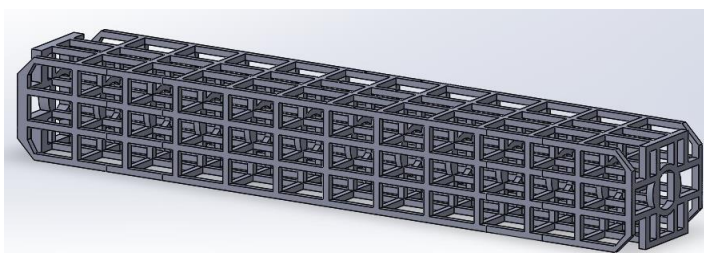
2.1. Projektowanie i ocena właściwości wytrzymałościowych struktur porowatych

Wzmocnienia w postaci struktur porowatych zaprojektowano w programie SolidWorks. Wymiary modeli wynosiły 8x10x55 mm. Na rysunkach 3-6, przedstawiono zaprojektowane modele.

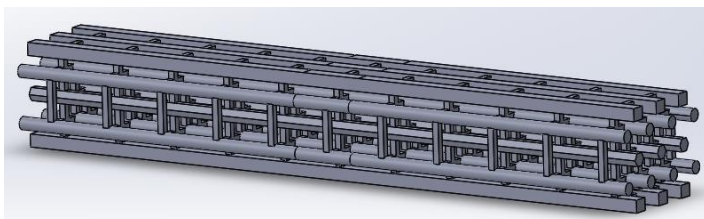


Rysunek 3. Struktura 1

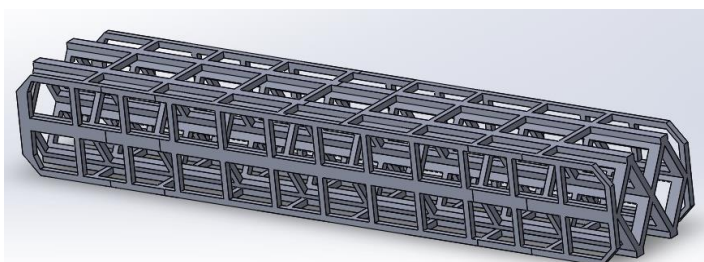
Figure 3. Structure 1



Rysunek 4. Struktura 2
Figure 4. Structure 2



Rysunek 5. Struktura 3
Figure 5. Structure 3



Rysunek 6. Struktura 4
Figure 6. Structure 4

Zaprojektowane struktury poddano następnie weryfikacji numerycznej zginania. Wykorzystano do tego program SolidWorks. Na dolnej podstawie zadano jedną ruchomą i nieruchomą podporę, równo od siebie oddalone. Na podstawie górnej na środku zadano obciążenie. Materiał wykorzystany w symulacji został specjalnie utworzony w bazie i posiadał właściwości stali M300 podane przez producenta.

2.2. Weryfikacja numeryczna procesu wtrysku

Symulację wtrysku wykonano w programie Moldflow. Wykonano ją w dwóch wariantach: dla każdej struktury z wykorzystaniem polimeru EVA oraz PELD. Aby wykonać symulację, najpierw stworzono negatywy zaprojektowanych struktur. Lokalizację punktu wtrysku za każdym razem wyznaczano taką samą: w centralnej części litej frontowej ścianki negatywu. Parametry symulacji dobierano w sposób eksperymentalny.

2.3. Proces wytwarzania kompozytów

Zaprojektowane wcześniej struktury wydrukowano techniką Selective Laser Melting na urządzeniu AM 125 firmy Renishaw. Materiałem wykorzystanym w procesie druku techniką SLM był proszek stali M300 firmy Carpenter Additive. Stal M300 to stal narzędziowa typu maraging, utwardzana przez starzenie, o strukturze martenzytycznej, charakteryzująca się wysoką twardością i wytrzymałością na rozciąganie. Przed procesem druku, struktury zostały

importowane do programu Autofab tzw. slicera, gdzie wygenerowano podpory, a modele zostały podzielone na warstwy, będące instrukcją dla drukarki. Zastosowane parametry procesu SLM przedstawiono w tabelicy 1. Każdą strukturę wydrukowano w trzech egzemplarzach. Proces odbywał się w atmosferze ochronnej argonu. Po wyjęciu próbek z urządzenia i oddzieleniu ich od platformy roboczej, wykonano manualną obróbkę wykańczającą, w celu usunięcia podpór.

Tablica 1. Parametry druku metodą SLM

Table 1. SLM process parameters

Moc lasera	200 W
Szybkość posuwu lasera	340 mm/s
Średnica plamki lasera	0,07 mm
Odległość pomiędzy punktami skanowania	35 μ m
Czas naświetlania	100 μ s
Taktyka skanowania (kąt obrotu)	67°
Grubość warstwy	30 μ m
Ciśnienie argonu	1660 mBar
Temperatura komory roboczej	25,4°C
Temperatura platformy roboczej	35,9°C

Drugim etapem wytwarzania kompozytów było wypełnienie wydrukowanych struktur. Proces wtrysku przeprowadzono w miniaturowej wtryskarce ZAMAK IM 15. Rozmiar formy umożliwił wytworzenie elementu o wymiarach 8x10x60mm. Proces wtrysku przeprowadzono po 2 razy dla każdej struktury, z wykorzystaniem etylenu/octanu winylu EVA lub polietylenu niskiej gęstości PELD. Wydrukowane szkielety umieszczano po kolei w formie wtryskarki, którą następnie zamykano i przeprowadzano proces wypełniania. Dodatkowo wykonano po jednej próbce samych tworzyw bez wzmocnienia. Parametry procesu dobrano na podstawie wykonanych symulacji komputerowych. Przedstawiono je w tabelicy 2. Ze względu na brak symulacji wtrysku struktury 3 z osnową PELD, zdecydowano się zastosować dla tego wariantu parametry wtrysku takie same jak dla próbek 5 i 8. Po wytworzeniu wszystkich dziesięciu elementów, poddano je polerowaniu, celem usunięcia strzępów polimeru. Udział objętościowy wzmocnienia i osnowy wytworzonych kompozytów przedstawiono w tabelicy 3.

Tablica 2. Parametry procesu wtrysku

Table 2. Injection moulding parameters

Parametr	Warianty próbek		
	1, 2, 3, 4, 9	6, 10	5, 7, 8
Temperatura formy	40°C	40°C	70°C
Temperatura polimeru	110°C	130°C	150°C
Ciśnienie wtrysku	4,5 Bar	4,5 Bar	5 Bar

Tablica 3. Udział objętościowy wzmocnienia i osnowy w wytworzonych kompozytach

Table 3. Volume fraction of matrix and reinforcement in fabricated composites

Numer struktury wzmocniającej	Udział objętościowy osnowy [%]	Udział objętościowy wzmocnienia [%]
1	87,8	12,2
2	91	9
3	79,2	20,8
4	86,9	13,1

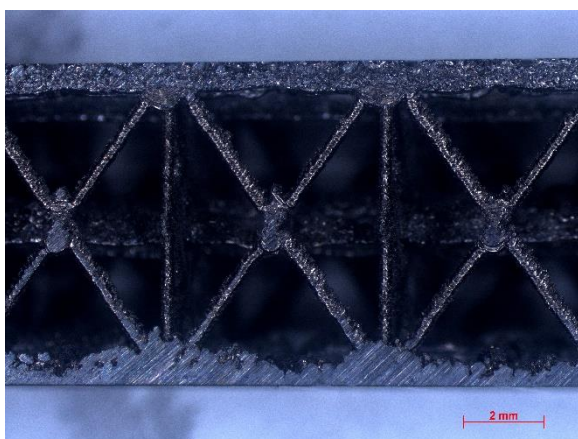
2.4. Badanie wytrzymałości na zginanie

Próbie wytrzymałości na zginanie wykonano na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej ZWICK Z020. Wymiary próbek nie zostały dobrane według normy PM-EN ISO 178, tylko w zależności od gniazda formy wtryskarki. Próbki w trakcie badania były ułożone na szerszej podstawie. Prędkość badania wynosiła 10 mm/min, z kolei rozstaw podpór 40 mm. Zgodnie z normą PN-EN ISO 178 badanie prowadzono do wartości wydłużenia 5%. Na podstawie danych uzyskanych z prób zginania, wyznaczono wytrzymałość na zginanie, umowną granicę plastyczności przy odkształceniu trwałym wynoszącym 0,2%, moduł sprężystości wzdłużnej oraz energię odkształcenia.

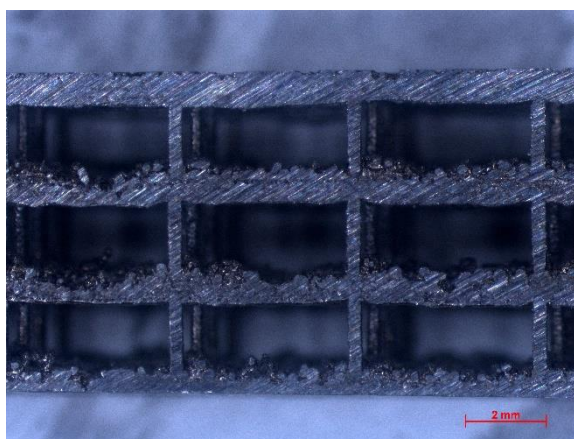
3. WYNIKI BADAŃ

3.1 Właściwości wytrzymałościowe struktur porowatych

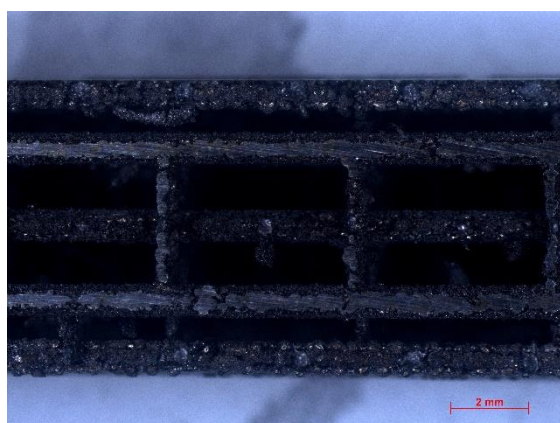
Na rysunkach 7-10 przedstawiono wydrukowane próbki. Grubość ich ścianek wynosiła 0,4 mm i mimo tak małej grubości nie uległy one odkształceniu. Niektóre poziome ścianki mają nierównomierną grubość. Powodem tego jest wysoka temperatura utworzonej warstwy, która po podaniu nowej porcji proszku, nadtapia ją i przytwierdza część proszku do poprzedniej warstwy (nawet jeśli w tym miejscu nie występuje stapianie laserem). Niewielkie niezgodności wymiarów są spowodowane naprężeniami występującymi w strukturach.



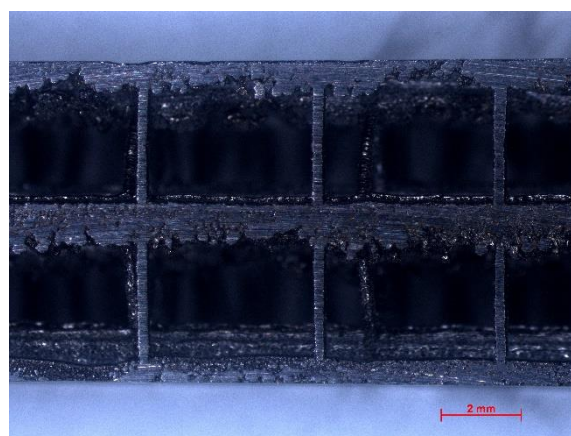
Rysunek 7. Struktura 1
Figure 7. Structure 1



Rysunek 8. Struktura 2
Figure 8. Structure 2



Rysunek 9. Struktura 3
Figure 9. Structure 3



Rysunek 10. Struktura 4
Figure 10. Structure 4

Wyniki symulacji przeprowadzonych w programie SolidWorks przedstawiono w tabelicy 4. Maksymalne naprężenie odzwierciedla wytrzymałość na zginanie modeli. Największą wytrzymałość wykazała struktura 1, która wytrzymała obciążenie wynoszące 710 N. Najmniejsze obciążenie wynoszące 105 N spowodowało z kolei zniszczenie modelu 4.

Tablica 4. Wyniki symulacji zginania struktur porowatych
Table 4. Results of bending simulation of porous structures

Numer struktury	Max obciążenie [N]	Max naprężenie [MPa]	Max przemieszczenie [mm]	Max odkształcenie
1	710	1054,1	0,197	0,004
2	350	1047,5	0,356	0,005
3	180	1059,6	0,168	0,005
4	105	1053,2	0,203	0,003

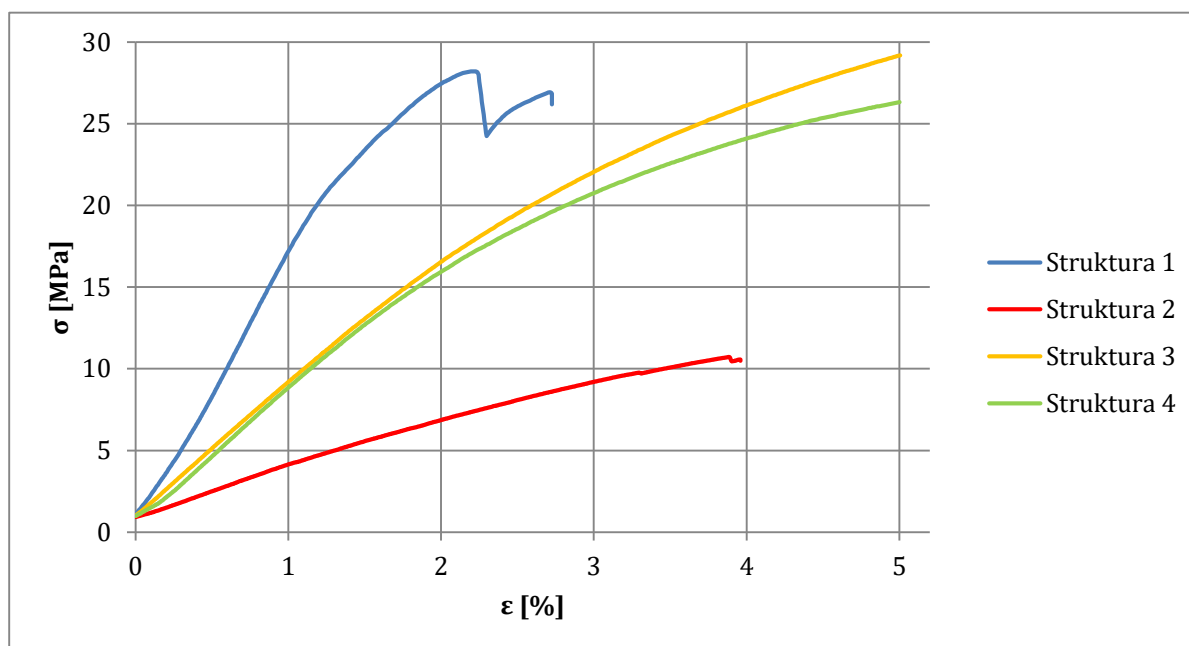
Wykresy naprężenia w zależności od odkształcenia wydrukowanych struktur porowatych uzyskane podczas próby zginania przedstawiono na rysunku 11, z kolei uzyskane wyniki w tabelicy 5. Podczas próby, przeprowadzanej jedynie do 5% odkształcenia, złamaniu uległy tylko struktury 1 oraz 2. Nie zaobserwowano zniszczenia próbek 3 oraz 4, dlatego też ich wytrzymałość na zginanie została uznana za większą od największego naprężenia uzyskanego w trakcie badania. Próbka 1 złamała się pod obciążeniem ok. 320 N, natomiast naprężenie złamania wyniosło 28,21 MPa. Wyniki symulacji zginania dla tej struktury wykazały wytrzymałość na poziomie 1054 MPa przy obciążeniu 710 N. W przypadku próbki 2 podczas badania maksymalne naprężenia wynoszące 10,7 MPa wystąpiły przy obciążeniu 121 N, z kolei w symulacji komputerowej były to odpowiednio 1059 MPa oraz 350 N. Tak duża różnica wyników spowodowana jest tym, że właściwości materiału zadane w symulacji zostały dobrane na podstawie danych materiałowych producenta, dotyczących proszku stali M300. Właściwości tej stali po procesie SLM, w którym została ona poddana wysokiej temperaturze lasera, są inne od właściwości proszku przed procesem. Taka sama rozbieżność wystąpiła pomiędzy wynikami uzyskanymi z symulacji i badania zginania dla pozostałych próbek. Największą wytrzymałość na zginanie spośród wszystkich wydrukowanych szkieletów porowatych wynoszącą ponad 29,19 MPa wykazała próbka 3, charakteryzująca się również największą energią odkształcenia (89,5 J). Najmniejszą wartość Rg wykazała próbka 2. Najwyższą wartość współczynnika

sprężystości wzdłużnej, a więc i najkorzystniejszą z punktu widzenia zastosowania w środowisku z małymi obciążeniami zewnętrznymi, osiągnęła próbka 11 (1806,82 MPa).

Tablica 5. Wyniki badania zginania struktur porowatych

Table 5. Results of bending test of porous structures

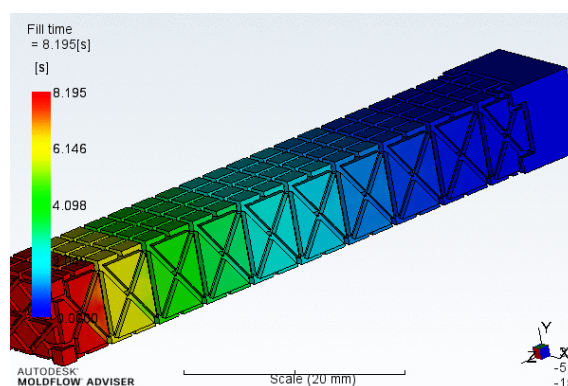
Numer próbki	Moduł sprężystości wzdłużnej [MPa]	Umowna granica plastyczności przy odkształceniu trwałym 0,2% [MPa]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Max obciążenie [N]	Energia odkształcenia [J]
1	1806,82	24,18	28,21	319,26	37,68
2	331,24	7,1	10,71	121,26	18,94
3	782,15	19,85	>29,19	330,41	89,52
4	780,32	17,79	>26,32	297,88	43,51



Rysunek 11. Wykresy naprężenia w zależności od odkształcenia struktur porowatych
Figure 11. Stress-strain diagram of porous structures

3.2 Ocena procesu formowania wtryskowego

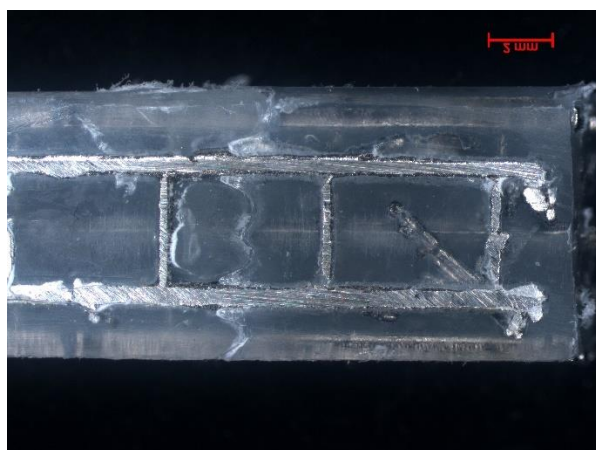
Warunki brzegowe symulacji (temperatura formy, temperatura polimeru oraz ciśnienie) dobrano w sposób eksperymentalny. Ich dokładne wartości przedstawiono w tablicy 2. Czas wypełnienia próbek waha się pomiędzy 0,3 a 8,2 s. Zastosowane parametry umożliwiły całkowite wypełnienie formy wszystkich wariantów próbek. Jedynie w przypadku struktury 1 z osnową PELD program zgłosił, że mogą wystąpić problemy z wypełnieniem wnęk. Ze względu na skomplikowaną geometrię struktury 3, studencka wersja programu Moldflow uniemożliwiła poprawne wykonanie symulacji. Zdecydowano się zastosować dla tego wariantu parametry wtrysku takie same jak dla struktury 1 i 4. Na rysunku 12 przedstawiono przykładowy wynik symulacji wtrysku dla osnowy PELD oraz wzmocnienia 1.



Rysunek 12. Symulacja wtrysku dla struktury 1+PELD

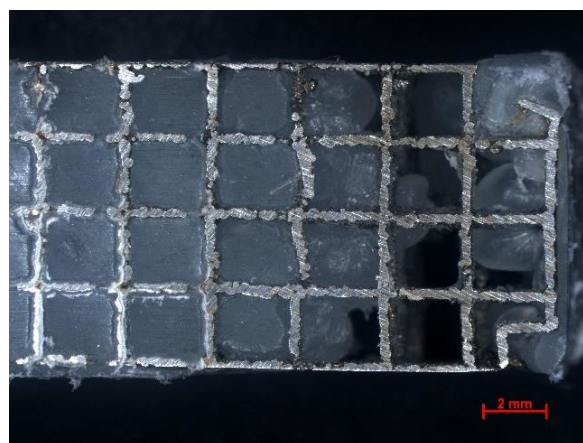
Figure 12. Injection moulding simulation for structure 1+PELD

W przypadku wtrysku z zastosowaniem polimeru EVA, odpowiednio dobrano parametru wtrysku, ponieważ w żadnej próbce nie zauważono pustych przestrzeni. Jedynymi wadami są drobne zniekształcenia bądź oderwanie niektórych cienkich ścianek widoczne w strefach najbliższych punktu wtrysku (rysunek 13). Spowodowane jest to ciśnieniem wtryskiwanego polimeru, które w tej części formy jest największe. Podczas wtrysku z zastosowaniem tworzywa PELD zastosowano 2 warianty parametrów. Warunki ($T_{\text{formy}}=70^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{polimeru}}=150^{\circ}\text{C}$, $P=5$ Bar) zostały wykorzystane do wtrysku próbek ze wzmocnieniem strukturą 1,3 i 4. W próbce ze wzmocnieniem 1 (rysunek 14) po wtrysku zauważono pustą, niewypełnioną przestrzeń. To właśnie w tym wariantcie podczas symulacji program zgłosił, że mogą wystąpić problemy z wypełnieniem. Owa wada została spowodowana dobraniem nieodpowiednich warunków procesu. Próbki zostały wypełnione z zastosowaniem obniżonych parametrów ($T_{\text{formy}}=40^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{polimeru}}=130^{\circ}\text{C}$, $P=4,5$ Bar). W próbkach wytworzonych z wykorzystaniem tych warunków nie zaobserwowano pustych przestrzeni.



Rysunek 13. Próbka PELD+struktura 3

Figure 13. PELD +structure 3



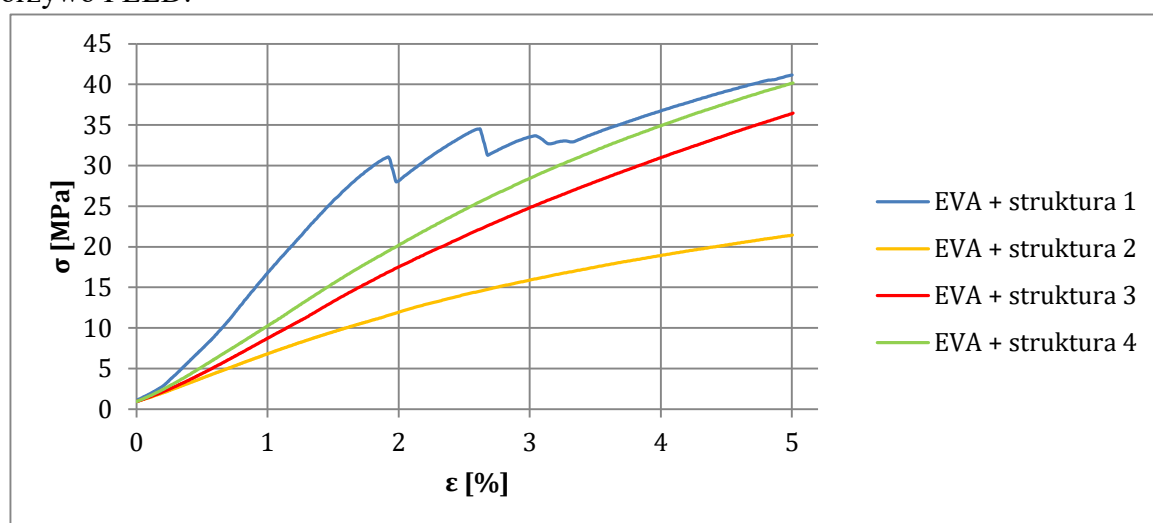
Rysunek 14. Próbka PELD+struktura 1

Figure 14. PELD +structure 1

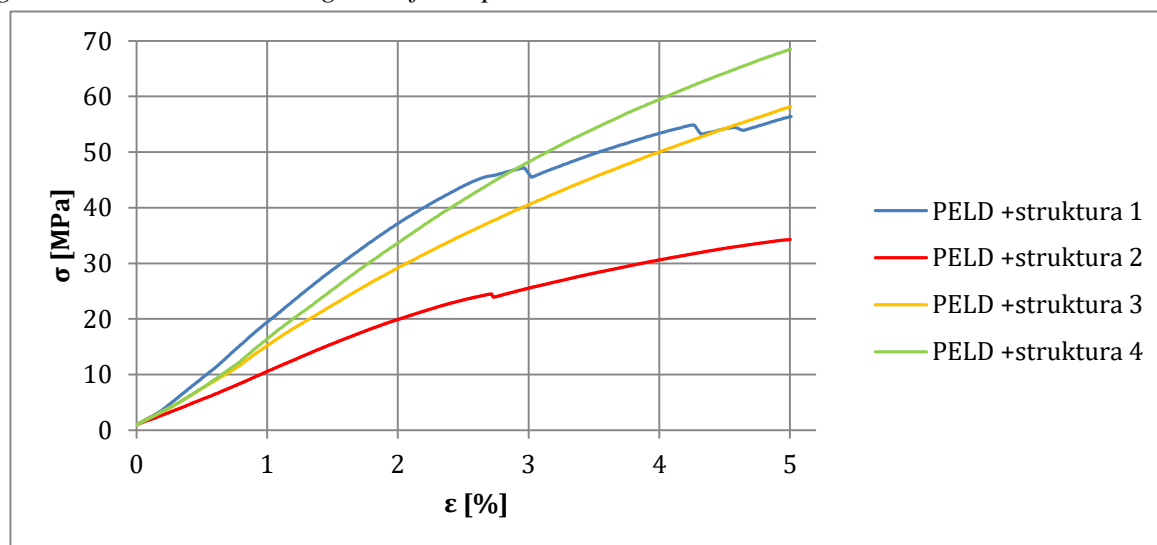
3.3 Właściwości wytrzymałościowe kompozytów polimerowych

Wykresy odkształcenia w zależności od naprężenia kompozytów przedstawiono na rysunkach 15-17, z kolei wyniki badań w tabelicy 6. Ze względu na stosunkowo krótki czas prób (do 5% wydłużenia), nie wszystkie próbki uległy zniszczeniu, więc ich wytrzymałość na zginanie uznano

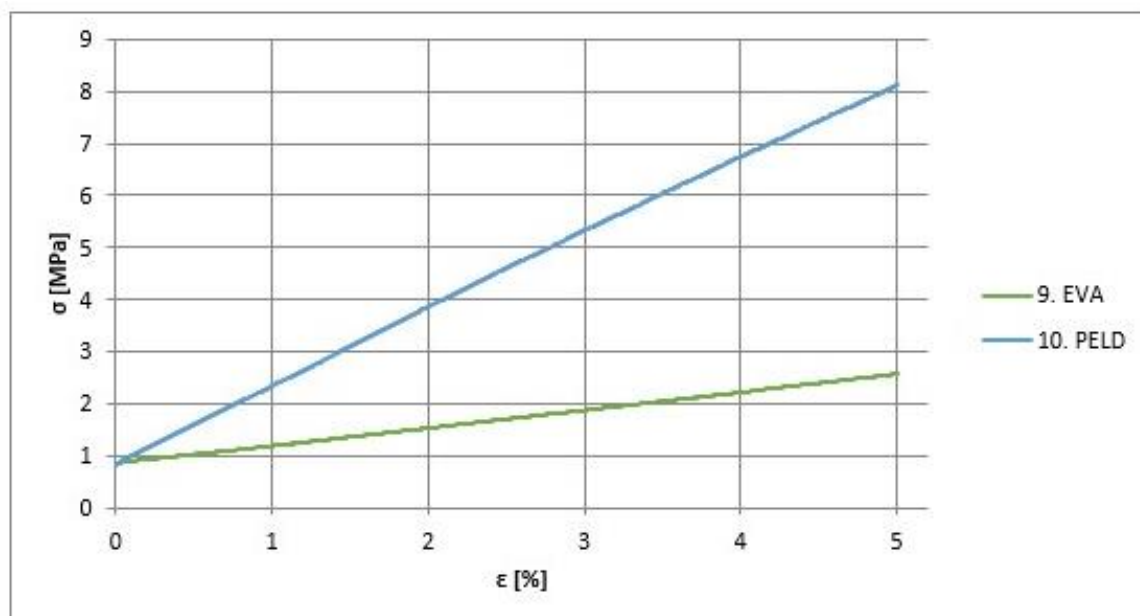
za większą od maksymalnego naprężenia uzyskanego w trakcie badań. W przypadku struktur wypełnionych tworzywem EVA, złamanie w trakcie badania wystąpiło tylko w przypadku próbki ze wzmocnieniem 1. Wykazała ona R_g wynoszącą 31 MPa. W tej grupie największą wytrzymałością (>40,18 MPa) charakteryzuje się próbka ze strukturą 4, a najmniejszą ze strukturą 2 (>21,42 MPa). Wśród kompozytów ze wzmocnieniem PELD, w trakcie badania zniszczeniu uległy tylko próbki ze wzmocnieniem 1 oraz 2, których R_g wyniosły odpowiednio 47 MPa oraz 24 MPa. Najwyższą wytrzymałością charakteryzuje się próbka ze strukturą 4 (>68,49 MPa), z kolei najmniejszą ze strukturą 2. Największą energię odkształcenia spośród kompozytów z EVA uzyskała próbka ze wzmocnieniem 4 (114,8 J), z PELD próbka również wzmocniona strukturą 4 (192,7 J). Najwyższe wartości współczynnika sprężystości wzdłużnej zaobserwowano w przypadku próbek wzmocnionych strukturą 1 (osnowa EVA- 1855,74 MPa, osnowa PELD- 1874,85 MPa). Wśród próbek bez wzmocnienia lepsze właściwości wykazało tworzywo PELD.



Rysunek 15. Wykres naprężenia w zależności od odkształcenia kompozytów z osnową EVA
 Figure 15. Stress-strain diagram of composites with EVA matrix



Rysunek 16. Wykres naprężenia w zależności od odkształcenia kompozytów z osnową PELD
 Figure 16. Stress-strain diagram of composites with PELD matrix



Rysunek 17. Wykres naprężenia w zależności od odkształcenia próbek monolitycznych
 Figure 17. Stress-strain diagram of monolithic probes

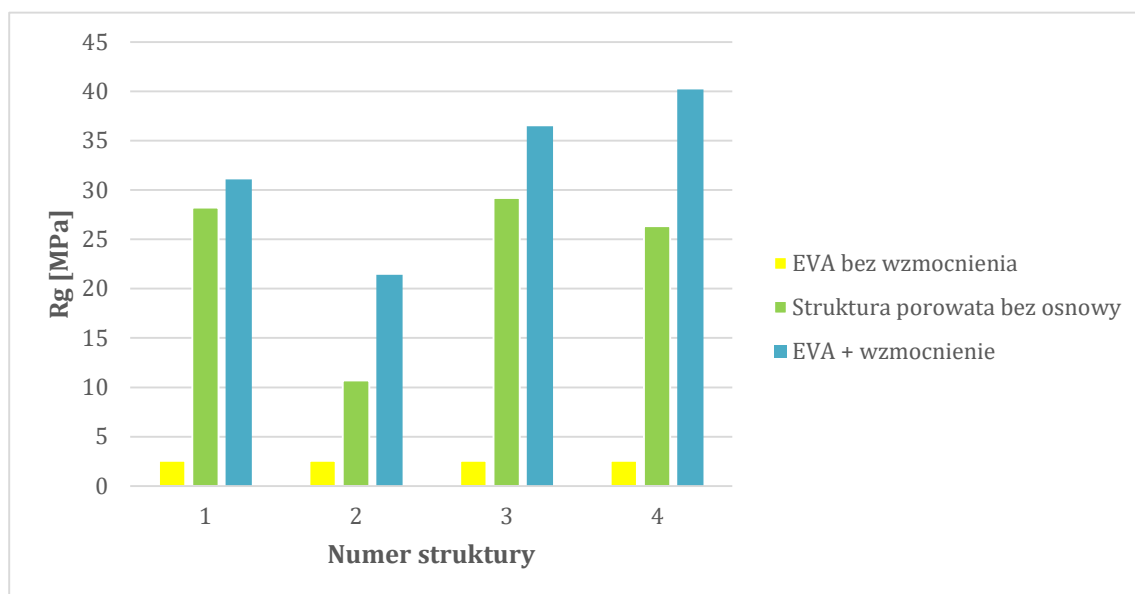
Tablica 6. Wyniki próby zginania kompozytów i próbek monolitycznych
 Table 6. Results of bending test of composites and monolithic probes

Numer próbki	Moduł sprężystości wzdłużnej [MPa]	Umowna granica plastyczności przy odkształceniu trwałym 0,2% [MPa]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Max obciążenie [N]	Energia odkształcenia [J]
1	1855,74	30,21	31,06	359,41	30,59
2	537,66	15,78	>21,42	242,51	65,04
3	878,2	25,7	>36,46	424,43	100,89
4	1019,67	27,99	>40,18	460,56	114,78
5	1874,85	44,97	47,18	539,75	79,89
6	1028,67	22,65	24,46	263,37	37,13
7	1445,64	40,21	>58,18	655,69	164,87
8	1655,68	54,93	>68,49	741,54	192,69
9	34,51	-	>2,56	29,7	8,52
10	144,68	9,72	>8,13	91,79	22,75

Na rysunkach 18 oraz 19 przedstawiono porównanie wytrzymałości na zginanie poszczególnych struktur wzmocniających w zależności od zastosowanej osnowy. Widoczny jest na nich znaczny wzrost wytrzymałości próbek wzmocnionych w stosunku do tych bez wzmocnienia. Dla osnowy EVA największy przyrost R_g (wynoszący ok. 1500%) w stosunku do monolitycznej próbki tego polimeru, zanotowano w przypadku wzmocnienia strukturą 4. Najmniejszy przyrost wytrzymałości, choć wciąż wynoszący ok. 800%, wykazała próbka

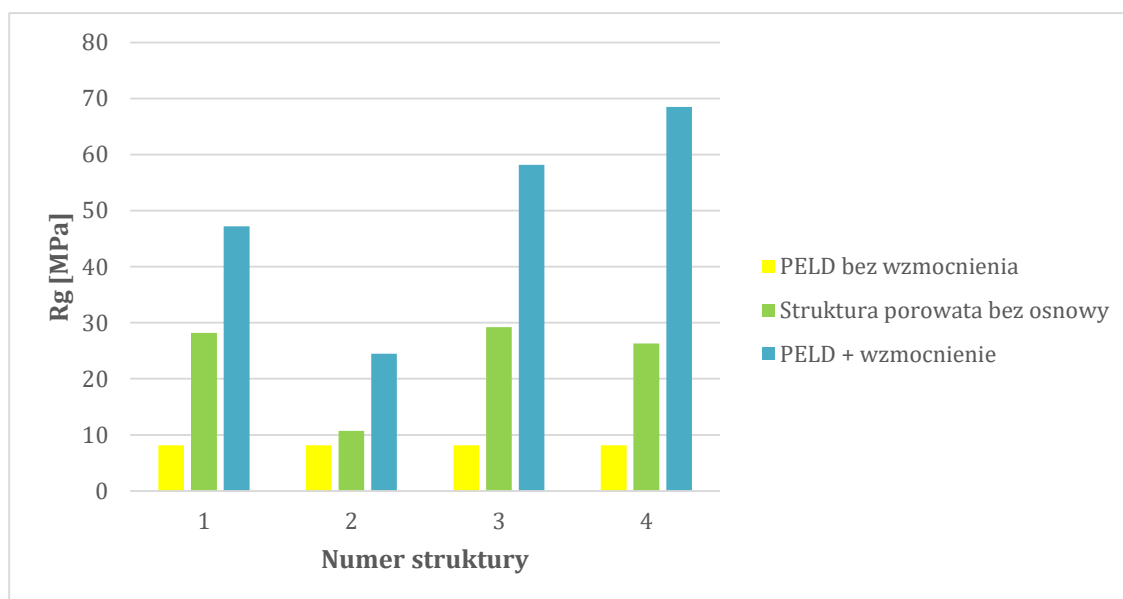
wzmocniona strukturą 2. W grupie kompozytów z PELD najwyższą poprawę R_g , w stosunku do monolitycznej próbki tworzywa, wykazało wzmocnienie strukturą 4 i jest to przyrost o ok. 800%, z kolei najmniejszy (300%) wzmocnienie strukturą 2.

Wszystkie utworzone kompozyty wykazują wytrzymałość na zginanie wyższą od monolitycznych próbek polimerowych. Największy przyrost właściwości zauważono wśród kompozytów z osnową EVA. Mimo to wyższe wartości R_g wykazują kompozyty z PELD, co spowodowane jest lepszymi właściwościami tego materiału w stosunku do EVA.



Rysunek 18. Wytrzymałość na zginanie kompozytu z osnową EVA w zależności od zastosowanego wzmocnienia

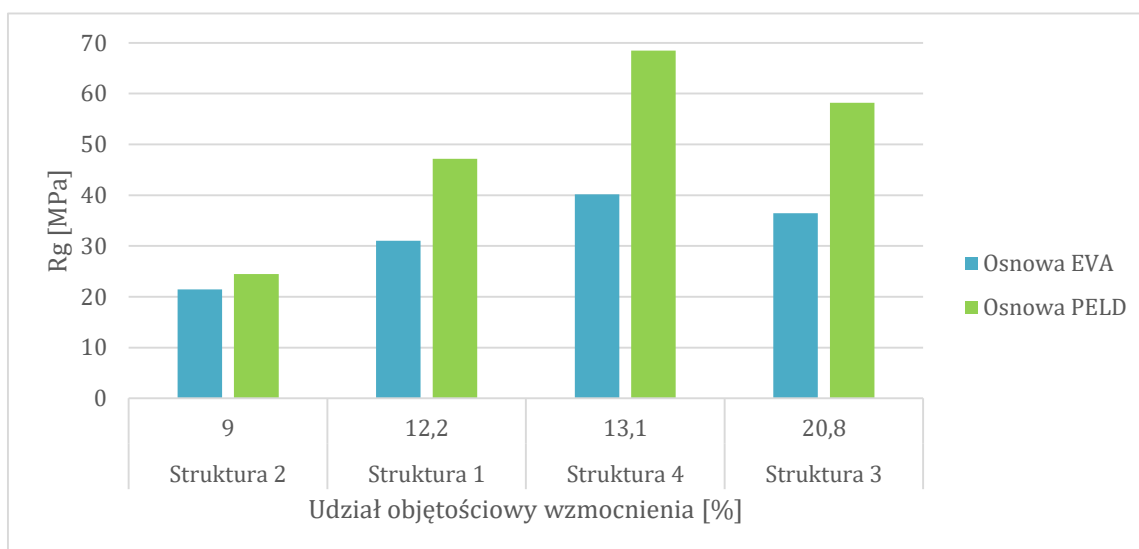
Figure 18. Bending strength of composite with EVA matrix according to reinforcement



Rysunek 19. Wytrzymałość na zginanie kompozytu z osnową PELD w zależności od zastosowanego wzmocnienia

Figure 19. Bending strength of composite with PELD matrix according to reinforcement

Na rysunku 20 przedstawiono zależność udziału objętościowego wzmocnienia od wytrzymałości na zginanie. Najwyższe wartości R_g zostały uzyskane z zastosowaniem struktury 4. Udział objętościowy tego wzmocnienia w kompozycie wynosi 13%, co nie jest najwyższą wartością. Struktura 3, zajmująca najwięcej przestrzeni w kompozycie (20,8%), pozwala uzyskać najwyższą wytrzymałość na zginanie zaraz po wzmocnieniu 4. Najgorsze właściwości daje struktura 1, o najmniejszym udziale objętościowym. Zależność przedstawiona na wykresie nie jest liniowa, tak więc właściwości kompozytu nie zależą w tym przypadku od udziału objętościowego, lecz od konstrukcji wzmocnienia.



Rysunek 20. Wykres wytrzymałości na zginanie w zależności od udziału objętościowego wzmocnienia

Figure 20. Bending strength according to reinforcement volume fraction diagram

4. PODSUMOWANIE

Wzmocnienie polimeru EVA oraz PELD metalowymi strukturami porowatymi przyczyniło się do poprawy ich właściwości wytrzymałościowych. Największy wzrost R_g , w stosunku do polimerowych próbek monolitycznych, zaobserwowano w przypadku kompozytów z osnową EVA, gdzie dla próbki ze wzmocnieniem 4 wyniósł on nawet 1500%. Szkielety porowate w połączeniu z PELD wykazują mniejszy przyrost R_g (maksymalnie 800%), jednak ich wytrzymałość na zginanie jest wyższa w stosunku do drugiej grupy kompozytów. Spowodowane jest to lepszymi właściwościami polietylenu niskiej gęstości. Spośród obu grup kompozytów najwyższą wartość na zginanie uzyskano dla próbek wzmocnionych strukturą 4 (osnowa EVA $R_g > 40,18$ MPa, osnowa PELD $R_g > 68,49$ MPa). Zależność udziału objętościowego wzmocnienia od wytrzymałości na zginanie nie jest liniowa, dlatego też można uznać, że właściwości kompozytu nie zależą od udziału objętościowego wzmocnienia. Dla zastosowania w środowisku z małymi obciążeniami zewnętrznymi najlepiej sprawdzi się wzmocnienie strukturą 1, dla której przy obu wariantach osnowy zanotowano najwyższe wartości modułu Younga.

Wytworzone kompozyty wykazują korzystny stosunek masy do wytrzymałości, przez co są interesujące dla niektórych zastosowań w przemyśle. Technologie użyte do ich wytworzenia narzucają jednak pewne ograniczenia. Metoda SLM jest dobrym rozwiązaniem dla tworzenia skomplikowanych struktur wzmocniających, jednak jest opłacalna tylko w przypadku elementów

małogabarytowych. Dla większych modeli czas oraz koszty produkcji są zbyt duże. W przypadku produkcji dużych wzmacnień trzeba by zastanowić się nad inną metodą ich wytwarzania. Formowanie wtryskowe pozwala przy niskich kosztach i w trakcie jednego procesu wytworzyć gotowy element. Nie wymaga czasochłonnej obróbki wykańczającej. Narzuca jednak ograniczenia dotyczące geometrii próbki, która jest uzależniona od wymiarów formy. Konieczne jest tutaj właściwe dobranie parametrów wtrysku. Pomocne w ich dobraniu są programy do symulacji wtrysku. W przypadku symulacji wtrysku struktury 1 z osnową PELD, program zgłosił możliwość wystąpienia problemów dotyczących całkowitego wypełnienia formy. W kompozycie składającym się z tej struktury oraz osnowy PELD zauważono wady w postaci pustych przestrzeni. Pozostałe próbki zostały wypełnione w sposób prawidłowy, co widoczne było też podczas symulacji. Widać więc, że wykonane symulacje dobrze odzwierciedlają rzeczywisty proces.

Podczas symulowania zginania struktur porowatych w programie SolidWorks zauważono duże różnice wyników w stosunku do tych uzyskanych w trakcie badania. Jest to spowodowane tym, że dla symulacji zastosowano właściwości materiału podane przez producenta proszku, a więc materiału w stanie wyjściowym. Aby symulacje były poprawne, należy wykonać druk struktur, a następnie zbadać właściwości materiału, w celu późniejszego ich zastosowania w symulacji komputerowej.

LITERATURA

1. Siemiński P., Budzik G., Techniki przyrostowe Druk 3D Drukarki 3D, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2015.
2. Dobrzański L.A., Achtelek-Franczak A., Struktura i własności tytanowych szkieletowych materiałów mikroporowatych wytworzonych metodą selektywnego spiekania laserowego d zastosowań w implantologii oraz medycynie regeneracyjnej, Open Access Library Annal VII Vol. 1, 186-241 (2017).
3. Mazurkiewicz A., Nędzi B., Ocena jakości wykonania wybranego elementu z proszków metali metodą laserowego wytwarzania przyrostowego, Autobusy: technika, eksploatacja, systemy transportowe r. 17 nr 12 (2016), 1204-1211.
4. Druk 3D metalu, Wadim, <https://www.wadim.com.pl/pl/a/DRUK-3D-w-metalu-Technologie-SLM>.
5. Garbacz T., Sikora J.W., Przetwórstwo tworzyw polimerowych : Ćwiczenia laboratoryjne część 1, Politechnika Lubelska, Lublin, 2012.
6. Wilczyński K., Przetwórstwo tworzyw sztucznych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa , 2000.
7. Formowanie wtryskowe, <https://mail.pk.edu.pl/~biomech/laboratoria/kompozyty/cw6.pdf>.

Wirtualne badania płynięcia materiałów polimerowych w środowisku Moldex3D – forma „zygzak”

J. Nowak^a, P. Cebula^a, A.J. Nowak^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych,
email: agnieszka.j.nowak@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono proces projektowania formy wtryskowej do badań płynięcia materiałów polimerowych, oraz przeprowadzenie symulacji wtrysku dla wybranych tworzyw termoplastycznych, umożliwiających wyznaczenie stopnia wypełnienia gniazda formującego, w tym określenie zdolności do przepływu i identyfikacji zjawisk występujących podczas wtrysku. Zakres pracy obejmował dobranie kształtu wypraski, zaprojektowanie modelu i formy w programie SolidWorks oraz wykonanie symulacji wtrysku w programie Moldex 3D.

Abstract: The work aimed to design an injection mold to test the flow of polymeric materials, and to perform injection simulations for selected thermoplastics, enabling the determination of the degree of filling of the mold cavity, including the determination of the flowability and identification of phenomena occurring during the injection. The scope of work included selecting the shape of the molded part, designing the model and the mold in the SolidWorks program, and performing the injection simulation in Moldex 3D.

Słowa kluczowe: materiały polimerowe, kompozyty polimerowe, symulacje formowania wtryskowego, SolidWorks, Moldex3D

Keywords: polymer materials, polymer composites, injection molding simulations, SolidWorks, Moldex3D

WSTĘP

Proces formowania wtryskowego przeprowadza się na urządzeniach zwanych wtryskarkami i polega na nagraniu porcji materiału w postaci granulatu lub drobnej krajanki, do stanu plastycznego, a następnie wtryśnięciu go pod wysokim ciśnieniem do zamkniętej formy wtryskowej, której gniazdo odwzorowuje kształt wytwarzanego detalu. Po tym zabiegu na skutek spadku temperatury materiał zestala się i uzyskuje odpowiednią sztywność. Następnie gotowa wypraska jest usuwana z gniazda matrycy. Aby formowanie wtryskowe przebiegało prawidłowo, a powstała wypraska nie posiadała żadnych defektów trzeba odpowiednio dobrać parametry procesu, biorąc pod uwagę zarówno rodzaj materiału wtryskiwanego, a także

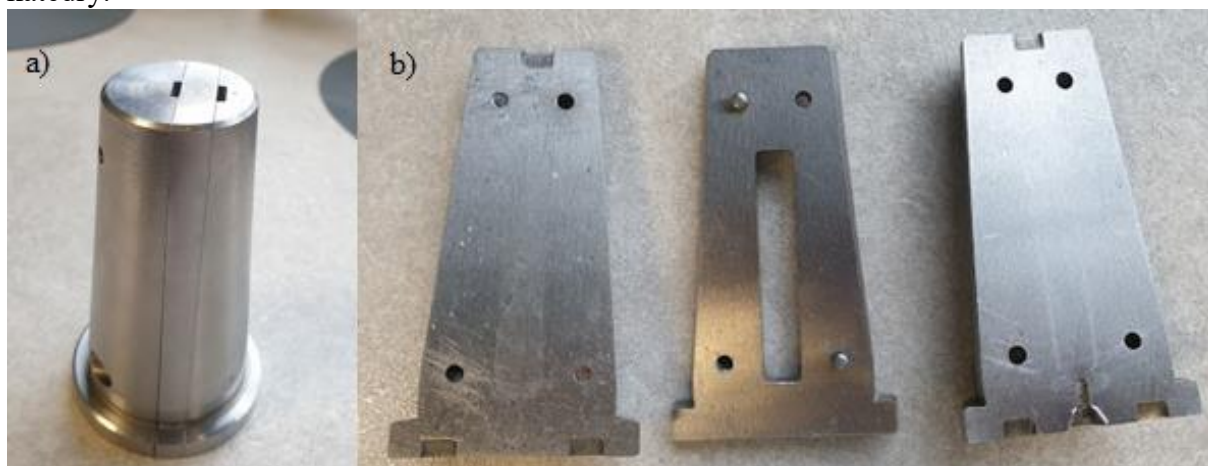
możliwości wtryskarki. Najważniejszymi parametrami tej technologii są: temperatura wtryskiwanego tworzywa, ciśnienie wtryskiwania, czas wtrysku, czas utrzymania tworzywa w formie pod wysokim ciśnieniem (czas trwania docisku), ciśnienie docisku, czas chłodzenia oraz temperatura formy wtryskowej [1-5].

Formowanie wtryskowe jest bardzo popularną metodą stosowaną podczas wieloseryjnej produkcji detali z materiałów polimerowych termoplastycznych. Dlatego w wielu firmach tak powszechnie wykorzystuje się oprogramowania do symulacji tego procesu takie jak np. Moldex3D. Moldex 3D to system CAE (ang. Computer Aided Engineering) stworzony przez tajwańską firmę CoreTech System. Wykorzystywany jest do cyfrowej analizy procesu wtrysku tworzyw sztucznych termoplastycznych, a także termoutwardzalnych, co jest bardzo przydatne podczas projektowania, zarówno form wtryskowych jak i wyprasek. Dzięki niemu można określić najważniejsze parametry procesu, przewidzieć problemy jakie mogą wystąpić (ułatwiają ich eliminację już na etapie projektowania formy wtryskowej lub detalu) zaplanować prawidłowy jego przebieg oraz zapobiec defektom gotowego już produktu. Wiąże się to z ograniczeniem liczby wyprodukowanych prototypów i próbek przez projektantów form wtryskowych. Pozwalają również przewidzieć deformację wypraski podczas jej chłodzenia w formie wtryskowej oraz po jej wyciągnięciu. Moldex3D posiada moduły w którym można zaprojektować dodatkowe chłodzenie wypraski, czy docisk [1-8].

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Projektowanie matrycy

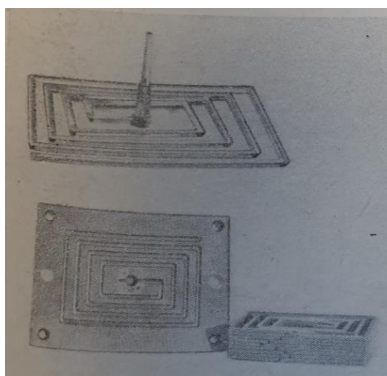
Pracę rozpoczęto od opracowania, a następnie zaprojektowania w programie SOLIDWORKS matrycy do badania płynięcia materiałów polimerowych i kompozytowych, stosowanej podczas procesu formowania wtryskowego. Forma dedykowana jest dla wtryskarki tłokowej firmy ZAMAK Mercator, dlatego geometria zewnętrzna zamodelowanej matrycy powinna odpowiadać wymiarom matryc stosowanych do tego urządzenia. Na rysunku 1 przedstawiono zdjęcie matrycy trójdzielnej, na której się wzorowano. Przeznaczona jest ona do wytwarzania belek do badań wytrzymałościowych na wtryskarce tłokowej dostępnej w laboratorium katedry.



Rysunek 1. Trójdzielna matryca dedykowana do wtryskarki tłokowej firmy ZAMAK Mercator: a) złożona; b) rozłożona

Figure 2. A three-part die dedicated to a piston injection molding machine by ZAMAK Mercator: a) folded; b) unfolded

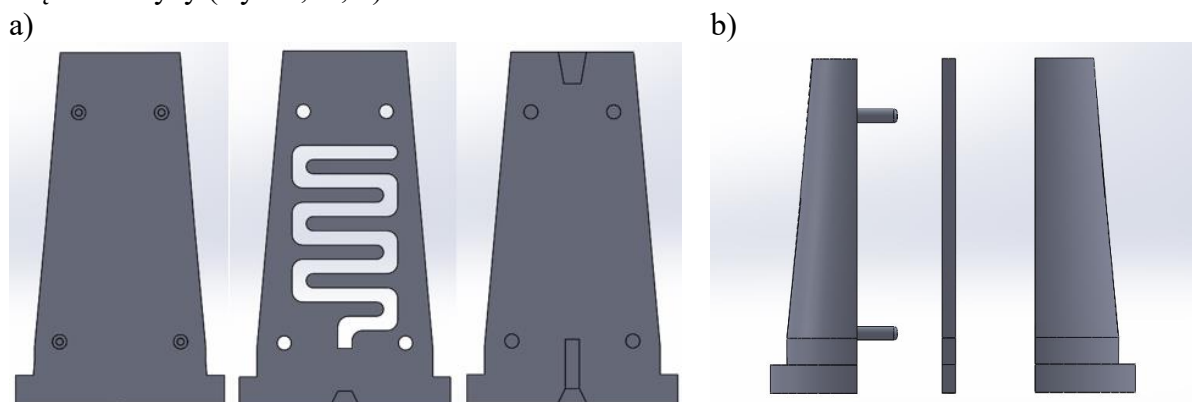
Zaprojektowana matryca posiada taki sam kształt zewnętrzny oraz wymiary, jak dostępne formy dedykowane dla wtryskarki firmy ZAMAK Mercator. Składa się z trzech części, po to aby łatwiej dało się wyciągnąć gotową wypraskę z matrycy. Podczas opracowywania projektu gniazda formy wtryskowej zainspirowano się matrycą do badań płynięcia materiałów polimerowych o kształcie linii spiralnej łamanej (Rys. 2).



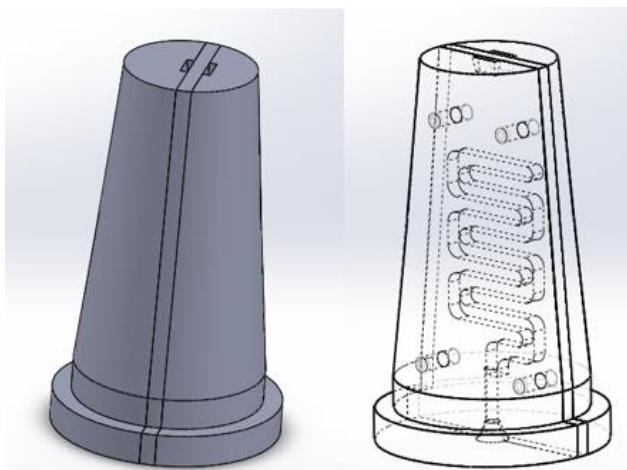
Rysunek 2. Forma do badania płynięcia materiałów polimerowych z gniazdem o kształcie linii spiralnej łamanej [9]

Figure 2. A mold for testing the flow of polymeric materials with a broken spiral-shaped seat [9]

Geometria zewnętrzna form wtryskowych nie pozwala na zaprojektowanie gniazda o bardziej przybliżonym kształcie. Gniazdo formy zostało tak zaprojektowane, aby materiał podczas jego wypełniania napotykał przeszkody w postaci zmiany kierunków płynięcia. Krawędzie na zakrętach są zaokrąglone, po to aby zmniejszyć naprężenia ścinające występujące podczas procesu wtrysku oraz ułatwić przepływ uplastycznionego materiału. Gniazdo zaprojektowanej formy posiada na całej długości kanału szerokość oraz głębokość o wartości 4mm. Materiał polimerowy lub kompozytowy został uformowany przy odpowiednich parametrach jeśli podczas procesu wtrysku wypełni formę do samego końca, bez żadnych defektów na gotowej wyprasce. Projekt matrycy wykonano w oprogramowaniu służącym do modelowania 3D SOLIDWORKS. Na rysunku 4 przedstawiono zdjęcia każdej z zamodelowanych części formy trójdzielnej osobno, natomiast na rysunku 5 widok złożenia wszystkich elementów formy. Ponadto zaprezentowano również rysunki techniczne każdej części matrycy (Rys. 7, 8, 9).



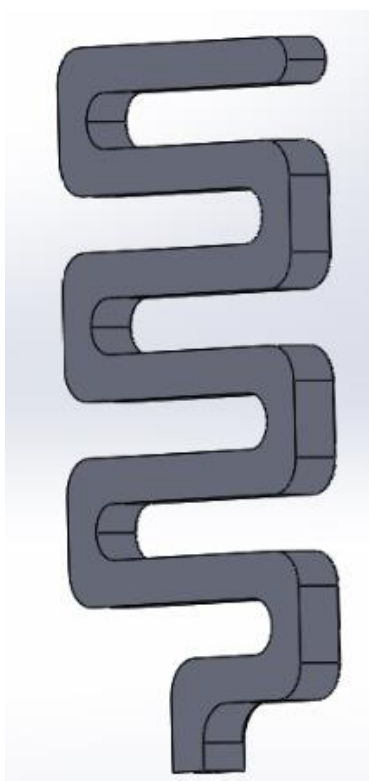
Rysunek 4. Widok wszystkich części zaprojektowanej trójdzielnej formy a) otwartej b) z boku
Figure 4. View of all parts of the designed three-part mold a) open b) from the side



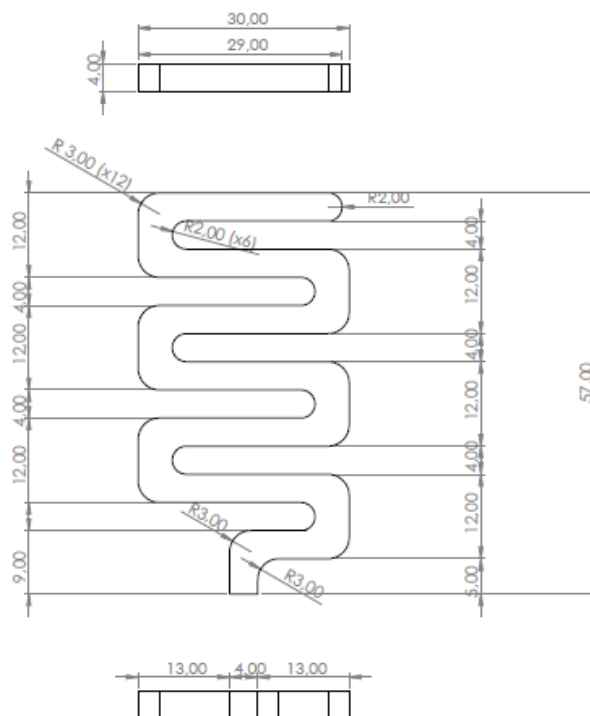
Rysunek 5. Widok złożonej trójdzielnej formy z wkładką
 Figure 5. View of the folded triple mold with insert

W programie SOLIDWORKS wykonano również model 3D samego gniazda formy i zapisano go w rozszerzeniu STEP, który jest obsługiwany przez program Moldex3D. Poniżej na rysunku 6a) przedstawiono zdjęcie modelu, natomiast na rysunku 6b) rysunek techniczny tego detalu.

a)



b)



Rysunek 6. Detal: a) model 3D, b) rysunek techniczny
 Figure 6. Detail: a) 3D model, b) technical drawing

Symulacja wtrysku

W następnym etapie po zakończeniu pracy w programie SOLIDWORKS, wykonano symulacje procesu formowania wtryskowego w oprogramowaniu Moldex3D. Wykorzystano do tego zamodelowany element 3D gniazda formy-wypraski. W tym celu z bazy materiałów programu wybrano 9 materiałów polimerowych i 3 materiały kompozytowe:

- poli(etylen-co-octan winylu) (EVA), (AKREMA; EVATANE 1003VL2),
- polipropylen (PP), (BOREALIS; BORCOM BG055AI),
- polietylen o niskiej gęstości (LDPE), (BOREALIS AG; DAPLEN BHC 5003),
- poli(styren-co-akrylonitryl) (SAN), (POLIMERU EUROPA; KOSTIL B266),
- akrylonitryl-butadien-styren (ABS), (SABIC (GE); CYCOLAC DL100),
- polichlorek winylu (PVC), (ARKEMA; NAKAN RRS 401L),
- polikaprolaktam (PA6), (DSM; AKULON F126-C),
- politlenek metylenu (POM), (DuPont; DELRIN 150NC-10),
- polimetakrylan metylu (PMMA), (CHIMEI; ACRYREX CM205),
- PP + 20% włókno szklane, (BOREALIS AG; BOREALIS PP GE205U),
- ABS + 20% włókno szklane, (SABIC (GE); CYCOLAC CGF20),
- PA6 + 20% włókno szklane, (DSM; AKULON K222-KGV4).

Materiały wybrane do symulacji procesu formowania wtryskowego posiadają różne temperatury procesu, które zestawiono w tabeli 1. Symulacje procesu formowania wtryskowego w Moldex3D przeprowadzono w oparciu o parametry procesu wygenerowane przez oprogramowanie do każdego materiału w taki sposób, aby proces był jak najlepiej dostosowany dla przemysłu. Oznacza to, że program stara się dobrać jak najkrótszy czas wtrysku do danego procesu, a ciśnienie dopasowuje do niego. Podczas produkcji seryjnej pozwala to na oszczędność czasu dzięki krótkim cyklom, a przy tym na większą wydajność.

Tabela 1. Zestawienie temperatur procesu dla wybranych materiałów do symulacji procesu formowania wtryskowego

Table 1. Summary of process temperatures for selected materials to simulate the injection molding process

Material	Temperatura wyrzutu [°C]	Temperatura krzepnięcia [°C]	Temperatura zeszklenia [°C]	Zakres temperatur topnienia [°C]	Zakres temperatur matrycy [°C]
EVA	67,85	87,85	97,85	190 – 230	10 – 50
PP	115,00	134,00	130,00	220 – 260	30 – 50
LDPE	98,85	118,85	128,85	180 – 160	25 – 50
SAN	92,85	112,85	92,85	200 – 250	40 – 80
ABS	95,00	126,00	109,85	250 – 280	40 – 80
PVC	128,85	148,85	128,85	170 – 210	40 – 80
PA6	160,00	180,00	190,00	230 – 290	60 – 100
POM	111,85	131,85	141,85	200 – 230	80 – 100
PMMA	111,15	131,15	111,15	210 – 250	50 – 70
PP + 20%GF	100,00	120,00	120,00	230 – 270	30 – 70
ABS + 20%GF	99,85	119,85	99,85	230 – 260	50 – 70
PA6 + 20%GF	150,00	170,00	180,00	230 – 265	50 – 80

Na podstawie przeprowadzonych symulacji, oprogramowanie Moldex3D automatycznie generuje ich wszystkie wyniki, które są pogrupowane w odpowiednie kategorie, zgodnie z ich konfiguracją. Raporty zawierają wszystkie najważniejsze informacje takie jak parametry procesu, a także graficznie przedstawione wyniki ze skalą barw. Poniżej przedstawiono

najważniejsze wyniki z symulacji procesu formowania wtryskowego dla wszystkich materiałów polimerowych i kompozytowych, którymi są:

- Czas płynięcia- określa jaki czas jest potrzebny do wypełnienia całego gniazda formy przez uplastyczniony materiał;
- Temperatura płynięcia- parametr ten wskazuje w jaki sposób ciepło jest przenoszone i rozpraszane podczas wtrysku materiału do matrycy;
- Ciśnienie-pokazuje rozkład ciśnienia tworzywa sztucznego w bieżącym kroku czasu;

Deformacja wypadkowa- pokazuje długość wektora całkowitej deformacji po wtrysku uformowanego materiału do formy i schłodzeniu do temperatury pokojowej.

Parametry procesu wygenerowano dla trzech etapów formowania wtryskowego, tzn. wypełnienia, docisku oraz wypaczenia (Tab. 2).

Tabela 1. Zestawienie wygenerowanych parametrów procesu wtrysku dla symulacji

Table 3. Summary of the generated parameters of the injection process for the simulation

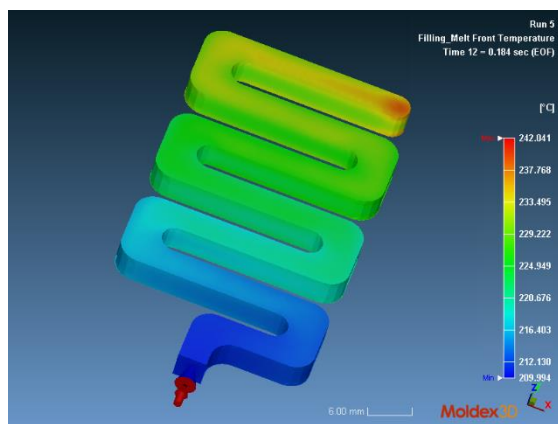
Material	Temperatura topnienia [°C]	Temperatura formy [°C]	Maksymalne ciśnienie wtrysku [Mpa]
EVA	210	30	150
PP	240	40	150
LDPE	220	35	150
SAN	225	60	150
ABS	265	60	150
PVC	190	60	150
PA6	260	80	150
POM	215	90	150
PMMA	230	60	150
PP + 20%GF	250	50	150
ABS + 20%GF	245	60	150
PA6 + 20GF %	247,5	65	150

W przypadku wtryskarki tłokowej, dla której projektowano matrycę, etapy docisku oraz chłodzenia są nie potrzebne, ponieważ nie posiada ona systemu chłodzącego, jak i docisk przeprowadzany jest ręcznie. Warto jednak wspomnieć o takich możliwościach programu Moldex3D, ponieważ jest on dedykowany dla przemysłu, gdzie wtryskarki są wyższej klasy. Z tego powodu zestawiono jedyne parametry wypełnienia gniazda formy podczas symulacji wtrysku, które przedstawiono w tabeli powyżej. Nadany czas wtrysku oraz objętość materiału przeznaczanego do wtrysku wynoszą kolejno: 0,1 s i 3,6 cm³.

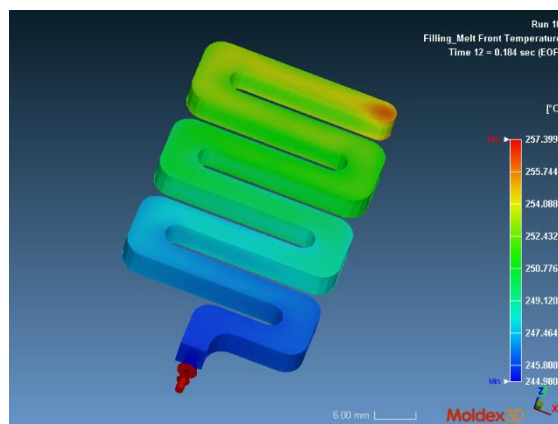
WYNIKI BADAŃ

Poniżej przedstawiono wyniki rozpatrywanych parametrów symulowanego procesu wtrysku. W dalszej części pracy na rysunku 7 przedstawiono zestawienie przykładowych wyników temperatury płynięcia dla wybranych materiałów. Wynik temperatury płynięcia polimeru przedstawia zarejestrowaną wartość temperatury stopionego materiału w momencie, gdy osiąga on dany punkt wypełnienia detalu. Natomiast wybrane wartości uzyskanych maksymalnych ciśnień wtrysku przedstawiono w celach porównawczych na rysunku 8. Wyniki przedstawione na rysunku 9 obrazują wypadkową deformację po procesie wtrysku materiału polimerowego do zaprojektowanej formy i schłodzeniu go do temperatury pokojowej. Przykładowe symulacje zestawione na rysunku 10 przedstawiają w jakim czasie gniazdo formy zostanie w całości wypełnione uplastycznionym tworzywem.

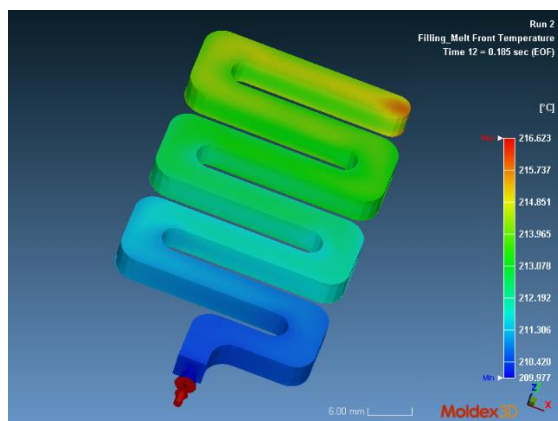
Na podstawie otrzymanych wyników opracowano tabelę 4, przedstawiającą rzeczywisty czas wypełnienia gniazda formy, maksymalne rzeczywiste ciśnienie wtrysku oraz maksymalne i minimalne wyniki (zaokrąglone do pierwszego miejsca po przecinku) pozostałych parametrów, zestawiając wszystkie wybrane do symulacji wtrysku materiały polimerowe i kompozytowe.



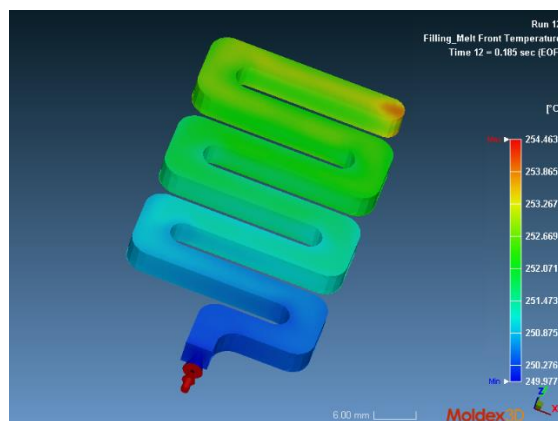
ABS



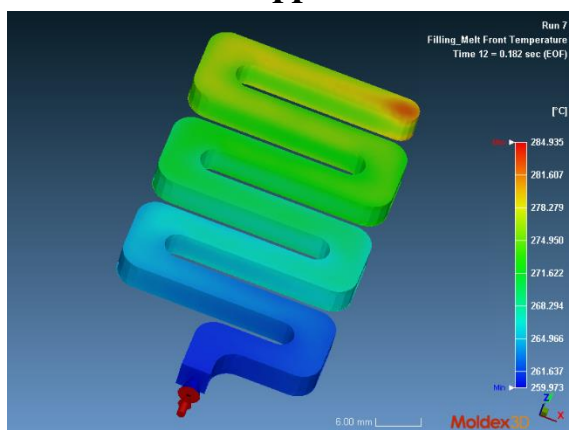
ABS+20% GF



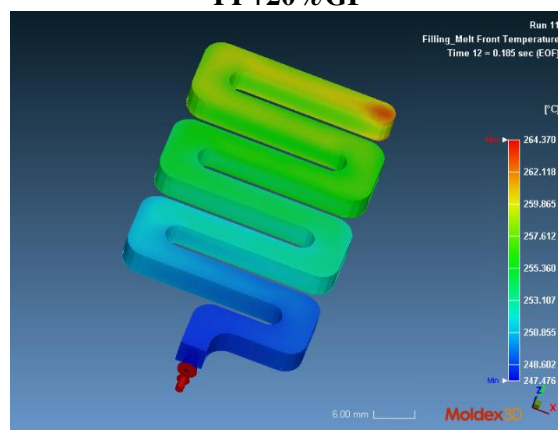
PP



PP+20% GF

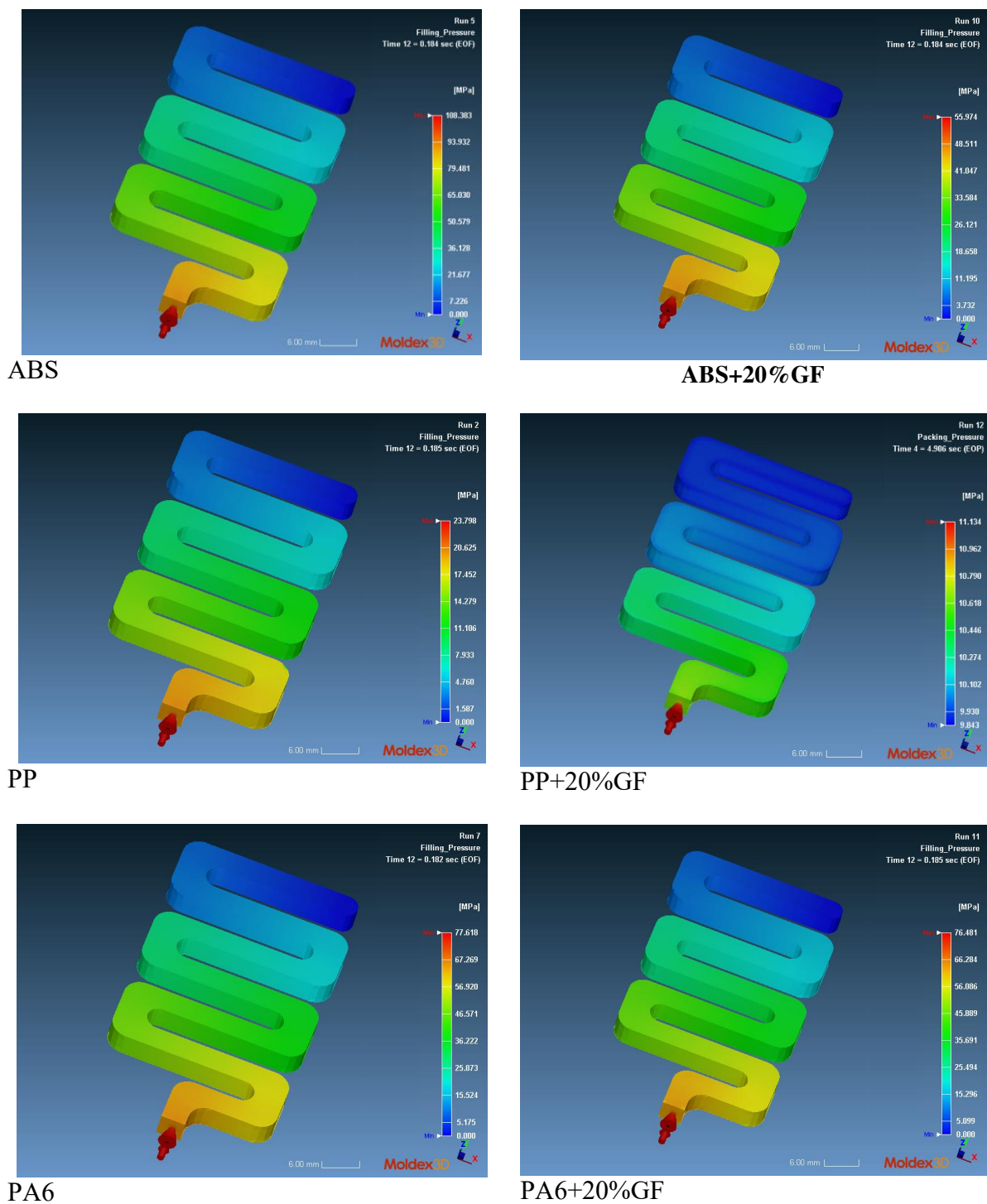


PA6

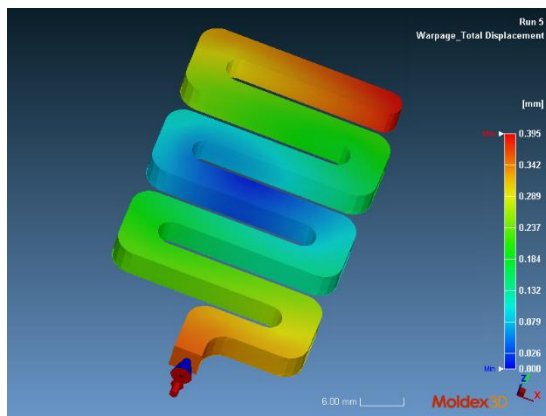


PA6+20% GF

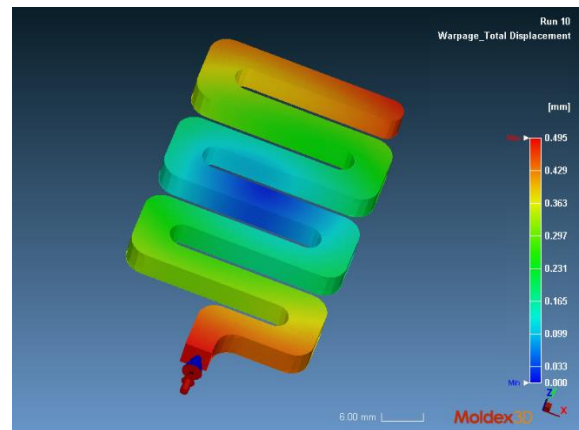
Rysunek 7. Przykładowe wyniki dla temperatury płynięcia analizowanych materiałów
Figure 7. Exemplary results for the flow temperature of the analyzed materials



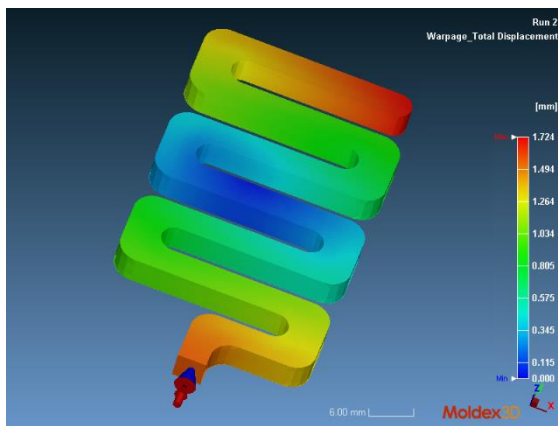
Rysunek 8. Przykładowe wyniki dla ciśnienia wtrysku analizowanych materiałów
 Figure 8. Example results for the injection pressure of the analyzed materials



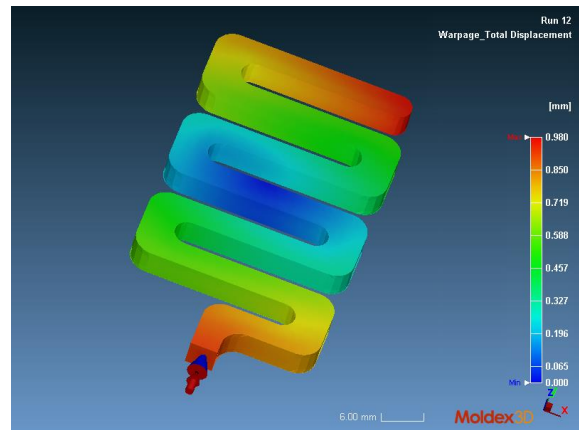
ABS



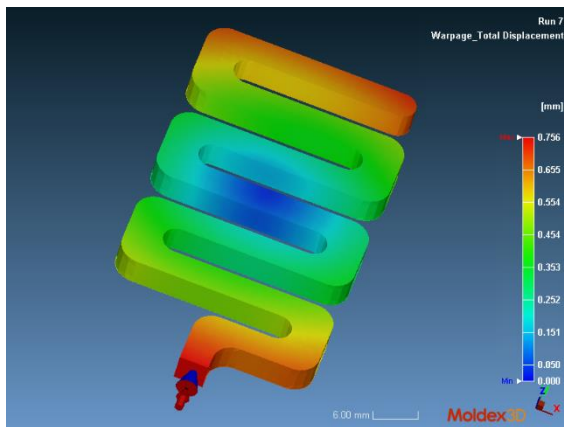
ABS+20%GF



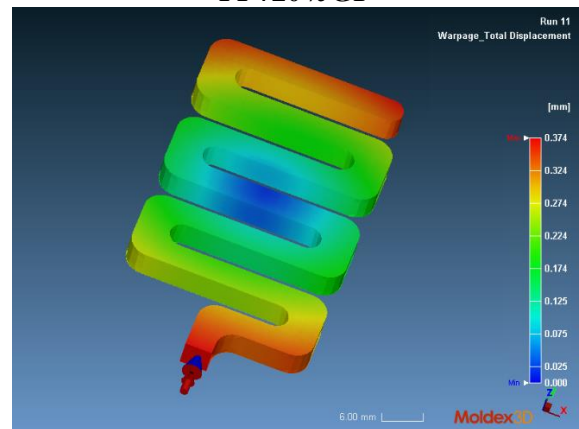
PP



PP+20%GF

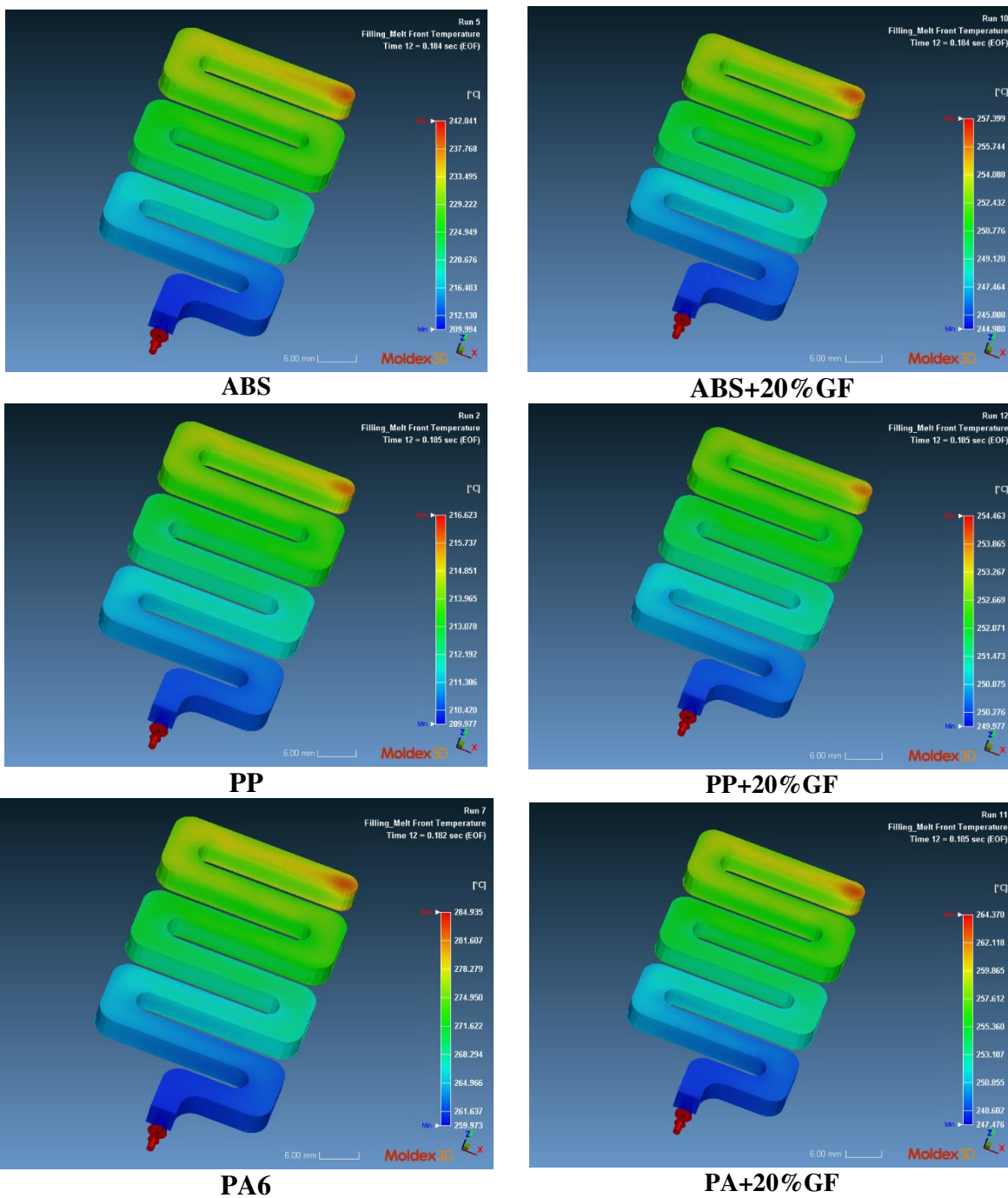


PA6



PA+20%GF

Rysunek 9. Przykładowe wyniki dla deformacji wypadkowej analizowanych materiałów
 Figure 9. Example results for the resultant deformation of the analyzed materials



Rysunek 10. Przykładowe wyniki dla czasu płynięcia analizowanych materiałów
 Figure 10. Exemplary results for the flow time of the analyzed materials

Tablica 4. Zestawienie wybranych wyników analizy dla każdego materiału

Table 4. Summary of selected analysis results for each material

Material	Czas płynięcia [s]	Temperatura płynięcia [°C]		Ciśnienie [MPa]	Deformacja wypadkowa [mm]
		Max.	Min.		
EVA	0,185	238,5	210	69,491	1,234
PP	0,184	216,6	210	23,798	1,724
LDPE	0,184	229,6	210	85,544	0,891
SAN	0,185	230,6	210	68,477	0,17
ABS	0,184	242,0	210	108,383	0,395
PVC	0,185	222,1	190	94,926	0,723
PA6	0,182	284,9	260	77,618	0,756
POM	0,185	241,8	215	139,213	2,133
PMMA	0,185	239,8	215	109,992	0,239
PP + 20%GF	0,184	254,5	250	21,503	0,980
ABS + 20%GF	0,184	257,4	245	55,974	0,495
PA6 + 20%GF	0,185	264,4	247,5	76,481	0,374

Analizując wartości znajdujące się w Tabeli 4 oraz wyniki przedstawione w poprzednim rozdziale można stwierdzić, że rzeczywiste czasy płynięcia materiałów polimerowych oraz kompozytowych nieznacznie różnią się między sobą, a także od czasu zadanego, który wynosił 0,1s. W każdym przypadku uplastyczniony materiał wypełnia gniazdo formy równomiernie. Minimalne i maksymalne temperatury płynięcia materiałów mieszczą się w zakresie temperatur topnienia charakterystycznych dla każdego materiału i nieznacznie różnią się od zadanej temperatury uplastyczniania podczas symulacji. Najwyższe temperatury płynięcia posiadają PA6 oraz materiały kompozytowe, a najmniejszą materiał polimerowy PVC. Temperatura płynięcia dla wszystkich analizowanych materiałów zwiększa się równomiernie wraz ze zwiększaniem się odległości od miejsca wtrysku. Największe maksymalne ciśnienie występujące podczas wypełniania gniazda formy wtryskowej posiadają materiały polimerowe POM, PMMA oraz ABS, osiągają one kolejno wartości 139,213MPa, 109,992MPa i 108,383MPa. Natomiast najmniejszymi wartościami charakteryzują się kompozyt PP+20%GF (21,503MPa) oraz materiał polimerowy PP (23,798MPa). Wartości deformacji wypadkowej są dodatnie dla każdego analizowanego materiału. Taki rodzaj deformacji wskazuje na kurczenie wyprasek po wyjęciu z formy i ochłodzeniu. Największe wartości występują na początku kształtki, czyli przy miejscu wtrysku oraz na jej końcu, natomiast najmniejsze występują na środku. Największe wartości deformacji wypadkowej posiadają materiały polimerowe POM oraz PP, natomiast najmniejsze SAN i PMMA. Temperatury płynięcia materiałów PP oraz ABS są niższe niż temperatury ich kompozytów

z włóknem szklanym. W przypadku PA6 jest odwrotnie. Ciśnienie przyjmuje nieznacznie większe wartości maksymalne dla materiałów polimerowych, niż dla ich kompozytów z włóknem szklanym. W przypadku ABS i ABS+20%GF maksymalne ciśnienie dla polimeru jest prawie dwa razy większe i wynosi 108,383MPa, niż dla jego kompozytu (55,974MPa), natomiast biorąc pod uwagę PP i PA6 ta różnica jest niewielka. Wartość deformacja wypadkowej dla materiału polimerowego ABS i jego kompozytu jest nieznacznie większa dla ABS + 20%GF. W przypadku PP oraz PA6 około dwa razy większe wartości deformacji wypadkowej posiadają materiały polimerowe niż ich kompozyty z włóknem szklanym.

WNIOSKI

Zrealizowane symulacje oraz analiza otrzymanych wyników pozwala na sformułowanie następujących wniosków:

1. Każdy materiał zastosowany do przeprowadzenia symulacji formowania wtryskowego, na zaprojektowanej matrycy, przy parametrach zadanych przez oprogramowanie Moldex3D odpowiednio wypełnił gniazdo formy.
2. Nie jest możliwe jednoznaczne określenie jak dodatek napełniacza w postaci włókna szklanego dodany do materiałów polimerowych wpływa na otrzymane wyniki symulacji formowania wtryskowego. W przypadku materiałów kompozytowych na bazie PP i PA6 dodatek 20% włókien szklanych zmniejsza deformację wypadkową, natomiast temperatura płynięcia dla PP i ABS się zwiększa. PA6+20%GF

W każdym przypadku dodatek wypełniacza w postaci włókien szklanych zmniejsza maksymalne ciśnienie.



Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



Uwagi ogólne:

Niniejsze opracowanie powstało dzięki realizacji projektu PBL pt. „Technologie symulacyjne w przetwórstwie tworzyw sztucznych” realizowanego w ramach programu Indywidualne Programy Studiów realizowane w formie Project Based Learning w ramach projektu: "Politechnika Śląska jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje" (III edycja).

LITERATURA

1. Hyla I., "Tworzywa sztuczne. Własności-Przetwórstwo-Zastosowanie", wyd. PWN, Warszawa, 1984
2. Czekaj T., Huczkowski P., Polaczek J., „Podstawy przetwórstwa tworzyw sztucznych: skrypt dla studentów wyższych szkół technicznych”, Zakład Graficzny Politechniki Krakowskiej, Kraków, 1994.
3. Zawistowski H., „Konstrukcja form wtryskowych do tworzyw termoplastycznych”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1984.
4. Frenkler D., „Zawistowski H., Konstrukcja form wtryskowych”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1973.
5. Wilczyński K., „Wybrane zagadnienia przetwórstwa tworzyw sztucznych”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2011.
6. www.plastech.pl dostęp 16.12.2019

7. Materiały instruktażowe Moldex3D
8. www.moldex3d.com.pl dostęp 10.01.2020
9. Smorawiński A., „Technologia wtrysku”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa, 1989.

Symulacja komputerowa własności mechanicznych tłoka silnika spalinowego samochodu osobowego

P. Paszka^a, T. Tański^b, A. Śliwa^b

^a Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: pawepas915@student.polsl.pl

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

Streszczenie: Celem pracy było wykonanie symulacji komputerowej naprężeń i przemieszczeń różnych konstrukcji tłoków silnika spalinowego samochodu osobowego pod wpływem zadanego ciśnienia. W ramach pracy porównano trzy modele tłoków o różnych denkach: tłok z głęboką komorą spalania, tłok z głęboką komorą spalania i kanałami chłodzącymi, tłok z płytką komorą spalania. Dodatkowo do przeprowadzenia symulacji wykonano modele sworznia, korbowodu oraz powierzchni odpowiadającej blokowi cylindra. Przeprowadzono analizę numeryczną naprężeń i przemieszczeń przy użyciu metody elementów skończonych w programie SolidWorks oraz dokonano ich analizy porównawczej.

Abstract: : The aim of this was to perform computer simulation of stresses and displacements of different piston construction of a passenger car engine under the influence of a given pressure. As a part of work, three models of pistons with different piston head were compared: piston with deep bowl, piston with deep bowl and cooling galleries, piston with flat bowl. In addition, for the simulation made models of pin, connecting rod and the surface corresponding to the cylinder block. A numerical analysis of stresses and displacement was performed using the finite element method in the SolidWorks program and performed comparative analysis of them.

Słowa kluczowe: tłok silnika spalinowego, sworzeń, korbowód, SolidWorks, MES, naprężenia, przemieszczenia.

1. Wstęp

Tłok silnika spalinowego to kluczowy element w ramach wykonywanej pracy silnika. Jego głównym zadaniem jest przenoszenie energii powstałej w wyniku spalania mieszanki paliwowo-powietrznej na korbowód i następnie na wał korbowy [1-3].

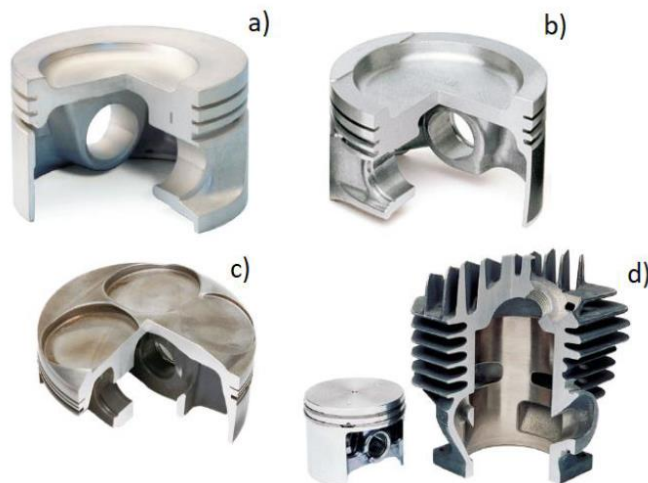
Jako część silnika, tłok poddawany jest wielu zadaniom i poważnym wymaganiom, które są wprost uzależnione od zastosowania tłoka. W zależności od tego czy tłok będzie wykorzystywany w silniku benzynowym bądź lub też od obecności turbosprężarki, zmienia się kształt, grubość oraz materiał z jakiego wykonany został tłok silnika [2].

Typowy tłok silnika spalinowego składa się z czterech elementów [1]:

- Denka
- Pierścieni
- Piasty na sworzeń
- Płaszcz

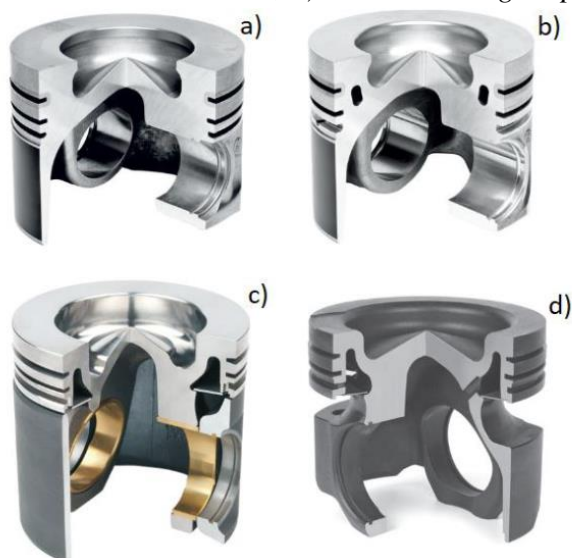
Istotnym elementem w konstrukcji tłoków jest obecnie zapewnienie odpowiedniego chłodzenia. Najpowszechniejsze rozwiązania jest stosowanie strumienia natryskowego lub zastosowanie kanałów chłodzących we wnętrzu tłoka, pomiędzy denkiem i pierścieniami tłoka.

Występują różne rodzaje tłoków, w zależności od jego przeznaczenia. Na poniższych rysunkach 1 i 2 przedstawiono kilka rodzajów tłoków silnika spalinowego.



Rys. 1. Zdjęcia tłoków silnika benzynowego: a) tłok z kontrolowaną ekspansją, b) tłok typu skrzynkowego, c) tłok stosowany w Formule 1, d) tłok silnika dwusuwowego [1]

Fig. 1. Photos of petrol engine pistons: controlled-expansion piston, b) box-type piston, c) piston used in Formula 1, d) two-stroke engine piston



Rys. 2. Zdjęcia tłoków silnika diesla: a) Tłok bez kanałów chłodzących, b) tłok z kanałami chłodzącymi, c) tłok FERROTHERM, d) tłok MONOTHERM [1]

Fig. 2. Pictures of diesel engine pistons: a) piston without cooling galleries, b) piston with cooling galleries, c) FERROTHERM piston, d) MONOTHERM piston

2. Material

Do wykonania symulacji komputerowej zdecydowano, aby materiał tłoka silnika diesla był stop aluminium z krzemem 4032, który jest stosowany do produkcji tłoków. Informacje na temat składu chemicznego zostały przedstawione w tabeli 1, podczas gdy własności materiału zestawiono w tabeli 2.

Tabela 1. Skład chemiczny stopu 4032 [4]

Table 1. Chemical composition of 4032 alloy

Skład chemiczny						
Si	Fe	Cu	Mg	Cr	Ni	Al
11-13,5%	1%	0,5-1,3%	0,8-1,3%	0,1%	0,5-1,3%	reszta

Tabela 2, Własności stopu 4032

Table 2. Properties of 4032 alloy

Własności materiału				
Moduł Younga	Współczynnik Poissona	Gęstość	Granica plastyczności	Współczynnik naprężenia ścinającego
79000 MPa	0.34	0.268 g/cm ³	315 MPa	26000 MPa

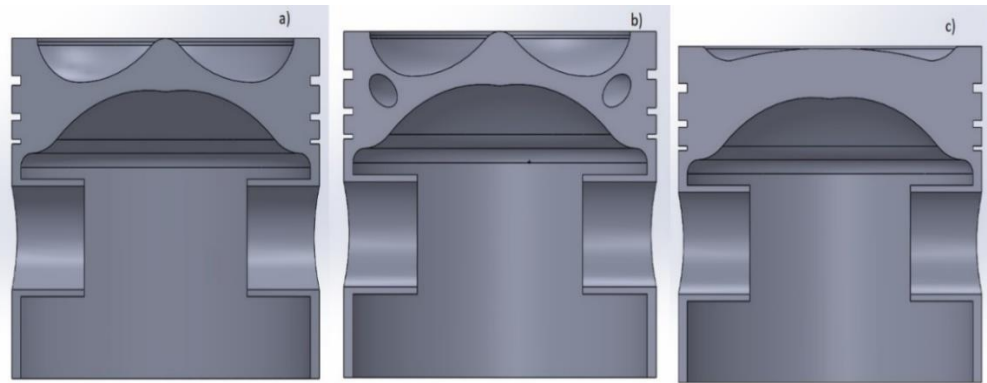
Dodatkowo ten sam stop aluminium został wykorzystany do osłony imitującej cylinder. Pozostałymi materiałami użytymi w symulacji jest brąz aluminiowy CuAl1Fe3Mn2 dla sworznia tłokowego oraz żeliwo sferoidalne GJS 700-2 dla korbowodu.

3. Oprogramowanie użyte do symulacji komputerowej

Symulacja komputerowa została wykonana w programie SolidWorks. Jest to środowisko umożliwiające tworzenie modeli i złożeń geometrycznych, a następnie wykonywanie symulacji statycznych, dynamicznych lub termicznych. W programie zaprojektowano model tłoka oraz wykonano osłonę imitującą cylinder, sworzni oraz korbowód, które razem utworzyły złożenie.

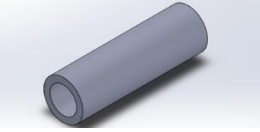
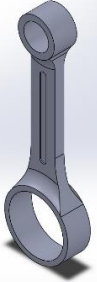
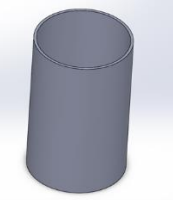
4. Modele użyte w symulacji komputerowej

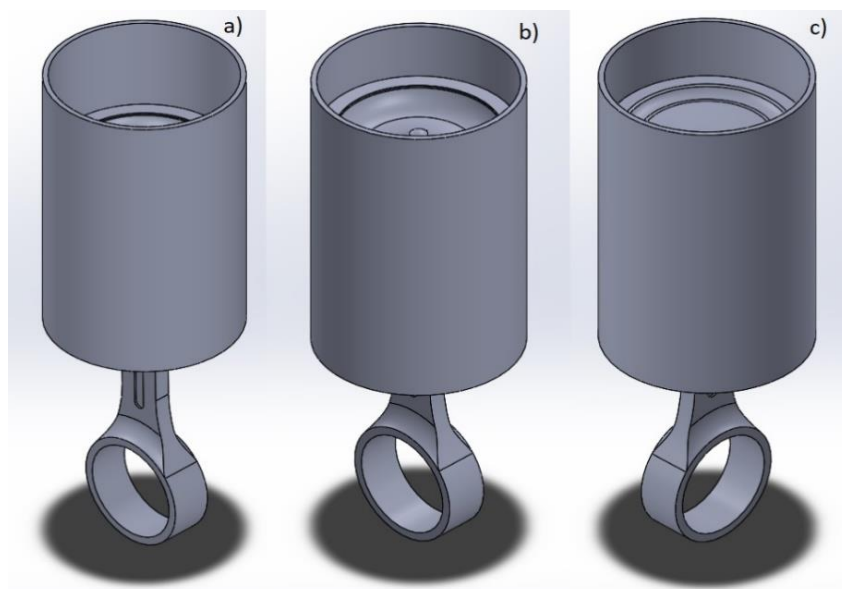
Wykonano trzy modele tłoków silnika spalinowego diesla. Każdy z modeli różnił się rodzajem denka tłoka. Kolejno były to tłoki o głębokiej komorze spalania, głębokiej komorze spalania z kanałami chłodzącymi oraz z płytką komorą spalania. Na rysunku 3 przedstawiono widok w przekroju poszczególnych modeli tłoków. Dodatkowo wykonano modele sworznia, korbowodu i osłonę imitującą blok cylindra, które przedstawiono na rysunkach 4-6. Rysunek 7 przedstawia widok izometryczny złożeń dla w wszystkich trzech tłoków.



Rys. 3, Widok w przekroju modeli tłoków. a) model z głęboką komorą, b) model z głęboką komorą i kanałami chłodzącymi, c) model z płytką komorą

Fig. 3. Cross-section view of piston models: a) deep bowl, b) deep bowl with cooling galleries, c) flat bowl

		
<p>Rys. 4. Model sworznia tłokowego w rzucie izometrycznym <i>Fig. 4. Piston pin model in isometric view</i></p>	<p>Rys. 5. Model korbowodu w rzucie izometrycznym <i>Fig. 5. Conrod model in isometric view</i></p>	<p>Rys. 6. Model osłony imitującej blok cylindra w rzucie izometrycznym <i>Fig. 6. Model of cover imitating cylinder block in isometric view</i></p>

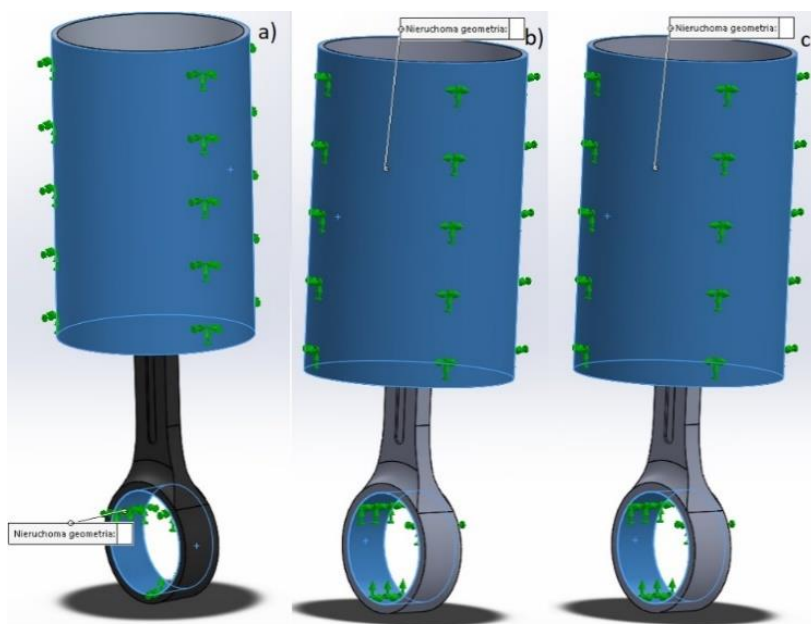


Rys. 7. Widok izometryczny złożeń dla następujących tłoków: a) z głęboką komorą, b) z głęboką komorą i kanałami chłodzącymi, c) z płytką komorą

Fig. 7. Isometrical view of assemblies for the following pistons: a) deep bowl, b) deep bowl with cooling galleries, c) flat bowl

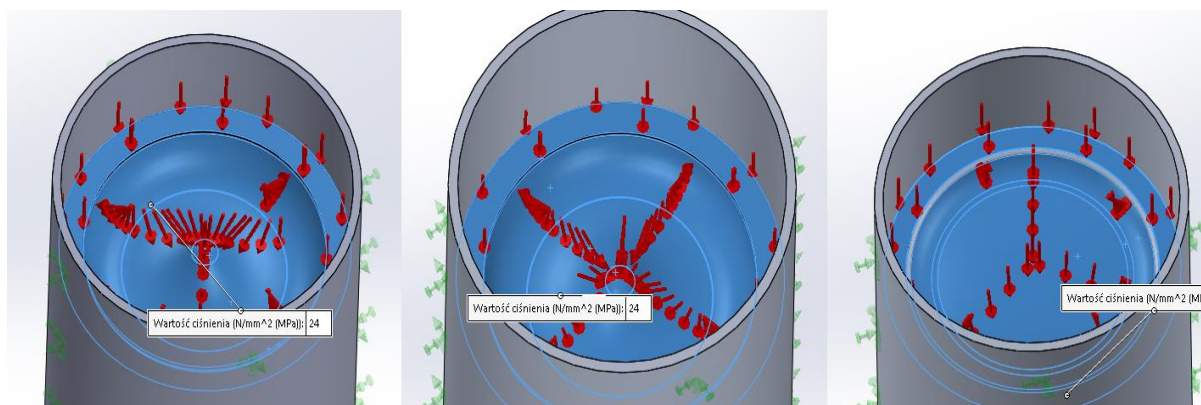
4. Symulacja komputerowa

Pierwszym krokiem przygotowania do wykonania symulacji było, aby złożenia zostały trwale umocowane, za pomocą nieruchomej geometrii, na powierzchni osłony imitującej cylinder oraz w wewnętrznej części łba korbowodu, co zostało przedstawione na rysunku 8. Kolejnym etapem było zadanie odpowiedniego obciążenia na denku tłoka. Zgodnie z danymi zawartymi w literaturze postanowiono zadać ciśnienie o wartości 24 MPa, które jest najwyższą wartością jakiegomu może być poddawany tłok silnika diesla według danych zawartych w literaturze. Rysunek 9 przedstawia nałożenie ciśnienia na każde ze złożów tłoka silnika diesla. Ostatnim etapem było nałożenie siatki elementów skończonych, którą przedstawia rysunek 10.



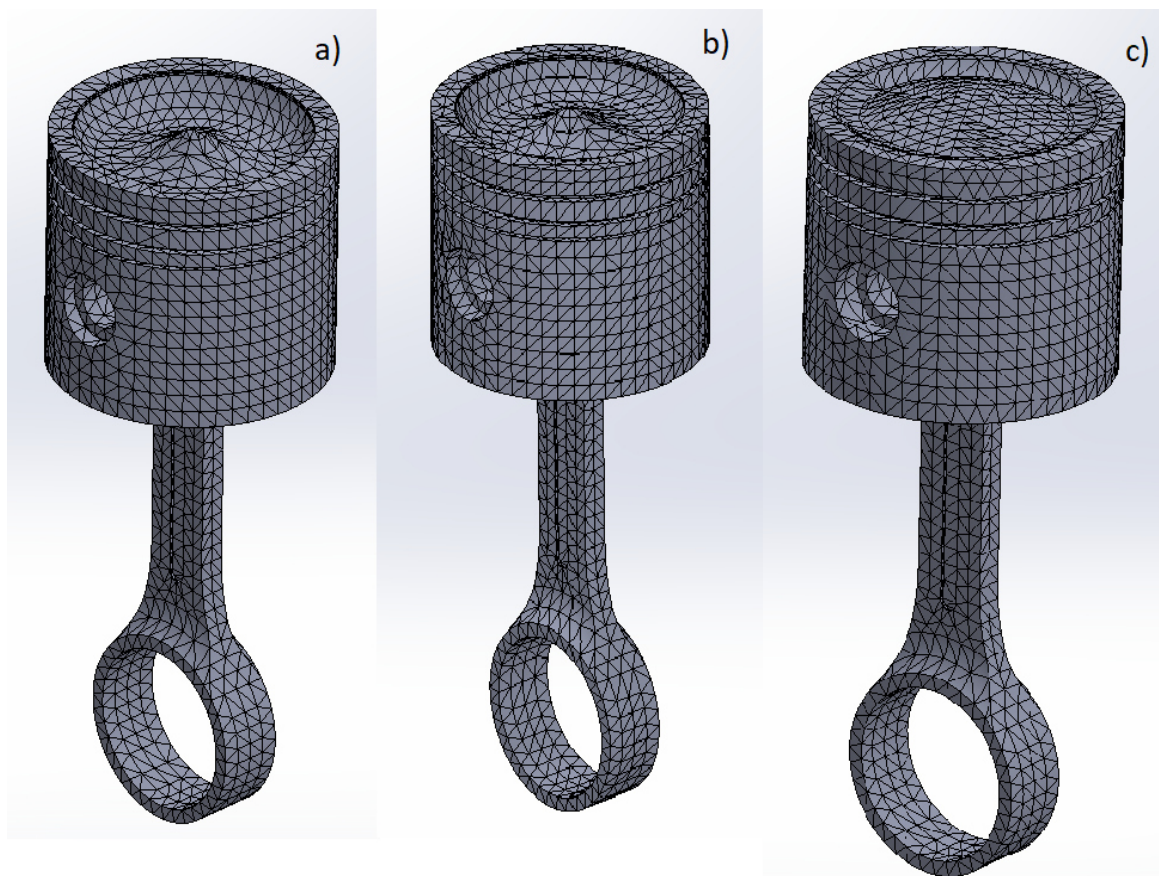
Rys. 8. Widok na miejsca zastosowanej nieruchomej geometrii: a) model z głęboką komorą, b) model z głęboką komorą i kanałami chłodzącymi, c) model z płytką komorą

Fig. 8. View of places with fixed translation: a) model with deep bowl, b) model with deep bowl with cooling galleries, c) model with flat bowl



Rys. 9. Widok na miejsce zastosowanego obciążenia zewnętrznego. a) model z głęboką komorą, b) model z głęboką komorą i kanałami chłodzącymi, c) model z płytką komorą

Fig. 9. View of place where external load was applied. a) model with deep bowl, b) model with deep bowl with cooling galleries, c) model with flat bowl



Rys. 10. Model geometryczny modeli tłoków z nałożoną siatką elementów skończonych a) model z głęboką komorą, b) model z głęboką komorą i kanałami chłodzącymi, c) model z płytką komorą

Fig. 10. Geometric of piston models with finite element mesh a) model with deep bowl, b) model with deep bowl with cooling galleries, c) model with flat bowl

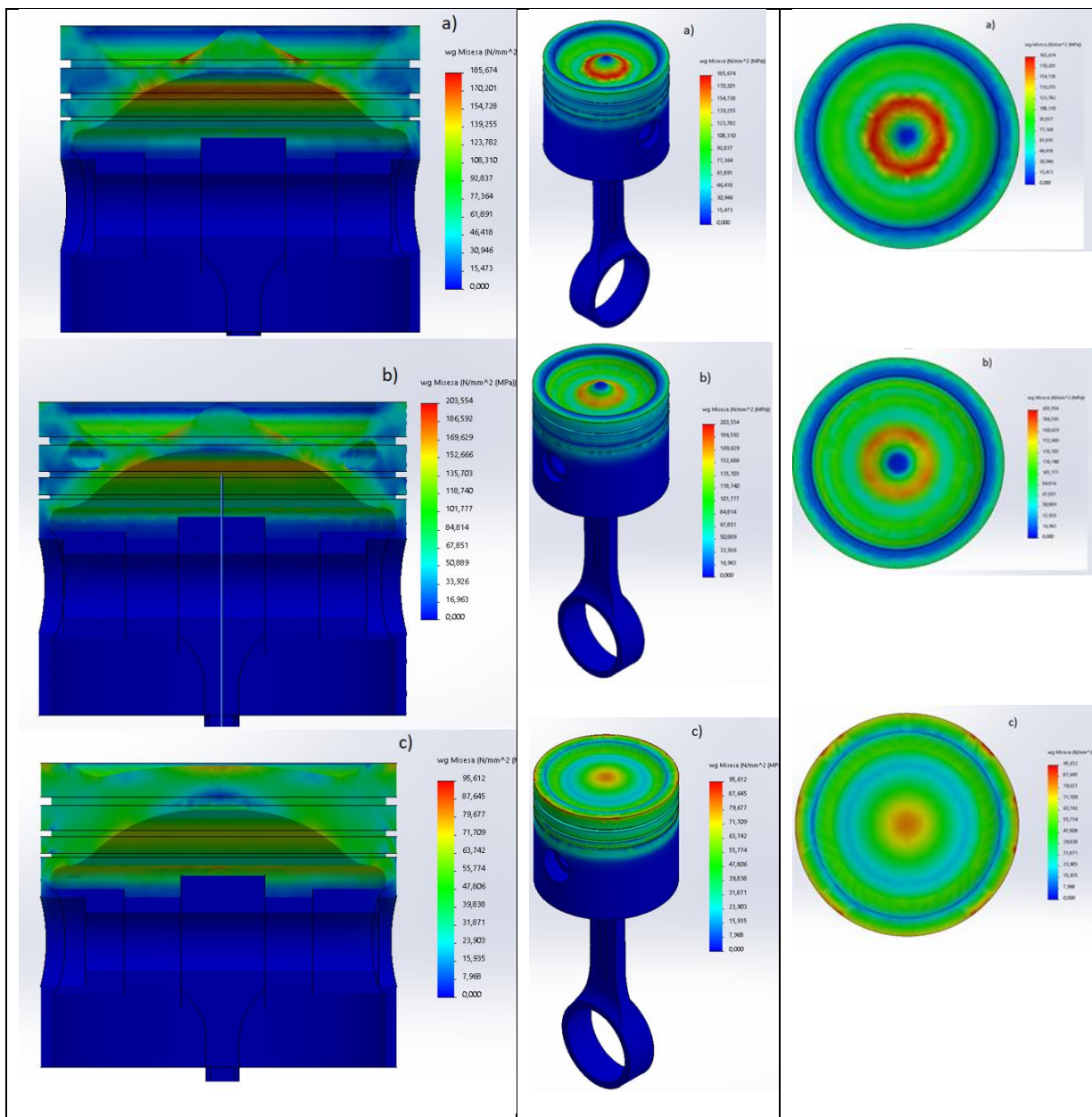
5. Wyniki symulacji komputerowej

Rysunek 11, 12 i 13 przedstawiają rozkład naprężenia von Misesa w analizowanych złożeniach tłoka silnika spalinowego w widoku izometrycznym, w przekroju i z góry. We wszystkich modelach największe wartości naprężeń są skoncentrowane w centrum denka, a w przypadku tłoków o głębokiej komorze spalania występują o w szczególności w miejscach gdzie denko ma najmniejszą grubość.

Zaobserwowano, że naprężenia są wyższe w przypadku zastosowania kanałów chłodzących jak również, że przy samych kanałach chłodzących występuje większa kumulacja naprężeń.

W przypadku modelu o płyciej komorze spalania, będącej jednocześnie modelem o najgrubszym denku zaobserwowano najmniejsze wartości naprężeń. Co więcej zauważono, że dzięki większej grubości w części denka niemalże nie występują jakiegokolwiek naprężenia.

Rozkład przemieszczeń prezentują rysunki 14, 15 i 16, można stwierdzić, że ich wartość zależy od grubości denka, dlatego też tłok z płytką komorą ma najniższe wartości przemieszczeń, podczas gdy tłoki o głębokiej komorze zanotowały wyższą wartość przemieszczenia, przy czym wartości przemieszczeń nie przekraczają 0,11 mm. Warto też zaznaczyć niewielki wpływ obecności kanałów chłodzących na wartość maksymalną przemieszczenia.

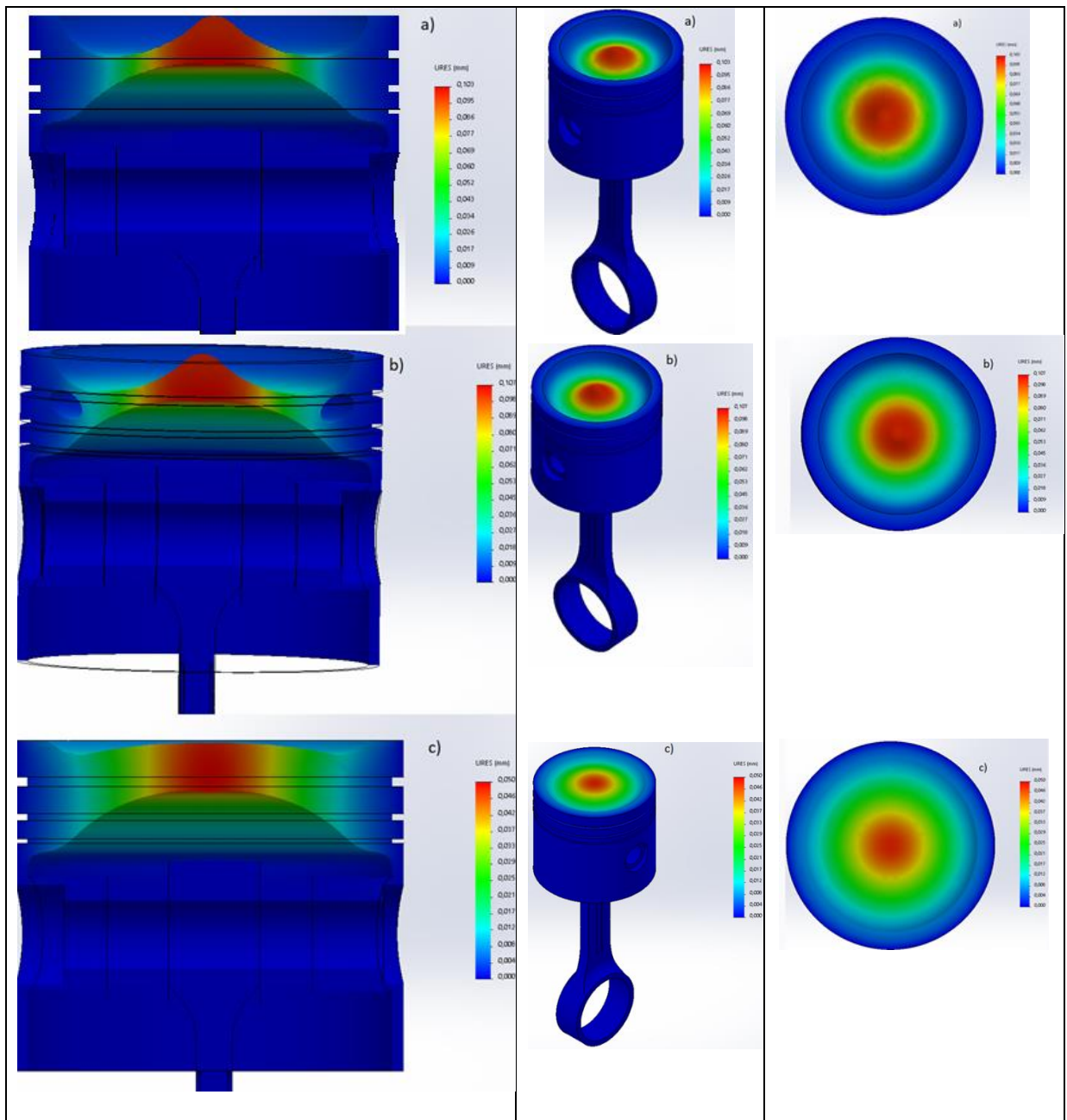


Rys. 11. Widok w przekroju na rozkład naprężeń
 Fig. 11. Cross-section view of stresses

Rys. 12. Widok izometryczny rozkładu naprężeń
 Fig. 12. Isometric view of the stress distribution

Rys.13. Widok z góry na rozkład naprężenia
 Fig. 13. Top view of the stress distribution

a) model z głęboką komorą, b) model z głęboką komorą i kanałami chłodzącymi
 c) model z płytką komorą
 a) model with deep bowl, b) model with deep bowl with cooling galleries,
 c) model with flat bowl



Rys. 14. Widok w przekroju rozkładu przemieszczeń

Fig. 14. Cross-section view of displacement

Rys. 15. Widok izometryczny rozkładu przemieszczeń

Fig. 15. Isometric view of the displacement distribution

Rys. 16. Widok z góry na rozkład przemieszczeń

Fig. 16. Top view of the displacement distribution

a) model z głęboką komorą, b) model z głęboką komorą i kanałami chłodzącymi
c) model z płytką komorą
*a) model with deep bowl, b) model with deep bowl with cooling galleries,
c) model with flat bowl*

Ważnym aspektem jest także masa wykonanych modeli tłoka, które pozwalają na dodatkową możliwość porównania uzyskanych wyników symulacji. Widoczny jest wzrost naprężeń i przemieszczeń wraz ze spadkiem masy wykonanego modelu. Należy jednak pamiętać, że każdy z przedstawionych rodzajów tłoka ma inne przeznaczenie. Przykładowo tłoki z głęboką komorą będą stosowane wówczas, gdy potrzebna będzie wyższa moc silnika, a kanały chłodzące zostają wykorzystane w przypadku bardzo wysokich obciążeń termicznych. Oznacza to, że masa nie może stać decydującym czynnikiem, ponieważ na poszczególne wartości symulacji, wpływ ma także kształt wykonanego tłoka.

Zbiornicze wyniki symulacji naprężenia, przemieszczenia oraz masa wykonanych modeli tłoków zostały zbiorczo ukazane w tabeli 3.

Tabela 3. Zestwienie wyników symulacji komputerowej.

Table 3. Summary results of computer simulation

Model tłoka	Uzyskane wartości własności dla poszczególnych modeli		
	Naprężenia maksymalne [MPa]	Przemieszczenia maksymalne [mm]	Masa [g]
Z głęboką komorą spalania	185,674	0,103	322
Z głęboką komorą spalania i kanałami chłodzącymi	203,554	0,107	302
Z płytką komorą spalania	95,612	0,050	379

6. WNIOSKI

- Przeprowadzona symulacja komputerowa własności tłoków silnika spalinowego samochodu osobowego pozwoliła na uzyskanie występującego w nich rozkładu naprężeń. Mając na uwadze warunki w jakich pracują poszczególne tłoki, należy pamiętać że wysoka ich wartość w przypadku tłoka z kanałami chłodzącymi jest rekompensowana ze względu na lepsze warunki chłodzenia.
- Najniższą wartość naprężeń zanotowano dla tłoka o płytkiej komorze spalania. Skupiając się jednak na aspekcie efektywności to w przypadku silnika spalinowego o dobrej sprawności bez potrzeby tworzenia dodatkowych układów chłodzących najlepszym rozwiązaniem jest tłok z głęboką komorą spalania bez kanałów chłodzących.
- Analiza numeryczna wykazała, że różnice pomiędzy wartościami przemieszczeń dla wszystkich trzech tłoków są niewielkie i można je uznać za nieznaczące w kontekście ich działania, warto tutaj odnotować marginalny wpływ dodania kanałów chłodzących na wzrost ich wartości. Porównując tłoki o płytkiej i głębokiej komorze wartość przemieszczeń zależy wyłącznie od grubości denka tłoka.
- Jeżeli celem wyboru tłoka, na podstawie wykonanych symulacji, nie jest tłok o najlepszym stosunku własności do uzyskanej sprawności, wówczas najlepszym

wyborem staje się tłok o płytkiej komorze spalania, ponieważ nie wykazuje aż tak dużych naprężeń oraz przemieszczeń, dzięki czemu staje się idealny do długotrwałej pracy o nie najwyższym obciążeniu.

LITERATURA

1. MAHLE GmbH Pistons and engine testing, 2016, Springer Vieweg
2. G. Genta, L. Morello, F. Cavallino The Motor Car, 2014, Springer
3. F. van Basshuysen, R. Schäfer, Internal Combustion Engine Handbook - Basics, Components, Systems, and Perspectives, 2016, SAE
4. Norma PN-EN 573-3:2019-12

Przegląd powłok otrzymywanych metodami PVD oraz PVD+ALD na podłożach ze stali austenitycznej 316L

A. Pieczka^a, D. Pakuła^b

^a studentka Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska,
email: alekpie162@student.polsl.pl

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

Streszczenie: W artykule przedstawiono aktualny stan wiedzy dotyczący wytwarzania warstw powierzchniowych metodami PVD (physical vapor deposition – fizyczne osadzenie z fazy gazowej) oraz hybrydowej technologii nanoszenia powłok będącej połączeniem PVD i ALD (atomic layer deposition – osadzanie warstw atomowych) na podłożu ze stali nierdzewnej 316L. Szczególną uwagę zwrócono na materiały powłok oraz ich właściwości. Przedstawiono również metodykę badań obejmującą badania korozyjne, własności antydrobnoustrojowe oraz hydrofobowość.

Abstract: The article presents the current state of knowledge regarding PVD (physical vapor deposition) and hybrid coating technology, which is a combination of PVD and ALD (atomic layer deposition) on 316L stainless steel substrate. Particular attention was paid to coating materials and their properties. The test methodology was presented, including corrosion, antimicrobial properties and hydrophobicity.

Słowa kluczowe: 316L, PVD, ALD

1. WSTĘP

W obecnej dobie rozwoju cywilizacji coraz większe znaczenie zyskują technologie biomedyczne. Prace poświęcone materiałom stosowanym w przemyśle medycznym skupiają się na uzyskaniu wyrobów cechujących się najwyższą jakością, która zapewni m.in. poprawę i wydłużenie życia pacjenta. Materiał, aby mógł być wykorzystany przy produkcji wyrobów takich jak instrumentarium medyczne lub protezy musi spełniać określone wymagania. Są to m.in. biogodność, odporność korozyjna, odporność na ścieranie, zdolność do przechwytywania komórek oraz osteointegracja. Materiałami metalowymi stosowanymi w biomedycynie są m.in. tytan, stopy tytanu, stopy kobaltowo-chromowe oraz stale nierdzewne. Najczęściej stosowanym materiałem jest stal austenityczna 316L o składzie chemicznym podanym w Tablicy 1. Swoją popularność stal ta zawdzięcza takim cechom jak niski koszt

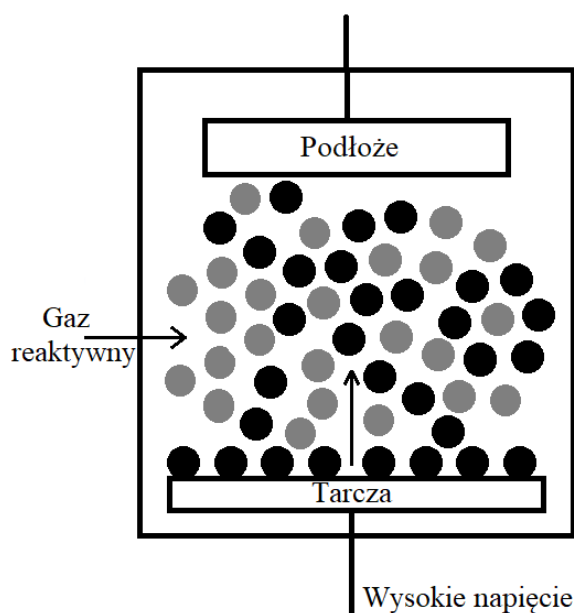
wytwarzania, wysoka odporność korozyjna i zmęczeniowa oraz ciągliwość. Niestety, obok licznych zalet znaleźć można także wady. Główną wadą jest uwalnianie jonów niklu do organizmu pacjenta, które ma miejsce podczas kontaktu z płynami ustrojowymi. Może to powodować reakcje alergiczne, co oczywiście jest niechcianym zjawiskiem. Ponadto, aby stal nierdzewna mogła być użyta jako biomateriał musi być odporna na działanie biologicznego środowiska [1-3].

Tablica 1. Skład chemiczny stali 316L wg [4]

Table 1. Chemical composition of 316L SS [4]

Pierwiastek	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	C	S	Fe
Zawartość % wag.	18,0	12,0	2,0	2,5	≤ 1,0	≤ 0,03	≤ 0,045	reszta

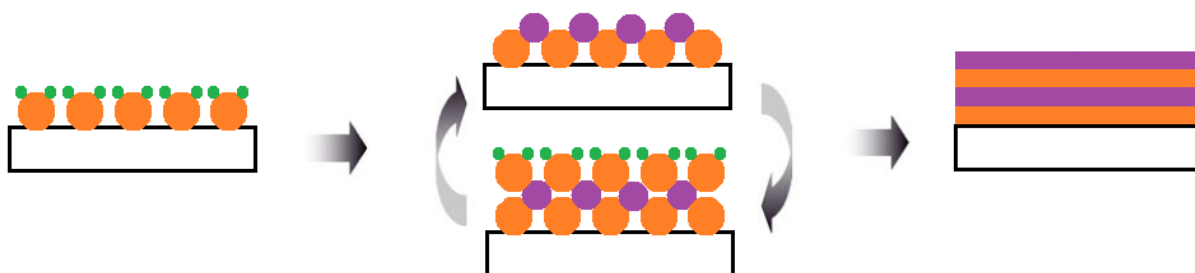
Sposobem rozwiązania tych wad materiałowych jest modyfikacja warstwy wierzchniej, w tym m.in. technologie nanoszenia powłok metodami PVD i CVD (chemical vapor deposition – chemiczne osadzanie z fazy gazowej). Fizyczne osadzanie z fazy gazowej to metoda, która pozwala uzyskać twarde powłoki w niskiej temperaturze osadzania, dzięki czemu może być stosowana w odniesieniu do większości materiałów inżynierskich. Istnieje wiele technik PVD, które różnią się między sobą sposobem otrzymywania par osadzanych metali lub związków, umiejscowieniem strefy otrzymywania i jonizowania par osadzonego materiału, sposobem nanoszenia par metali oraz intensyfikacją procesu osadzania warstwy. Wśród nich najczęściej stosowanymi metodami są CAE PVD (cathodic arc evaporation – katodowe naparowanie łukowe) oraz Magnetron Sputtering – rozpylanie magnetronowe. Do wad tych metod należy adhezyjny charakter uzyskanych powłok, przez co mogą szybciej ścierać się z powierzchni podłoża [5].



Rysunek 1. Schemat procesu PVD

Figure 1. PVD process diagram

Metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej to technologia, która umożliwia wytwarzanie powłok o charakterze dyfuzyjnym. Wymaga ona jednak zastosowania wysokich temperatur osadzania, rzędu 800 - 1000°C, co staje się ograniczeniem, jeśli chodzi o materiały inżynierskie, na których można aplikować tego typu powłoki. Obiecującą metodą nanoszenia powłok zaliczanych do CVD jest ALD. Pozwala na osadzanie ultracienkich warstw i jednoczesną kontrolę składu chemicznego oraz orientacji krystalograficznej nanoszonego materiału w każdym cyklu pracy. Ponadto temperatury osadzania warstw wierzchnich są niższe niż w przypadku CVD, ponieważ wynoszą do 500°C. Metoda ta, pozwala powlekać wszystkie materiały inżynierskie każdym związkami i fazą [6].

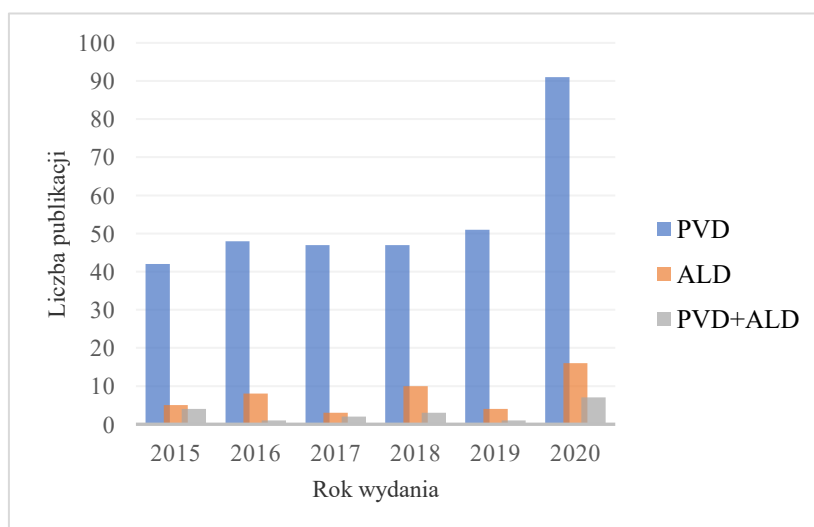


Rysunek 2. Schemat proces ALD

Figure 2. ALD process diagram

W przypadku powłok nanoszonych metodą PVD obserwuje się porowatość powierzchni. Jest to wada, która występując nawet w niewielkim stopniu, może w kontakcie z aktywnym korozyjnie środowiskiem zewnętrznym spowodować znaczne zniszczenia materiału podłoża. Szansą rozwiązania tego problemu jest naniesienie dodatkowej powłoki ALD w celu wypełnienia ubytków na powierzchni powłoki PVD. Technologie hybrydowe PVD+ALD pozwalają na nanoszenie wielowarstwowych powłok, których poszczególne warstwy osadzone są w różnych procesach i składają się z różnych materiałów, dzięki czemu uzyskać można powłoki o złożonych kombinacjach własności nieosiągalnych konwencjonalnymi metodami, co ułatwia sprostanie oczekiwaniom stawianym materiałom biomedycznym.

Badań prowadzonych w zakresie powłok nanoszonych metodami PVD oraz PVD+ALD na stali 316L w ciągu ostatnich 5 lat przybywało, ze względu na coraz to większe wymagania stawiane materiałom biomedycznym. Na podstawie analizy publikacji w wiodących czasopismach naukowych opracowano diagram (Rysunek 3), który pokazuje, że tendencja dalszego rozwoju w tej dziedzinie jest jak najbardziej rosnąca.



Rysunek 3. Wykres rozwoju badań dotyczących nanoszenia powłok PVD, ALD i PVD+ALD na podłożach ze stali 316L

Figure 3. Development of research on the applications of PVD, ALD and PVD + ALD coatings on 316L steel substrates

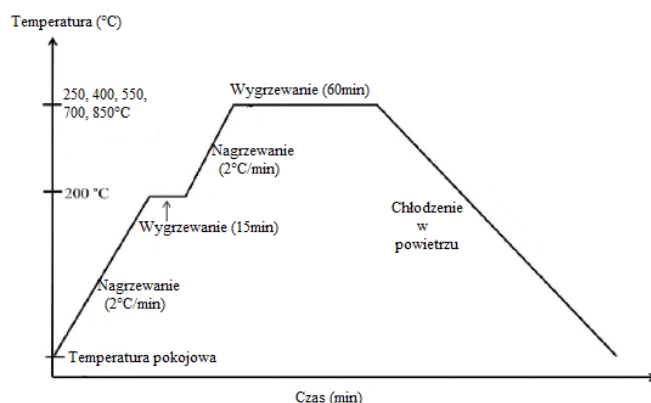
2. PRZEGLĄD OBECNIE NANOSZONYCH POWŁOK METODĄ PVD NA STAL 316L

Powłoki PVD, stosowane w ostatnich 5 latach, to powłoki jedno i wielowarstwowe z międzywarstwą lub bez międzywarstwy, metastabilne, wielofazowe oraz wieloskładnikowe. Często używane fazy osadzone na stali 316L to CrN, TiN, TiO₂, Ta₂O₅ oraz różne ich modyfikacje. Charakteryzują się one głównie wysoką twardością, trudnotopliwością, odpornością na ścieranie oraz odpornością korozyjną. Swoją popularność zawdzięczają dzięki zwiększaniu trwałości materiału podłoża, ograniczeniu szybkości zużycia, odporności na oddziaływanie wysokiej temperatury, niskiemu współczynnikowi przewodności cieplnej oraz ograniczeniu procesów utleniania. W tym rozdziale opisano najczęściej aplikowane powłoki PVD. Są to Ag/AgTa₂O₅, CrN, AlCrTiSiN oraz Ti/TiN.

2.1 Ag/AgTa₂O₅

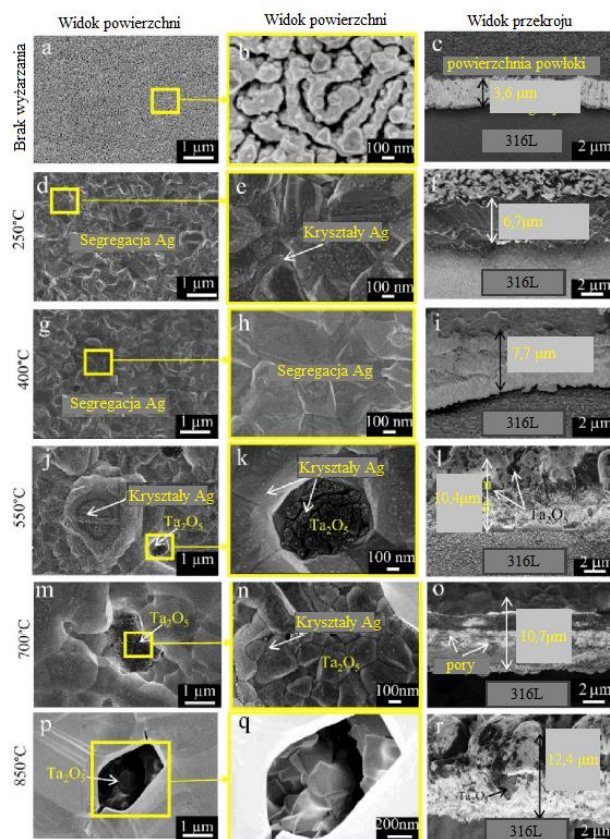
Tlenek tantalu naniesiony na implanty przeciwdziała tworzeniu się skrzepów krwi, co wyklucza możliwość powstania pooperacyjnej zakrzepicy żył głębokich u pacjenta [8]. Badanie *in vivo* Ta₂O₅ na 316L wykazało doskonałą przyczepność fibroblastów i śródbłónka oraz proliferację, co wskazuje na biokompatybilność powłoki [8,9]. Do wad tego materiału należy słaba przyczepność do podłoża. Aby temu zaradzić autorzy pracy [3] zdecydowali o naniesieniu międzywarstwy Ag. Ponadto zmodyfikowali sam skład chemiczny powłoki o dodatek srebra. Wykazuje ono własności antybakteryjne, szczególnie przeciw bakteriom z grupy *Escherichia coli* (*E. coli*) i *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). Dowiedziono, że własności te zależą m.in. od wielkości cząstek, ich ilości (Rys. 5) oraz ekspozycji na działanie drobnoustrojów (Rys.6). Badanie [3] miało na celu scharakteryzowanie właściwości antybakteryjnych oraz biokompatybilności powłoki Ag/AgTa₂O₅. Wykazano, że najlepsze właściwości antybakteryjne posiadała nanokompozytowa powłoka Ag/AgTa₂O₅ wyżarzana w temperaturze 400° C.

Powłoki nanoszone metodą rozpylania magnetonowego cechują się słabą przyczepnością do podłoża. Aby jeszcze bardziej poprawić adhezję powłoki, autorzy pracy [3] zdecydowali o zastosowaniu dodatkowo obróbki cieplnej. Temperatury wyżarzania dla poszczególnych próbek wynosiły kolejno 250, 400, 550, 700 i 850°C. Szybkość nagrzewania wynosiła 2°C/min, czas wygrzewania 60 minut. Próbkę były chłodzone z powietrzem. Przebieg procesu wyżarzania przedstawiono na Rysunku 4.



Rysunek 4. Schemat wyżarzania dla poszczególnych próbek [3]

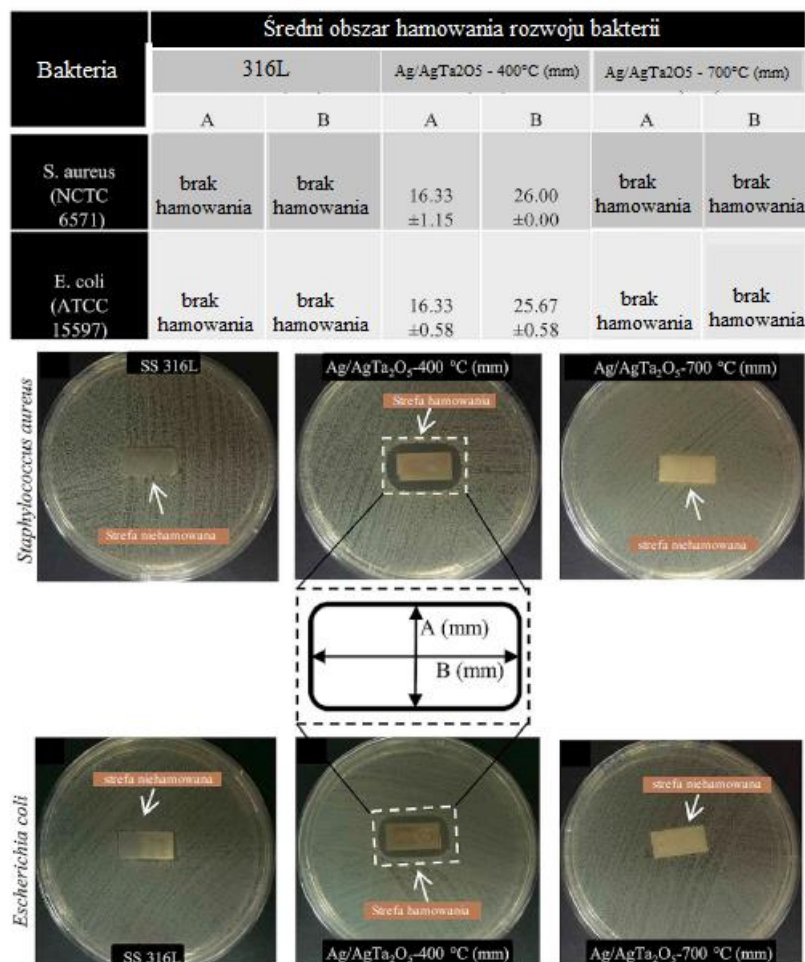
Figure 4. Schematic diagram of PVD magnetron sputtering with coating layer arrangement [3]



Rysunek 5. Zdjęcie FESEM naniesionych powłok w zależności od temperatury wyżarzania [3]

Figure 5. FESEM micrographs demonstrate the evolution in surface morphology and cross sectional view depending on the annealing time [3]

Działanie antybakteryjne badano dla następujących próbek: niepowleczonej stali 316L, stali z naniesioną powłoką i wyżarzaną w temperaturze 400 °C oraz stali z naniesioną powłoką i wyżarzaną w temperaturze 700 °C. Badanie przeprowadzono stosując metodę określania strefy hamowania. Test przeprowadzono przy użyciu dwóch odpowiednich populacji bakteryjnych, w tym gram-ujemnych (*Escherichia coli*, ATCC 15597) i gram-dodatnich (*Staphylococcus aureus*, NCTC 6571). Próbkę inkubowano w temperaturze 37 °C przez 18 godzin.

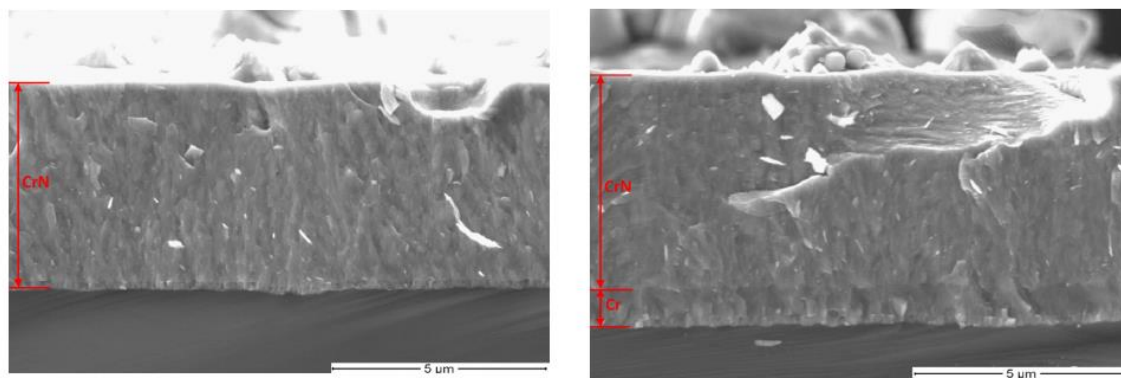


Rysunek 6. Badanie rozwoju bakterii na powierzchni próbek wg [3]

Figure 6. Halo inhibition test on SS 316L, Ag/Ag-Ta₂O₅-400 °C and Ag/Ag-Ta₂O₅-700 °C against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* [3]

2.2 CrN

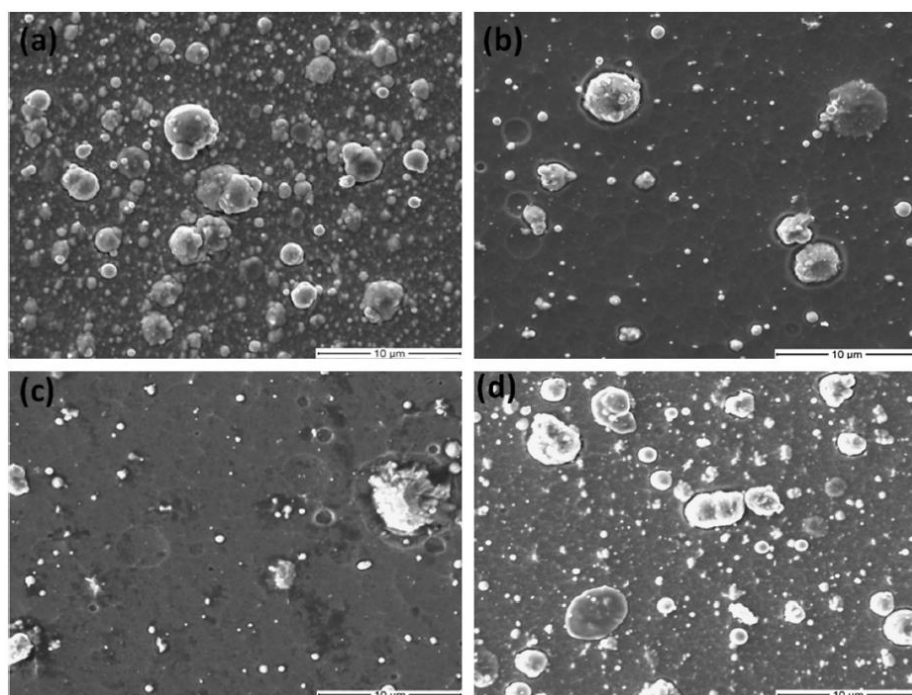
Azotek chromu znajduje szerokie zastosowanie jako materiał wykorzystywany w przemyśle ze względu na dużą twardość, odporność na ścieranie, właściwości antykorozyjne oraz doskonałą przyczepność do podłoża [10-12]. Powłoka ta wykazuje większą odporność na zarysowanie niż sama stal 316L. Autorzy pracy [13] zbadali zachowanie oraz odporność na ścieranie CrN, naniesionego metodą katodowego naporowania łukowego, w środowisku wody morskiej w zależności od występowania warstwy przejściowej, mocy osadzania oraz zastosowanej atmosfery ochronnej. Powłoki CrN (Rys.7) zostały naniesione celem poprawy wydajności tribologicznej stali 316L w otoczeniu wody morskiej. Badanie wykazało, że powłoki te poprawiają odporność na korozję w obecności zawiesin oraz 3,5% roztworze NaCl.



Rysunek 7. Przekrój morfologii powłok a) CrN i b) Cr/CrN wg [13]

Figure 7. Cross-sectional morphologies of CrN coatings: a) CrN, b) Cr/CrN [13]

Zachowanie antykorozyjne próbek sprawdzano w teście polaryzacyjnym w wodzie morskiej. Największą odporność korozyjną w 3,5% NaCl wykazała powłoka CrN bez warstwy przejściowej Cr i nanoszona w atmosferze Ar i N (Rys. 8d), ponieważ na jej powierzchni występowało niewiele defektów takich jak otwory i pęknięcia (Rys.8).

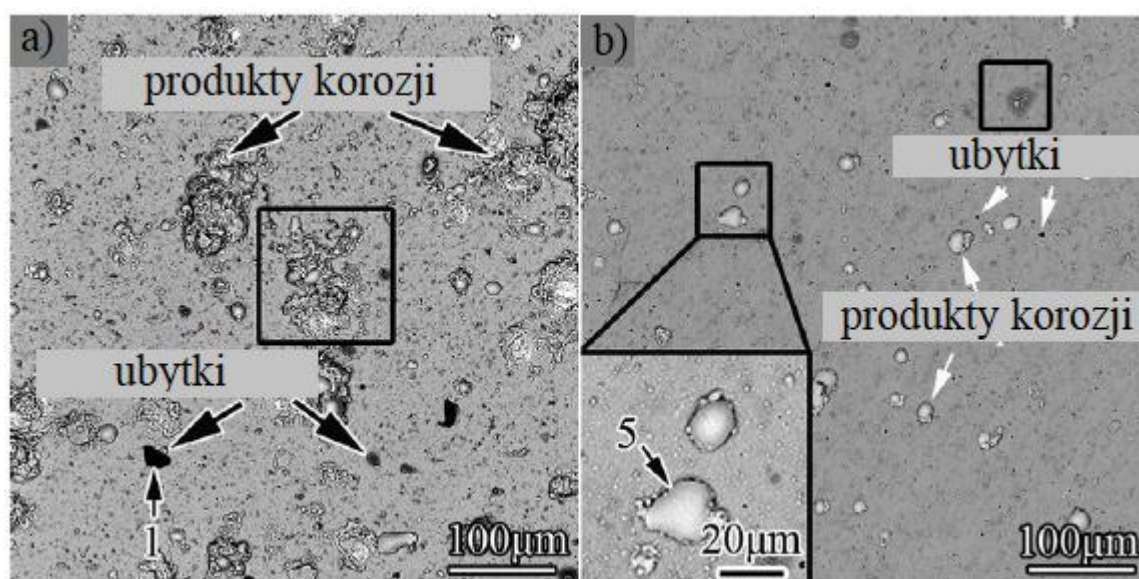


Rysunek 8. Morfologia powierzchni próbek po teście tribologicznym w wodzie morskiej a) CrN1 b) CrN2 c) Cr/CrN d) CrN4 [13]

Figure 8. Surface morphology of coatings: a) CrN1, b) CrN2, c) Cr/CrN, d) CrN4 [13]

2.3 AlCrTiSiN

Powłoka ceramiczna AlCrN została intensywnie zbadana pod kątem zastosowania jako powłoki na narzędzia skrawające ze względu na dużą twardość [14,15], dobrą odporność na ścieranie [14], stabilność termiczną [16] i znakomitą odporność na utlenianie [17]. Ponadto powłoka ceramiczna AlCrN już teraz przyciągnęła dużą uwagę ze względu na obojętność chemiczną i stabilność termiczną w 3,5% NaCl i 10% roztworze H₂SO₄. W przeszłości stosowano już dodatki takie jak Ti oraz Si w celu zagęszczenia powłoki AlCrN. Tak zmodyfikowana powłoka wykazuje doskonałą antykorozyjność w środowisku NaCl oraz H₂SO₄ w porównaniu z samą AlCrN [18].

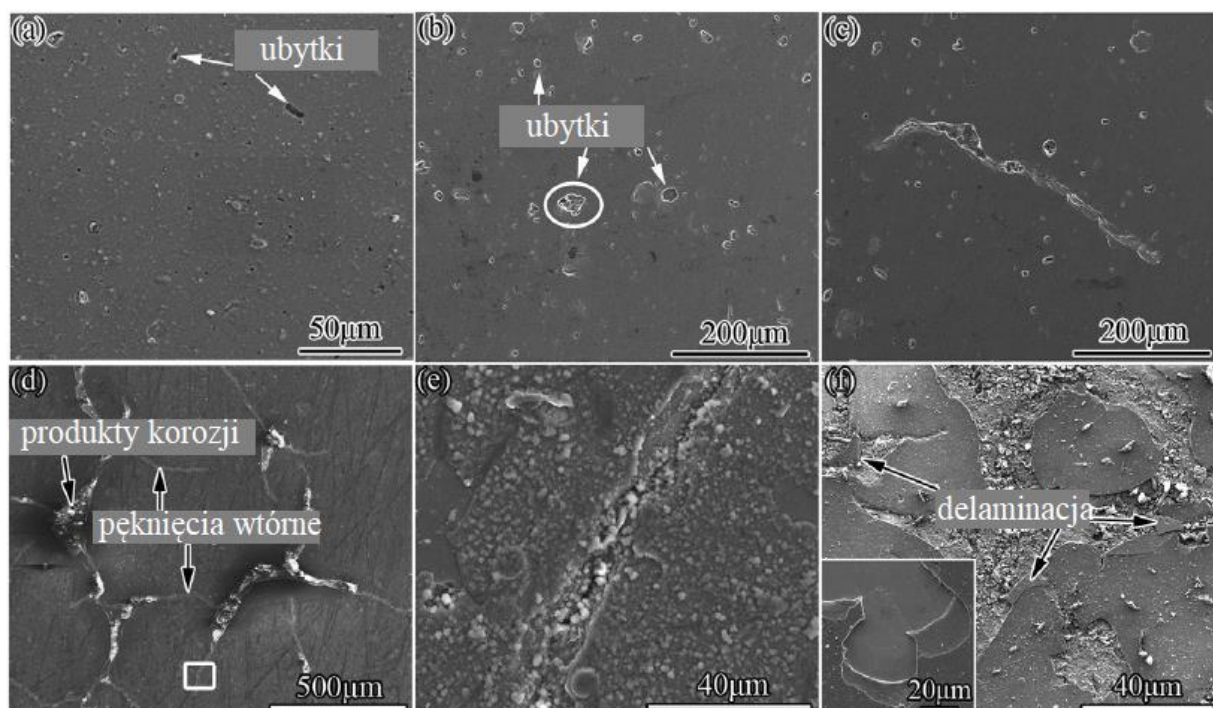


Rysunek 9. Morfologia skorodowanej powierzchni w 10% HCl a) AlCrN b) AlCrTiSiN [18]

Figure 9. Typical surface images of the tested samples corroded in 10% HCl solution:

a) AlCrN, c) AlCrTiSiN [18]

Jak wykazali autorzy w pracy [18] na powłoce AlCrN (Rys. 9a) występują nieregularne produkty korozji z widocznymi ubytkami, natomiast po powierzchni AlCrTiSiN (Rys.9b) również zauważono produkty korozji, których średnica nie przekracza 30 μm i procentowy udział produktów korozji jest zauważalnie mniejszy niż w przypadku AlCrN. Ponadto, powierzchnia jest gładzsza i praktycznie bez widocznych ubytków. Powierzchnia powłoki AlCrTiSiN jest widocznie gładzsza niż powierzchnia AlCrN i występuje na niej mniej ubytków, stanowiących miejsca oderwania powłoki i dalszego postępowania korozji. W celu zbadania postępowania korozji próbki z powłoką AlCrTiSiN zanurzone w roztworze HCl kolejno na 2, 4, 6, 10 i 48 godzin. Zaobserwowano, że wraz z wydłużeniem czasu zanurzenia próbek zwiększa się ilość ubytków, a także dochodzi do delaminacji powłoki (Rys. 10).



Rysunek 10. Morfologia skorodowanej powierzchni powłoki AlCrTiSiN w zależności od czasu zanurzenia a)2h b)4h c) 6h d)10h e)przybliżenie zaznaczonego obszaru z d), f) 48h [18]

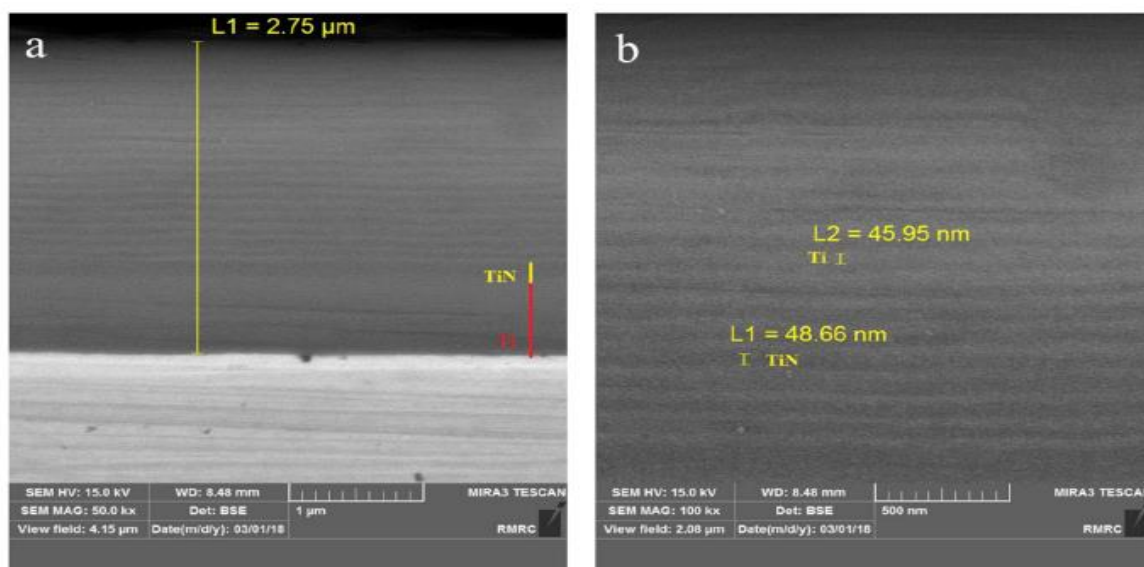
Figure 10. Surface morphologies of corroded AlCrTiSiN coating at different corrosion time: a) 2h, b) 4h, c) 6h, d)10h, e) high-magnification image of the framed zone in d), f) 48h [18]

2.3 Ti/TiN

Azotek tytanu to materiał o dużej twardości, wysokiej temperaturze topnienia, niskim współczynnik tarcia oraz wysokiej odporności na zużycie i korozję [19-21]. TiN w ostatnich latach był często wykorzystywany jako powłoka ochronna zwiększająca trwałość i antykorozyjność implantów oraz protez, co skutkowało wydłużeniem ich użyteczności.

W pracy [22] badacze opisali wysoką odporność korozyjną powłoki Ti/TiN w porównaniu do samego TiN oraz jej hydrofobowość. Wielowarstwowa powłoka Ti/TiN wykazuje hydrofobowość przy kącie zwilżenia $\sim 95^\circ$, co przekłada się na ograniczenie gromadzenia się wody na jej powierzchni.

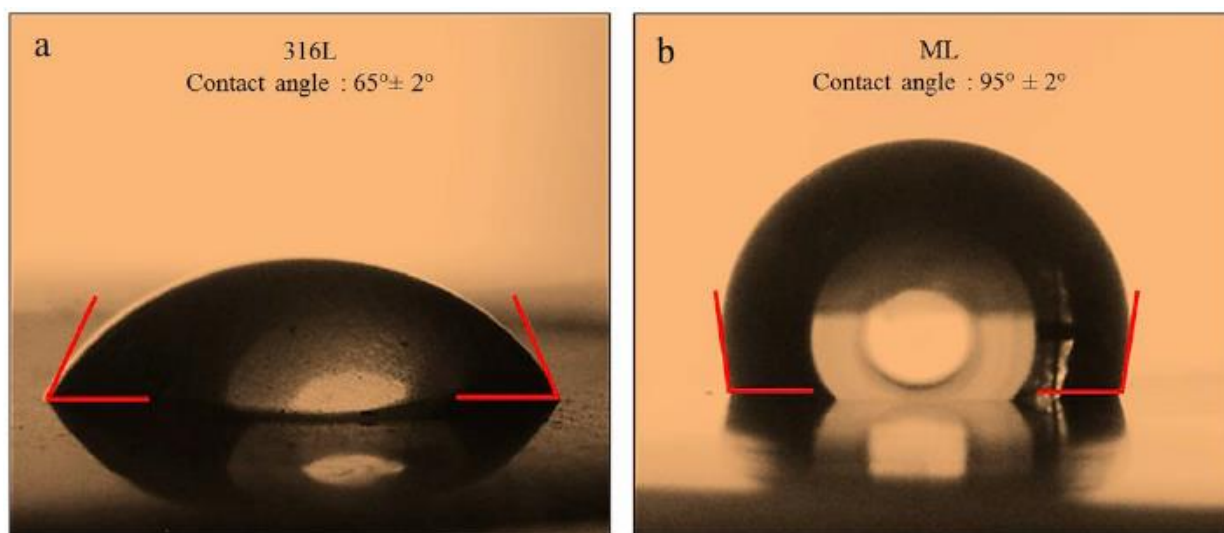
W pracy [22] na podłoże ze stali 316L naniesiono powłokę wielowarstwową Ti/TiN (Rys.11), której grubość wynosiła $2.75 \mu\text{m}$, przy czym powłoka ta składała się z 30 naprzemiennie naniesionych warstw Ti oraz TiN, których grubość nie przekraczała 50 nm. Powłokę tą naniesiono wykorzystując metodę katodowego naparowania łukowego.



Rysunek 11. Zdjęcie przekroju z FE SEM a)nanometryczne pojedyncze warstwy b)przybliżony widok na wiele warstw Ti oraz TiN [22]

Figure 11. FE-SEM images of the cross-sections of a) nanometric single-layers and b) overall multi-layer Ti/TiN coating deposited on AISI 316L stainless steel via PVD [22]

Hydrofobowość powierzchni została zbadana poprzez określenie kąta zwilżenia (Rys.12). Parametry takie jak topografia i chropowatość powierzchni, właściwości chemiczne, energia powierzchniowa i tekstura są głównymi czynnikami wpływające na hydrofobowość [22].



Rysunek 12. Kąty kontaktu próbki z 2μL kroplel wody a) niepowlekana 316L b) powleczona 316L [22]

Figure 12. Water contact angles of the uncoated as well as the Ti/TiN coated 316L with 2 μL water droplets [22]

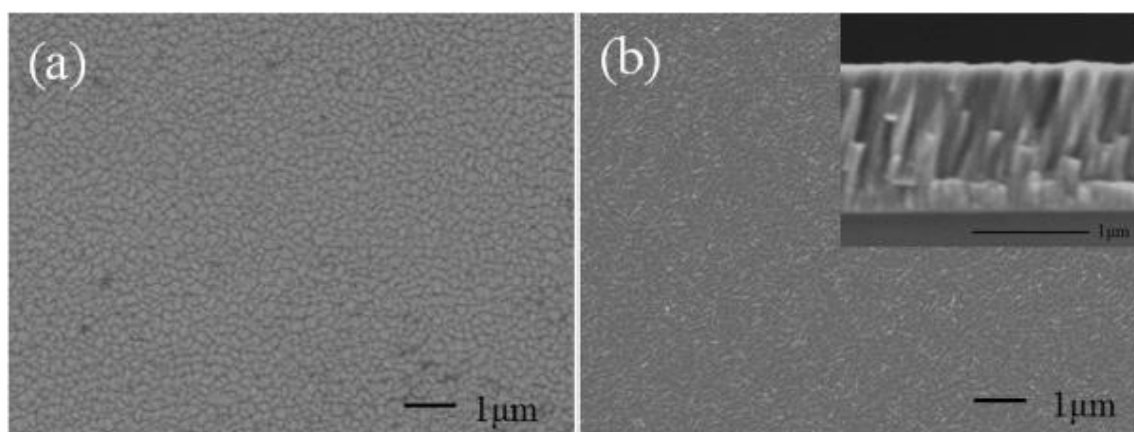
3. PRZEGLĄD OBECNIE NANOSZONYCH POWŁOK METODĄ PVD+ALD NA STAL 316L

Powłoki nanoszone metodami PVD posiadają wiele zalet, dzięki czemu znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu jako powłoki ochronne, co szczegółowo zostało opisane w punkcie 2. Jednak należy pamiętać, że powłoki te posiadają także szereg wad. Technologie hybrydowe polegające na nanoszeniu wielowarstwowych powłok, dzięki zastosowaniu kilku metod osadzania warstw, mają na celu uszczelnienie porów we wcześniej naniesionej warstwie PVD. Ponadto warstwy te pozwalają zmniejszyć chropowatość powierzchni, co również zapobiega propagacji korozji. W badaniach dotyczących hybrydowych technologii nanoszenia powłok przeprowadzonych w ostatnich latach skupiano uwagę na połączeniu PVD oraz ALD. Do najczęściej nanoszonych powłok ALD należą m.in. Al_2O_3 , TiN, TiC.

3.1 CrN/ TiO_xN_y-TiN

Artykuł [23] przedstawia badania przeprowadzone w celu określenia odporności korozyjnej stali 316L po naniesieniu na nią powłoki hybrydowej złożonej z warstwy CrN (PVD) oraz TiN (ALD). W pracy zastosowano powłokę zewnętrzną TiN, nałożoną metodą ALD i następnie utlenioną w powietrzu, do uszczelnienia twardej powłoki CrN. Oceniono wpływ utlenionej warstwy uszczelniającej TiN na mikrostrukturę oraz właściwości antykorozyjne powłoki CrN w 3,5% roztworze NaCl. Powłoka kompozytowa wykazała najlepsze własności antykorozyjne w porównaniu z samą warstwą CrN.

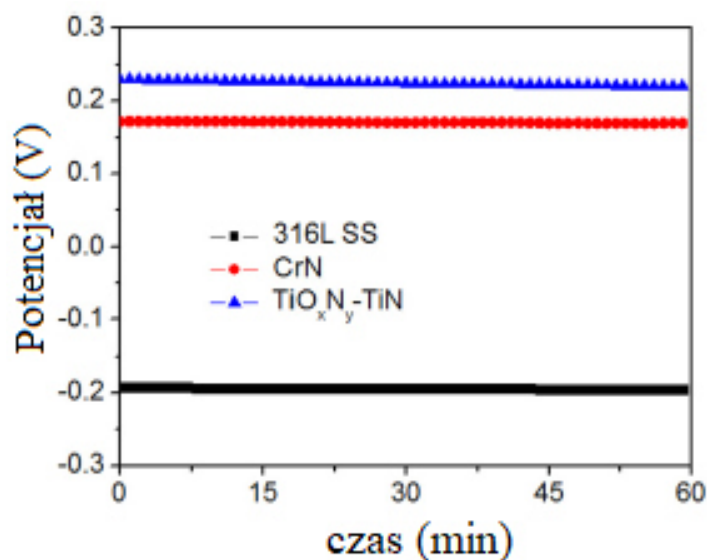
Powłokę CrN o grubości $\sim 1,25 \mu\text{m}$ naniesiono metodą rozpylania magnetronowego, używając tarczy zawierającej czysty chrom (Cr 99.99%), w atmosferze Ar-N₂. TiN naniesiono metodą ALD wspomaganego plazmą i po długiej ekspozycji na powietrzu doszło do utlenienia warstwy TiN i powstała 30 nm warstwa TiO_xN_y-TiN (Rys. 13) [23].



Rysunek 13. Obrazy powierzchni z SEM a) CrN b) TiO_xN_y-TiN uszczelniającego CrN [23]
Figure 13. Surface SEM images of a) the pure CrN, b) TiO_xN_y-TiN sealed CrN [23]

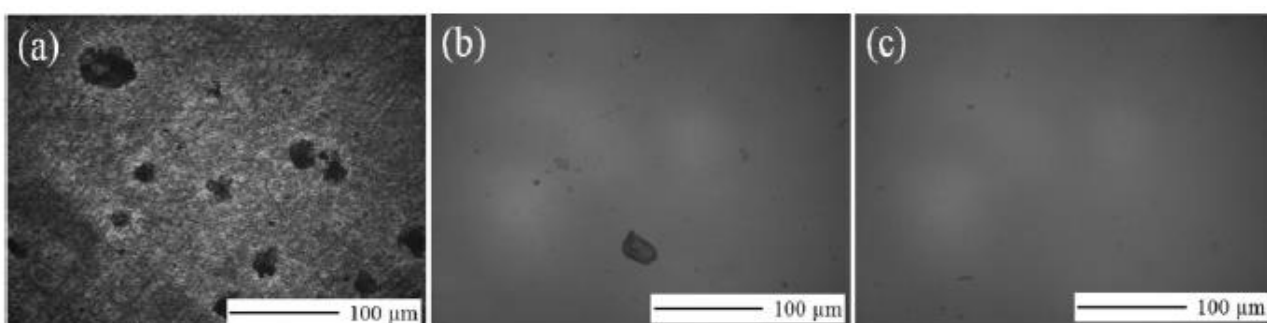
Do oceny własności antykorozyjnych zastosowano pomiary EIS. Powłoka CrN uszczelniona TiO_xN_y-TiN wykazuje najwyższy moduł impedancji, natomiast stal bez powłok ma tę wartość najniższą. Po nałożeniu powłoki CrN moduł impedancji przy niskiej częstotliwości 0,01 Hz zwiększa się o więcej niż jeden rząd wielkości, co oznacza, że powłoka CrN wykazuje znacznie

lepszą odporność na korozję niż 316L (Rys. 14). Natomiast analizując Rys. 15 można zauważyć, że stalowe podłoże jest skorodowane. W przypadku CrN zjawisko korozji znacznie maleje, natomiast po uszczelnieniu warstwą $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{-TiN}$ obserwuje się niewiele drobnych wżerów [23].



Rysunek 14. Wyniki OCP stali 316L bez i z powłoką trawioną w roztworze 3,5% wag. NaCl [23]

Figure 14. OCP results of the coated and uncoated 316 L substrates in 3.5 wt% NaCl Solution [23]



Rysunek 15. Obraz optyczny próbek po testach polaryzacji a) stal 316L, b) powłoka CrN c) $\text{TiO}_x\text{-TiN}$ na CrN [23]

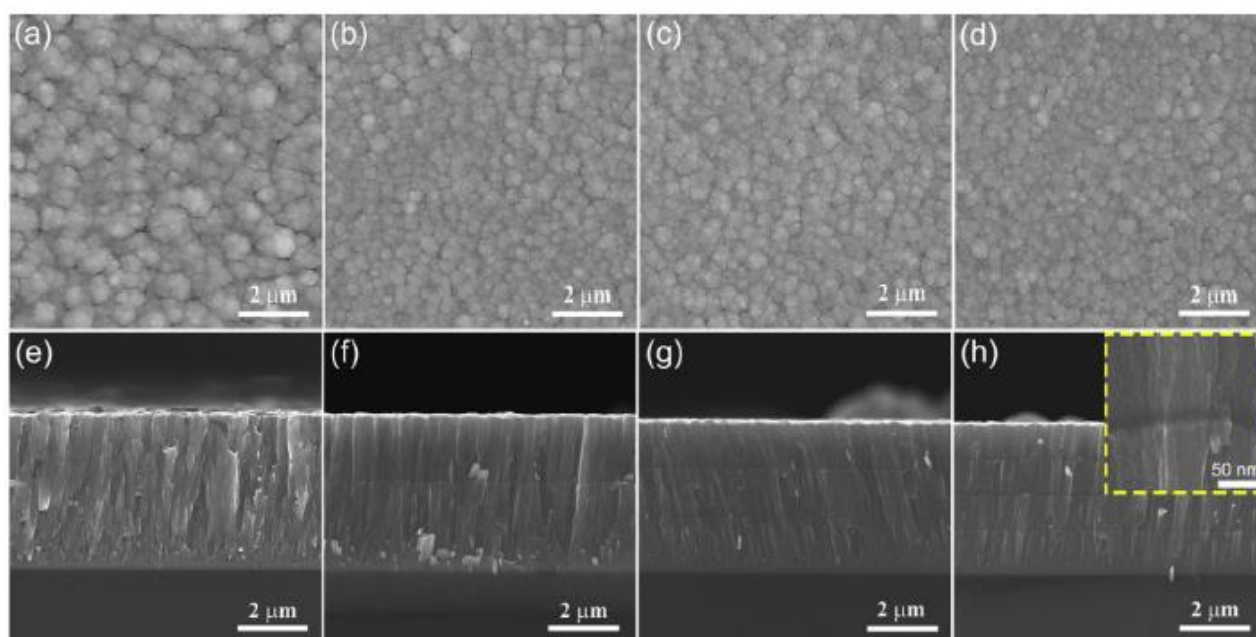
Figure 15. Optical images of samples after the polarization tests: (a) bare 316L substrate, (b) CrN, and (c) CrN sealed with $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{-TiN}$ [23]

3.2 CrAlSiN/Al₂O₃

W artykule [24] omówiono właściwości powłoki hybrydowej składającej się z CrAlSiN naniesionego metodą PVD i Al₂O₃ zdetonowanego metodą ALD. Powłoki azotkowe poprawiają żywotność i wydajność detali ze względu na wysoką twardość i niski współczynnik

tarcia. Autorzy badania [24] zdecydowali się na dodatkową powłokę Al_2O_3 w celu uszczelnienia powłoki CrAlSiN. Powłoka hybrydowa wykazuje większą odporność korozyjną w porównaniu z CrAlSiN oraz największą twardość.

Powłoka CrAlSiN (Rys. 16a) ma strukturę ziarnistą i chropowatą powierzchnię. Obraz przekroju poprzecznego tej powłoki pokazuje powstawanie kryształu kolumnowego. Można zauważyć, że wielkość ziarna zmniejsza się wraz z nałożeniem warstwy Al_2O_3 (Rys. 16b). Nałożony tlenek glinu hamuje wzrost warstwy azotkowej i zmniejsza jej grubość. Im większa jest liczba warstw tlenkowych, tym mniejsza ziarnistość i tym gęstsza staje się powłoka [24].

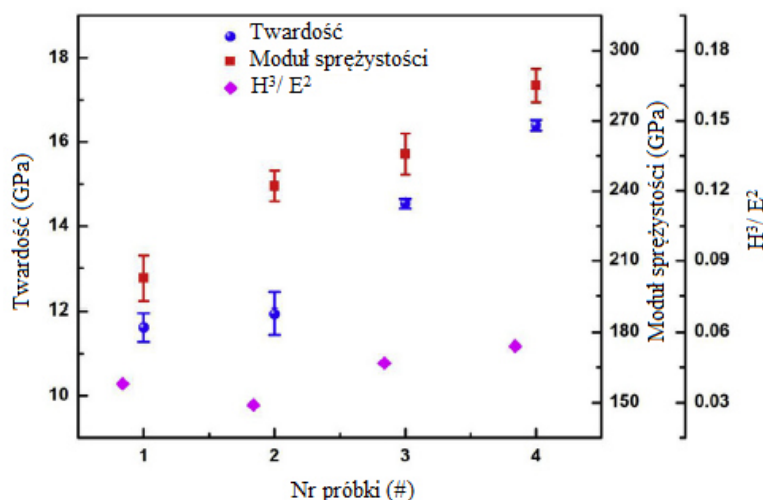


Rysunek 16. Powierzchnia i przekrój z SEM powłok a), e) CrAlSiN b), f) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CrAlSiN}$ 2 cykle osadzania, c), g) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CrAlSiN}$ 3 cykle osadzania, d), h) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CrAlSiN}$ 4 cykle osadzania [24]

Figure 16. Surface and cross-sectional SEM images of CrAlSiN and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CrAlSiN}$ 2#, 3# and 4# of periods [24]

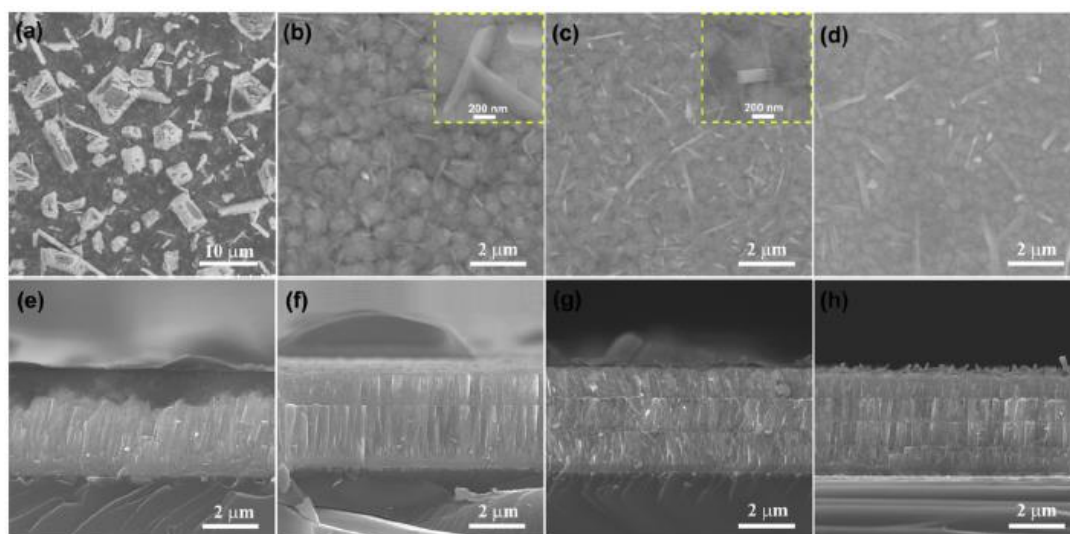
Twardość i moduł sprężystości powłok mierzono za pomocą techniki nanoindentacji z węgelnikiem diamentowym Berkovicha pod stałym obciążeniem 25 mN. W przypadku powłoki CrAlSiN wyniosły one odpowiednio 11 GPa i 200 GPa. Natomiast wielowarstwowa powłoka CrAlSiN/ Al_2O_3 wykazała wyższe wartości. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem ilości warstw Al_2O_3 , twardość i moduł sprężystości powłoki rosną (Rys. 17). Autorzy [24] uważają, że ma to związek z wypełnieniem mikrowad powłoki azotkowej.

Na powierzchni powłoki CrAlSiN widać liczne nieregularne cząstki (Rys. 18a). Są to produkty utleniania, co potwierdzają obrazy przekrojów ukazujące grubą utlenioną warstwę. Dla powłok wielowarstwowych CrAlSiN/ Al_2O_3 obserwowane powierzchnie są jasne i bez dużych cząstek. Wraz ze wzrostem liczby warstw tlenku glinu, produkt utleniania tworzy nano włókna (Rys. 18b). W przekrojach nie zaobserwowano warstw utleniających, co oznacza, że powłoka hybrydowa wykazuje wyższą odporność na utlenianie.



Rysunek 17. Twardość (H) i moduł sprężystości (E) powłoki CrAlSiN i powłoki hybrydowej w zależności od ilości cykli nanoszenia wg [24]

Figure 17. Hardness (H), elastic modulus (E) and H^3/E^2 ratio of the single CrAlSiN coating (1#) and Al₂O₃/CrAlSiN multilayer coatings with various periods (2# - 4#) [24]



Rysunek 18. Powierzchnia i przekrój z SEM a), e) CrAlSiN b), f) CrAlSiN/Al₂O₃ 2 cykle osadzania, c), g) CrAlSiN/Al₂O₃ 3 cykle osadzania, d), h) CrAlSiN/Al₂O₃ 4 cykle osadzania [24]

Figure 18. Surface and cross-sectional SEM images of CrAlSiN and CrAlSiN/Al₂O₃ 2#, 3# and 4# of periods [24]

4. PODSUMOWANIE

Postępujący ciągły rozwój cywilizacji i dążenie do poprawy jakości życia przyczyniają się do intensyfikacji badań naukowych w obszarze metod modyfikacji powierzchni. Stopy metali wykazują szereg użytecznych własności, jednak posiadają wady, które ograniczają ich zastosowanie w niektórych gałęziach przemysłu. Stal 316L, wykorzystywana m.in. w przemyśle medycznym, koroduje w kontakcie ze środowiskiem płynów ustrojowych pacjenta

powodując reakcje alergiczne i stany zapalne. Rozwiązaniem okazują się technologie nanoszenia powłok. Aplikowane warstwy powierzchniowe pozwalają zwiększyć pożądane w biomedycynie właściwości materiału bez pogarszania własności podłoża. Powłoki przedstawione w tym artykule zastawiono w Tablicy 2.

Tablica 2. Zestawienie omawianych powłok oraz ich właściwości

Table 2. Summary of the discussed coatings and their properties

Lp.	Materiał powłoki	Metoda nanoszenia	Właściwości
1.	Ag/AgTa ₂ O ₅	PVD	działanie drobnoustrojowe
2.	CrN	PVD	wysoka twardość, odporność na ścieranie i właściwości antykorozyjne w wodzie morskiej
3.	AlCrTiSiN	PVD	wysoka twardość odporność na ścieranie, stabilność termiczna, odporność na utlenianie , obojętność chemiczną w 3,5% NaCl i 10% roztworze H ₂ SO ₄ .
4.	Ti/TiN	PVD	Wysoka twardość, odporność na ścieranie, odporność korozyjna , hydrofobowość
5.	CrN/ TiO _x N _y -TiN	PVD + ALD	odporność korozyjna
6.	CrAlSiN/Al ₂ O ₃	PVD + ALD	wysoka twardość, odporność korozyjna

W przypadku powłok PVD, (Tablica 2) można zauważyć, że obecnie badania skupiają się głównie na zwiększeniu odporności na ścieranie oraz odporności korozyjnej. Jednak uzyskane wyniki to nie do końca oczekiwane rezultaty, dlatego stosuje się technologie hybrydowe, łączące PVD i ALD. Z badań [23, 24] wynika, że metody te pozwalają w sposób kontrolowany jeszcze bardziej ulepszyć oczekiwane właściwości stali 316L, zwiększając tym samym jej możliwości aplikacyjne. Aktualnie badania nad technologiami hybrydowymi stanowią niszę, jednak tendencja ich rozwoju jest jak najbardziej rosnąca.

PODZIĘKOWANIE

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.



Rzeczpospolita
Polska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



LITERATURA

1. A. Bekmurzayeva, W.J. Duncanson, H.S. Azevedo, D. Kanayeva, Surface modification of stainless steel for biomedical applications: Revisiting a century-old material, *Materials Science and Engineering: C*, 93 (2018) 1073-1089
2. W.Chen, T.Hu, H.Xiao, S.Meng, The effect of microstructure on corrosion behaviour of novel AlCrTiSiN ceramic coating, *Ceramics International* 46 (2020) 12584 - 12592
3. R.Alias, R.Mahmoodian, M. Hamdi Abd Shukor, T.Kamarul, Development and characterization of a multilayer silver/silver-tantalum oxide thin film coating on stainless steel for biomedical applications, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 92 (2019) 89-98
4. D. Stoychev, P.Stefanov, D. Nicolova, I. Valov, T. Marinova, Chemical composition and corrosion resistance of passive chromate films formed on stainless steels 316 L and 1.4301, *Materials Chemistry & Physics* 73 (2002) 252-258
5. V. N. Shukla, H.Saini, D.Kumar, G.Gupta, Corrosion studies of nanostructured AlN coating deposited on 23/8N nitronic steel by PVD method, *Science direct* 4 (2016) 10216–10221
6. E.Marin, L.Guzman, A.Lanzutti, L.Fedrizzi, M.Saikkonen, Chemical and electrochemical characterization of hybrid PVD + ALD hard coatings on tool steel, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 2060-2063
7. L.Dobrzański, A.D.Dobrzańska-Danikiewicz, Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, *Technologie kształtowania struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich przez nanoszenie powłok z fazy gazowej*, *Open Access Library* 5 (2011) 67-74
8. Y.Y Chang, H.L.Huang, H.J. Chen, C.H. Lai, C.H.Wen, Antibacterial properties and cytocompatibility of tantalum oxide coatings with different silver content, *Surface and Coating Technology* 259 B (2014) 193 - 198
9. Y.X. Leng, J.Y.Chen, P.Yang, H.Sun, J.Wang, N.Huang, The biocompatibility of the tantalum and tantalum oxide films synthesized by pulse metal vacuum arc source deposition, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 242 (2006) 30–32.
10. L. Cunha, M.Andritschky, K.Pischow, Z.Wang, Microstructure of CrN coatings produced by PVD techniques, *Thin Solid Films* 355 - 356 (1999) 465-471
11. C. Ould, X.Badiche, P.Montmitonnet, Y.Cachon, PVD coated mill rolls for cold rolling of stainless steel strips—Tribological and mechanical laboratory tests, *Journal of Manufacturing Process* 15 (2013) 77-86

12. C. Liu, Q. Bi, A. Matthews, EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5 N NaCl aqueous solution *Corrosion Science* 43 (2001) 1953–1961
13. L. Shan, Y.Wang, J.Li, X.Jiang, J.Chen, Improving tribological performance of CrN coatings in seawater by structure design, *Tribology International* (2015) 78 – 88
14. W.L. Chen, J. Zheng, X.N. Meng, S.C. Kwon, S.H. Zhang, Investigation on microstructures and mechanical properties of AlCrN coatings deposited on the surface of plasma nitrocarburized cool-work tool steels, *Vacuum* 121 (2015) 194–201.
15. L. Wang, S.H. Zhang, Z. Chen, J.L. Li, M.X. Li, Influence of deposition parameters on hard Cr-Al-N coatings deposited multi-arc ion plating, *Applied Surface Science* 258 (2012) 362–363.
16. P.H. Mayrhofer, H. Willmann, A.E. Reiter, Structure and phase evolution of Cr-Al-N coatings during annealing, *Surf. Coating. Technol.* 202 (2005) 4935–4938.
17. B. Yang, L. Chen, K.K. Chang, W. Pan, Y.B. Peng, Y. Du, Y. Liu, Thermal and thermal-mechanical properties of Ti-Al-N and Cr-Al-N coatings, *International Journal of Refractory Metals Hard Materials* 35 (2012) 235–240.
18. W.Chen, T.Hu, C.Wang, H.Xiao, X.Meng, The effect of microstructure on corrosion behavior of a novel AlCrTiSiN ceramic coating, *Ceramics International* 46 (2020) 1 - 9
19. H. Wang, R. Zhang, Z. Yuan, X. Shu, E. Liu, Z. Han, A comparative study of the corrosion performance of titanium (ti), titanium nitride (TiN), titanium dioxide (TiO₂) and nitrogen-doped titanium oxides (N-TiO₂), as coatings for biomedical applications, *Ceramics International* 41 (2015) 11844–11851.
20. H. XinMei, C. Kuo-Chih, Oxidation kinetics of TiN-containing composites, *Ceramics International* 40 (2014) str. 961–966.
21. S.S. Malvajerdi, A.S.Malvajerdi, M.Ghanaatshoar, Protection of CK45 carbon steel tillage tools using TiN coating deposited by an arc-PVD method, *Ceramics International* 45 (2019) 3816 – 3822
22. S.Jannat, H.Rashtchi, M.Atapour, M.A.Golozar, H.Elmkhah, M.Zhiani, Preparation and performance of nanometric Ti/TiN multi-layer physical vapor deposited coating on 316L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 435 (2019) 226818
23. J.Z. Kong, P.Xu, Y.Q.Cao, A.D.Li, Q.Z.Wang, F.Zhou, Improved corrosion protection of CrN hard coating on steel sealed with TiOxNy-TiN composite layers, *Surface & Coatings Technology* 381 (2020) 125108
24. Dai W., Wang Q., Kim K., Kwon S., Al₂O₃/CrAlSiN multilayer coating deposited using hybrid magnetron sputtering and atomic layer deposition, *Ceramics International* 45 (2019) 35 – 41

Badanie wpływu obróbki laserowej na własności eksploatacyjne nowoczesnych biomateriałów metalowych

J. Popis^a, P. Janiak^a, D. Krużolek^a, S. Schlappa^a, K. Koryciak^a, M. Bonek^b

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

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

Streszczenie: W pracy zaprezentowano wyniki badań prowadzonych na stali austenitycznej chromowo - niklowo - molibdenowej wytworzonej metodą metalurgii proszków. Przedstawiono również wyniki badań wykonanych na spiekanej stali austenitycznej stopowanej przy użyciu lasera proszkiem chromu. Przeprowadzono badania powierzchni stali tj. badanie szerokości lica ściegu, badania metalograficzne mikroskopowe, badania chropowatości powierzchni i badanie mikrotwardości. Pomogły one w określeniu wpływu obróbki laserowej na własności eksploatacyjne biomateriału metalicznego.

Abstract: In this paper presents the results of research on austenitic chrome-nickel-molybdenum steel produced by the powder metallurgy method. The paper presents the results of tests performed on sintered austenitic steel alloyed with a chrome powder laser. The steel surface was tested, i.e. the bead face width, microscopic metallographic tests, surface roughness tests and microhardness tests. The influence of laser treatment on the operational properties of metallic biomaterial was determined.

Słowa kluczowe: biomateriały metalowe, spiekana stal austenityczna, laser diodowy HPDL

1. WSTĘP

Biomateriał to każda substancja inna niż lek albo kombinacja substancji naturalnych lub syntetycznych, która może być użyta w dowolnym okresie, a której zadaniem jest uzupełnienie lub zastąpienie tkanek narządu, albo jego części lub spełnienie ich funkcji. Materiał biomedyczny musi spełniać określone wymogi, ponieważ środowisko, w którym będzie pracował jest niezwykle wymagające, jest nim ludzki organizm. Biomateriał powinien cechować się odpowiednimi własnościami mechanicznymi, odpornością na zużycie cieerne, dobrą odpornością korozyjną, nie może wywoływać odczynów alergicznych, tworzyć zakrzepów i musi być w pełni akceptowalny przez ludzki organizm. Istnieją cztery grupy biomateriałów metalowych, są to: stale austenityczne, stopy na osnowie kobaltu, tytan i stopy tytanu oraz stopy z pamięcią kształtu.

Informacje o zastosowaniu biomateriałów metalowych można znaleźć już w XVI-wiecznej literaturze, Petronius wykorzystał płytkę wykonaną ze złota do pokrycia wady podniebienia. W XVII wieku do szycia ran stosowano drut z żelaza, złota i brązu. W 1877 roku Listers przeprowadził operację zespolenia kości przy użyciu srebrnych trzpieni. Około dziesięć lat później przeprowadzono szynowanie kości za pomocą płytek z aluminium, srebra i mosiądzu przytwierdzonych do kości śrubą. Biomateriały metalowe były udoskonalane i wykorzystywane w medycynie. Od 1920 roku stosowane biomateriały charakteryzowały się lepszą biotolerancją. Dzięki rozwijającym się technologiom odlewniczym możliwe było otrzymanie implantów o złożonych kształtach. Postęp w konstrukcji implantów oraz wyniki z prowadzonych badań dotyczących biomechaniki i biotolerancji doprowadziły do urozmaicenia składów chemicznych i struktury stopów stosowanych jako implanty. Materiały metaliczne znalazły zastosowanie w kardiochirurgii i kardiologii zabiegowej. Wykorzystano je na elementy sztucznych zastawek serca, pierścieni i koszyków w zastawkach kulkowych. Stopy kobaltu oraz tytan i jego stopy są najczęściej wykorzystywane do produkcji pierścieni.

Biomateriały metaliczne należą do biomateriałów krótkotrwałych, co oznacza, że mogą przebywać w środowisku tkankowym do dwóch lat, należą do nich stale austenityczne, które jako pierwsze były wykorzystywane w implantologii. Najbardziej popularną stałą austenityczną odporną na korozję jest stal chromowo - niklowo - molibdenowa. Zawartość pierwiastków austenitotwórczych i ferrytotwórczych powinna być dobierana z uwzględnieniem ich oddziaływania, na podstawie równoważników chromu i niklu, tak by austenit był termodynamicznie trwały. Zawartość chromu w stali ma znaczący wpływ na jej własności, jeżeli jego ilość wynosi powyżej 13% stal charakteryzuje się dobrą odpornością korozyjną. Wraz ze wzrostem zawartości chromu rośnie odporność stali na korozję naprężeniową. Molibden powoduje wzrost odporności na korozję wżerową oraz zmniejszenie gęstości prądu pasywacji. Stal stosowana jako implant powinna charakteryzować się bardzo dużą czystością metalurgiczną oraz chemiczną - unikanie fosforu oraz wtrąceń tlenkowych i siarczkowych, aby poprawnie spełniała swoje funkcje w organizmie. Stale austenityczne znajdujące zastosowanie w medycynie w porównaniu do innych materiałów szybciej ulegają zniszczeniu. Spowodowane jest to oddziaływaniem środowiska korozyjnego oraz naprężeń ściskających i rozciągających. Takie zjawisko ma miejsce w przypadku implantów stosowanych w ortopedii, traumatologii, chirurgii twarzowo szczękowej. W kardiochirurgii, gdzie stosowane są implanty w postaci stentów i zastawek, nie zużywają się tak szybko, gdyż działają na nie mniejsze obciążenia. Pod wpływem zachodzącej korozji i oddziałującej na implanty metaliczne, uwalniane są do organizmu jony metali, które gromadzą się w tkance otaczającej wszczep oraz w tkankach miękkich, np. w wątrobie. Najbardziej niepożądane skutki wywołuje w organizmie nikiel, który hamuje gojenie i może doprowadzić do odrzucenia implantu [1].

W stomatologii najczęściej stosowane były implanty wykonane z metali szlachetnych, tj. złota, platyny, palladu ze względu na dobrą odporność korozyjną i wysoką wytrzymałość mechaniczną. Jednak ze względu na ich wysoki koszt zaczęto pokrywać powierzchnie implantów metalami szlachetnymi, które nie wywołują reakcji uczuleniowych [2].

2. MATERIAŁ DO BADAŃ I METODYKA BADAWCZA

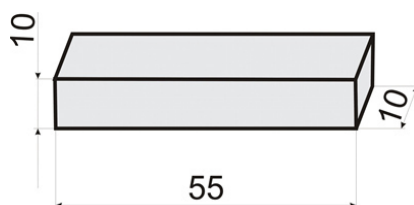
Do badań użyto próbek wykonanych ze stali austenitycznej chromowo - niklowo - molibdenowej wytworzonych metodą metalurgii proszków oraz próbek ze spiekanej stali austenitycznej stopowanej przy użyciu lasera proszkiem chromu. W tabeli 1 podano skład chemiczny badanej stali.

Tabela 1. Stężenie masowe pierwiastków w próbce badanej stali

Table 1. Mass concentration of elements in a sample of the tested steel

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	-	pozostałe

Próbki ze spiekanej stali austenitycznej poddano spiekaniu w piecu próżniowym typu TAV SintVac w temperaturze 1260°C w czasie jednej godziny, przy ciśnieniu 10,6 MPa i schłodzone azotem. Następnie stal 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. Kształt i wymiary próbek na których wykonano laserowe przetapianie przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Kształt i wymiar próbek: próbka spiekanej stali austenitycznej Cr-Ni-Mo

Figure 1. Shape and dimensions of samples: a sample of Cr-Ni-Mo sintered austenitic steel

Warstwę wierzchnią stali austenitycznej spiekanej przetapiano laserem diodowym HPDL Rofin DL 020 o parametrach technicznych przedstawionych w tabelicy 2. Laser diodowy o dużej mocy jest urządzeniem uniwersalnym stosowanym w inżynierii materiałowej do napawania, spawania, wzbogacania powierzchni. Dodatkowo laser jest wyposażony w obrotowy i poruszający się w płaszczyźnie XY stolik roboczy, dyszę gazu ochronnego, układ zasilania i chłodzenia oraz system komputerowy sterujący i kontrolujący pracę lasera jak i położenie stolika roboczego. Oprócz uniwersalności, niezawodności i małych gabarytów do zalet lasera należy także prostokątny (o wymiarach 1,8x6,8 mm lub 1,8 x 3,8 mm) lub linowy kształt ogniska.

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	2000
Zakres mocy, W	100-2000
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 szerokości lica ściegu

Na powierzchni badanych próbek przeprowadzono proces laserowego przetapiania i stopowania proszkiem chromu. Próby prowadzono przy stałej prędkości wynoszącej 0,5 m/min,

zmieniając moc wiązki lasera w zakresie $0,7 \div 2,0$ kW. Wymiary wiązki lasera zogniskowanej na powierzchni materiału wynosiły $1,8 \times 6,8$ mm. Oceny szerokości lica ściegu dokonano za pomocą programu CorelDRAW, gdzie używając odpowiednich narzędzi do obróbki obrazów otrzymano bardzo wiarygodne wymiary. Pomiarów dokonano na początku ściegu, gdzie następowało przyłożenie wiązki lasera do materiału, w środku i na końcu, po czym obliczono ich wartość średnią.

2.2. Badania metalograficzne mikroskopowe

Badania metalograficzne mikroskopowe wykonano na zglądach poprzecznych próbek w stanie wyjściowym po przetopieniu i stopowanych proszkiem chromu przy użyciu lasera HPDL. Zgłady do badań odpowiednio przygotowano poprzez poddanie ich procesowi szlifowania oraz polerowania. Obserwacje mikrostruktury badanej stali prowadzono na mikroskopie świetlnym MEFCA firmy LEICA w zakresie powiększeń od 25 do 1000 razy. Jako odczynnik trawiącego użyto wody królewskiej o składzie $10 \text{ ml HNO}_3 + 30 \text{ ml HCl}$. Czas trawienia wynosił około 10 sekund w temperaturze otoczenia.

2.3. Badania chropowatości powierzchni

Badanie chropowatości powierzchni przeprowadzono na profilografometrze mechanicznym Surtronic 3+ firmy Taylor Hobson w celu zbadania jakości powierzchni po laserowym przetapianiu i stopowaniu.

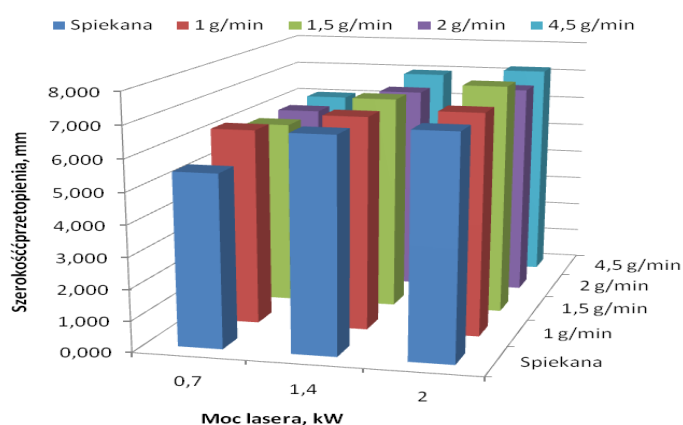
2.4. Badania mikrotwardości

Pomiar mikrotwardości wykonano przy wykorzystaniu metody Vickersa. Pomiaru dokonano na próbkach w stanie wyjściowym przetopionych i stopowanych proszkiem chromu przy pomocy lasera diodowego dużej mocy. Na każdej próbce dokonano po 5 pomiarów twardości i obliczono ich wartość średnią.

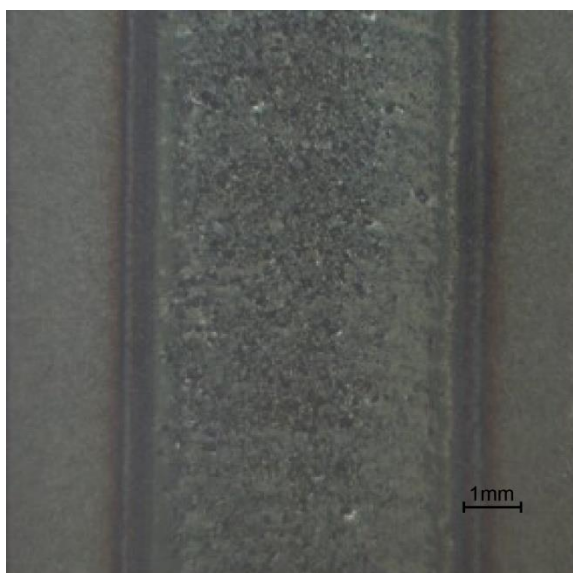
3. WYNIKI BADAŃ

3.1. Wyniki badań szerokości lica ściegu

W wyniku badań szerokości lica ściegu zauważono, że na kształt lica ściegu największy wpływ ma moc wiązki lasera. W analizowanym zakresie mocy lasera zaobserwowano regularny i płaski kształt lica bez podtopień o stosunkowo dużej gładkości. W zależności od mocy lasera otrzymano różne szerokości przetopienia. Im większa moc lasera tym szerokość przetopienia jest większa. Natomiast ilość proszku dodawanego w procesie stopowania nie powodowała istotnych różnic w szerokości ściegu. Stwierdzono również oddziaływanie strumienia gazu osłonowego na topografię powierzchni poddanej laserowej modyfikacji. Wyniki zostały przedstawione na rysunku 2. Wybrane charakterystyczne topografie powierzchni oraz kształt lica ściegu po laserowym przetapianiu i stopowaniu stali w stanie wyjściowym X2CrNiMo17-12-2 przedstawiono na rysunkach 3 - 6.

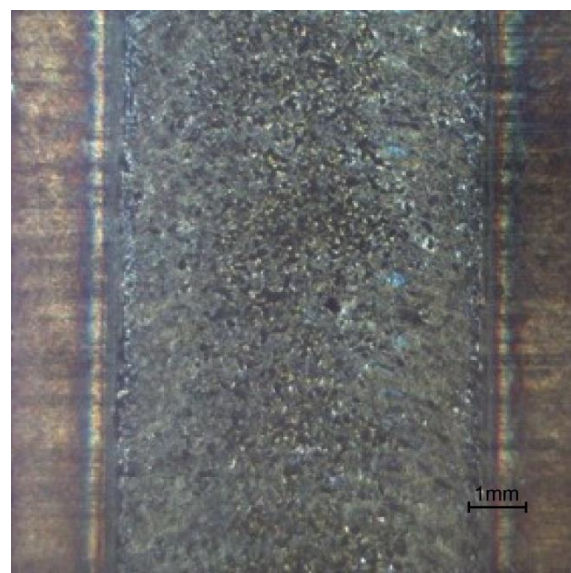


Rysunek 2. Wpływ mocy lasera na szerokość przetopienia
 Figure 2. Effect of laser power on the width of remelting



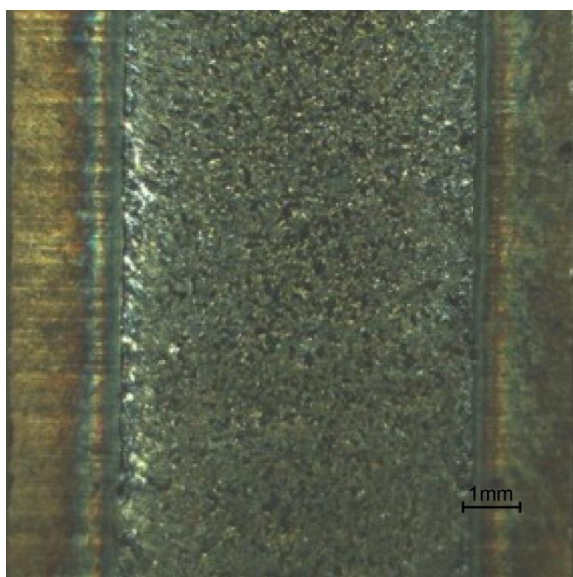
Rysunek 3. Powierzchnia stali w stanie wyjściowym X2CrNiMo18-15-3 po laserowym przetopieniu i stopowaniu; gęstość mocy wiązki 0,7 kW; prędkość skanowania - 0,5 m/min; dodatek proszku chromu- 1 g/min

Figure 3. Steel surface in the initial state of X2CrNiMo18-15-3 after laser remelting and alloying; beam power density 0.7 kW; scanning speed - 0.5 m / min; addition of chromium powder - 1 g / min



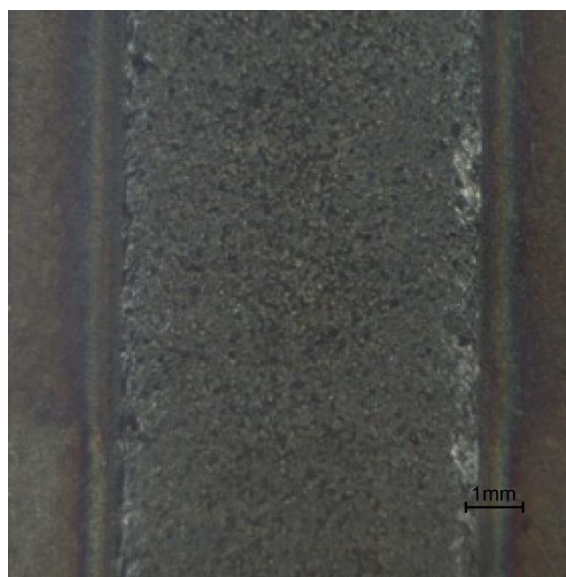
Rysunek 4. Powierzchnia stali w stanie wyjściowym X2CrNiMo18-15-2 po laserowym przetopieniu i stopowaniu; gęstość mocy wiązki 1,4 kW; prędkość skanowania - 0,5 m/min; dodatek proszku chromu- 1 g/min

Figure 4. Steel surface in the initial state of X2CrNiMo18-15-3 after laser remelting and alloying; beam power density 1.4 kW; scanning speed - 0.5 m / min; addition of chromium powder - 1 g / min



Rysunek 5. Powierzchnia stali w stanie wyjściowym X2CrNiMo18-15-2 po laserowym przetopieniu i stopowaniu; gęstość mocy wiązki 1,4 kW; prędkość skanowania – 0,5 m/min; dodatek proszku chromu- 1,5 g/min

Figure 5. Steel surface in the initial state of X2CrNiMo18-15-3 after laser remelting and alloying; beam power density 1.4 kW; scanning speed - 0.5 m / min; addition of chromium powder - 1.5 g / min



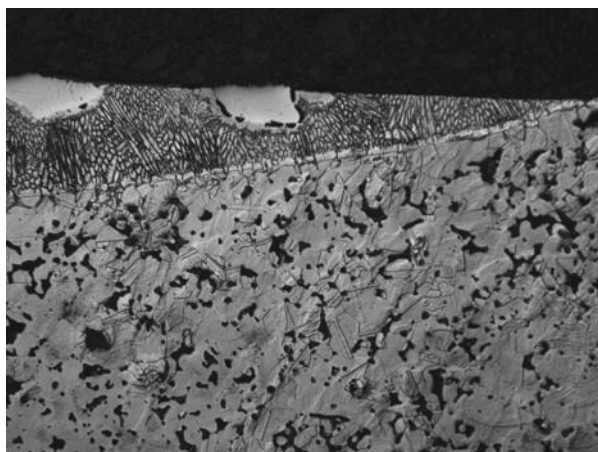
Rysunek 6. Powierzchnia stali w stanie wyjściowym X2CrNiMo18-15-2 po laserowym przetopieniu i stopowaniu; gęstość mocy wiązki 2 kW; prędkość skanowania - 0,5 m/min; dodatek proszku chromu- 2 g/min

Figure 6. Steel surface in the initial state of X2CrNiMo18-15-3 after laser remelting and alloying; beam power density 2 kW; scanning speed - 0.5 m / min; addition of chromium powder - 2 g / min

3.2. Wyniki badań metalograficznych mikroskopowych

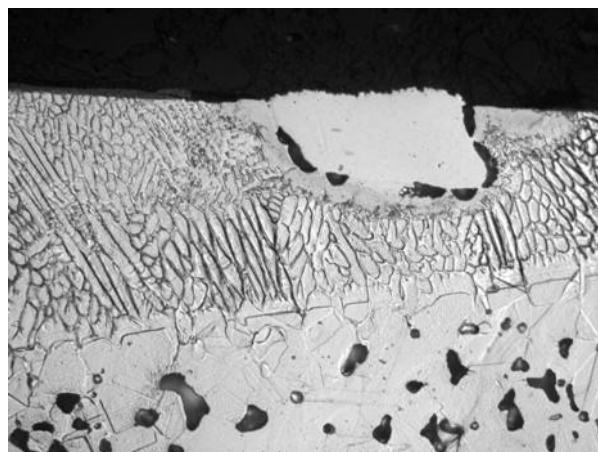
Na podstawie badań metalograficznych stwierdzono występowanie w warstwie wierzchniej badanej stali dwóch stref: strefy przetopionej i strefy wpływu ciepła. Ich grubość zależy od zastosowanych parametrów obróbki laserowej, przede wszystkim od prędkości skanowania oraz użytej mocy wiązki lasera. Badania wykazują, iż 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 ściegu, na które wpływają silne ruchy konwekcyjne ciekłego metalu. Badania metalograficzne wykazały również (rysunki 7 i 8), iż struktura stali konwencjonalnej w stanie wyjściowym składa się z dużych ziaren austenitu z wykształconymi bliźniakami i minimalną ilością węglików. W stali spiekanej zaobserwowano mniejsze ziarna austenitu z dość dużą ilością węglików. Stal spiekana w stanie wyjściowym charakteryzowała również duża porowatość materiału. Struktura materiału krzepnącego po przetopieniu 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 (rysunki 7 i 8).



Rysunek 7. Granica strefy przetopionej warstwy wierzchniej stali 316L po laserowym przetapianiu i stopowaniu proszkiem chromu: moc wiązki- 0,7kW, ilość podawanego proszku- 1g/min, powiększenie 200x

Figure 7. The boundary of the surface layer of the top layer of 316L steel after laser remelting and alloying with chromium powder: beam power - 0.7 kW, amount of powder fed - 1 g / min, magnification 200x

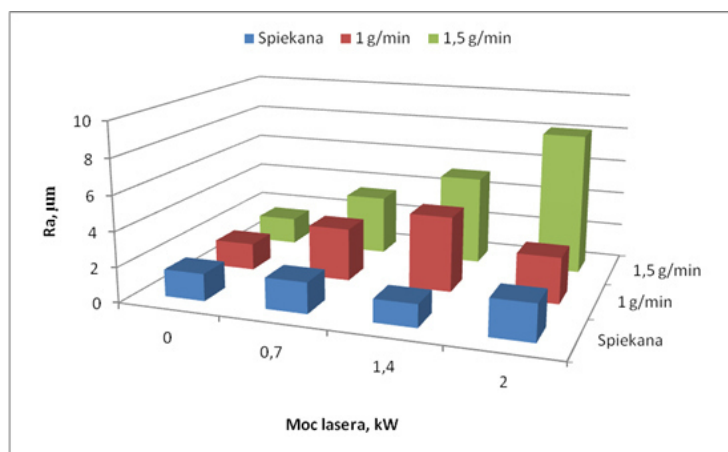


Rysunek 8. Granica strefy przetopionej warstwy wierzchniej stali 316L po laserowym przetapianiu i stopowaniu proszkiem chromu: moc wiązki- 0,7kW, ilość podawanego proszku- 1g/min, powiększenie 500x

Figure 7. The boundary of the surface layer of the top layer of 316L steel after laser remelting and alloying with chromium powder: beam power - 0.7 kW, amount of powder fed - 1 g / min, magnification 500x

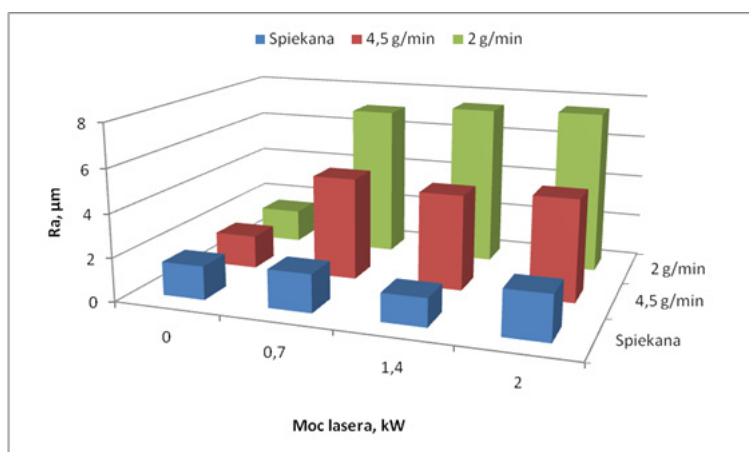
3.3. Wyniki badań chropowatości

Badania chropowatości badanych stali wykazały, że stale X2CrNiMo17-12-2 w stanie wyjściowym i po przetapianiu i stopowaniu proszkiem chromu mają większą chropowatość niż stale X2CrNiMo17-12-2 w stanie wyjściowym i tylko po laserowym przetapianiu. Największą chropowatość ma stal po dodaniu proszku chromu w ilości 1,5 g/min przy mocy lasera 2 kW co odpowiada 4 klasie chropowatości wg Polskiej Normy. Najbardziej gładką stal po stopowaniu chromem uzyskano przy dodawaniu proszku w ilości 1 g/min i mocy lasera 2 kW. Parametr Ra zmalał trzykrotnie z ilości 8,1 μm do 2,6 μm , co odpowiada 6 klasie chropowatości. Stal w stanie wyjściowym poddana tylko przetapianiu odznacza się niższą gładkością powierzchni w stanie wyjściowym i w najkorzystniejszej próbie laserowego przetapiania uzyskano parametr Ra równy 1,29 μm . Wyniki uzyskanej średniej chropowatości zostały przedstawione na rysunkach 9 i 10.



Rysunek 9. Wpływ mocy wiązki lasera na chropowatość powierzchni. Porównanie stali wyjściowej spiekanej 316L z tą samą stalą po stopowaniu proszkiem chromu w ilości 1 g/min, 1,5 g/min

Figure 9. Effect of laser beam power on surface roughness. Comparison of 316L sintered starting steel with the same steel after alloying with chromium powder in the amount of 1 g / min, 1.5 g / min



Rysunek 10. Wpływ mocy wiązki lasera na chropowatość powierzchni. Porównanie stali wyjściowej spiekanej 316L z tą samą stalą po stopowaniu proszkiem chromu w ilości 2 g/min, 4,5 g/min.

Figure 10. Effect of laser beam power on surface roughness. Comparison of 316L sintered starting steel with the same steel after alloying with chrome powder in the amount of 2 g / min, 4.5 g / min.

3.4. Wyniki badań mikrotwardości

Wyniki badań mikrotwardości przedstawiono w tabeli 3. Największą średnią twardością charakteryzowała się próbka spiekanej stali 316L gdy proszek był podawany w ilości 4,5 g/min przy mocy lasera 1,4 kW.

Tabela 3. Wyniki pomiaru mikrotwardości po laserowym przetopieniu i stopowaniu proszkiem chromu spiekanej stali 316L. Proszek podawany był w ilościach: 1 g/min, 1,5 g/min, 2 g/min, 4,5 g/min. Głębokość penetracji diamentowym stożkiem 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 i w niektórych przypadkach 0,7 mm.

Table 3. Results of measurement of microhardness after laser remelting and alloying with chromium powder of sintered 316L steel. The powder was administered in the following amounts: 1 g / min, 1.5 g / min, 2 g / min, 4.5 g / min. The penetration depth of the diamond cone 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5, and in some cases 0.7 mm

Mikrotwardość, HV	Głębokość	Moc lasera, kW		
		0,7	1,4	2
Proszek podany w ilości 1 g/min	0,1	199,4	227,3	179,0
	0,2	142,7	201,1	185,0
	0,3	110,2	201,0	179,2
	0,4	111,9	186,6	199,4
	0,5	92,2	139,6	189,6
	0,7			180,5
Średnia		131,3	191,1	186,5
Proszek podany w ilości 1,5 g/min	0,1	286,1	179,0	197,7
	0,2	145,7	185,0	219,3
	0,3	136,7	179,2	219,3
	0,4	81,1	199,4	199,5
	0,5	130,2	189,6	208,1
	0,7		180,5	204,5
	0,75			186,5
Średnia		156,0	186,5	209,0
Proszek podany w ilości 2 g/min	0,1	180,5	266,8	277,5
	0,2	151,2	280,4	238,0
	0,3	108,4	266,0	223,8
	0,4	126,8	160,5	235,8
	0,5	92,8	97,8	261,7
	0,7			189,6
Średnia		131,9	214,3	247,4
Proszek podany w ilości 4,5 g/min	0,1	286,1	283,3	269,5
	0,2	145,7	277,5	274,8
	0,3	136,7	277,6	256,7
	0,4	81,1	289,1	256,6
	0,5	130,2	196,1	254,3
	0,7		100,1	199,3
Średnia		156,0	264,7	262,4

4. WNIOSKI

1. Przetapianie wpływa na rozdrobnienie struktury w całym badanym zakresie mocy lasera i zróżnicowanie wielkości ziarna w poszczególnych strefach warstwy wierzchniej. Struktura materiału krzepnącego po przetapianiu laserowym charakteryzuje się zróżnicowaną morfologią, związaną z wielokrotną zmianą kierunku wzrostu kryształów, od niewielkich dendrytów, których główne osie zorientowane są zgodnie z kierunkami odprowadzania ciepła na granicy między fazami stałą i ciekłą do drobnych równoosiowych ziarn w strefie przypowierzchniowej.
2. Najlepszą gładkość powierzchni, zarówno dla stali spiekanej jak i litej uzyskano przy gęstości mocy 1,1 kW. Dla spiekanej stali austenitycznej parametr Ra wyniósł 1,17µm, zaś dla stali konwencjonalnej 0,49µm.
3. Odporność korozyjna badanych stali austenitycznych zależy od mocy lasera zastosowanej do przetapiania. Najlepszymi parametrami elektrochemicznymi i tym samym najwyższą odpornością korozyjną po przetapianiu charakteryzują się stale przetopione przy gęstości mocy wynoszącej 2,1 kW.
4. W przypadku stali austenitycznej otrzymanej w procesie metalurgii proszków twardość warstwy wierzchniej wzrasta z gęstością mocy lasera zastosowanej do przetopienia i jest o ok. 25% wyższa od twardości stali w stanie wyjściowym. W przypadku stali austenitycznej wytworzonej metodami konwencjonalnymi twardość utrzymuje się na stałym poziomie lub nieznacznie maleje.

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu Studenckiego Koła Naukowego Laserowej Obróbki Powierzchniowej na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej finansowanego w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” (II konkurs).

LITERATURA:

1. B. Świczko - Żurek, Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2009, ISBN 978-83-7348-272-2
2. D. Williams: Materials Science and Technology – Medical and Dental Materials. R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, vol.14
3. Norma PN-EN 10088
4. M. Blicharski, Inżynieria materiałowa. Stal, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa 2004.
5. L.A. Dobrzański, Metalowe materiały inżynierskie, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa 2004.

Charakterystyka stopu $\text{Fe}_{88-x}\text{B}_{12}\text{La}_x$ ($x=1,2,3$)

J. Popis ^a, P. Janiak ^a, R. Borda ^a, B. Hrapkowicz ^b, S. Lesz ^b, R. Babilas ^b, M. Karolus ^c,
P. Kwapuliński ^c

^a Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, SKN Materiałów Magnetycznych i Kompozytowych
email: julipop111@student.polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład
email: sabina.lesz@polsl.pl

^c Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Instytut Inżynierii Materiałowej

Streszczenie: Nanokrystaliczne materiały magnetyczne cieszą się szerokim zainteresowaniem, odpowiadając na potrzeby elektroniki i elektrotechniki. Istnieje wiele możliwości modyfikacji parametrów syntezy i składu chemicznego w celu uzyskania najbardziej pożądaných własności magnetycznych i mikrostruktury. W pracy został omówiony stop na bazie żelaza, z dodatkiem boru i lantanu. Stop uzyskano metodą topienia indukcyjnego oraz odlewania przy użyciu melt-spinnera. Głównym celem pracy była analiza struktury i własności zarówno stopów wyjściowych w postaci wlewków, jak i uzyskanych taśm. Przeprowadzono badania dyfrakcji rentgenowskiej (XRD – ang. X-ray diffraction), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM – ang. scanning electron microscopy), magnetometrii wibracyjnej (VSM - Vibrating Sample Magnetometer) oraz pomiary mikrotwardości metodą Vickersa.

Abstract: Nanocrystalline magnetic materials are of great interest in order to meet the needs of electronics and electrical engineering. There are many possibilities to modify the synthesis parameters and chemical composition in order to obtain the most desirable magnetic properties and microstructure. The paper discusses an iron-based alloy with the addition of boron and lanthanum. The alloy was obtained by induction melting and casting with a melt-spinner. The main purpose of the work was to analyze the structure and properties of both the starting alloys in the form of ingots and the obtained tapes. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), vibration magnetometry (VSM) and microhardness measurements using the Vickers method were carried out.

Słowa kluczowe: materiały nanokrystaliczne, melt-spinning, własności magnetyczne

1. WPROWADZENIE

W ostatnich latach obserwuje się rosnący wzrost zainteresowania materiałami nanokrystalicznymi, w strukturze których występują krystality o wielkości poniżej 100 nanometrów. Materiały te wypełniają lukę między materiałami amorficznymi a konwencjonalnymi materiałami gruboziarnistymi [1]. Do materiałów tych należy m.in. coraz szersza grupa stopów nanokrystalicznych na bazie żelaza otrzymywanych w wyniku kontrolowanej krystalizacji stopów amorficznych, bądź przez bezpośrednie chłodzenie cieczy metalicznej z odpowiednią szybkością dobraną doświadczalnie dla danego materiału [2].

Nanokrystaliczne materiały metalowe ze względu na sposób otrzymywania najczęściej dostępne są w postaci cienkich taśm w zakresie od 18 do 50 μm [3,4] oraz ultra cienkich o grubości 14 μm [5]. Są to miękkie materiały magnetyczne charakteryzujące się bardzo korzystnym połączeniem takich własności jak duże namagnesowanie nasycenia, duża przenikalność magnetyczna, małe pole koercji, prawie zerowa magnetostrykcja oraz małe straty z pętli histerezy [6,7].

W kryształach pierwiastków tj. żelaza, kobaltu, niklu, gadolinu oraz niektórych związków chemicznych, występuje sprzężenie momentów magnetycznych, polegające na jednakowym ukierunkowaniu momentów magnetycznych sąsiednich atomów w dość dużych obszarach wewnątrz kryształu. Noszą one nazwę domen magnetycznych. Względna przenikalność magnetyczna tychże substancji, nazywanych ferromagnetykami jest dużo większa od jedności i może przekroczyć wartość rzędu 10^4 . Efektowną cechą ferromagnetyków jest występowanie stanu o dużej wartości przenikalności μ poniżej temperatury Curie T_c , powyżej której drgania cieplne niszczą strukturę domenową. Temperatura ta jest charakterystyczna dla każdego pierwiastka, ma różną wartość. Powyżej T_c zachodzi gwałtowny spadek przenikalności magnetycznej μ od dużej wartości typowej dla ferromagnetyków do wartości niewiele większej od jedności, charakterystycznej dla paramagnetyków. Wzrost temperatury powoduje zatem zmniejszenie namagnesowania ferromagnetyka [8].

Namagnesowanie danej substancji można przedstawić za pomocą pętli histerezy magnetycznej, czyli zamkniętej krzywej opisującej zmiany indukcji magnetycznej lub polaryzacji w materiale ferromagnetycznym, wywołane zmianami natężenia zewnętrznego pola magnetycznego. Pole powierzchni pętli histerezy jest proporcjonalne do strat energii podczas przemagnesowania. Szeroka pętla histerezy charakteryzuje materiały magnetycznie twarde (magnesy), natomiast wąska pętla histerezy - materiały magnetycznie miękkie. Najlepsze materiały magnetycznie miękkie powinny posiadać koercję mniejszą niż 0,1 A/m, z kolei nowoczesne materiały magnetycznie twarde mogą posiadać koercję rzędu 20 MA/m [6,9]. Istnieją również tzw. materiały magnetyczne półtwarde, gdzie morfologia pętli histerezy magnetycznej obrazuje kompromis uzyskany pomiędzy ilością zgromadzonej energii, a łatwością z jaką materiał ulega przemagnesowaniu. Analizując pętlę histerezy można dostrzec, że raz namagnesowany materiał ferromagnetyczny utrzymuje swoje namagnesowanie nawet pod nieobecność zewnętrznego pola magnetycznego [7,9].

Zmiana natężenia lub kierunku zewnętrznego pola magnetycznego powoduje zmiany temperatury ciała magnetycznego a tym samym powstanie zjawiska magnetokalorycznego. Zjawisko to znajduje zastosowanie w chłodnictwie, gdyż pozwala na ograniczenie zużycia energii potrzebnej do zasilania urządzeń chłodniczych, np. lodówek, reaktorów jądrowych. Zjawisko chłodzenia magnetycznego polega na przyłożeniu, w warunkach adiabatycznych, zewnętrznego pola magnetycznego do materiału ferromagnetycznego, czego skutkiem jest

uporządkowanie momentów magnetycznych a tym samym zmniejszona zostaje magnetyczna część entropii całkowitej układu [10].

W niniejszej pracy został wytworzony i zbadany stop na bazie żelaza z dodatkiem boru oraz lantanu. Żelazo jest pierwiastkiem należącym do grupy metali przejściowych, który występuje najczęściej w jądrze zewnętrznym i wewnętrznym Ziemi. Jedną z odmian alotropowych żelaza - α krystalizuje w sieci krystalicznej układu regularnego przestrzennie centrowanego (*bcc-ang. body-centred cubic*) typu A2. W danym polu zewnętrznym magnesowanie jest największe w kierunku krawędzi sześciianu a najmniejsze po przekątnej przestrzennej sześciianu. Dzięki temu kierunek w kryształach żelaza zgodny z kierunkiem krawędzi jego komórki elementarnej to kierunek łatwego magnesowania, kierunek po przekątnej to kierunek trudnego magnesowania [11,12].

Bor, wchodzący w skład badanego stopu jest to dość twardy (twardość 9,3 w skali Mohsa), jest półmetalem, słabo przewodzącym prąd elektryczny. W wyniku wprowadzenia do stopów określonej ilości półmetali takich jak przykładowo B, czy Si i niemetali, np. C, P oraz pierwiastków ziem rzadkich, można uzyskać mniejsze szybkości krytyczne chłodzenia. Pozwala to na zwiększenie zdolności do zeszklenia stopów [13-15]. Bor jest ferromagnetykiem wykorzystywanym w technice jądrowej do produkcji szkła ochronnego, liczników borowych i prętów regulacyjnych reaktorów jądrowych. W przypadku materiałów magnetycznych ich struktura może być modyfikowana poprzez wprowadzanie atomów międzywęzłowych boru, węgla, azotu w celu zwiększenia anizotropii oraz zmiany oddziaływań między elektronami w komórce elementarnej [16,17].

Lantan jest metalem o słabych oddziaływaniach między elektronami, czego skutkiem jest niska temperatura Curie oraz bardzo szybkie namagnesowanie. W połączeniu z metalami przejściowymi lantanowce uzyskują zadowalające właściwości magnetyczne, a co za tym idzie znajdują zastosowanie we współczesnym świecie. Nowoczesne materiały magnetyczne opierają się na lantanowcach (Nd, Sm, Pr), które zapewniają anizotropię magnetyczną oraz na pierwiastkach metali przejściowych (Fe, Co), które pozwalają uzyskać duże namagnesowanie i wysoką temperaturę Curie [18]. Lantanowce razem ze skandowcami (itry i skand) wchodzi w skład rodziny pierwiastków chemicznych nazywanej metalami ziem rzadkich. Pierwiastki takie jak La i Y, wykazują odpowiednio duże namagnesowanie spontaniczne, co decyduje o ich zastosowaniu na materiały magnetyczne [17].

2. MATERIAŁ DO BADAŃ I METODYKA

Badane stopy wytwarzano metodą odlewania na powierzchnię wirującego bębna chłodzącego otrzymując materiał w postaci taśm. W tym celu przygotowano stop wyjściowy stosując jako materiały wsadowe: Fe o czystości 99,99 % (firma MaTecK), B o czystości 99,9% (firma MaTecK) oraz La o czystości 99,9% (firma Alfa Aesar). Materiały wsadowe topiono w piecu indukcyjnym, prowadząc rafinację stopu tak długo, aby uzyskać jego jednorodność. Następnie płynny stop przelano do płaskiej wlewnicy, zapewniając łatwe pokruszenie uzyskanego wlewką na części o wielkości mieszczącej się w wymiarach tygła odlewniczego. Tak spreparowane stopy wyjściowe ponownie topiono i odlewano metodą melt-spinning na powierzchnię wirującego bębna chłodzącego w atmosferze argonu. Parametry tego procesu były następujące:

- prędkość liniowa bębna chłodzącego 30 m/s,
- temperatura odlewania ciekłego stopu 1500°C,
- ciśnienie wypychające ciekły stop metaliczny z tygła odlewniczego 0,3 bar.

Taśmy stopu $Fe_{88-x}B_{12}La_x$, gdzie $x=1,2,3$ [%at.] o oznaczeniach podanych w tablicy 1 posiadały grubość ok. 30 μm i szerokość ok. 7 mm.

Tablica 1. Skład chemiczny oraz oznaczenia badanego stopu $Fe_{88-x}B_{12}La_x$ ($x=1,2,3$) [%at.]
Table 1. The chemical composition and designations of the tested alloy $Fe_{88-x}B_{12}La_x$ ($x = 1,2,3$)

Stężenie pierwiastka x	1	2	3
Skład chemiczny [%at.]	$Fe_{87}B_{12}La_1$	$Fe_{86}B_{12}La_2$	$Fe_{85}B_{12}La_3$
Oznaczenie	La1	La2	La3

Do wytworzenia próbek wykorzystano piec indukcyjny oraz melt-spinner, który poprzez proces gwałtownego chłodzenia daje możliwość wytworzenia stopów metastabilnych m.in. nanokrystalicznych. Do analizy struktury i własności zastosowano szereg metod badawczych takich jak: dyfrakcja rentgenowska (XRD), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), magnetometria wibracyjna (VSM) oraz pomiary twardości. Badaniom rentgenograficznym oraz twardości poddano zarówno stopy wyjściowe w postaci odpowiednio przygotowanych preparatów z wlewków jak i taśmy.

2.1. Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Badanie składu fazowego z wykorzystaniem analizy rentgenowskiej przeprowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim Empyrean firmy PANalytical stosując filtrowane Ni promieniowanie lampy Cu. Metoda ta opiera się na rejestracji obrazów dyfrakcyjnych promieni rentgenowskich, które powstają w wyniku interakcji tego promieniowania z chmurami elektronowymi atomów, tworzących analizowany kryształ. Badanie polega na identyfikacji faz wchodzących w skład badanego materiału.

2.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Morfologię przelomów zbadano z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej - SEM. Jest to technika służąca do charakterystyki powierzchni, obszarów przypowierzchniowych, składu chemicznego oraz struktur materiałów. Do badania wykorzystywana jest wiązka elektronów oraz ich oddziaływanie z materia, co pozwala uzyskać wiele ważnych informacji dotyczących analizowanych próbek. Badanie przeprowadzono na wysokorozdzielczym mikroskopie elektronowym skaningowym HRSEM SUPRA 35 firmy Zeiss.

2.3. Magnetometria wibracyjna (VSM)

Własności magnetyczne (pole koercji H_c oraz namagnesowanie nasycenia M_s) wyznaczono w oparciu o pętle histerezy wyznaczone przy użyciu magnetometru wibracyjnego (VSM - ang. Vibrating Sample Magnetometer) Quantum Design PPMS-7. Próbki do badań zostały rozkruszone i umieszczone w pojemniku mocowanym do wibrującego pręta połączonego z modułem VSM. Badania przeprowadzono w temperaturach: 10, 40, 200 i 300 K.

2.4. Mikrotwardość

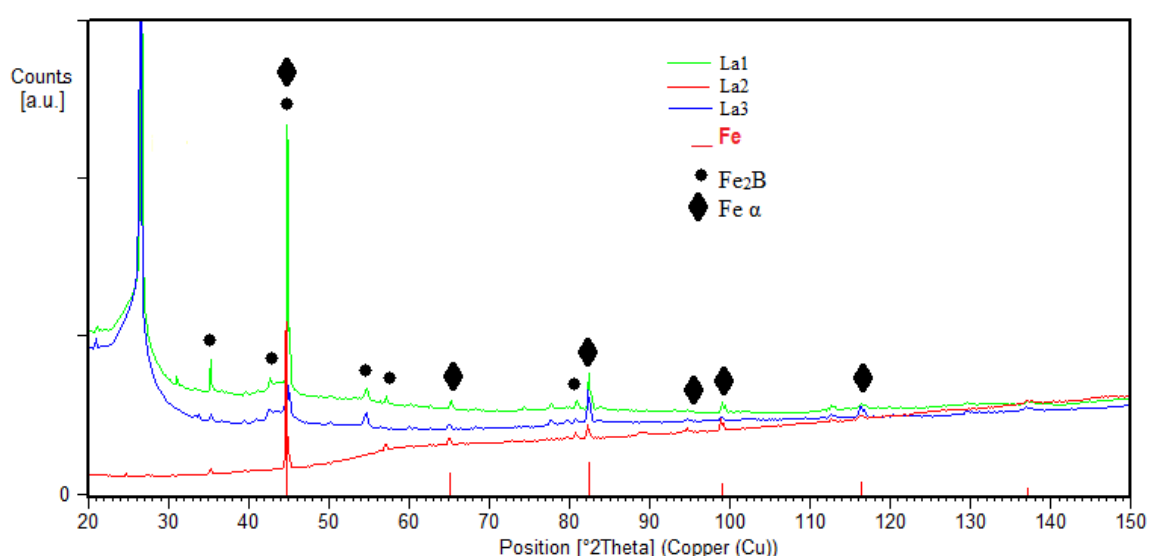
Badanie mikrotwardości metodą Vickersa przeprowadzono na zglądach oraz taśmach metalicznych. Pomiar wykonano na twardościomierzu FUTURE-TECH FM-ARS 9000.

Według normy PN-EN ISO 6507-1:2018-05 twardość mierzona przy obciążeniu węgelnika poniżej 9,81 N (1 kgf) nosi nazwę mikrotwardości. Metoda ta polega na wciskaniu w badany materiał diamentowego ostrosłupa o podstawie kwadratu i kącie między przeciwległymi ścianami równym 136° . Powstałe odciski mają małe rozmiary dzięki czemu możliwy jest pomiar twardości pojedynczych ziaren, wtrąceń niemetalicznych. Mikrotwardość wykorzystywana jest do badania procesów dyfuzji, efektów odkształcenia plastycznego, anizotropii własności, zjawisk zachodzących w pobliżu granic ziarn oraz do badania wpływu różnych czynników i procesów na własności materiałów. Pomiar twardości przeprowadzono stosując obciążenie 50 gf (HV 0,05), dokonując 5 pomiarów na każdej próbce. Obliczono wartości średnie oraz odchylenie standardowe mikrotwardości próbek.

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) stopów wyjściowych w postaci wlewków oraz taśm wytworzonych metodą melt-spinnig przedstawiono odpowiednio na rysunkach 1 i 2.

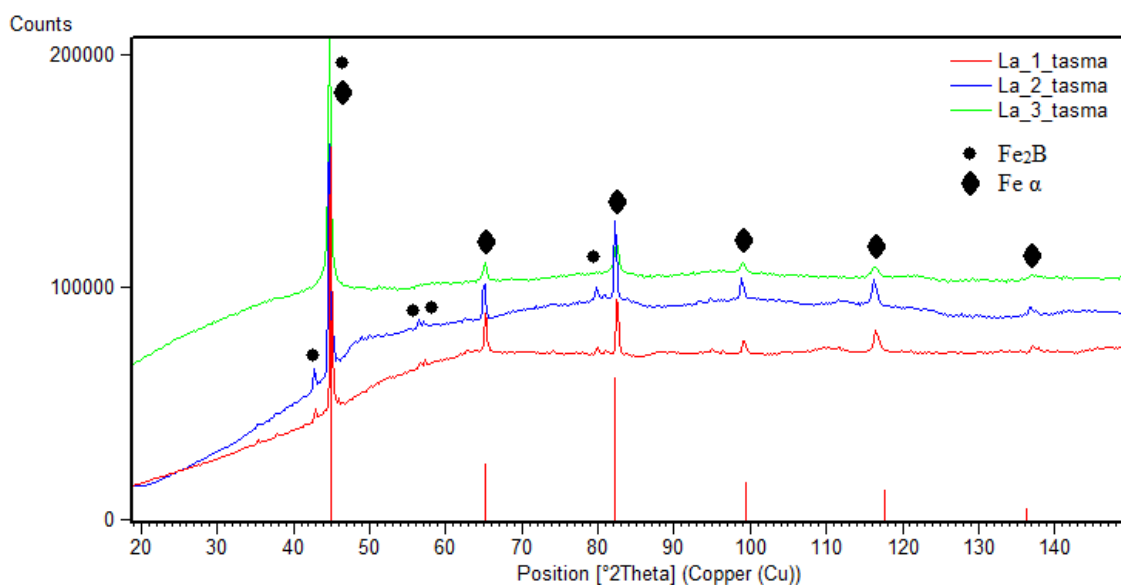


Rysunek 1. Dyfraktogramy uzyskane dla wlewka stopu $Fe_{88-x}B_{12}La_x$ ($x=1,2,3$) oznaczonego odpowiednio La1, La2 i La3

Figure 1. The X-ray diffraction patterns obtained for ingot of $Fe_{88-x}B_{12}La_x$ alloy ($x = 1,2,3$) marked with the La1, La2 and La3, respectively

Wyniki badań struktury próbek w postaci wlewków stopu $Fe_{88-x}B_{12}La_x$ ($x=1,2,3$) uzyskane metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) wskazują, że ich struktura jest krystaliczna (rys. 1). Na dyfraktogramie (rys. 1) występują piki pochodzące od faz: $Fe\alpha$ oraz Fe_2B . Pik występujący przy kącie $2\theta=26^\circ$ pochodzi od żywicy, w której zostały zatopione fragmenty wlewka.

Wyniki badań rentgenograficznych taśm metalicznych przedstawionych na rysunku 2 wskazują, że w strukturze wytworzonych taśm występuje faza Fe_2B . Widoczne są również piki pochodzące od $Fe\alpha$ krystalizującego w sieci A2.

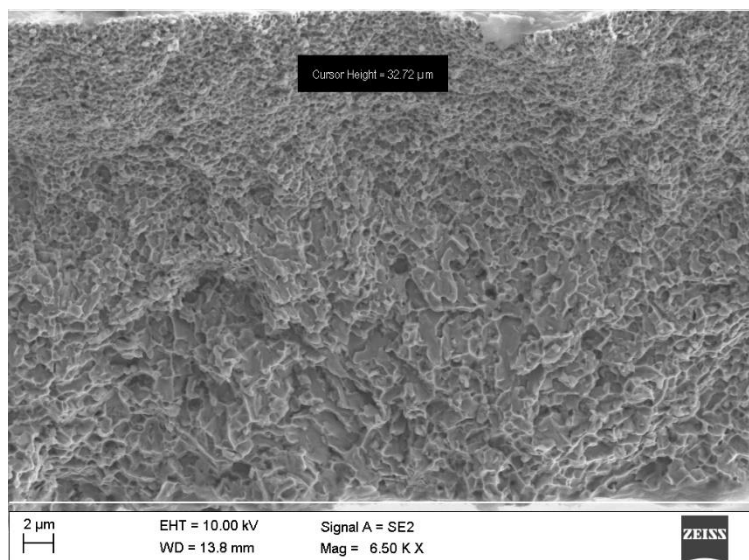


Rysunek 2. Dyfraktogramy uzyskane dla taśm stopu $Fe_{88-x}B_{12}La_x$ ($x=1,2,3$) oznaczonego odpowiednio La1, La2 i La3

Figure 2. X-ray structural analysis of tapes of $Fe_{88-x}B_{12}La_x$ alloy ($x = 1,2,3$) marked with the La1, La2 and La3

3.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Na rysunku 3 została przedstawiona morfologia przelomu wybranej taśmy La2 o składzie $Fe_{86}B_{12}La_2$.



Rysunek 3. Obraz SEM morfologii przelomu taśmy stopu La2 z zaznaczeniem jej grubości

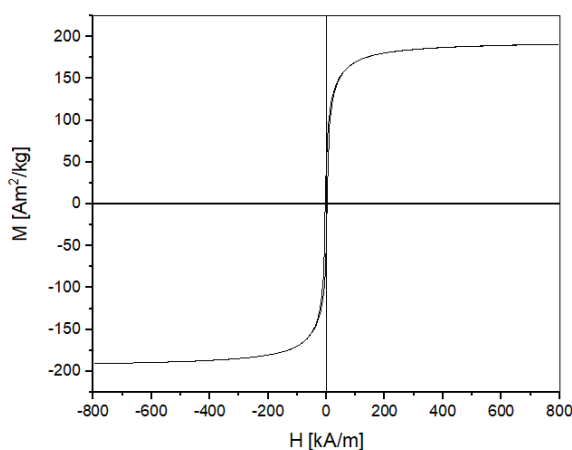
Figure 3. SEM image of fracture morphology of the La2 tape with its the thickness marked

Wyniki badań SEM wskazują, że przelom taśmy jest łuskowy. Wynik badania uzyskanego w skaningowej mikroskopii elektronowej pozwolił na określenie grubości taśmy, która wynosi 32,72 μm .

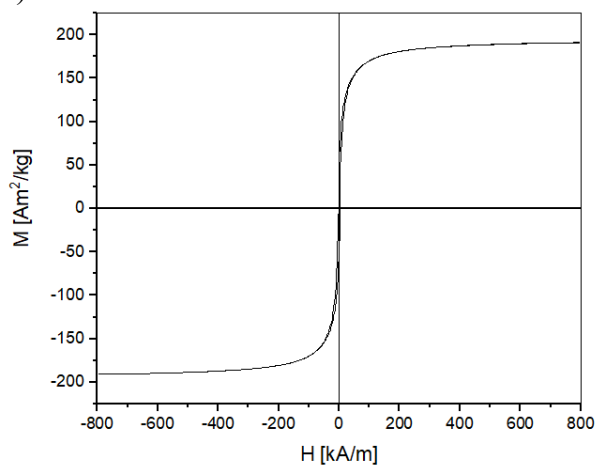
3.3. Magnetometria wibracyjna (VSM)

Przykładowe pętle histerezy magnetycznej reprezentatywnych próbek stopu $Fe_{88-x}B_{12}La_x$ ($x=2$) wyznaczone przy użyciu magnetometru wibracyjnego (VSM) w temperaturach: 10, 40, 200 i 300 K przedstawiono na rysunku 4. Wyniki badań własności magnetycznych (pole koercji H_c oraz namagnesowanie nasycenia M_s) próbek stopu La2 wyznaczone w oparciu o pętle histerezy (rys. 4) zestawiono w tablicy 2. Namagnesowanie nasycenia M_s próbek stopu La2 zmierzone w różnych temperaturach (od 10 do 300 K) jest podobne i mieści się w zakresie od 189 do 191 Am^2/kg (rys. 4 a-d, tablica 2). Ze wzrostem temperatury maleje pole koercji taśm stopu (rys. 4 a-d). Najmniejsze pole koercji H_c występuje w temperaturze 300 K ($\sim 27^\circ C$), wartość ta wynosi 0,7 kA/m (0,9 mT) (rys. 4d, tablica 2).

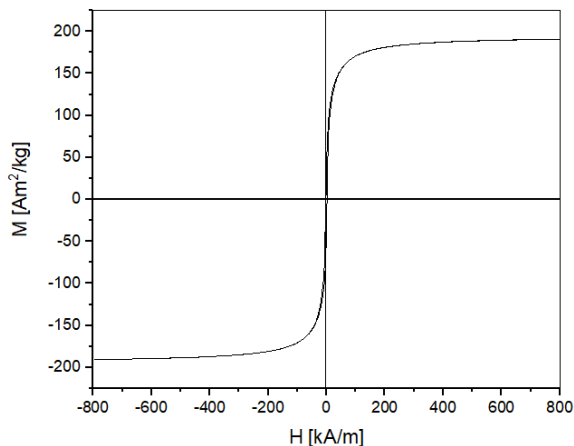
a) 10K



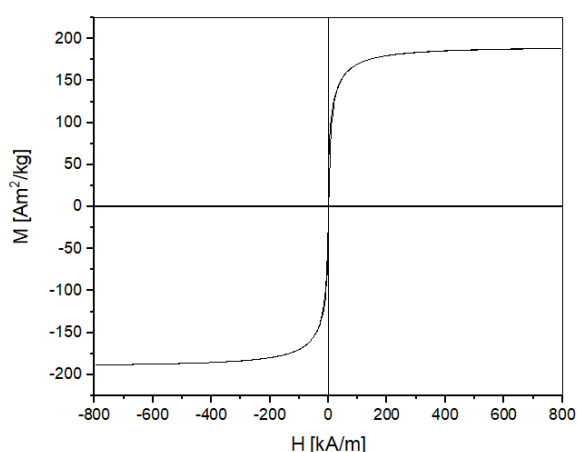
b) 40K



c) 200K



d) 300K



Rysunek 4. Pętle histerezy stopu La2 mierzone w różnych temperaturach: a) 10 K, b) 40 K, c) 200K i d) 300K

Figure 4. The hysteresis loops of La2 alloy in various temperature measured: a) 10 K, b) 40 K, c) 200K i d) 300K

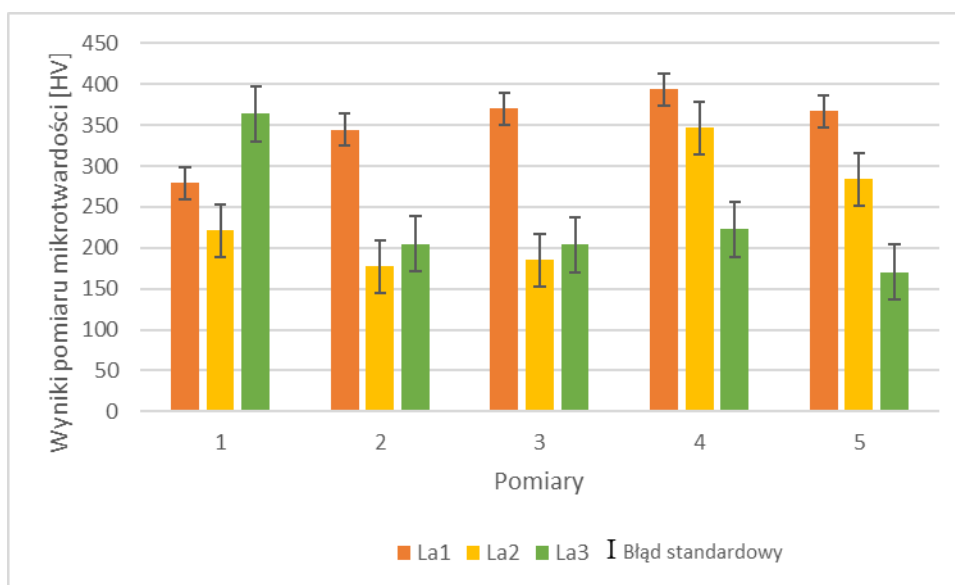
Tablica 2. Własności magnetyczne (namagnesowanie nasycenia M_s oraz pole koercji H_c) stopu La2

Table 2. Magnetic properties (saturation magnetization - M_s and coercive force - H_c) of the La2 alloy

Oznaczenie próbek	Temperatura [K]	Namagnesowanie nasycenia [Am^2/kg]	Pole koercji [kA/m]	Pole koercji [mT]
La2_10K	10	191	3,1	3,9
La2_40K	40	191	1,9	2,4
La2_200K	200	191	1,8	2,3
La2_300K	300	189	0,7	0,9

3.4. Mikrotwardość

Wyniki pomiarów mikrotwardości przedstawiono na rysunku 5 oraz w tablicy 3.



Rysunek 5. Wyniki pomiarów mikrotwardości wlewka stopu $\text{Fe}_{88-x}\text{B}_{12}\text{La}_x$ ($x=1,2,3$)

Figure 5. Results of measurements of microhardness of the $\text{Fe}_{88-x}\text{B}_{12}\text{La}_x$ alloy ingot ($x = 1,2,3$)

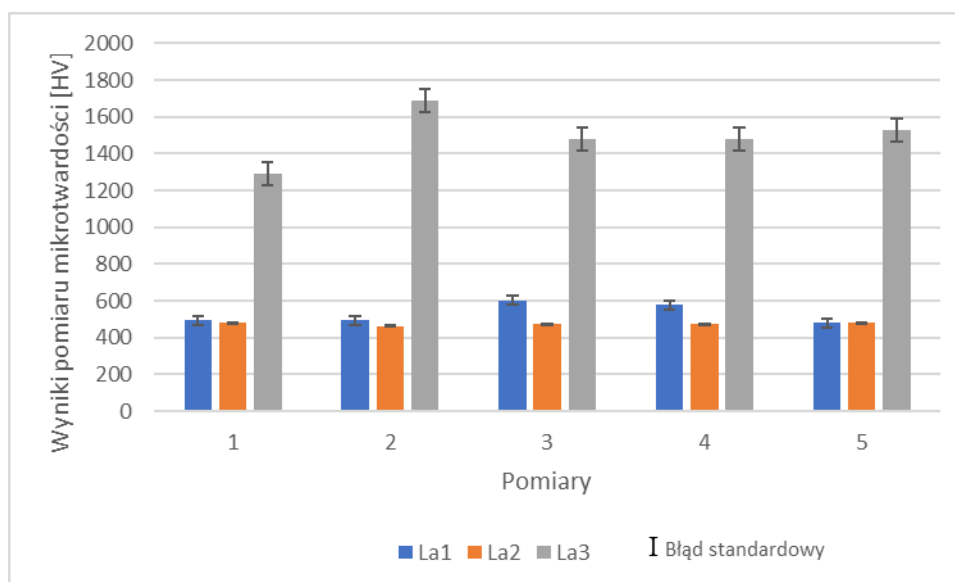
Tablica 3. Wyniki pomiarów mikrotwardości wlewka stopu $\text{Fe}_{88-x}\text{B}_{12}\text{La}_x$ ($x=1,2,3$) wraz z średnią wartością mikrotwardości i odchyleniem standardowym

Table 3. Results of measurements of microhardness of the $\text{Fe}_{88-x}\text{B}_{12}\text{La}_x$ ($x = 1,2,3$) alloy ingot with the average and standard deviation

Próbka	La1	La2	La3
Pomiar 1	279	221	364
Pomiar 2	344	177	205
Pomiar 3	370	185	204
Pomiar 4	394	347	223
Pomiar 5	367	284	170
Średnia	309	231	250
Odchylenie standardowe	115	107	61

Uzyskane wyniki mikrotwardości wlewka wskazują, że największą twardością charakteryzuje się wlewek stopu $Fe_{87}B_{12}La_1$ i wartość ta wynosi 309 HV (rys. 5, tablica 3).

Wyniki badań mikrotwardości taśm stopu $Fe_{88-x}B_{12}La_x$ ($x=1,2,3$) przedstawiono na rysunku 6 oraz w tablicy 4.



Rysunek 6. Wyniki pomiarów mikrotwardości taśm stopu $Fe_{88-x}B_{12}La_x$ ($x=1,2,3$)

Figure 6. Results of measurements of the microhardness of tapes of $Fe_{88-x}B_{12}La_x$ ($x = 1,2,3$) alloy

Tablica 4. Wyniki pomiarów mikrotwardości taśm stopu $Fe_{88-x}B_{12}La_x$ ($x=1,2,3$) wraz z średnią wartością mikrotwardości i odchyleniem standardowym

Table 4. Results of measurements of the microhardness of tapes of $Fe_{88-x}B_{12}La_x$ ($x = 1,2,3$) alloy

with the average and standard deviation

Próbka	La1	La2	La3
Pomiar 1	495	479	1293
Pomiar 2	495	464	1687
Pomiar 3	603	473	1480
Pomiar 4	577	473	1479
Pomiar 5	479	482	1531
Średnia	530	474	1494
Odchylenie standardowe	56	7	141

Największą twardością (1494 HV) charakteryzują się taśmy stopu $Fe_{85}B_{12}La_3$ (rys. 6, tablica 4).

4. WNIOSKI

1. W strukturze wlewów oraz wytworzonych taśm stopu $Fe_{88-x}B_{12}La_x$ ($x=1,2,3$) występują krystaliczne fazy: $Fe\alpha$ oraz Fe_2B .

2. Ze wzrostem temperatury maleje pole koercji H_c taśm badanego stopu. Namagnesowanie nasycenia M_s próbek stopu La₂ zmierzone w różnych temperaturach (od 10 do 300 K) jest podobne i mieści się w zakresie od 189 do 191 Am²/kg.
3. Największą twardością charakteryzuje się wlewek stopu Fe₈₇B₁₂La₁ (309 HV) oraz taśma stopu Fe₈₅B₁₂La₃ (1494 HV).

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu Studenckiego Koła Naukowego Materiałów Magnetycznych i Kompozytowych na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej finansowanego w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” (I konkurs).

LITERATURA

1. M. Lewandowska, K. Kurzydłowski, Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014.
2. D. Szewiczek, S. Lesz, The structure and selected physical properties of the nanocrystalline Fe_{92.4}Hf_{4.2}B_{3.4} alloy, J. Mater. Process. Technol. vol. 157/158 s. 771-775 (2004), dostępny: 10.1016/j.jmatprotec.2004.07.137.
3. C. Świeboda, J. Leszczyński, Influence of production technology on magnetic properties of nanocrystalline stacked and block magnetic cores, dostępny: 10.15199/48.2016.11.66.
4. T. Kozieł, Z. Kędzierski, Amorfizacja stopów z zakresem niemieszalności w stanie ciekłym, Wydawnictwo AGH, Kraków 2010.
5. Z. Li, K. Yao, D. Li, X. Ni, Z. Lu, Core loss analysis of Finemet type nanocrystalline alloy ribbon with different thickness, Progress in Natural Science 27(5), 2017, dostępny: 10.1016/j.pnsc.2017.09.002.
6. <http://www.magnesy.pl/kat-p/152-term-petla-histerezy-magnetycznej>
7. T. Kulik, J. Ferenc, Stopy magnetycznie miękkie o strukturze nanokrystalicznej, Inżynieria Materiałowa, nr 4/2005.
8. J. Szatkowski, Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki część III, Elektryczność i magnetyzm, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, 1997.
9. W. Adamson: Physical chemistry of surfaces. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1997, s. 355.
10. I. Radelytsi, Anizotropia zjawiska magnetokalorycznego w kryształach, Warszawa 2016.
11. <http://ilf.fizyka.pw.edu.pl/podrecznik/3/3/10>
12. A. Lis, Własności magnetyczne, wykład, Akademia Górniczo - Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Kraków 2017.
13. I. Rasek, Materiały amorficzne i ich właściwości, W kręgu krystalografii i nauki o materiałach. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2002, s. 207–245.
14. Y. Hu, M. X. Pan, L. Liu, Y. H. Zhao, D. Q. Zhao, W. H. Wang, Synthesis of Fe based bulk metallic glasses with low purity materials by multi-metalloids addition. Materials Letters, 57, 2003, p. 2698–2701.
15. Lesz S., Struktura i własności konwencjonalnych oraz masywnych szkielek metalicznych wytwarzanych na bazie żelazostopów, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2016.

16. https://clarin-pl.eu/dspace/bitstream/handle/11321/217/Pierwiastki_chemiczne_504.txt?sequence=1896
17. R. Lisowski, Praca magisterska, Politechnika Warszawska, Warszawa 2010 [dostępny w Internecie: *repo.pw.edu.pl*].
18. B.Z. Tang, M.N. Song, L.W. Huang, D. Ding, L. Xia, Large magnetic entropy change and adiabatic temperature rise of $Fe_{85}B_{12}La_3$ amorphous alloy, *Physica B: Physics of Condensed Matter* (2020).
19. PN-EN ISO 6507-1:2018-05. Metale - Pomiar twardości sposobem Vickersa -Część 1: Metoda badania.

Struktura i własności stopu Co-Cr-Mo wytwarzanego metodą formowania wtryskowego proszku

E. Reszka^a, A. Szatkowska^b, G. Matula^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny,
Studenckie Koło Naukowe Metalurgii Proszków
email: reszkaeva@gmail.com

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

Streszczenie: W artykule przedstawione zostały zagadnienia związane z wytwarzaniem spiekane go stopu Co-Cr-Mo metodą formowania wtryskowego. Stop ten jest znanym i cenionym materiałem stosowanym w medycynie, a w szczególności w stomatologii. Cechuje się wysoką biogodnością, dobrymi własnościami wytrzymałościowymi i odpornością na korozję, dzięki czemu wykonywane są z niego różnego rodzaju implanty i protezy. W połączeniu z porowatą ceramiką stosowany jest na implanty kostne. W ramach badań wykonano próbki z proszku stopu Co-Cr-Mo o kształcie sferycznym. Zastosowana kombinacja lepiszcza jakim był kopolimer etylenu i octanu winylu (EVA), parafina i kwas stearynowy, charakteryzuje się dobrą zwilżalnością oraz stosunkowo niską lepkością. Parafina wykazuje zdolność do szybkiej degradacji w niskiej temperaturze, co pozwala na otwarcie porów w całej objętości kształtki i łatwiejszą degradację kopolimeru EVA, który utrzymuje kształt materiału w wyższej temperaturze. Ponadto zastosowanie kopolimeru EVA jako głównego składnika lepiszcza umożliwia formowanie wtryskowe w niższej temperaturze, co jest ekonomicznie uzasadnione, lecz wymaga również prowadzenia degradacji termicznej w niższej temperaturze w stosunku do takich polimerów jak HDPE czy PP.

Abstract: The article presents issues related to the production of sintered Co-Cr-Mo alloy by injection molding. This alloy is a known and valued material used in medicine, in particular in dentistry. It is characterized by high biocompatibility, good strength properties and resistance to corrosion, thanks to which various kinds of implants and prostheses are made of it. In combination with the porous ceramic is used for bone implants. In the study, samples were made from a powder alloy of Co-Cr-Mo steel having a spherical shape. As the binder used a combination of a copolymer of ethylene and vinyl acetate (EVA), paraffin and stearic acid. Such a binder composition is characterized by good wettability and relatively low viscosity. Paraffin has the ability to rapid degradation at low temperature, which allows for the opening of pores in the whole volume of the molding and easier degradation of EVA copolymer. The use of EVA copolymer is intended to maintain the shape of the material at a higher temperature. In addition, the use of EVA copolymer as the main binder component allows

injection molding at a lower temperature which is economically justifiable but also requires thermal degradation at a lower temperature relative to such polymers as HDPE or PP.

Słowa kluczowe: metalurgia proszków, spiekanie, biomateriały

1. WSTĘP

Formowanie wtryskowe jest szeroko stosowaną techniką kształtowania tworzyw sztucznych. Ponad 10 000 fabryk w USA praktykuje formowanie wtryskowe, co skutkuje zakupem ponad 6000 nowych maszyn do formowania każdego roku [6]. Do niedawna formowanie wtryskowe było stosowane tylko w przypadku polimerów topiących się podczas ogrzewania. Jednak metale i ceramika mają lepsze własności w stosunku do polimerów – lepszą wytrzymałość, wyższą sztywność, wyższe temperatury pracy i wykazują wysokie własności elektryczne, magnetyczne i termiczne, niemożliwe do uzyskania w przypadku polimerów. Formowanie wtryskowe proszku (PIM) znajduje zastosowanie nie tylko dla materiałów polimerowych, ale również w przypadku metali i ceramiki. Ten proces polega na utworzeniu mieszaniny nieorganicznego proszku z domieszką polimeru w celu utworzenia możliwego do formowania wsadu. Po uformowaniu polimerowe lepiszcze jest usuwane, a materiał poddaje się spiekaniu. W związku z tym PIM stosuje się do wytwarzania elementów konstrukcyjnych w technologii kształtowania uprzednio dedykowanej dla polimerów [6]. Nowoczesne technologie produkcji spiekanych materiałów pozwalają na efektywne wykorzystanie materiału wsadowego i wytworzenie elementu w taki sposób, by ograniczyć kosztowną obróbkę plastyczną i cieplną. Metoda PIM zdaje się być odpowiednim sposobem do osiągnięcia tego celu, ponieważ pozwala na wykorzystanie zalet formowania wtryskowego polimerów do produkcji materiałów narzędziowych, ceramicznych i metalowo – ceramicznych [6, 9].

Specyficzna grupa materiałów jaką tworzą biomateriały, jest wszechstronnie wykorzystywana przez współczesną medycynę, stanowiąc nieodzowny element nowoczesnej stomatologii i ortopedii. Jako biomateriał, zgodnie z definicją *European Society for Biomaterials*, rozumie się substancję niebędącą lekiem oraz mieszaninę substancji naturalnych lub syntetycznych, której zadaniem jest odtworzenie morfologii i funkcji narządu. Ze względu na szczególne wymagania mechaniczne i technologiczne, materiały metaliczne oraz ich stopy charakteryzują się najbardziej oczekiwanymi parametrami wytrzymałościowymi [1]. W medycynie stomatologicznej mają one zastosowanie do wytwarzania konstrukcji protez stałych czy też niektórych elementów protez ruchomych [3, 4]. Najczęściej wykorzystywane stopy w protetyce stomatologicznej to stopy kobaltu i stopy tytanu. Stop Co-Cr-Mo pierwszy raz został wyprodukowany w 1929 roku w USA głównie do zastosowania w chirurgii stomatologicznej. Aktualnie najczęściej wykorzystuje się go do produkcji protez szkieletowych, kłamrowych oraz mocowanych na zasuwy, rygle i zatrzaski. Stopy na osnowie kobaltu znalazły również swoje przeznaczenie w produkcji implantów chirurgicznych, charakteryzując się wyższą odpornością na korozję szczelinową i wżerową oraz lepszą biokompatybilnością w porównaniu do stali chromowo–niklowo–molibdenowych [5].

Innymi własnościami stopów kobaltu są m.in.: niskie przewodnictwo cieplne, wysoki moduł sprężystości, niski współczynnik rozszerzalności cieplnej [2]. Co-Cr-Mo jest stopem niskowęglowym, dlatego też nadaje się do spawania laserowego [2]. Stopy stanowiące

mieszanie metali i/lub metalu z pierwiastkami niemetalicznymi o własnościach metalicznych, charakteryzują się pożądanymi parametrami mechanicznymi. Natomiast w warunkach biologicznych, równie istotne znaczenie ma odporność materiału na korozję. W wyniku silnych własności korozyjnych środowiska biologicznego, metale i stopy, wchodząc w bezpośredni kontakt z tkanką jamy ustnej, mogą być przyczyną powstawania stanów patologicznych organizmu oraz zaburzenia równowagi procesów fizjologicznych ustroju komórkowego [3,4]. Proces korozji powoduje uwalnianie jonów metali, które kumulują się w tkankach bezpośrednio przylegających, osiągając w nich niebezpiecznie wysokie stężenia. Z tego względu, tworzywa metaliczne powinny cechować się biogodnością, rozumianą jako właściwe zachowania materiału w kontakcie z tkanką w określonym zastosowaniu, czyli odpornością na działanie chemicznych i fizycznych czynników organizmu [3,4].

2. MATERIAŁ DO BADANIA ORAZ METODYKA BADAŃ

W celu uzyskania materiału do wytworzenia próbek metodą formowania wtryskowego, konieczne było prawidłowe dobranie warunków mieszania i wytłaczania gęstwy polimerowo-proszkowej, formowania wtryskowego, degradacji termicznej i spiekania. Tak wytworzony materiał został poddany badaniom struktury i własności mechanicznych. Pierwszym etapem wytworzenia materiału badawczego było wprowadzenie gęstwy polimerowo – proszkowej, składającej się z proszku Co-Cr-Mo, kopolimeru EVA i parafiny, do wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej w celu uzyskania jednorodnej mieszaniny. Zastosowany w badaniach proszek stopu Co-Cr-Mo o gęstości $8,33\text{g/cm}^3$, charakteryzuje się sferycznym kształtem, który zapewnia wysoką gęstość upakowania cząstek, a jego mała powierzchnia właściwa gwarantuje dobrą zwilżalność i niską lepkość po zmieszaniu go z lepiszczem. Główny składnik lepiszcza, kopolimer EVA, który w tym przypadku stanowi 18% udział objętościowy gęstwy polimerowo-proszkowej, charakteryzuje się relatywnie niską temperaturą formowania. O fakcie otrzymania materiału gotowego do formowania wtryskowego, świadczyła stabilna charakterystyka krzywej momentu obrotowego ślimaków, jaką uzyskano podczas mieszania wsadu. Otrzymałą gotową gęstwę polimerowo-proszkową poddano badaniu reologicznemu wykonanemu przy użyciu reometru rotacyjnego. Zbadano zmiany lepkości materiału przy wzrastającej szybkości ścinania w trzech różnych temperaturach.

Następnie gęstwę polimerowo-proszkową formowano wtryskowo z wykorzystaniem wytłaczarki tłokowej ZAMAK-MERKATOR, w temperaturze 95°C , ciśnieniu 4 bar oraz czasie wtrysku 3 sekund. Użyto do tego celu matryce umożliwiające wytwarzanie kształtek w formie wiosełek i belek (rys. 1). Następnie próbki poddano degradacji cieplnej w piecu rurowym. Najlepsze efekty degradacji uzyskano po wygrzewaniu w maksymalnej temperaturze 400°C oraz obsypaniu materiału gruboziarnistym proszkiem Al_2O_3 , który stanowi podporę podczas degradacji i spiekania, nie reagując z próbką. Obsypywanie pozwoliło uniknąć przywieraniu próbki do podłoża oraz utrzymać jej kształt i zabezpieczyć przed dystorsją. Wyższa temperatura końcowa degradacji termicznej np. 450 lub 500°C powoduje, że materiał jest bardzo kruchy i często pęka (rys. 2). Najprawdopodobniej do pęknięć dochodzi podczas chłodzenia po degradacji termicznej lub wyjmowania próbek z reaktora grzewczego. Jest to związane z tym, że udział lepiszcza szkieletowego bądź węgla resztkowego utrzymującego kształtkę, czyli scalającego czastki proszku jest bardzo mały po degradacji i własności

mechaniczne są bardzo niskie. Często pęknięcia po degradacji są niewidoczne i ujawniają się dopiero po spiekaniu.



Rysunek 1. Widok próbek po formowaniu wtryskowym.
Figure 1. View of samples after injection moulding.



Rysunek 2. Widok belek po degradacji termicznej.
Figure 2. View of bars after thermal degradation.



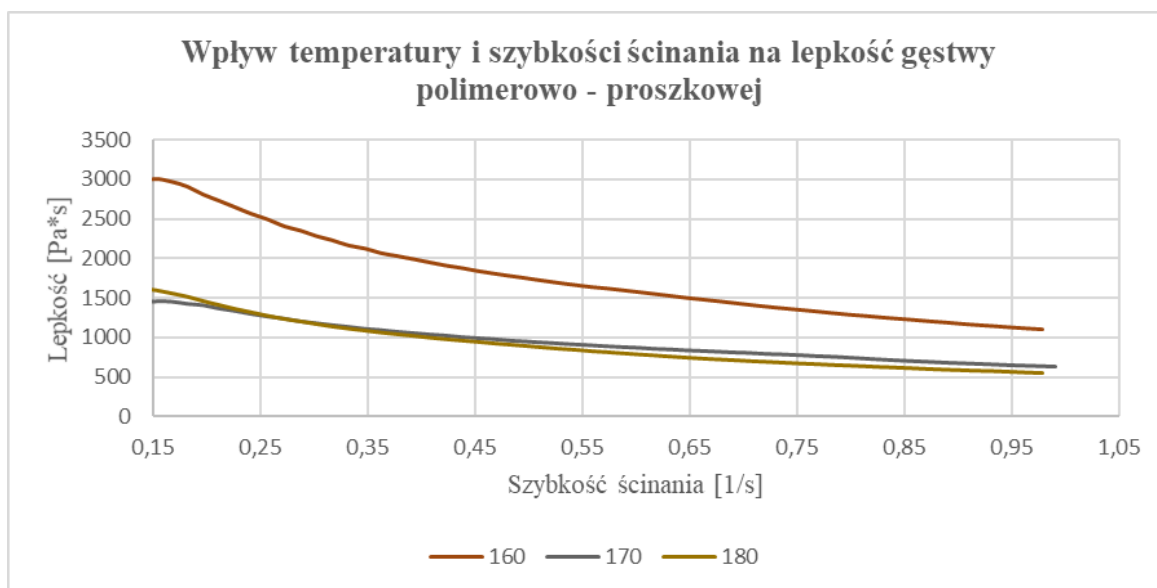
Rysunek 3. Widok próbek po degradacji i spiekaniu.
Figure 3. View of bars after debinding and sintering.

Podczas spiekania ważna jest również odpowiednia atmosfera oraz jej przepływ. Brak wodoru lub zbyt wolny przepływ mieszniny gazów powoduje częściowe utlenianie się proszku (rys. 3). W dalszym etapie wytwarzania materiału, próbki umieszczono w piecu rurowym niskotemperaturowym w celu degradacji lepiszcza w temperaturze 400°C, a następnie w piecu wysokotemperaturowym w celu spiekania w temperaturze 1350°C w atmosferze N₂-5%H₂, Ar-5%H₂ lub próżni w czasie 30min. Nagrzewając materiał do temperatury spiekania zastosowano przystanek izotermiczny w temperaturze 500°C aby całkowicie usunąć resztki lepiszcza. Ostatnim etapem eksperymentu było zbadanie własności mechanicznych i struktury otrzymanych po spiekaniu próbek. Spieki poddano badaniu wytrzymałości na zginanie oraz rozciąganie przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020.

Obserwacja struktury spieków została wykonana w mikroskopie skaningowym po uprzednim wykonaniu zglądów metalograficznych. Gęstość badanych materiałów wyznaczono metodą hydrostatycznego ważenia opartą o prawo Archimedesusa.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Wyniki badań lepkości względem szybkości ścinania dla temperatury 160, 170 i 180°C przedstawiono na rysunku 4. Wzrost temperatury z wartości 160 do 170°C powoduje dość znaczny spadek lepkości niezależnie od prędkości ścinania. Kolejny wzrost temperatury o 100°C nie wpływa tak znacząco na spadek lepkości. Niezależnie od temperatury materiału jest on niewątpliwie rozrzedzany ścinaniem, ponieważ wraz ze wzrostem szybkości ścinania spada jego lepkość.



Rysunek 4. Wpływ temperatury i szybkości ścinania na lepkość gęstwy polimerowej.

Figure 4. The impact of temperature and rate of shear on the viscosity of the polymer slurry.

Wyniki pomiaru gęstości spieków przedstawiono w tabelicy 1. Mimo że wszystkie próbki były spiekane w tej samej temperaturze 1350°C to materiały spiekane w próżni charakteryzują się niską gęstością. Jest to spowodowane niewystarczającą próżnią wynoszącą jedynie $3,6 \times 10^{-2}$ barów i utlenianiem się proszku, co widać na powierzchni próbki charakteryzującej się barwą zieloną. Gęstość próbek spiekanych w atmosferach ochronnych jest porównywalna i wynosi około 93% gęstości teoretycznej stopu.

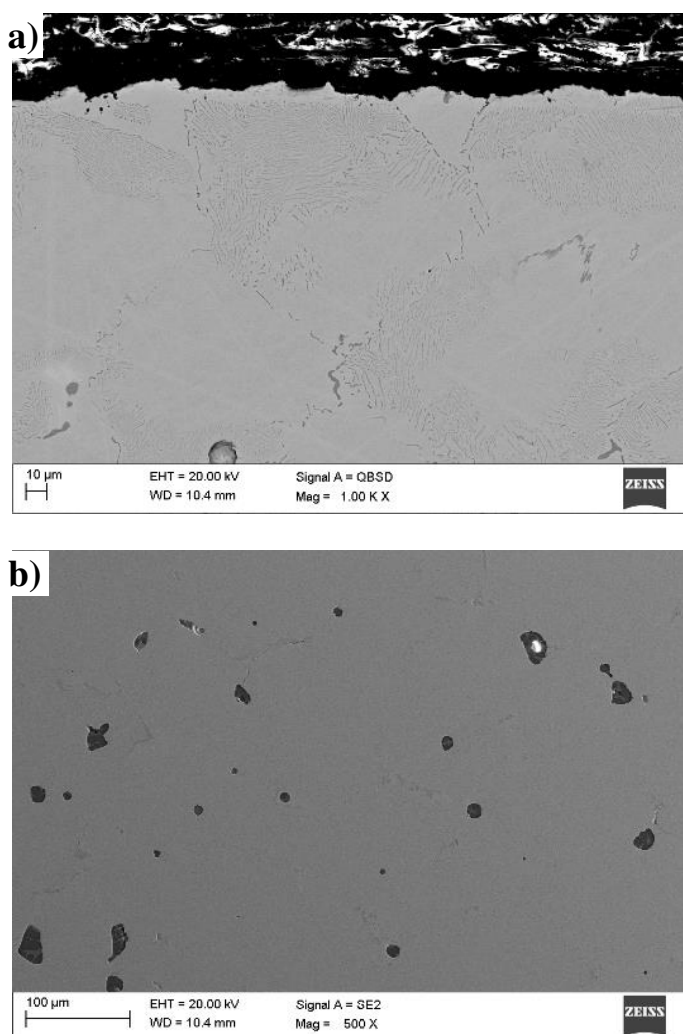
Tablica 1. Wyniki pomiaru gęstości.

Table 1. The results of density.

Atmosfera	N ₂ -5%H ₂	Ar-5%H ₂	Próżnia
Gęstość, g/cm ³	7,77	7,76	7,09

Badania struktury materiałów po spiekaniu w atmosferze Ar-5%H₂ wykonane w mikroskopie skaningowym ujawniły, że próbki charakteryzują się lokalnie występującymi dużymi porami, co niewątpliwie obniża gęstość spieków oraz własności mechaniczne. Należy przypuszczać, że pory te powstają w wyniku degradacji lepiszcza. Gazowe produkty degradacji lepiszcza łatwiej usunąć z warstwy wierzchniej niż ze środka próbki (rys. 5) umieszczone w porach zamkniętych w wyniku wzrostu temperatury rozprężają się, co prowadzi do lokalnie

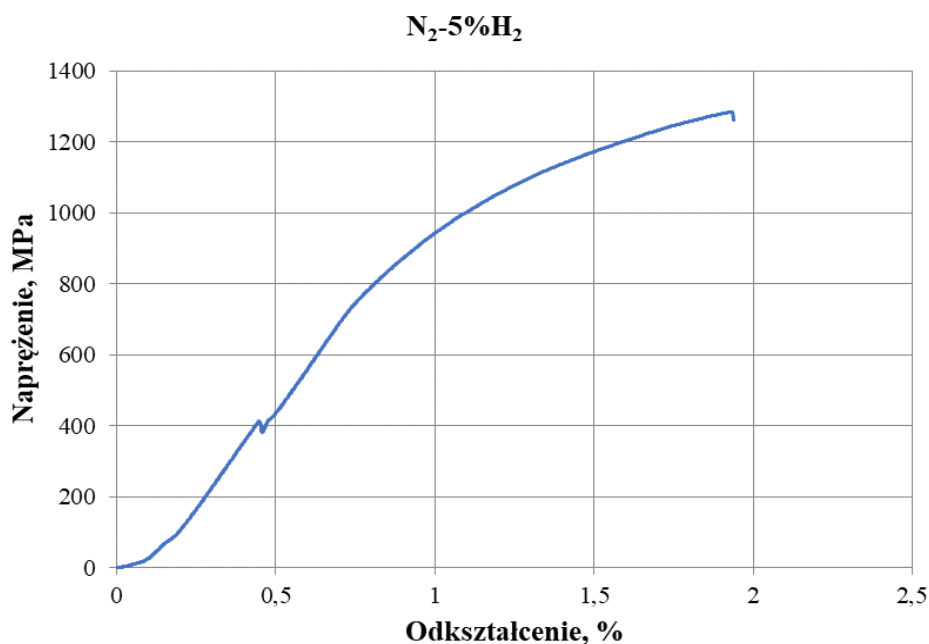
występujących dużych porów które nie ulegają anihilacji podczas spiekania. W celu wyeliminowania zjawiska powstawania lokalnie występujących dużych porów należy wykonać degradację mieszaną składającą się z wstępnej degradacji rozpuszczalnikowej i termicznej. Rozpuszczalnikowa degradacja w której usuwana jest parafina powoduje otwarcie porów w całej objętości kształtki, zatem dalsza degradacja termiczna jest łatwiejsza ponieważ zachodzi w całej objętości kształtki jednocześnie a nie od powierzchni w głąb.



Rysunek 5. Struktura stopu Co-Cr-Mo spiekane w temperaturze 1350°C, a) warstwa wierzchnia, b) środek próbki

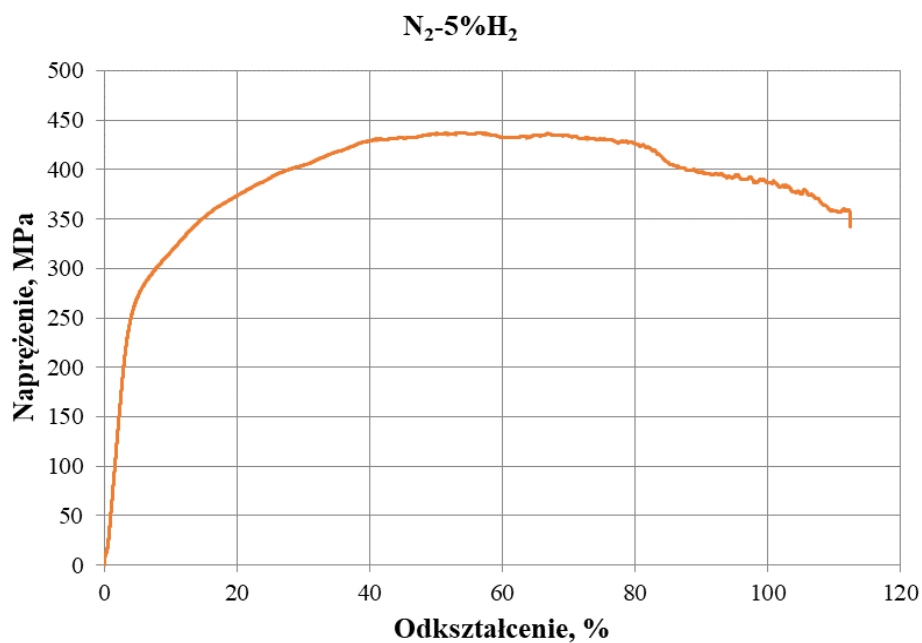
Figure 5. The structure of Co-Cr-Mo alloy, sintered at 1350°C, a) top layer, b) center of the sample.

Wyniki badań wykazały, że własności mechaniczne materiału są ściśle zależne od atmosfery spiekania. Najwyższe własności wytrzymałościowe posiadają próbki spiekane w atmosferze mieszaniny gazów Ar-5%H₂, gdzie maksymalna wytrzymałość na zginanie dochodzi do 1650MPa. Zastosowanie atmosfery N₂-5%H₂ powoduje, że maksymalna wytrzymałość na zginanie spada do wartości 1284MPa (rys. 6). Średnia z trzech pomiarów wynosi 1121MPa. Niestety podczas spiekania w piecu rurowym trudno jest kontrolować



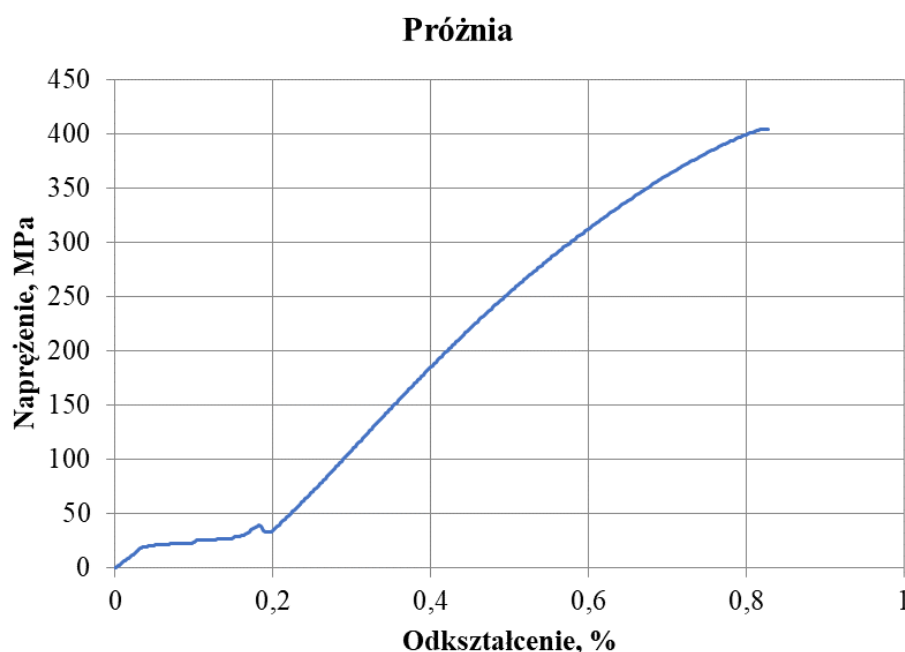
Rysunek 6. Wytrzymałość na zginanie próbki 1 spiekanej w temperaturze 1350°C w atmosferze N₂-5%H₂

Figure 6. Bending strength of sample 1 sintered at 1350°C in N₂-5%H₂ atmosphere .



Rysunek 7. Wytrzymałość na zginanie próbki 2 spiekanej w temperaturze 1350°C w atmosferze N₂-5%H₂

Figure 7. Bending strength of sample 2 sintered at 1350°C in N₂-5%H₂ atmosphere .



Rysunek 8. Wytrzymałość na zginanie próbki spiekanej w temperaturze 1350°C w próżni

Figure 8. Bending strength of sample sintered at 1350°C in vacuum .

dokładnie warunki spiekania. Minimalna zmiana temperatury lub ilości przepływającego gazu może spowodować, że stop ma zupełnie inne własności mechaniczne. Na rysunku 7 przedstawiono ten sam materiał spiekany teoretycznie w tych samych warunkach co stop przedstawiony na rysunku 6. W drugim przypadku materiał jest bardzo plastyczny ale ma mniejszą wytrzymałość. Najmniejszymi własnościami wytrzymałościowymi charakteryzują się stopy spiekane w próżni (rys. 8). Średnia wartość z trzech pomiarów wynosi 395MPa. Ponadto stop ten jest bardzo kruchy. Niskie własności wytrzymałościowe stopu spiekanego w próżni są zbieżne z jego niską gęstością. Wartości średnie wyników badań wytrzymałości na rozciąganie dla materiałów spiekanych w atmosferze Ar-5%H₂ i N₂-5%H₂ wynoszą odpowiednio 770, 640. Z uwagi na niskie własności wytrzymałościowe stopów spiekanych w próżni materiałów tych nie poddawano badaniom wytrzymałości na rozciąganie.

4. WNIOSKI

Na podstawie otrzymanych wyników badań można jednoznacznie stwierdzić, że metodą formowania wtryskowego proszku można wytworzyć implanty ze stopów kobaltu. Można również wnioskować, że własności mechaniczne wytworzonych stopów Co-Cr-Mo, w szczególności spiekanych w atmosferze zawierającej wodór są wysokie i porównywalne z materiałami komercyjnymi [2, 7]. Dotyczy to głównie wytrzymałości na rozciąganie ponieważ te informacje są najczęściej podawane w literaturze mimo, że to głównie napężenie zginające występują w implantach wytwarzanych z tych stopów. Relatywnie duży rozrzut własności mechanicznych jest spowodowany trudnościami dokładnej kontroli procesu technologicznego jakim jest formowanie wtryskowe proszku. W szczególności dotyczy to degradacji lepiszcza i spiekania. Obydwie operacje są realizowane w piecach rurowych o małej pojemności i małej dokładności pomiarowej temperatury. Rozkład temperatury jest gradientowy i często długie próbki charakteryzują się odmienną strukturą na swoich końcach.

Niewątpliwie można stwierdzić, że dokładnie kontrolując proces wytwarzania możemy wytworzyć stopy kobaltu o wysokich własnościach mechanicznych tj. wysokiej wytrzymałości na zginanie i rozciąganie lub wysokiej plastyczności. Zatem w zależności od przeznaczenia implantu możemy zmieniać jego własności przez odpowiedni dobór parametrów wytwarzania. W pracy nie uwzględniono obróbki cieplnej po której niewątpliwie własności materiału powinny wzrosnąć jeszcze bardziej. Nie bez znaczenia pozostaje dobór warunków formowania wtryskowego. Zbyt niskie wartości zadane ciśnienia i temperatury uniemożliwiają całkowite wypełnienie gniazda wtryskarki materiałem wsadowym. Natomiast zbyt wysoka temperatura obniża lepkość wsadu, co skutkuje wypływaniem materiału przez szczeliny gniazda wtryskarki i tworzenie się tzw. „rybich płetw”, a ponadto może spowodować powstawanie pęcherzy gazowych w środku kształtki formowanej. Podobne pęcherze powstają często podczas zbyt szybkiej degradacji termicznej, które nie zanikają podczas spiekania i stanowią nieciągłość materiału, wpływając w istotny sposób na własności mechaniczne. Generalnie stop Co-Cr-Mo jest znanym i cenionym materiałem stosowanym w medycynie, a w szczególności w stomatologii. Cechuje się wysoką biogodnością, dobrymi własnościami wytrzymałościowymi i odpornością na korozję [8]. Wytwarzanie implantów Co-Cr-Mo metodą formowania wtryskowego proszków jest interesującym rozwiązaniem technologicznym niosącym ze sobą szerokie możliwości, jednak konieczne jest prowadzenie dalszych badań, aby określić dokładne parametry wytwarzania, czego dowodzą przedstawione wyniki [10].

LITERATURA

1. J. Nowacki, Leszek A. Dobrzański, Fabio Gustavo, „*Implanty śródszpikowe w osteosyntezie kości długich*”, Open Acces Library, Vol 11(17) 2012.
2. B. Surowska, „*Biomateriały metalowe oraz połączenia metal-ceramika w zastosowaniach stomatologicznych*”, 2009.
3. R. Orlicki, „*Biomateriały metaliczne na konstrukcje stomatologiczne i ich odporność korozyjna*”, 2005.
4. S. Majewski, „*Propedeutyka klinicznej i laboratoryjnej protetyki stomatologicznej*”, Sanmedica, Warszawa 1997.
5. J. Marciniak, „*Biomateriały*”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013
6. R. M. German, A. Bose, „*Injection Molding of Metal and Ceramics*”.
7. A. Noorsyakirah, A. O. Mohd, „*Innovative Metal Injection Molding (MIM) Method for Producing CoCrMo Alloy Metallic Prosthesis for Orthopedic Applications*”, Advanced Materials Research Vol. 879 (2014) pp 102-106.
8. J. Augustyn-Pieniążek, A. Łukaszczyk, R. Zapała, „*Microstructure and corrosion resistance characteristics of Cr-Co-Mo alloys designed for prosthetic materials*”, Archives Of Metallurgy And Materials, Volume 58, 2013, 1281-1285
9. G. Matula, „*Gradientowe warstwy powierzchniowe z węglkostali narzędziowych formowane bezciśnieniowo i spiekane*”, Open Acces Library, Vol 7(13) 2012
10. W. C. Rodrigues, L. R. Broilo, L. Schaeffer, G. Knörnschild, F. Romel, M. Espinoza, „*Powder metallurgical processing of Co-28%Cr-6%Mo for dental implants: Physical, mechanical and electrochemical properties*”, Powder Technology, 2010

Wpływ parametrów obróbki wykańczającej na własności mechaniczne komponentów wykonanych techniką SLA z żywicy fotopolimerowej wzmacnianej włóknami szklanymi

M. Rzeszutek^a, A. Nieszporek^a, M. Król^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych,
email: marcrze438@student.polsl.pl

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

Streszczenie: Celem pracy było określenie wpływu parametrów tj. czasu naświetlania lampami UV komponentów wykonanych z żywicy fotopolimerowej wzmacnianej włóknami szklanymi (Rigid 4000) metodą SLA na własności mechaniczne. Własności mechaniczne materiału wyznaczono na podstawie statycznej próby rozciągania, zginania jak również za pomocą twardościomierza Shore'a. Obróbka wykańczająca polegała na utwardzaniu światłem UV, przy różnym czasie utwardzania. W tym celu użyto urządzenie Anycubic Wash&Cure. Próbkę utwardzono w ciągu 15, 30, 60, 120 min światłem UV. Następnie przystąpiono do badania twardości metodą Shore'a w skali A za pomocą urządzenia Shore'a firmy Limit 4000. Później próbki rozciągano na urządzeniu ZWICK/100 i zginano na urządzeniu ZWICK Z020. Finalnie opracowano zależności głównych parametrów charakteryzujących te badania, od czasu naświetlania próbek. Parametry te dowiodły, że czas naświetlania próbek ma wpływ na własności mechaniczne próbek otrzymanych metodą SLA z żywicy fotopolimerowej. Dla statycznej próby zginania i rozciągania, obserwuje się wzrost własności wytrzymałościowych, wraz z wydłużeniem czasu utwardzania próbek. W przypadku badania twardości metodą Shore'a w skali A zaobserwowano niewielki wzrost twardości, jednak wyniki są obarczone większym błędem pomiarowym.

Abstract: The production of glass fiber reinforced materials by stereolithography (SLA) is highly popular in industrial applications. The samples were printed on a Formlabs Form 3 from a glass fiber reinforced photopolymer resin (Rigid 4000) to ensure high strength properties and a precise surface finish. The resin, due to its stiffness, gives high resistance to deformation over time. The aim of the work was to use variable parameters of the sample curing time with UV light and as a part of the tests, the samples were subjected to three-point flexural test, tensile testing and a Shore hardness test.

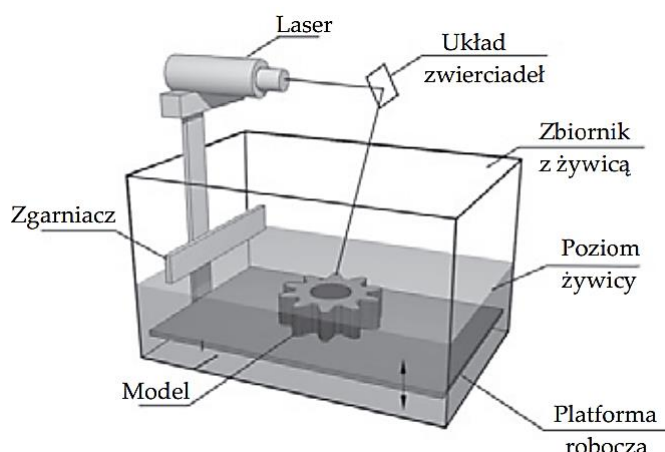
Słowa kluczowe: stereolitografia, druk 3D, własności wytrzymałościowe, obróbka wykańczająca

1. WSTĘP

Prężnie rozwijające się techniki przyrostowe, zwane również drukiem 3D, wzięły swój początek w 1986 roku od metody stereolitografii. Od tego czasu pojawiło się wiele kolejnych technik druku 3D w tym FDM/FFF, SLS, JM. Dynamiczny wzrost zainteresowania technikami przyrostowymi rozpoczął się jednak w 2009 roku, ponieważ wygasł wtedy ostatni patent technologii na modelowanie osadzania topionego (FDM) i zaczęto wówczas produkować drukarki bez naruszania praw własności intelektualnej. W efekcie tego, wzrosło zainteresowanie technikami przyrostowymi i ich zastosowaniem. Aktualnie gałąź przemysłu wytwarzania przyrostowego potrafi mocno ułatwiać i urozmaicać codziennie życie [1, 2]. Praca objęła wirtualne przygotowanie geometrii próbek. Podczas tego etapu wczytano plik w formacie STL, do programu kompatybilnego z drukarką Formlabs Form 3- Preform, w którym ułożono próbki na platformie odzwierciedlającej jej rzeczywiste położenie. Podczas tej konwersji próbki zostały podzielone na warstwy, których grubość została określona, jak również dodane zostały ich podpory. Następnie realizowano wydruk próbek metodą stereolitografii z żywicy fotopolimerowej Rigid 4000 wzmocnionej włóknami szklanymi. Otrzymane próbki zostały poddane obróbce wykańczającej. Do jej etapów należało usunięcie wsporników, kąpiel w izopropanolu przez 15 min i utwardzanie światłem UV w seriach 15, 30, 60 i 120 min. Następnie zbadane zostały własności mechaniczne próbek w statycznej próbie zginania oraz rozciągania. Badania uzupełniono również o zmierzenie twardości metodą Shore'a. Ostatnim etapem pracy, było określenie wpływu czasu utwardzania próbek światłem UV na otrzymane własności mechaniczne.

1.1. Technika SLA

Stereolitografia, która oznaczana jest w skrócie jako SLA, bądź jako SL została opatentowana w USA przez firmę 3D Systems w 1986 r. Jest to pierwsza metoda, którą opracowano jako produkt komercyjny i składała się z urządzenia tworzącego model i oprogramowania do sterowania maszyną. Zostały również opracowane przez założyciela firmy 3D Systems, Chucka Hulla dodatki, do żywic akrylowych, które inicjują proces polimeryzacji [1]. Przed przystąpieniem do realizacji metody SLA, istotne jest wykonanie dokładnego modelu w systemie CAD-3D. Następnie za pomocą specjalnego programu, modele są przetwarzane w płaszczyźnie X/Y na warstwy o grubości ok 0,1 mm. Na grubość warstwy wpływa zadana dokładność modelowania oraz moc lasera. Zadaniem programu jest sterowanie ruchem wiązki lasera, aby naświetlić przekrój modelu 3D na powierzchni ciekłego fotopolimeru zawartego w każdej z warstw. W miejscu, które jest naświetlone następuje proces fotopolimeryzacji [3]. W SLA element jest wytwarzany w kolejnych warstwach poprzez selektywne utwardzanie ciekłej żywicy fotopolimeryzującej za pomocą sterowanej elektronicznie wiązki lasera UV. Proces rozpoczyna się od ustawienia platformy roboczej w pozycji górnej, która obniża się o grubość warstwy. Zadaniem zgarniacza jest wyrównywanie powierzchni żywicy, która jest na tyle lepka, że utrudnia samoczynne wypełnianie wcześniej utwardzonych rejonów. Podczas obniżania platformy i naniesieniu kolejnej warstwy żywicy ma miejsce proces jej zestalania pod wpływem wiązki lasera UV. Schemat budowy urządzenia SLA przedstawiono na rysunku 1 [1].



Rys. 1. Schemat techniki SLA ze światłem padającym od góry modelu [4]
Figure 1. Scheme of SLA technique with light falling from the top of the model [4]

Fotopolimeryzacja jest procesem polimeryzacji inicjowanej fotochemicznie. W procesie napromieniowania fotoinicjatorów używa się światła widzialnego (VIS) lub nadfioletowego (UV) i wówczas generowane są cząstki reaktywne. Najczęściej korzysta się z fotopolimeryzacji według mechanizmu rodnikowego monomerów i żywic (met)akrylanowych, ponieważ cechują się one dużą reaktywnością. Do zalet fotopolimeryzacji można zaliczyć:

- krótki czas utwardzania
- możliwość przeprowadzania procesu w temperaturze pokojowej
- stosowanie układów bez rozpuszczalnika
- małe zużycie energii

Do wad fotopolimeryzacji można zaliczyć fakt, że możliwość utwardzania grubszych warstw jest ograniczona z powodu absorpcji światła podczas przechodzenia przez kolejne warstwy [5].

1.2. Obróbka wykańczająca

Po zdjęciu otrzymanej części z platformy należy oddzielić wszelkie konstrukcje wsporcze, które były niezbędne do procesu drukowania, od modelu. Następnie należy oczyścić element w izopropanolu. Przeprowadza się to w celu usunięcia pozostałości w postaci płynnej żywicy. Po wyczyszczeniu i wysuszeniu konstrukcji często następuje szlifowanie pozostałości nośnika. Można zastosować utwardzanie końcowe w komorze UV w celu dokończenia reakcji polimeryzacji, a tym samym uzyskania lepszych właściwości mechanicznych. W przypadku żywic z wypełniaczem, usuwanie lepiscza i spiekanie są końcowymi etapami obróbki końcowej [1, 6].

1.3. Zastosowanie techniki SLA

Do niewątpliwych zalet techniki SLA należy głównie możliwość wytwarzania modeli charakteryzujących skomplikowaną budową o dużej dokładności wymiarowej i powtarzalności, podczas procesu wytwórczego. Łatwość zmiany żywicy do drukowania poszerza możliwość zastosowania otrzymywanych elementów. Wykorzystuje się tę metodę do wykonywania prototypów wyprasek z form wtryskowych, które są docelowo wytwarzane z tworzyw termoplastycznych [1]

Główne zalety stereolitografii w porównaniu z innymi niedrogimi technologiami druku 3D, takimi jak modelowanie osadzania topionego, można podsumować w następujący sposób:

- większa ogólna dokładność wymiarowa;
- lepsze wykończenie powierzchni;
- wyższa prędkość drukowania;
- możliwość wykonania części wodoszczelnych;
- izotropowe zachowanie materiału;
- przyjazność dla użytkownika

Początkowo technika SLA nie była tak atrakcyjna jak technologia FDM, ze względu na wysoki koszt żywicy, trudną dostępność i niską trwałość. Te problemy zostały częściowo rozwiązane, ponieważ wielu producentów oferuje szeroką gamę żywic do druku SLA do różnych zastosowań, otwierając drzwi do zastosowań mechanicznych [7].

Jak każda technologia, ta również nie jest pozbawiona wad. Można do nich zaliczyć toksyczność żywicy, oprócz tego, metoda ta nie dostarcza możliwości stosowania różnych materiałów podczas prototypowania oraz kolorów. Każdy element, musi również być oczyszczony z resztek żywicy acetonem lub izopropanolem. W celu ostatecznego utwardzenia elementu, należy również dodatkowo stosować naświetlanie lampą UV, co generuje dodatkowe koszty. Podpory, mające na celu utrzymanie podczas druku w nieruchomej geometrii element, po ich usunięciu mogą zostawiać widoczne ślady. Niektóre żywice, posiadają ograniczenia w wytrzymałości mechanicznej oraz w odporności na wysoką temperaturę [1].

SLA znajduje zastosowanie w takich branżach przemysłu jak:

- medycyna- drukowanie implantów i narzędzi chirurgicznych oraz tworzenie rzeczywistych symulacji ubytków kości
- przemysł farmaceutyczny- tworzenie prototypów aparatów medycznych w tym słuchowych i inhalatorów
- przemysł lotniczy i samochodowy- tworzenie prototypów elementów o skomplikowanych kształtach w tym badanie przepływów dzięki żywicom transparentnym
- jubilerstwo- tworzenie cienkościennych elementów o dużej liczbie detali
- branża elektroniczna- drukowanie obudowy urządzenia elektrycznego
- odlewnictwo- tworzenie form odlewniczych
- makiety i modelarstwo- elementy kolekcjonerskie i dekoracyjne w tym o skomplikowanym kształcie trudne do wytworzenia konwencjonalnymi metodami [8]

2. BADANIA WŁASNE

W badaniu wykorzystano drukarkę Form 3 firmy Formlabs (rys. 2). Jest to urządzenie, które posiada wysoką precyzję wykonania elementów, ze względu na moduł przetwarzania światła wewnątrz drukarki, który wykorzystuje kompaktowy system soczewek i luster, w celu zapewnienia dużej powtarzalności pośród wydruków. Opisywana jest jako LFS (*ang. Low Force Stereolithography*), czyli metoda stereolitografii, która ze względu na elastyczny zbiornik, zmniejsza siły odrywania podczas drukowania [9].



Rys. 2. Drukarka 3D Formlabs Form 3 [10]

Figure 2. Formlabs Form 3 3D printer [10]

Najważniejsze parametry urządzenia przedstawiono w tabeli 1.

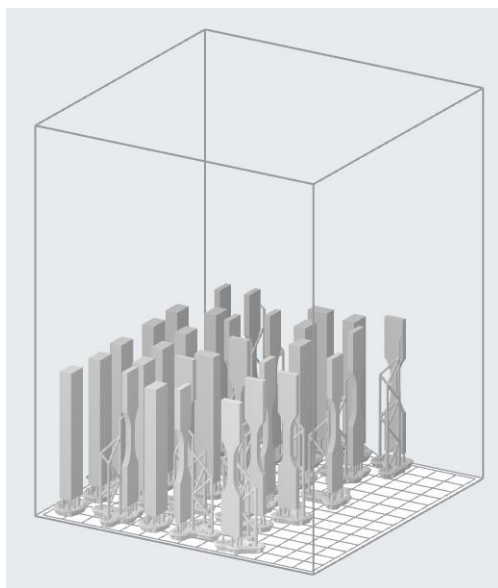
Tabela 1. Parametry drukarki 3D Formlabs Form 3 [10]

Table 1. Formlabs Form 3, 3D printer parameters [10]

Rodzaj parametru	Wartość parametru
Rozdzielczość XY	25 μm
Rozmiar plamki lasera	85 μm
Moc lasera	250 mW
Długość fali lasera	405 nm
Grubość warstwy (rozdzielczość osi)	25-300 μm
Przestrzeń robocza	14,5 \times 14,5 \times 18,5 cm

Urządzenie to jest połączone z oprogramowaniem Preform, które z łatwością konwertuje pliki w rozszerzeniu STL na kompatybilne z drukarką 3D. W badaniu początkowo zaprojektowano próbki w programie SolidWorks, a następnie przekonwertowano do programu kompatybilnego z drukarką Formlabs, gdzie ułożono je w sposób maksymalnie minimalizujący dodatkowe zużycie materiału. Podczas wydruku, grubość warstwy ustawiono na 50 μm . Na jednej platformie roboczej umieszczono jednocześnie próbki do statycznej próby zginania oraz rozciągania (rys. 3), których wymiary zaczerpnięto z norm do tych badań. Przed przystąpieniem do drukowania, ustalono, że model został podzielony na 1350 warstw oraz

zużył 97,72 ml żywicy. Później uruchomiono proces drukowania, który zajął 17 h 42 min. Kolejnym etapem otrzymywania próbek, była ich obróbka wykańczająca [11, 12].



Rys. 3. Geometria próbek gotowych do wydruku na platformie roboczej w programie Preform
Figure 3. Geometry of a sample ready to be printed on the working platform from the Preform program

2.1. Materiał do badań

Do badań wykorzystano żywicę Rigid 4000 opracowaną przez firmę Formlabs, jest to żywica kompozytowa zbrojona dodatkiem szklanym. Zapewnione jest, że dzięki temu dodatkowi, żywica zyskuje na sztywności i gładkiej powierzchni po utwardzeniu. Jak również to, że materiał ten ma dużą odporność na odkształcenia i nadaje się do druku cienkich ścianek oraz elementów o skomplikowanych kształtach. Karta charakterystyki tego materiału, wymienia w swoim składzie zawartość:

- monomerów metakrylowych
- metakrylanu izobornylu
- fotoinicjatorów
- dimetakrylanu uretanu

Oprócz wyżej wymienionych, wypełnienie stanowią włókna szklane. Własności mechaniczne tego materiału, bez obróbki wykańczającej oraz z utwardzaniem światłem UV przez 15 min w temperaturze 80 °C przedstawiono w tabeli 2. Materiał ten jest polecany na [13-15]:

- cienkie ścianki,
- turbiny i łopatki wentylatora,
- przyrządy, osprzęt i narzędzia,
- kolektory,
- obudowy elektryczne i obudowy samochodowe.

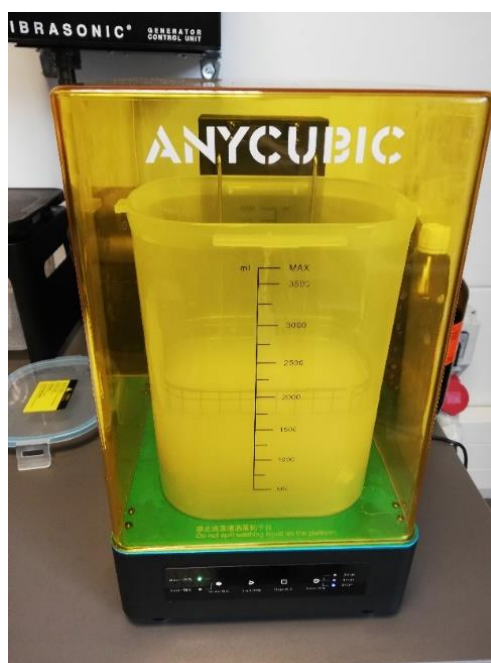
Tabela 2. Porównanie własności mechanicznych próbek bez obróbki wykańczającej i utwardzonej światłem UV przez 15 min w temperaturze 80 °C [16]

Table 2. Comparison of the mechanical properties of samples without finishing and cured with UV light for 15 min at 80° C [44]

Własności mechaniczne	Materiał bez obróbki wykańczającej	Materiał utwardzany światłem UV przez 15 min w temperaturze 80 °C
Wytrzymałość na rozciąganie	33 MPa	69 MPa
Moduł Younga	2,1 GPa	4,1 GPa
Wydłużenie przy zerwaniu	23%	5,3%
Wytrzymałość na zginanie	43 MPa	105 MPa
Udarność (metodą Izoda)	16 J/m	23 J/m

2.2. Obróbka wykańczająca

Objęła ona usunięcie podpór, koniecznych do utrzymania próbek. Następnie oczyszczono próbki w izopropanolu podczas kąpieli w urządzeniu Anycubic Wash&Cure, które myje wydrukowany element oraz utwardza w osobnym procesie. Kąpiel próbek w izopropanolu trwała 15 min, które po tym zostały dokładnie osuszone ręcznikiem papierowym (rys. 4).



Rys. 4. Proces oczyszczania próbek w izopropanolu z pozostałości po procesie drukowania
Figure. 4. The process of cleaning samples in isopropanol from printing residues

Następnie próbki podzielono według czasu utwardzania po trzy próbki dla: 15, 30, 60 i 120 min, jak również oddzielono próbki nieutwardzane światłem UV i zostały natychmiast po kąpieli w izopropanolu szczelnie zamknięte przed dostępem światła. Platforma urządzenia Anycubic Wash&Cure jest obrotowa, w związku z tym podczas utwardzania światłem UV, każda strona próbki zostaje naświetlana i w efekcie utwardzana (rys. 5). Urządzenie to posiada

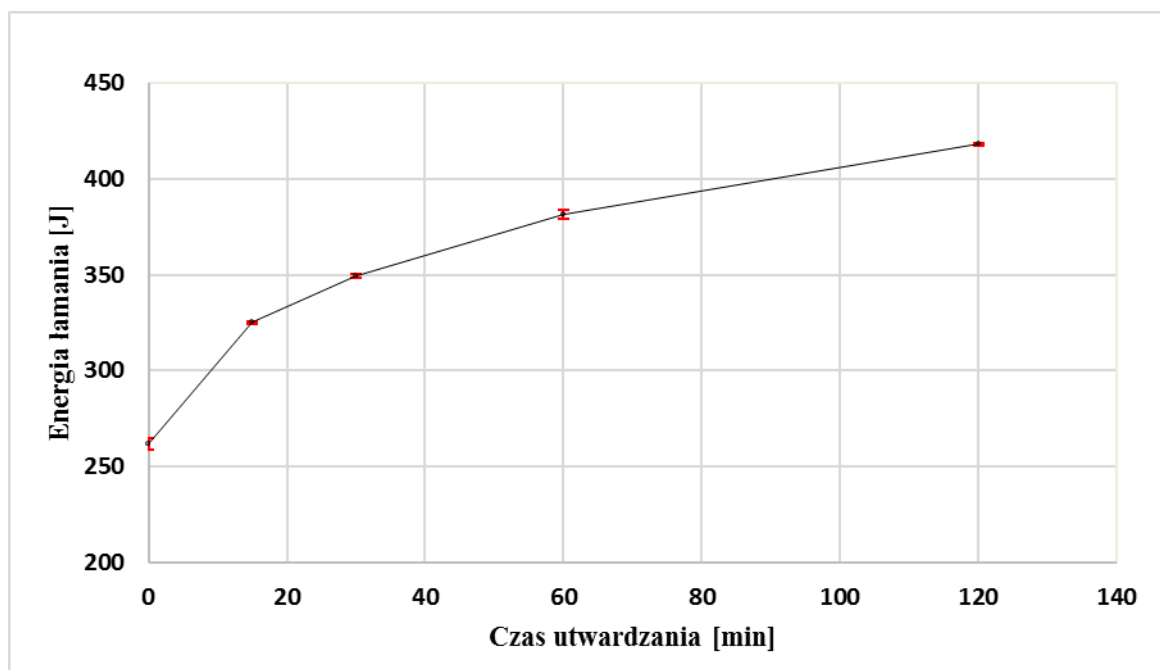
funkcję automatycznej pauzy procesu, kiedy pokrywa zostaje zdjęta. Pokrywa urządzenia nie przepuszcza światła UV w 99,95% [17].



Rys. 5. Utwardzanie próbek światłem UV
Figure 5. Curing samples with UV light

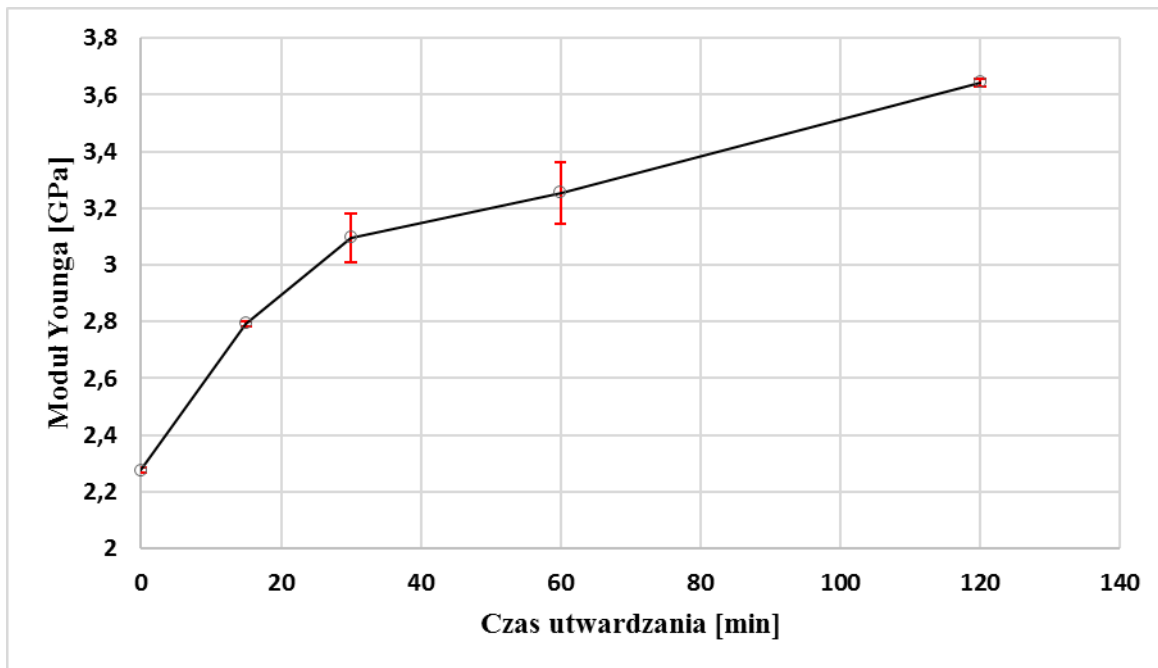
2.3. Statyczna próba zginania

Dla poszczególnych próbek statycznej próby zginania obliczono energię łamania próbek, w programie MATLAB, dla średniej z pomiarów dla każdego parametru utwardzania przedstawiono w formie wykresu zależność energii łamania od czasu utwardzania (rys. 6), odchylenie standardowe dla tych pomiarów, oraz błąd pomiarowy. Słupki błędów zostały naniesione na wykresy z rys. 6-9. Energia łamania, dla próbek nieutwardzonych światłem UV wynosi $261,73 \pm 3,84$ J, a dla najniższego czasu utwardzania wynosi $325,04 \pm 0,68$ J, z kolei dla najwyższego czasu utwardzania wynosi $418,02 \pm 0,61$ J.

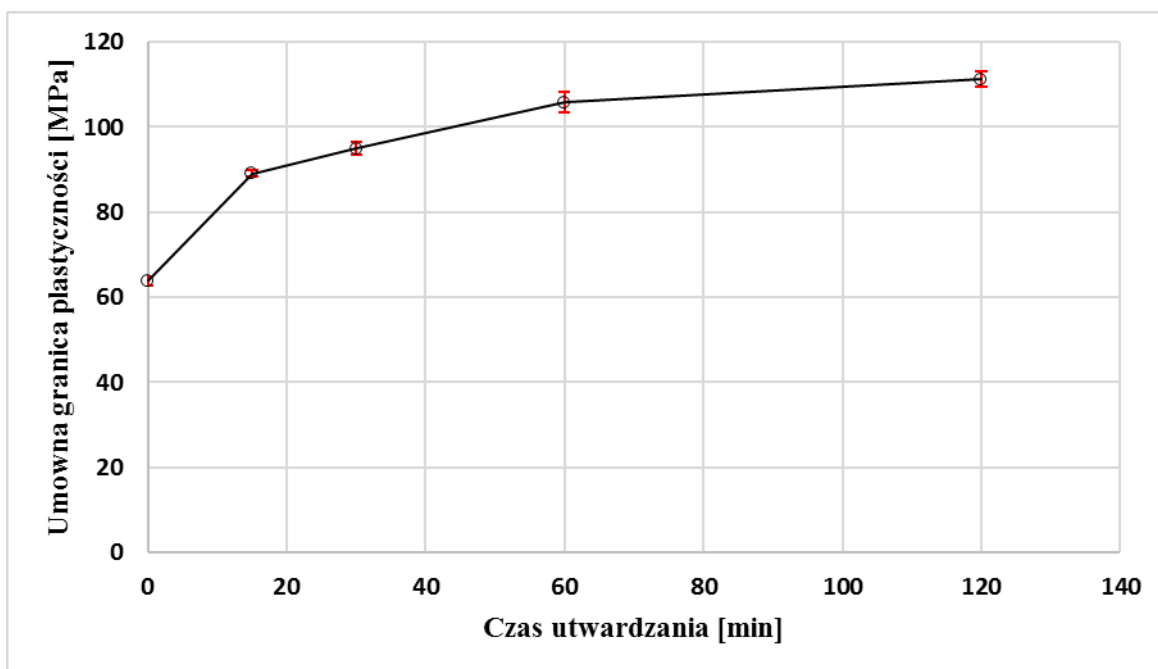


Rys. 6. Wykres zależności energii łamania od czasu utwardzania próbek
Figure 6. Diagram of the energy of impact test to curing time of the samples

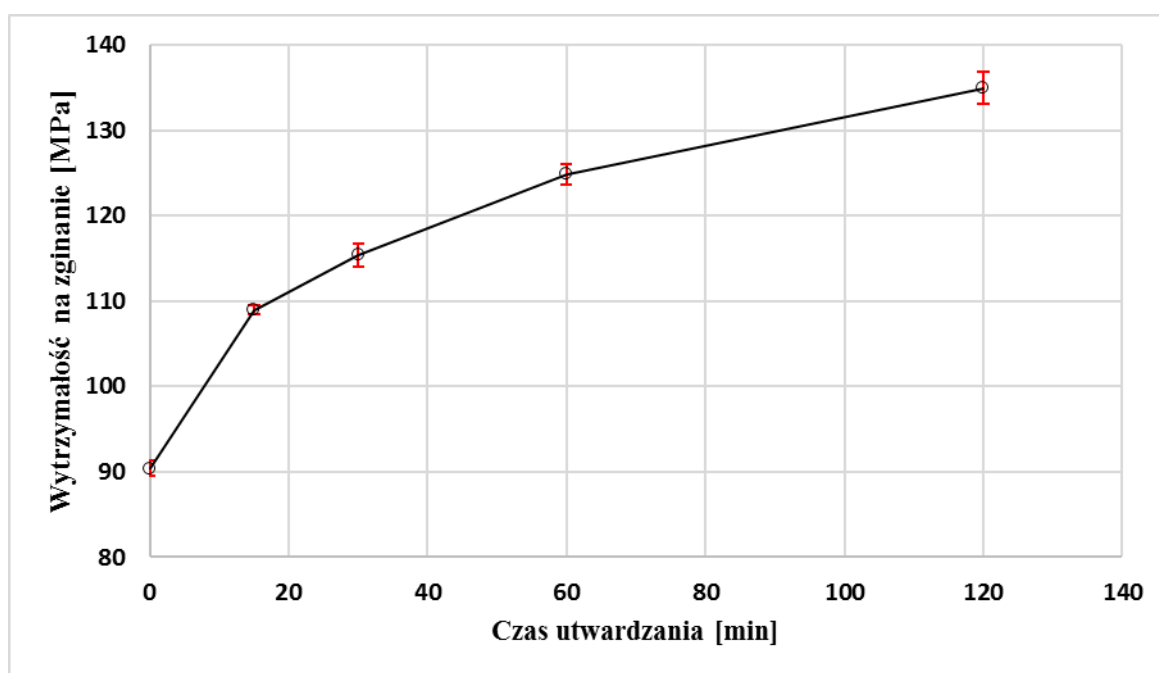
Na podstawie badań statycznej próby zginania wyznaczone zostały własności wytrzymałościowe żywicy Rigid 4000, a ich zależności od czasu utwardzania próbek światłem UV przedstawiono na rysunkach 7-9. Na tej podstawie widoczne jest, że dla modułu Younga (rys. 7), wartość początkowa, dla próbek bez obróbki wykańczającej wynosi $2,28 \pm 0,01$ GPa. Po zastosowaniu utwardzania przez czas 15 min wartość ta rośnie do $2,79 \pm 0,01$ GPa, a przy zastosowaniu maksymalnego czasu naświetlania próbek moduł Younga wzrasta do $3,64 \pm 0,01$ GPa. Obserwuje się wyraźny wzrost tej wartości. Dla umownej granicy plastyczności, wartości zaczynają się od $63,94 \pm 1,07$ MPa przy próbkach bez obróbki wykańczającej światłem UV, aż do osiągnięcia $89,04 \pm 0,72$ MPa przy czasie 15 min utwardzania, a przy maksymalnym czasie utwardzania światłem UV osiągnięto $111,29 \pm 1,91$ MPa (rys. 8). Wytrzymałość na zginanie, wynosi z kolei $90,41 \pm 0,96$ MPa przy próbkach nieutwardzanych światłem UV, która wzrasta do $108,96 \pm 0,5$ MPa przy czasie naświetlania w ciągu 15 min, aż do $134,97 \pm 1,82$ MPa przy próbkach utwardzanych przez 120 min (rys. 9).



Rys. 7. Wykres zależności modułu Younga od czasu utwardzania próbek
Figure 7. Diagram of Young modulus to curing time of the samples



Rys. 8. Wykres zależności umownej granicy plastyczności od czasu naświetlania próbek
Figure 8. Diagram of the yield strength at 0.2% offset to curing time of the samples

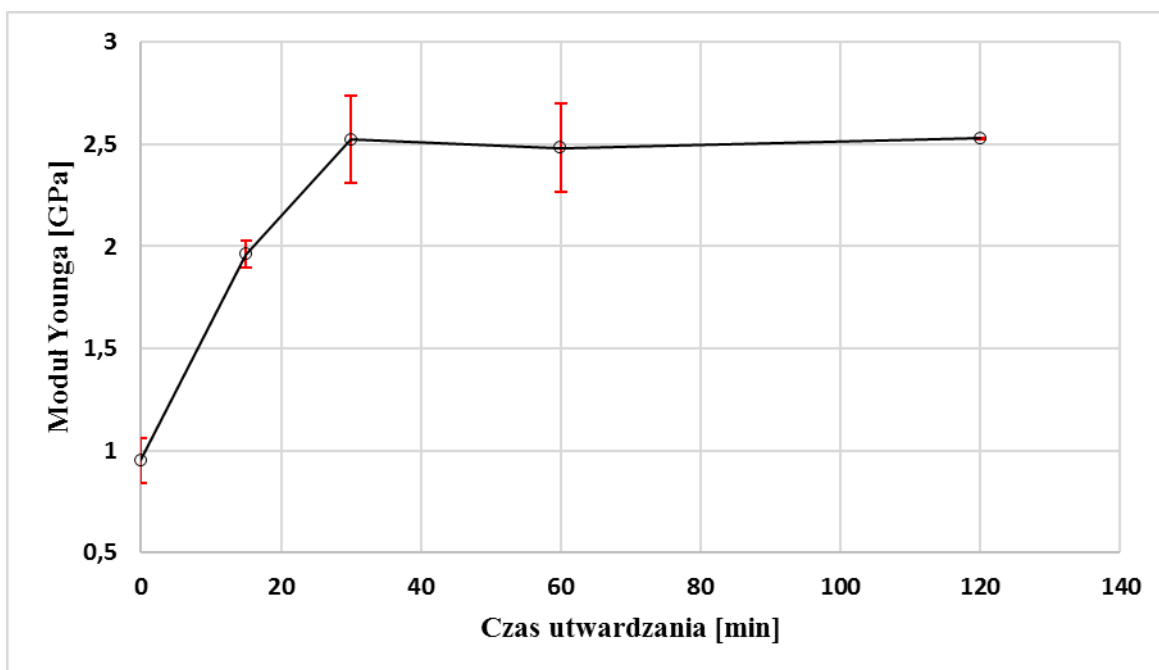


Rys. 9. Wykres zależności umownej granicy plastyczności od czasu naświetlania próbek
Figure 9. Diagram of the Flexural strength to curing time of the samples

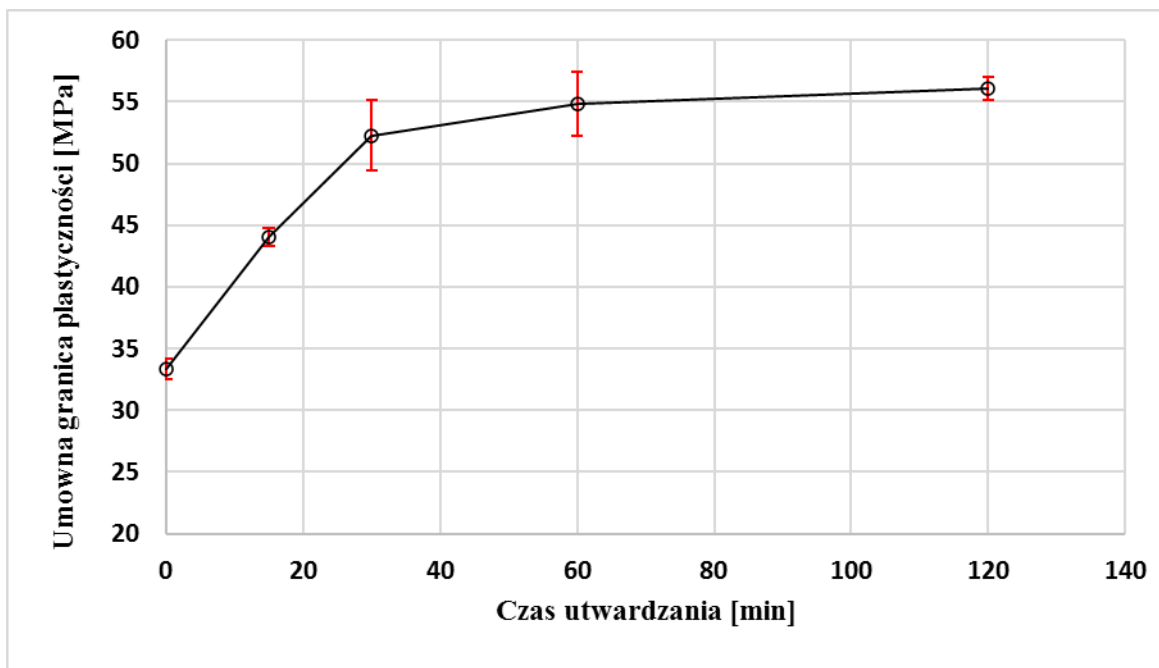
2.4. Statyczna próba rozciągania

Na podstawie otrzymanych wyników, sporządzono wykresy podsumowujące statyczną próbę rozciągania w postaci zależności modułu Younga, umownej granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie od czasu (rys. 10-12). W przypadku modułu Younga (rys. 10) widoczny jest jego nagły wzrost w czasie od 0 do 30 minut i wynosi on od $0,95 \pm 0,11$ GPa do $2,52 \pm 0,21$ GPa w przypadku 30 min utwardzania. Po 30 minutach utwardzania nie zaobserwowano znacznego wzrostu, jak również spadku tej wartości wśród próbek z badanego zakresu czasu i ostatecznie dla 120 min utwardzania, moduł Younga wyniósł $2,53 \pm 0,004$ GPa. Wykres umownej granicy plastyczności od czasu (rys. 11) cechuje się podobnym, nagłym wzrostem jak w przypadku modułu Younga, do osiągnięcia $52,26 \pm 2,83$ MPa przy 30 minutach utwardzania i ten wzrost zostaje znacznie spowolniony i wynosi ostatecznie $56,06 \pm 0,91$ MPa dla próbek utwardzanych przez 120 min.

Wykres wytrzymałości na rozciąganie (rys. 12) zaczyna się od wartości $36,46 \pm 1,66$ MPa, dla próbki nieutwardzonej, następnie obserwuje się jej wzrost, aż do $63,98 \pm 3,51$ MPa przy 30 minutach utwardzania próbek. Następnie obserwuje się nieznaczny spadek wytrzymałości na rozciąganie, jednak obliczono dla tej wartości największe odchylenie standardowe wynoszące 4,2, później dla próbki utwardzanej przez 120 min zarejestrowano największą wartość R_m $71,69 \pm 0,36$ MPa.

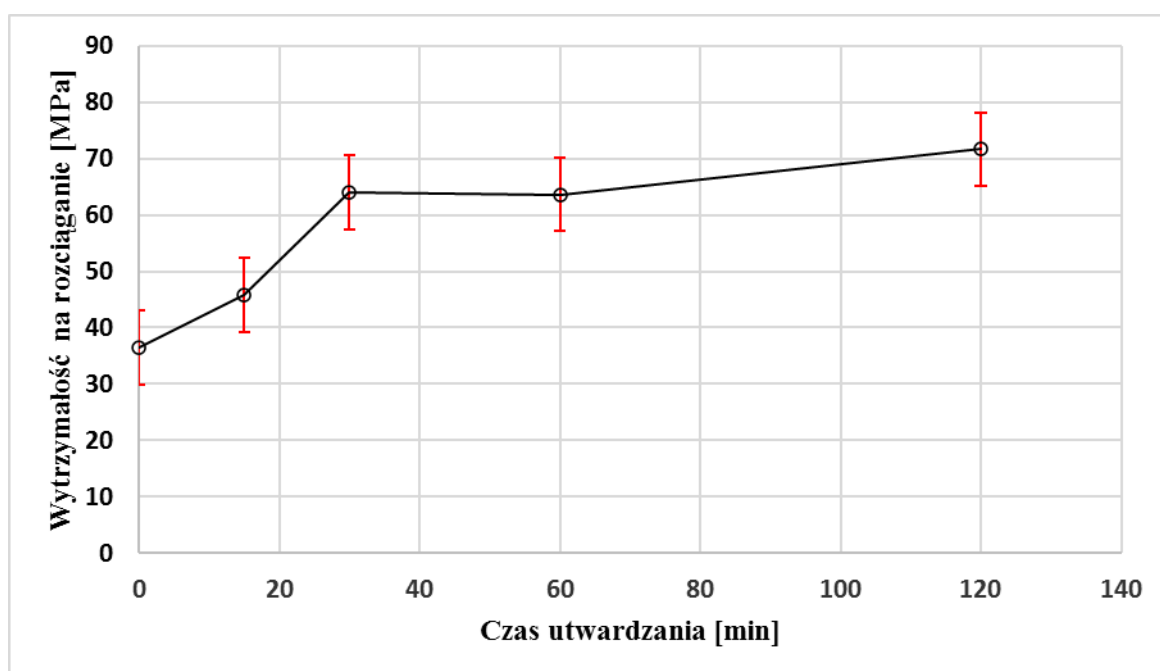


Rys. 10. Wykres zależności modułu Younga od czasu utwardzania próbek
Figure 10. Diagram of Young modulus to curing time of the samples



Rys. 11. Wykres zależności umownej granicy plastyczności od czasu utwardzania próbek światłem UV

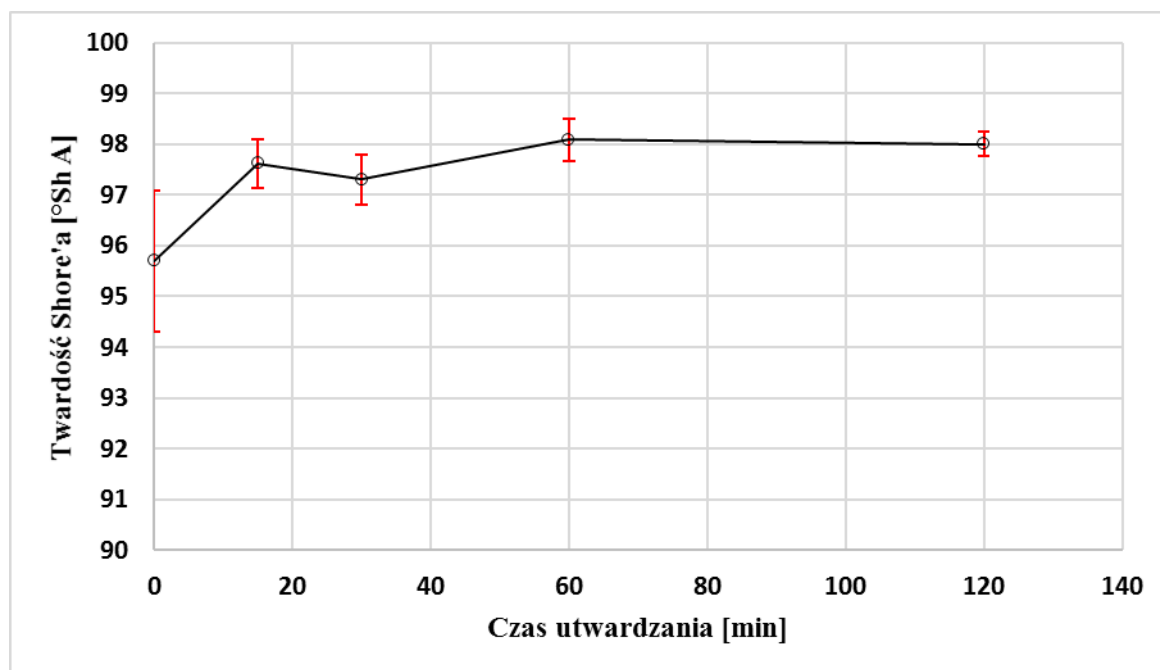
Figure 11. Diagram of the yield strength at 0.2% offset to curing time of the samples



Rys. 12. Wykres wytrzymałości na rozciąganie od czasu utwardzania próbek światłem UV
Figure 12. Diagram of the tensile strength to curing time of the samples

2.5. Badanie twardości metodą Shore'a

Wydrukowane próbki zmierzono twardościomierzem Shore'a, a wyniki ujęto na wykresie zależności twardości od czasu utwardzania próbek (rys. 13). Widoczny jest bardzo niewielki wzrost twardości od $95,7 \pm 1,39$ °Sh A do $98 \pm 0,24$ °Sh A, wraz ze wzrostem czasu naświetlania próbek. Jednak tendencja ta jest obarczona sporym błędem pomiarowym. Niewielka tendencja wzrostowa może to wynikać z faktu, że dłuższy czas naświetlania umożliwia inicjację reakcji fotopolimeryzacji w częściach głębiej oddalonych od powierzchni próbki. Urządzenie to bada w zakresie od 0 do 100 °Sh A, jednak norma do badania podobnych materiałów, w tym żywic epoksydowych zaleca, aby dla próbek o wartości powyżej 90, korzystano z twardościomierza w skali D. Dlatego konieczne byłoby uzupełnienie badań z wykorzystaniem takiego urządzenia. Dokładna konwersja pomiędzy tymi skalami nie jest możliwa, ale orientacyjnie podaje się dla tych wartości od 46 °Sh D do 47 °Sh D.



Rys. 13. Wykres wytrzymałości na rozciąganie od czasu utwardzania próbek światłem UV
 Figure 13. Diagram of the Shore A hardness to curing time of the samples

3. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W niniejszej pracy przedstawiono, jak zmienne parametry czasu naświetlania próbek z żywicy fotopolimerowej wzmacnianej włóknami szklanymi (Rigid 4000), wpływają na własności mechaniczne. Parametry wytrzymałościowe materiału otrzymano na podstawie statycznej próby rozciągania, zginania jak również za pomocą twardościomierza Shore'a. Próbkę początkowo zaprojektowano zgodnie z normą w programie SolidWorks, a następnie pliki w rozszerzeniu STL, przekonwertowano do programu Preform, który jest kompatybilny z drukarką Formlabs Form 3. Kolejnym etapem badania, była obróbka wykańczająca, której najważniejszym etapem była kąpiel próbek w izopropanolu oraz utwardzanie światłem UV, przy różnym czasie utwardzania. W tym celu użyto urządzenia Anycubic Wash&Cure. Próbkę utwardzono przez 15, 30, 60, 120 min światłem UV, ale przygotowano też próbki nieutwardzane światłem UV. Następnie przystąpiono do badania twardości metodą Shore'a w skali A, za pomocą urządzenia Shore'a firmy Limit 4000. Jak pokazały wyniki, zalecane byłoby uzupełnienie badań urządzeniem w skali D. Później próbki rozciągano na urządzeniu ZWICK/100 i zginano na urządzeniu ZWICK Z020 według metody opisanej w normie. Następnie opracowano zależności głównych parametrów charakteryzujących te badania od czasu naświetlania próbek. Parametry te dowiodły, że czas naświetlania próbek ma wpływ na własności mechaniczne próbek otrzymanych metodą SLA z żywicy fotopolimerowej. Dla statycznej próby zginania i rozciągania, obserwuje się wzrost własności wytrzymałościowych, wraz z wydłużeniem czasu utwardzania próbek w badanym zakresie do 120 min. W przypadku badania twardości metodą Shore'a w skali A zaobserwowano niewielki wzrost twardości.

Reasumując powyższe rozważania, można wysnuć następujące wnioski:

- Czas utwardzania próbek światłem UV z żywicy fotopolimerowej otrzymanych metodą SLA, ma wpływ na własności wytrzymałościowe materiału. Obserwuje się wzrost takich wartości jak: modułu Younga, umownej granicy plastyczności i wytrzymałości na zginanie oraz

rozciąganie jak również energii łamania w badanym przedziale czasu naświetlania od 15-120 min. Może za tym przemawiać fakt, że struktura próbek była stopniowo utwardzana i wraz ze zwiększeniem czasu, pod wpływem światła UV inicjowane były kolejne procesy fotopolimeryzacji w głąb próbki.

- Zastosowanie dłuższego czasu naświetlania bez wygrzewania, może być zamiennie stosowane w celu uzyskania maksymalnych własności wytrzymałościowych.

- Otrzymane wyniki badania twardości metodą Shore'a w skali A, są powyżej normy odnośnie maksymalnej wartości zalecanej dla tej metody. Próbki wykazały bardzo wysoką twardość, czego powodem może być zawartość w żywicy dodatku w postaci włókien szklanych. Obserwuje się dla nich niewielki wzrost wraz z czasem utwardzania, jednak są obciążone większym błędem pomiarowym.

LITERATURA

1. Siemiński P., Budzik G.: Techniki przyrostowe. Druk 3D. Drukarki 3D. Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, s. 11-12, 29,38-39, Warszawa, 2015
2. M.: The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing. Business Horizons, nr 60, s. 677-688, 2017
3. Chlebus E.: Techniki komputerowe CAx w inżynierii produkcji. WNT, s. 237-238, 250, Warszawa 2000
4. Oleksy M, Budzik G., Kozik B., Gardzińska A.: Hybrydowe nanokompozyty polimerowe stosowane w technologii Rapid Prototyping. Polimery, nr 1, 2017
5. Korytkowska-Wałach A., Gibas M., Kajewska-Kania K.: Chemia makrocząsteczek. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2012
6. Schmidleithner C., Kalaskar D.M.: Stereolithography, s. 1-15, 2018
7. Cosmi F., Dal Maso A.: A mechanical characterization of SLA 3D-printed specimens for low-budget applications. nr 32, część: 2, s. 194-201, 2020
8. Strona internetowa 3druk: <https://www.3druk.info/technologie-druku-slawraz-z-przykladami-wydrukow>, z dn. 04.12.20 r.
9. Strona producenta: <https://formlabs.com/3d-printers/form-3/> z dn. 15.12.2020
10. Specyfikacja techniczna urządzenia od producenta: <https://formlabs.com/3d-printers/form-3/tech-specs/> z dn. 15.12.2020
11. D 638 – 03 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics
12. PN-EN ISO 178 Tworzywa sztuczne oznaczanie własności przy zginaniu, 2016
13. Strona producenta drukarki i żywicy: https://support.formlabs.com/s/article/Using-Rigid-Resin?language=en_US z dn. 15.12.2020
14. Karta charakterystyki materiału: <https://formlabs-media.formlabs.com/datasheets/1801048-SDS-PL-0.pdf>, z dn. 15.12.2020
15. Dane materiałowe: https://sklep.cadxpert.pl/public/assets/Rigid_FORMLABS-SDS-EU-V4.9-PolandPolish-PL.pdf z dn. 15.12.2020
16. Własności mechaniczne żywicy: <https://formlabs-media.formlabs.com/datasheets/1801088-TDS-ENUS-0.pdf> z dn. 15.12.2020
17. Strona urządzenia do obróbki wykańczającej: <https://www.3drukarki.pl/Anycubic-Wash-amp-Cure-myjka-utwardzanie-UV-p2277> z dn. 15.12.2020

Poprawa własności eksploatacyjnych stali przy użyciu obróbki laserowej

S. Schlappa^a, D. Krużolek, M. Pietrzak^a, P. Barski^a, B. Ploch^a, M. Bonek^b, Z. Brytan^c

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

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

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: zbigniew.brytan@polsl.pl

Streszczenie: W artykule opisano stale ferrytyczno-austenityczne, ich spawalność, spawanie laserowe, korozję wżerową oraz badania korozyjne. Przedstawiono przykład przetapiania laserowego stali austenicyznej chromowo – niklowo-molibdenowej litej objętej normą ISO 5832-1 oraz na stali austenicyznej chromowo – niklowo - molibdenowej otrzymaną w procesie metalurgii proszków. Wykonano również badania odporności korozyjnej na próbkach w stanie wyjściowym i po laserowym przetopieniu oraz przedstawiono wyniki.

Abstract: This paper describes ferritic-austenitic steels, their weldability, laser welding, pitting corrosion and corrosion testing. An example of laser remelting of solid chromium-nickel-molybdenum austenitic steel covered by ISO 5832-1 and on chromium-nickel-molybdenum austenitic steel obtained by powder metallurgy is presented. Corrosion resistance tests have also been performed on samples in the initial state and after laser remelting and the results are presented.

Słowa kluczowe: stale ferrytyczno-austenicyzna, stal duplex, spawanie laserowe, korozja, badania korozyjne

1. WSTĘP

1.1. Spawanie stali nierdzewnych duplex

Szerokie zastosowanie stali ferrytyczno-austenicyznych, określanych ze względu na dwufazową strukturę stalami typu duplex, wynika z ich wysokiej odporności na korozję w środowiskach charakteryzujących się występowaniem agresywnie oddziałujących na materiał substancji chemicznych. Stal typu duplex wykorzystuje się w konstrukcjach oraz instalacjach

przemysłowych dla przemysłu stoczniowego, instalacjach odsalania wody, w produkcji części maszyn wykorzystywanych w przemyśle papierniczym i celulozowym oraz w wirnikach i wałach o wysokiej wytrzymałości ze względu na występujące zmęczenie korozyjne. Istotnym sektorem przemysłu, w którym stale typu duplex znalazły zastosowanie, jest również przemysł chemiczny i petrochemiczny, gdzie wykorzystywane są one do budowy zbiorników i rurociągów do przepływu m.in. ropy naftowej oraz jej produktów rafinacji czy różnego rodzaju kwasów i produktów przemysłu spożywczego [1-3].

Ze względu na dwufazową budowę tej stali i złożony skład chemiczny, wynikający z zastosowania takich składników stopowych jak chrom, nikiel i molibden, proces jej spawania jest trudny, jeśli chodzi o uzyskanie odpowiednich właściwości mechanicznych, budowy strukturalnej w obszarze złącza spawanego czy odporności korozyjnej. Sam cykl cieplny spawania wywołany łukiem elektrycznym powoduje występowanie niekorzystnych zmian strukturalnych związanych z zachodzeniem procesów wydzieleniowych, jak i z przemianami fazowymi. Przemiany fazowe δ do γ i γ do δ mogą zachodzić zarówno w strefie wpływu ciepła (SWC), jak i w spoinie podczas układania kolejnych ściegów [4-5].

Stale duplex charakteryzują się złożonym składem chemicznym i wymagają kontrolowania czasu i temperatury obróbki plastycznej dla uzyskania odpowiedniej ilości ferrytu i austenitu. Uzyskuje się w ten sposób stale o unikalnych właściwościach mechanicznych, plastycznych i dobrej odporności na korozję. Ponieważ krystalizacja stali duplex w znaczącym stopniu ma charakter ferrytyczny, konieczne jest zapewnienie odpowiednio długiego czasu stygnięcia spoiny dla uzyskania odpowiedniej ilości ferrytu i austenitu. Przy spawaniu wielościegowym dochodzi jeszcze efekt powtórnego nagrzewania kolejnymi ściegami. Efektem oddziaływania ciepła wprowadzonego podczas spawania są przemiany dyfuzyjne prowadzące do lokalnej zmiany koncentracji pierwiastków austenito- i ferrytotwórczych. Konsekwencją jest wzrost zawartości którejs z faz.

Dodatkowo w obszarach powtórnie nagrzewanych może dojść do tworzenia się austenitu wtórnego o składzie chemicznym, morfologii i właściwości zasadniczo różnych od austenitu pierwotnego w SWC. Jego obecność poprawia ciągliwość spoiny, szczególnie w spawaniu wielościegowym, gdzie przez odpowiednio dobraną energię liniową spawania można stworzyć warunki sprzyjające jego powstawaniu. W zależności od temperatury przemiana ferrytu w austenit będzie miała wówczas charakter przemiany dyfuzyjnej, bez dyfuzyjnej lub eutektoidalnej. Obecność austenitu wtórnego powoduje jednak obniżenie odporności na korozję wżerową inicjowaną na granicy ferryt-austenit wtórny. Cykl cieplny spawania powoduje również tworzenie się szeregu faz wtórnych w mikrostrukturze. Do tych faz należy zaliczyć, poza austenitem wtórnym, tworzenie się węglików chromu typu $M_{23}C_6$ lub M_7C_3 i azotków chromu Cr_2N i CrN oraz wysokochromowego ferrytu α' bądź faz międzymetalicznych, np. σ , χ [6].

Faza międzymetaliczna σ , składająca się z Fe, Cr i Mo, tworzy się w przedziale temperatur 600–1000°C w obszarze granic ziaren ferrytu lub na granicach ferryt/austenit. Obecność tej fazy znacząco obniża odporność na korozję tych obszarów stali ze względu na obniżenie składników stopowych w ferrycie i wzrost kruchości. Za wzrost kruchości odpowiedzialna jest również faza α' , tworząca się w zakresie temperatury 300–525°C – to tzw. kruchość 475°C. Węgliki chromu tworzą się przy stosunkowo krótkich czasach wytrzymania w temperaturze powyżej 600°C na granicach ziaren ferrytu, ferrytu i austenitu, jak i austenitu.

Podczas nagrzewania, w zakresie temperatur do A_{c1} w SWC materiału spawanego nie zachodzą żadne przemiany strukturalne, mogą natomiast mieć miejsce zmiany związane z przechodzeniem nietrwałych składników strukturalnych w składniki trwałe. Rezultatem tych

zmian są procesy starzenia i odpuszczania. Po przekroczeniu temperatury A_{c1} , w materiale rozpoczyna się przemiana austenityczna, zaś po przekroczeniu temperatury A_{c3} następuje proces homogenizacji austenitu i rozrostu ziarn [7].

Szybkość nagrzewania do temperatury maksymalnej cyklu cieplnego spawania oraz maksymalna temperatura cyklu to parametry decydujące o szybkości rozpuszczania węglików oraz homogenizacji austenitu. W wyniku dużej, w porównaniu z obróbką cieplną, szybkości nagrzewania do temperatury maksymalnej cyklu wzrasta temperatura początku przemiany A_{c1} , opóźnia się rozpuszczanie węglików, wzrasta temperatura końca przemiany A_{c3} , oraz rozszerza się temperaturowy zakres przemiany α do γ . Podczas szybkiego nagrzewania, po przekroczeniu temperatury A_{c3} , w austenicie pozostaje duża ilość nierozpuszczonych węglików. Węglikami te rozpuszczają się w całości dopiero przy temperaturach znacznie przewyższających A_{c3} . W niektórych stalach z dodatkami pierwiastków silnie węglilotwórczych takich jak V, Ti, Nb, Mo czy W, węgliki nie rozpuszczają się całkowicie nawet przy bardzo wysokich temperaturach. Nierozpuszczone węgliki hamują w tych materiałach rozrost ziarn oraz nie sprzyjają procesowi ujednorodniania austenitu. Im mniejsza jest szybkość nagrzewania, tym niższa jest temperatura maksymalna, przy której występuje jednorodny austenit [8].

Także przy bardzo wysokich temperaturach obserwowane jest hamowanie ujednorodniania austenitu. Przyczyną tego może być dyfuzja składników stopowych i domieszek po granicach ziarn oraz procesy wydzielania w stanie stałym faz, w których rozpuszczalność pewnych pierwiastków i domieszek jest wyższa niż w podstawowym roztworze.

Proces rozrostu ziarna w SWC złącza spawanego jest ściśle związany z poprzedzającymi go procesami powstawania austenitu i jego homogenizacji. Z tego też względu parametrami cyklu cieplnego spawania decydującymi o wielkości ziarna w SWC są: szybkość nagrzewania do temperatury maksymalnej cyklu, temperatura maksymalna cyklu cieplnego spawania oraz czas przebywania w zakresie temperatur powyżej A_{c3} . Najbardziej intensywny rozrost ziarn następuje zwykle podczas nagrzewania do temperatury maksymalnej cyklu po przekroczeniu temperatury 1100°C . W nielicznych przypadkach ma to miejsce w fazie chłodzenia, po przekroczeniu temperatury T_{max} . Wraz ze wzrostem szybkości nagrzewania temperaturowy zakres najbardziej intensywnego rozrostu ziarn przesuwa się bliżej temperatury maksymalnej cyklu cieplnego spawania [9-10].

Przy chłodzeniu intensywność rozrostu ziarn zmniejsza się w wyniku ciągłego obniżania temperatury i kończy się podczas chłodzenia zwykle przy temperaturach wyższych od tych, przy których rozpoczął się podczas nagrzewania. Wraz ze wzrostem szybkości nagrzewania i chłodzenia temperatura końca procesu rozrostu ziarn zwykle obniża się, o ile fazy dyspersyjne i segregaty nie hamują migracji granic ziarn. Jeżeli jednak, w wyniku wysokich szybkości nagrzewania, węgliki nie zdążą się rozpuścić, to wzrost szybkości chłodzenia może prowadzić do podwyższenia temperatury końca rozrostu ziarn. W procesie chłodzenia przemiana austenitu w warunkach spawalniczych następuje zwykle w temperaturze wyraźnie niższej od temperatury A_{c1} , co wynika z bardzo dużej szybkości chłodzenia w złączu spawanym. W zależności od składu chemicznego spawanej stali przemiana austenitu może być zbliżona do przemiany perlitycznej lub martenzytycznej [11].

Rodzaj mikrostruktury, powstającej w SWC złącza spawanego w wyniku przemiany austenitu zależy od warunków austenitizacji oraz szybkości chłodzenia w zakresie temperatur najniższej trwałości austenitu. Szczególnie istotną miarą szybkości chłodzenia jest czas chłodzenia w zakresie temperatur pomiędzy 800 a 500°C . Ze względu na charakter cyklu cieplnego spawania w SWC złącza spawanego można wyróżnić obszar przegrzania, obszar

normalizacji, obszar niepełnej normalizacji oraz obszar rekrytalizacji. Poszczególne obszary SWC różnią się zarówno wielkością ziarna jak i rodzajem struktury, co wywołuje odpowiednie różnice we właściwościach tych obszarów [1,6,9,12].

Zmiany struktury strefy wpływu ciepła złącza spawanego wywołane oddziaływaniem cyklu cieplnego spawania, obejmujące przemiany fazowe, rozrost ziarn i wydzielenia, są przyczyną istotnych zmian właściwości tego obszaru w porównaniu z właściwościami materiału rodzimego. Zmiany te tak jak zmiany struktury zależą przede wszystkim od charakterystycznych parametrów cyklu cieplnego spawania, a w szczególności od maksymalnej temperatury cyklu cieplnego spawania (T_{max}), czasu przebywania powyżej 1000°C oraz czasu chłodzenia w zakresie pomiędzy 800 a 500°C. Najpoważniejsze zmiany właściwości zachodzą w przegrzanej części SWC [13].

Istnieje wiele metod skutecznego spawania stali nierdzewnych typu duplex, są to typowe metody stosowane do łączenia stali odpornych na korozję. Do najczęściej stosowanych zaliczamy:

- spawanie łukowe elektrodą nietopliwą - TIG/GTAW (Tungsten Inert Gas / Gas Tungsten Arc Welding),
- spawanie łukowe drutem proszkowym - FCAW (Flux-Cored Arc Welding),
- spawanie łukiem krytym - SAW (Submerged Arc Welding),
- spawanie łukiem plazmowym – PAW (Plasma Arc Welding),
- spawanie laserowe – LBW (Laser Beam Welding) [14-15].

1.2. Spawanie laserowe

Spawanie laserowe polega na spajaniu elementów poprzez stapianie obszaru styku tych elementów skupioną wiązką światła laserowego, o bardzo dużej gęstości mocy, dochodzącej aż do 1011 W/cm². Metoda ta pozwala na spawanie materiałów, które są bardzo ciężkie do spawania innymi metodami jak np. materiały o wysokiej temperaturze topnienia czy materiały bardzo dobrze przewodzące ciepło. Jest to możliwe ze względu na bardzo mały obszar działania i możliwość sterowania czasem topienia. Dzięki dużej gęstości lasera, możliwe jest zapewnienie minimalnej ilości energii liniowej do stopienia styku, czego bardzo pozytywnym skutkiem jest bardzo wąska strefa wpływu ciepła oraz stopienia, zwłaszcza jeśli zestawia się je z metodami łukowymi. Kolejną zaletą jest minimalne odkształcenie złączy, na tyle małe że możliwe jest wykonanie przedmiotów gotowych do użycia, bez konieczności stosowania obróbki mechanicznej. Spawanie laserem nie wymaga próżni, ponieważ wiązka przenika przez powietrze, dlatego aby zapobiec zanieczyszczeniu spoiny, konieczne jest stosowanie gazów osłonowych, często dwustronnie tak by spoina również na grani była zabezpieczona. Możliwe jest również dodawanie spoiwa, wówczas jest do zestawu spawającego, dołączana jest dysza podająca spoiwo w formie proszku [16-18].

Metoda spawania laserowego w zależności od mocy i rodzaju lasera, pozwala na łączenie materiałów o grubości ok. 0,5-25,0 mm. W przypadku spawania materiałów stalowych o grubości mniejszej niż 1 mm, stosuje się spawanie indukcyjne, czyli takie w którym moc wiązki dostarczanej na powierzchnie metalu ma gęstość ok. 1 kW/mm², dzięki czemu materiał jest przetapiany bez odparowania. Zaś w przypadku spawania na dużą głębokość, wykorzystuje się spawanie kapilarne, czyli takie w którym wiązka lasera ma gęstość powyżej 10 kW/mm². Takie skupienie lasera sprawia, że metal topnieje i paruje, co sprzyja tworzeniu się wąskiego i jednocześnie głębokiego jeziorka. Głębokość spoiny jest również powiązana z materiałem spawanym, ponieważ jeżeli materiał jest bardzo dobrym przewodnikiem cieplnym, temperatura

szybko rozprasza się w nim, uniemożliwiając dalsze przetapianie. Natomiast gdy ciepło nie jest w stanie się rozproszyć w materiale w odpowiednim tempie, wówczas obserwowany jest miejscowy wzrost temperatury powyżej temperatury parowania, dzięki czemu dochodzi do spawania z głęboką penetracją [15-19].

Istnieje wiele typów laserów. Na przestrzeni lat wynaleziono wiele rodzajów (stałych, półprzewodnikowych, cieczowych oraz gazowych), a następnie rozwijanie ich przyniosło wiele generacji, dzięki czemu obecnie lasery stosuje się w wielu dziedzinach techniki. Najczęściej stosowanymi laserami w odniesieniu do spawania są lasery o działaniu impulsowym, rubinowe, Nd:YAG, Nd:Glass oraz o działaniu ciągłym CO₂ [17].

Cechy gazów ochronnych stosowanych do spawania laserowego:

- He – ochrania przed utlenianiem stale chromowo-niklowe i stopy na bazie niklu, posiada wysoką energię jonizacji co ułatwia kontrolowanie plazmy tworzącej się w kapilarze oraz wpływa na gładkość i jednorodność spoiny,
- Ar – ochrania przed utlenianiem stale chromowo-niklowe i stopy na bazie niklu,
- N₂ – podczas spawania przy wysokich prędkościach pozwala na głębsze przetopienie niż w przypadku He, jest stosunkowo tani, jednak zwiększa możliwość powstania nierównej spoiny,
- CO₂ – nie zapewnia ochrony przed utlenianiem stali chromowo-niklowych, jest tani, pozwala zapewnić równą i gładką powierzchnię spoiny [16-17].

Zalety metody LBW:

- szerokość spoiny 0,2 – 13,0 mm,
- niewielka strefa wpływu ciepła,
- wysoka spawalność metalurgiczna,
- możliwość spawania wielu grup stali oraz metali kolorowych,
- wysoka prędkość spawania, dochodząca do 7m/min,
- niskie naprężenia i odkształcenia spawalnicze,
- ograniczenie szkodliwego wpływu na środowisko oraz obsługę [16-18].

Parametry metody LBW:

- moc wiązki światła laserowego ciągłego [kW],
- energia impulsu światła laserowego [kJ]*,
- czas jego trwania w [ms]*,
- częstotliwość powtarzania impulsu [Hz]*,
- prędkość spawania [m/min],
- długość ogniska wiązki laserowej [mm],
- średnica wiązki laserowej [mm],
- położenie ogniska wiązki laserowej względem złącza [mm],
- rodzaj i natężenie przepływu gazu ochronnego [l/min].

* - dla spawania impulsowego [17]

Saravanan i inni [20] podjęli próbę spawania laserowego blach o konfiguracji połączenia doczołowego stali nierdzewnej typu super duplex UNS S32750 pulsującym laserem JK600 HPS Nd: YAG w trybie pulsacyjnym. Wiązka lasera została ustawiona prostopadle do stopu bazowego, w środowisku argonu. W wyniku eksperymentu stwierdzono, że warunki doświadczalne z mniejszym dopływem ciepła skutkują lepszymi właściwościami mikrostrukturalnymi i wytrzymałością. Zaobserwowano również tworzenie się krateru na górze i na dole spoiny w warunkach doświadczalnych z wyższym dopływem ciepła. Zwiększenie dopływu ciepła spowodowało zmniejszenie ziaren austenitu w obszarze spoiny, a

maksymalna twardość jest obserwowana na złączu spoiny. Potwierdzono, że dopływ ciepła ma wpływ na wytrzymałość złącza na rozciąganie [20].

1.3. Przygotowanie powierzchni do spawania

Bez względu na rodzaj złącza, zasadniczą sprawą jest właściwe oczyszczenie łączonego materiału przed jego spawaniem, co pozwoli uzyskać spoiny o estetycznym wyglądzie i dobrych własnościach mechanicznych. W przypadku małych elementów, wystarczające jest zazwyczaj oczyszczenie za pomocą szczotki drucianej lub wełny ze stali nierdzewnej albo rozpuszczalnika chemicznego. W przypadku większych zespołów lub w produkcji fabrycznej bardziej ekonomiczne może być odtłuszczenie parowe lub czyszczenie w zbiorniku. W każdym przypadku, niezbędne jest całkowite usunięcie z łączonych powierzchni wszelkich tlenków, olejów, smarów, brudu oraz innych obcych ciał. Sposób ukosowania blach przed spawaniem oraz przygotowanie powierzchni wpływa na techniczną spawalność próbek [15, 21].

W złączach spawanych metodą GMAW odstęp progowy jak również kąty rowka V mogą być często zmniejszone w stosunku do tych, które są stosowane przy spawaniu metoda SMAW. Umożliwia to zredukowanie ilości metalu spoiny na jednostkę długości do 30% poprzez odpowiednie zaprojektowanie, które wymaga mniej spoiwa. Przy projektowaniu złączy spawanych metodą GMAW o wąskich rowkach, często należy zastosować wysoką gęstość prądu [15].

W złączach ze spoinami czołowymi w metodzie spawania łukowego drutem prozkowym można zmniejszyć odstęp progowy i kąty rowka V, co często umożliwia zaoszczędzenie około 40% spoiwa użytego do wykonania złącza. Optymalny wybór złącza będzie często zależał od łatwości usuwania zużła przy spoinach wielowarstwowych. Przy wykonywaniu spoin pachwinowych można stosować mniejsze ich wymiary dla zapewnienia tej samej wytrzymałości. Głębokie wtopienie, jakie uzyskuje się przy spawaniu drutem prozkowym daje taką samą wytrzymałość jak spoina pachwinowa o większej grubości wykonana metodą SMAW elektrodą o niewielkiej zdolności wtopienia [15].

1.4. Wpływ składu chemicznego na właściwości mechaniczne złączy

Jednym z najważniejszych aspektów podczas badań złączy spawanych jest skład chemiczny materiału podstawowego jak i zastosowanych spoiw. Podczas oceny spawalności stali jej skład chemiczny jest głównym wskaźnikiem umożliwiającym poprawną opinię. Węgiel jako jedna z najważniejszych domieszek która decyduje o różnych właściwościach stali między innymi; plastyczności, hartowności i wytrzymałości. Stężenie w stali do 0,25% nie pogarsza spawalności, jednak przez większą zawartość powoduje tworzenie struktur hartowniczych w metalu SWC. Domieszki siarki i fosforu szkodliwe wpływają na parametry stopu; zwiększona zawartość fosforu prowadzi do tworzenia się pęknięć zimnych, a siarki pęknięć gorących. Z tego powodu zawartość siarki i fosforu w stalach niskostopowych jest ograniczona do 0,03÷0,05%. Krzem stosowany w stali ilości procentowej do 0,3% jest odtleniaczem. Taka domieszka nie pogarsza spawalności stali, jednak przy wyższych stężeniach 0,5÷1,0%, istnieje możliwość tworzenia się tlenków krzemu, które negatywnie wpływają na spawalność stali. Mangan przy zawartości do 1,0% nie pogarsza procesu spawania. Podczas spawania stali z zawartością manganu w ilości 1,8÷2,5% istnieje ryzyko pojawienia się hartowniczych struktur i pęknięć w metalu SWC. Chrom jest stosowany jako domieszka w stalach niskowęglowych przy zawartości do 0,3%, natomiast w stalach niskostopowych jego stężenie wzrasta do

0,7÷3,5%. Podczas spawania chrom tworzy węgliki, które negatywnie wpływają na odporność na korozję. Pogarsza on również spawalność, przez tworzenie trudnotopliwych tlenków. Nikiel podobnie jak chrom jest stosowany w stalach niskowęglowych w stężeniu do 0,03%, a w stalach niskostopowych jego ilość wzrasta do 5%. Stale wysokostopowe cechują się zawartością chromu aż do 35%. Nikiel dobrze wpływa na wytrzymałość i plastyczność stali, poprawia on również spawalność. Zawartość molibdenu w stalach ograniczona jest do 0,8%. Dzięki takiemu stężeniu rozdrabnia strukturę stali i pozytywnie wpływa na jej wytrzymałość. Podczas spawania molibden wypala się i wpływa na powstawanie pęknięć w napoinach. Miedź stosowana w stalach jako dodatek w stalach niskostopowych 0,15 do 0,5%, zmniejsza odporność na korozję jednocześnie nie wpływając negatywnie na spawalność [22].

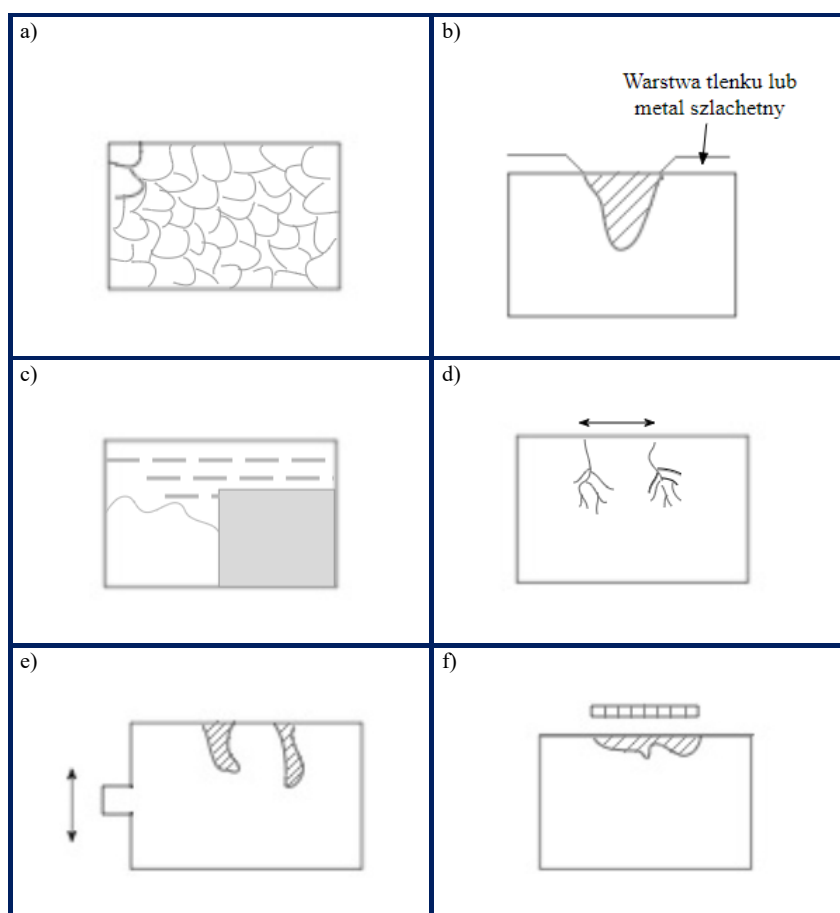
Główną własnością stal dupleks jest nierównomierne rozłożenie pierwiastków, zarówno w fazie austenicznej jak i ferrytycznej. Zróżnicowanie stężenia pierwiastków w fazach decyduje o odporności korozyjnej oraz wytrzymałości stali. Ferryt zawiera głównie pierwiastki ferrytotwórcze Cr i Mo, natomiast austenit wzbogacony jest w większe ilości niklu. Duża zawartość niklu w materiale wpływa pozytywnie na pod względem kompleksu właściwości wytrzymałościowych, twardości i udarności. Wpływ na udarność spoin może mieć również wpływ pierwiastków stopowych w obrębie spoiny. W spoinach różnoimiennych jest to szczególnie istotne gdy między spawanymi materiałami jest różnica składu chemicznego. Podczas określania właściwości materiałów należy również brać pod uwagę występowanie wydzieleni faz wtórnych; węglików, azotków i faz międzymetalicznych. Szczególnymi obszarami badanymi różnoimiennych złączy spawanych są SWC od strony stali dupleks oraz od strony stali austenicznej, ponieważ są one narażone na oddziaływanie cyklu cieplnego spawania, który może prowadzić do niekorzystnych przemian strukturalnych i procesów wydzieleniowych. Istotną rzeczą wpływającą na właściwości złączy jest różnica potencjału elektrochemicznego. Stal austeniczna cechuje się wyraźnie wyższym potencjałem w porównaniu z stalą dupleks, dzięki czemu poprawił się jej stan warstwy pasywnej. Podczas testów korozyjnych można łatwo stwierdzić, że procesy spawania, które determinują zmiany składu chemicznego spoin oraz strukturę poszczególnych stref, nie wpływają negatywnie na korozję wżerową. Najmniej odpornym na korozję materiałem w materiale jest materiał rodzimy austenitu. Stopiwo oraz SWC od strony stali dupleks wykazują wyższą odporność od austenitu [16, 23].

1.5. Mechanizmy i rodzaje korozji

Korozją nazywamy niszczenie materiału, najczęściej metalowego, pod wpływem reakcji chemicznej lub elektrochemicznej z otaczającym środowiskiem. Korozja chemiczna zachodzi na skutek bezpośredniego działania na materiały metalowe suchych gazów lub nieprzewodzących prądu elektrycznego ośrodków ciekłych. Zaś elektrochemiczna jest wywołana działaniem miejscowych, krótkozwartych ogniw korozyjnych, które powstają podczas zetknięcia się z elektrolitem powierzchni faz metalicznych. Powodują one powstanie na powierzchni produktów korozji np. tlenków, siarczków itd. [24].

Korozja metali przebiega według dwóch różnych mechanizmów: korozja wysokotemperaturowa, która jest typowa dla metali narażonych na działanie gorących gazów, na przykład w kotłach i turbinach, oraz korozja wodna, która zachodzi na metale narażone na działanie wody, gleby, betonu zanieczyszczonego chlorkami lub karbonatyzowanego oraz wielu płynów procesowych. jednym słowem do elektrolitu. Istnieją jednak środowiska, takie jak stopione sole lub stopione metale i roztwory niewodne, których ataki korozji nie

odpowiadają tylko jednemu z powyższych mechanizmów, ale wykazują cechy obu. Dwa różne typy korozji implikują dwa różne mechanizmy. Pierwszy to proces elektrochemiczny będący wynikiem dwóch jednoczesnych i uzupełniających się reakcji, jednej anodowej i jednej katodowej, w których kluczową rolę odgrywają elektrony. Mokra korozja podlega prawom termodynamiki i kinetyce elektrochemii. Drugi mechanizm dotyczy reakcji chemicznych, które podlegają prawom termodynamiki i kinetyce chemicznej reakcji heterogenicznych. Ponieważ korozja na gorąco wiąże się z tworzeniem warstw ochronnych (zwykle tlenków), kinetyka procesu korozji jest na ogół bardziej skomplikowana i zależy od szeregu czynników, takich jak adhezja, konsystencja, porowatość, rodzaj przewodnictwa (jonowe lub elektroniczne) oraz przewodnictwo warstwy [25].



Rysunek 1.1. Rodzaje korozji: a) międzykrystaliczna; b) wżerowa; c) galwaniczna; d) naprężeniowa; e) zmęczeniowa; f) szczelinowa [27].

Figure 1.1. Types of corrosion: a) intercrystalline; b) pitting; c) galvanic; d) stress; e) fatigue; f) slotted [27].

Stale nierdzewne zapewniają doskonałe zachowanie w atmosferze, jeśli są odpowiednio Podział korozji ze względu na charakter zniszczenia korozyjnego [26]:

- ogólna – zaatakowanie i niszczenie całej powierzchni,
- międzykrystaliczna – zachodzi po granicach ziaren z powodu segregacji chemicznej np. chromu na granicy ziaren podczas spawania lub obróbki cieplnej,

- wżerowa – związana jest z występowaniem agresywnych anionów (przeważnie chlorkowych) w środowisku korozyjnym. Korozji wżerowej ulegają najczęściej metale takie jak: Al, Ti, Cr oraz ich stopy,
- galwaniczna – jest spowodowana stykiem dwóch metali lub stopów o różnych potencjałach w wyniku czego powstaje ogniwo galwaniczne. Metal mniej szlachetny przy udziale elektrolitu ulega rozpuszczaniu,
- naprężeniowa – związana jest z równoczesnym działaniem naprężeń i środowiska korozyjnego. Korozję naprężeniową cechują rozgałęzienia, które skierowane są prostopadłe do naprężenia,
- zmęczeniowa – spowodowana jest działaniem naprężeń mechanicznych i agresywnego środowiska korozyjnego, wynikiem jest pękanie metalu,
- szczelinowa – jest wynikiem stopniowego zanikania warstwy pasywnej, która nie może się zregenerować przez utrudnione napowietrzenie i zahamowanie dopływu tlenu.

Poszczególne rodzaje korozji przedstawiono na rysunku 1.

dobrane. Jednak mogą pojawić się pewne obawy dotyczące:

- Barwienia powierzchni lub kołkowanie w strefach morskich i przemysłowych, zwłaszcza w przypadku stali nierdzewnych niezawierających Mo
- Korozji szczelinowej, gdy występują szczeliny lub martwe przestrzenie, sprzyjająca uwięzieniu elektrolitu

Stale nierdzewne austenityczno-ferrytyczne (duplex). Jeśli chodzi o formy korozji wżerowej lub szczelinowej, zachowanie korozyjne tych stali jest podobne do stali austenitycznych. Z drugiej strony są znacznie bardziej odporne na korozję naprężeniową [25].

Tabela 1 przedstawia główne dostępne w handlu stale nierdzewne.

Tablica 1. Skład chemiczny (% masowy) najczęściej używanych stali nierdzewnych [25].

Table 1. Chemical composition (% by mass) of the most commonly used stainless steels [25].

Typ	C (max)	Cr	Ni	Mo	Inne	PREN*
AISI 304	0,08	18 – 20	8 – 11			18
AISI 304 L	0,03	18 – 20	8 – 12			18
AISI 321	0,08	17 – 19	9 – 12		Ti=5x%C	18
AISI 347	0,08	17 – 19	9 – 13		Nb+Ta=10x%C	18
AISI 316	0,08	16 – 18	10 – 14	2 – 3		24 – 28
AISI 316Ti	0,08	16 – 18	10 – 14	2 – 3		24 – 28
AISI 317L	0,03	18 – 20	11 – 15	3 – 4		28 – 32
AISI 309	0,20	22 – 24	12 – 15	–		22 – 24
AISI 310	0,25	24 – 26	19 – 22	–		24 – 26
Super austenityczne	0,02	19,5–21,5	17,5–18,5	6 – 6,5	N = 0,5 – 1	42 – 43
	0,02	19 – 21	24 – 26	6 – 8	N = 0,2 – 0,3	44 – 48
Duplex 2304	0,03	22 – 24	5,5 – 7,5	0,1 – 0,6	N = 0,1 – 0,5	24 – 26
Duplex 2205	0,03	24 – 26	6 – 8	2,7 – 4,5	N = 0,1	36 – 38
SuperDuplex 2507	0,003	25	7	4	N = 0,25	36
AISI 405	0,15	11,5–13,5	–	–	–	12
AISI 430	0,15	15 – 17	–	–	–	16
17-4 PH	0,07	15 – 17	3 – 5		Cu = 3,0; Nb=5x%C – 0,45	17

* PREN - liczba równoważna odporności na korozję wżerową; wskaźnik stali nierdzewnych obliczany na podstawie ich składu, używany do określenia odporności na korozję lokalną.

1.6. Korozja wżerowa

Wżery to silna lokalna korozja, która powoduje głębokie wnikanie, wżer o średnicy mniejszej niż kilka milimetrów, występujący najczęściej w liczbie od kilku do kilkuset na metr kwadratowy. Termin wżer jest często używany do prostego wskazania na miejscowy atak korozji, jednak powinien być używany w bardziej odpowiedni sposób dla typowego zlokalizowanego ataku, który miał miejsce na metale czynno-pasywne w utleniających środowiskach zawierających chlorki [25].

Atak korozji wżerowej jest typowy dla metali aktywno-pasywnych w wyniku miejscowego rozpadu warstwy pasywnej w roztworze zawierającym jony agresywne: warstwa pasywna pęka lokalnie, a następnie w uszkodzonym miejscu, o szerokości kilku milimetrów lub mniejszej, zachodzi korozja, tworząc makrokomórkę z otaczającym nienaruszonym metalem pasywnym. Uważa się, że korozja wżerowa przebiega w trzech odrębnych etapach; inicjacja, metastabilna propagacja i stabilna propagacja. Etap inicjacji to lokalny rozpad pasywującej warstwy tlenkowej przez agresywne jony w środowisku. Proces korozji można następnie kontynuować w niezabezpieczonym metalu ujawnionym w etapie inicjacji. Szybkość korozji zwiększa się dzięki temu, że sama reakcja korozji wytwarza jeszcze bardziej agresywne środowisko. Jednak na wcześniejszych etapach rozmnażania się jamek, gdy jamki są nadal bardzo małe, jamki mogą spontanicznie repasywować się. Ten etap jest często określany jako metastabilny wzrost jamki. Etap stabilnego rozmnażania jest osiągnięty, gdy samoistna repasywacja nie jest już możliwa [25, 28, 29].

O odporności korozyjnej pasywowanego metalu często decyduje jego podatność na miejscowy rozkład i inicjację wżerów. Wykazano [30], że wzrost wżerów występuje w dwóch kolejnych etapach, charakteryzujących się metastabilnym wzrostem we wczesnym okresie, po którym następuje stabilny wzrost. Korozja wżerowa to szkodliwy rodzaj korozji, który może powodować poważne awarie w zastosowaniach przemysłowych. Jest uznawana za podstępny rodzaj ataku, który prowadzi do wielu nieoczekiwanych uszkodzeń konstrukcji metalowych. Korozja wżerowa metali i stopów zachodzi wtedy, gdy w lokalnych punktach na powierzchniach narażonych na działanie środowiska korozyjnego zawierającego agresywne aniony następuje rozpad pasywności [31-32]. W tych punktach następuje rozpuszczanie anodowe, podczas gdy większość powierzchni pozostaje pasywna [33].

Zwykle wżery zaczynają się, gdy warstwa pasywna jest słabsza lub wadliwa (na przykład w pobliżu spawania z powodu wyczerpania niektórych pierwiastków lub ponieważ warstwa tlenkowa jest zbyt gruba w strefach utwardzonych przez zgniot) lub gdy lokalne środowisko jest bardziej agresywne ze względu na wzrost temperatury lub stężenie agresywnych gatunków. Również wykończenie powierzchni silnie wpływa na inicjację wżerów: gładkie powierzchnie są bardziej odporne lub powodują powstawanie kilku dużych wżerów, podczas gdy szorstkie powierzchnie charakteryzują się łatwiejszą inicjacją wielu małych wżerów. Ogólnie przyjmuje się, że to temperatura jest jednym z najważniejszych czynników wpływających na korozję wżerową. Zależność temperaturową szybkości reakcji elektrochemicznej w przypadku korozji wżerowej występującej na powierzchni stali nierdzewnych konwencjonalnie określa się na dwa sposoby, mierząc gęstości prądu w stałych warunkach temperaturowych i rejestrując kontrolowane zmienne potencjały w szeregu różnych temperatur [25, 34].

1.6. Badania korozyjne

Do metod badań korozyjnych należą m.in. [25, 35]:

- badania potencjostatyczne,
- komora solna,
- ocena podatności na wżery stali nierdzewnych (za pomocą kryterium CPT).

Badania potencjostatyczne polegają na utrzymaniu próbki przy wybranym potencjale oraz obserwacji zmiany gęstości prądu w czasie. Prowadzone są przy stałej wartości potencjału elektrody badanej (roboczej), którą jest próbka badanego materiału. Do pomiarów i rejestracji prądu korozyjnego wykorzystuje się elektrodę pomocniczą wykonaną zazwyczaj z metalu szlachetnego głównie Pt lub stop Pt-Rh. Do stabilizacji zerowego potencjału elektrody pomocniczej oraz pomiarów potencjału między elektrodowego stosuje się elektrodę odniesienia, którą najczęściej jest nasycona elektroda kalomelowa (NEK) lub elektroda wodorowa (SEW). Elektrody podłączone są do potencjostatu. Badana próbka umieszczona w elektrolicie zmienia potencjał liniowo aż do osiągnięcia wartości szczytowej, czyli takiej która przekracza wartość potencjału przebicia, a następnie zmienia się potencjał w kierunku przeciwnym do wartości początkowej. Natężenie prądu korozyjnego mierzy się w sposób ciągły otrzymując krzywą potencjodynamiczną [35].

Badania w komorze solnej prowadzone są w atmosferze mgły, którą uzyskuje się przez rozpylanie o określonym stężeniu wodnego roztworu chlorku sodu przy stałej temperaturze. Badana próbka umieszczana jest na niemetalowym wieszaku w komorze. Komora powinna być tak skonstruowana aby rozpylana mgła solna nie padała bezpośrednio na powierzchnię badanej próbki. Czas badania ustala się zazwyczaj na: 2 h, 6 h, 24 h, 48 h, 96 h, 168 h, 240 h, 480 h, 720 h, 1000 h. Zaleca się ustawienie próbek w komorze w pozycji pochylonej [36].

Krytyczna temperatura wżerowa, CPT, to minimalna temperatura, w której stal nierdzewna jest odporna na atak wżerowy, po ustaleniu potencjału i warunków środowiskowych. Badania laboratoryjne wykonywane są w oparciu o międzynarodowe standardy, takie jak ASTM G48, ASTM G150 i ASTM F 746-04 [25].

Pojęcie krytycznej temperatury wżerowej (CPT) jest szeroko stosowane jako kryterium oceny podatności na wżery stali nierdzewnych. Na CPT mogą wpływać wysokie stężenia siarczanu lub tiosiarczanu, a inne wyniki uzyskano, gdy najpierw CPT badano w roztworze z chlorkami, a potem w badanym roztworze zastąpiono je bromkami. CPT zależy również od chropowatości powierzchni próbek. Jon azotanowy (NO_3) jest również inhibitorem, którego wpływ na CPT był szeroko badany. Schwenk [37] oraz Uhlig i Gilman [38] wskazali na hamujący wpływ jonów azotanowych na korozję stopów Fe – Cr – Ni. Ci ostatni ustalili, że dodatek 3% wag. jonu azotanowego zapobiega korozji wżerowej lub odczuwalnej utracie masy w 10% wag. FeCl_3 [38]. W kolejnych badaniach stwierdzono, że krytycznym stężeniem jonów azotanowych niezbędnym do wykazania działania hamującego jest udział jonów Cl [39]. Chou i in. [40] zbadali wpływ jonu azotanowego na CPT stopu o wysokiej entropii i doszli do wniosku, że CPT wzrasta o 10 C i 20 C w obecności odpowiednio 0,1 i 1 M tego jonu [28,34].

Testy ekspozycji przeprowadzane są poprzez bezpośrednie wystawianie próbek metalowych na działanie środowiska, które może być takie samo jak w eksploatacji lub zmodyfikowane w celu zwiększenia agresywności (testy przyspieszone).

Typowym mierzonym parametrem jest utrata masy dla jednolitej korozji. W lokalnych badaniach związanych z korozją mierzone lub kontrolowane są inne parametry [25]:

- W testach korozji wżerowej: czas inicjacji, krytyczne stężenie chlorków, krytyczna temperatura wżerów (CPT), głębokość wżerów, gęstość wżerów
- W testach korozji szczelinowych: procent zaatakowanych witryn, głębokość ataków, krytyczna temperatura szczeliny (CCT)

- W testach korozji międzykrystalicznych: obecność ataków, sprawdzana przez badanie mikrograficzne i określana ilościowo przez utratę masy
- W testach korozji SCC: obecność pęknięć lub czas do uszkodzenia.

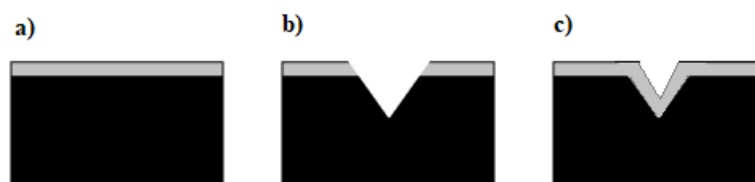
Z wyników testów wynika, że CPT w 6% roztworze chlorku żelaza, często używany do porównania ze stalami nierdzewnymi, jest funkcją PREN poprzez następującą zależność empiryczną:

$$\text{CPT } (^\circ\text{C}) \cong 3,3 * \text{PREN} - 58$$

Gdzie PREN to liczba równoważna odporności na korozję, czyli wskaźnik stali nierdzewnych obliczany na podstawie ich składu, używany do określenia odporności na korozję lokalną (liczbę PREN dla wybranych gatunków stali nierdzewnych pokazano w tabeli 1). Na przykład CPT wynosi 200C dla AISI 316, 750C dla 254 SMO oraz 1000C dla 564 SMO [25].

1.8. Wpływ obróbki powierzchni na odporność korozyjną spawanych stali duplex

Odporność korozyjna stali nierdzewnej związana jest z obecnością warstwy pasywnej, która tworzy się na powierzchni stali w sposób naturalny. Dzieje się tak w wyniku zetknięcia się czystej powierzchni ze środowiskiem dostarczającym odpowiedniej ilości tlenu do tworzenia się warstwy powierzchniowej. Za samopasywację stali nierdzewnych odpowiedzialny jest chrom, którego zawartość wynosi minimum 10,5%. Warstwa pasywna w niektórych warunkach zostaje zniszczona i nie może się odbudować, powierzchnia stali staje się wtedy „aktywna”. Brak dostępu do tlenu, a następnie brak możliwości utworzenia się warstwy pasywnej powoduje powstanie korozji szczelinowej lub wżerowej. Pasywację stali nierdzewnej przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 1.2. Schemat samopasywacji stali nierdzewnej: samoistnie utworzona warstwa pasywna (a), uszkodzenie warstwy pasywnej (b), odtworzenie się warstwy ochronnej (c) [41].
Figure 1.2. Scheme of self-passivation of stainless steel: self-created passive layer (a), damage to the passive layer (b), restoration of the protective layer (c) [41].

Spawanie stali wprowadza zmiany strukturalne w materiale dlatego koniecznością jest czyszczenie złączy spawanych w celu przywrócenia odporności korozyjnej materiału. Obróbkę powierzchni metali można przeprowadzić np. przez obróbkę elektrochemiczną i mechaniczną. Do metod chemicznych obróbki powierzchni zaliczamy m.in. wytrawianie, jest to proces stosowany np. do usuwania przebarwień powstałych w wyniku spawania. Polega on na usuwaniu cienkiej warstwy z powierzchni stali nierdzewnej. Do trawienia stosuje się m.in. kwas fluorowodorowy oraz kwas azotowy. Wytrawianie może odbywać się przez zanurzenie lub natryskiwanie. Mniejsze powierzchnie na przykład wokół spoin można wytrawić stosując pasty lub żele lub przez czyszczenie elektrochemiczne [41].

Możliwość zwiększenia odporności korozyjnej można uzyskać również przez polerowanie elektrochemiczne obrabianych powierzchni. Polerowanie elektrochemiczne polega na anodowym roztwarzaniu powierzchni obrabianego materiału pod wpływem prądu (od kilku do około tysiąca A/dm²) w kąpeli. Roztworami stosowanymi do polerowania elektrochemicznego są najczęściej kąpiel z kwasu fosforowego i siarkowego o odpowiedniej przewodności i lepkości. Można stosować również roztwory na bazie amonu, elektrolity oparte na glikolu etylenowym i chlorku choliny lub chlorku sodu z dodatkiem kwasu chlorowodorowego i borowego. Wśród metod obróbki mechanicznej można wyróżnić szlifowanie. Szlifowanie polega na usunięciu cienkiej warstwy metalu w celu nadania odpowiednich wymiarów, kształtu oraz chropowatości powierzchni. Metody chemiczne oraz mechaniczne wpływają podobnie na wygląd zewnętrzny materiału, natomiast różnie na odporność korozyjną. Stale austenityczne, ferrytyczne oraz stale duplex odporne są na korozję ogólną, niestety ulegają korozji wżerowej w ośrodkach korozyjnych zawierających chlorki [42,43,44].

Capello i inni [45] przedstawili badanie dotyczące ulepszonej spawalności laserowej stali duplex typu 22Cr-5Ni-3Mo (UNS S32205). Aby zrównoważyć nadmiar ferrytu delta powstającego w złączu spawanym, próbki zostały poddane obróbce powierzchniowej przy użyciu tego samego źródła lasera, co podczas spawania. Opracowano analityczny opis pola termicznego generowanego podczas spawania i obróbki powierzchniowej przez źródło lasera CO₂, który pozwolił na określenie optymalnych parametrów procesu do badań eksperymentalnych. Wyniki eksperymentalne wykazały, że zarówno mikrostruktura, jak i rozkład pierwiastków między ferrytem delta i austenitem gamma mogą zostać przywrócone do wartości zbliżonych do wartości dla materiału macierzystego poddanego obróbce. W ten sposób wykazano możliwość uzyskania dobrej strukturalnej kontroli mikrostruktury ściegu spoiny poprzez zoptymalizowany dobór parametrów lasera do obróbki powierzchni po spawaniu.

Spoiny wytworzone u Capello [45] charakteryzowały się wąską i regularną strefą wpływu ciepła pozbawioną wad krzepnięcia i skurczu dzięki zoptymalizowanym parametrom lasera. Strukturę spoiny stanowiły wydłużone ziarna ferrytu z ograniczoną zawartością austenitu, zlokalizowane głównie na granicach ziaren. Również za pomocą modelu numerycznego opracowano i wykonano laserową obróbkę powierzchni przy niskim dopływie ciepła na spawanych próbkach w celu przywrócenia optymalnej mikrostruktury stali typu duplex. Uzyskano rozkład faz zbliżony do typowego dla odlewów stali duplex.

Porównując krzywe temperatura / czas otrzymane z modelu z rzeczywistym zakresem modyfikacji mikrostrukturalnej i chemicznej fazy, wywnioskowano, [45] że skuteczną modyfikację powierzchni mikrostruktury spawanej można uzyskać tylko wtedy, gdy cykle termiczne lasera przekroczą szacunkową szczyt temperatury 1000 0C przez co najmniej 10 s. Liczby te należy traktować jako parametry referencyjne przy projektowaniu obróbki laserowej spoin ze stali nierdzewnej typu duplex [45].

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Badania wykonano na próbkach ze stali austenitycznej chromowo – niklowo-molibdenowej litej objętej normą ISO 5832-1 oraz na stali austenitycznej chromowo – niklowo - molibdenowej otrzymaną w procesie metalurgii proszków objętej normą PN-EN 10088. Składy chemiczne badanych stali zestawiono w tablicy 2.1.

Tablica 2.1. Stężenie masowe pierwiastków w próbkach badanych stali

Table 2.1. Mass concentration of elements in samples of tested 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

Badane próbki ze spiekanej stali austenitycznej zostały spieczone w piecu próżniowym typu TAV SintVac w temperaturze 1260°C w czasie jednej godziny, przy ciśnieniu 10,6 MPa i zostały schłodzone azotem. Próbki ze stali austenitycznej wykonanej metodą konwencjonalną zostały dostarczone w postaci blachy. Stal poddano przesycaaniu w temperaturze 950°C przez 2 godziny z następnym chłodzeniem w wodzie.

Do przetopienia obydwu gatunków stali użyto lasera diodowego dużej mocy HPDL Rofin DL 020 o parametrach technicznych zestawionych w tablicy 2.2. Użyty laser jest urządzeniem o dużej mocy, uniwersalny i może być stosowany w inżynierii materiałowej również do: napawania, spawania i wzbogacania powierzchni. Laser dodatkowo jest wyposażony w stolik roboczy obrotowy i poruszający się w płaszczyźnie XY, dyszę gazu ochronnego, głowicy laserowej, układu zasilania i chłodzenia, oraz system komputerowy sterujący i kontrolujący pracę lasera jak także położeniem stolika roboczego. Do zalet lasera oprócz uniwersalności, niezawodności i małych gabarytów należy także prostokątny (o wymiarach 1,8x6,8 mm lub 1,8 x 3,8 mm) albo linowy kształt ogniska.

Tablica 2.1. Dane techniczne lasera diodowego HPDL Rofin DL 020

Table 2.1. Technical data of the HPDL Rofin DL 020 diode laser

Długość fali promieniowania laserowego, nm	808 □□□
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

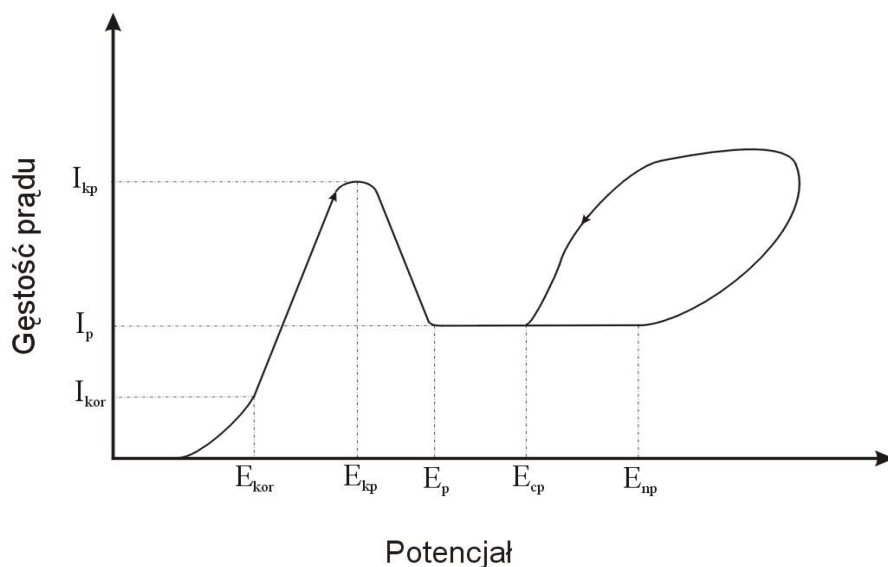
2.1. Badania odporności na korozję wżerową

Badania odporności na korozję wżerowa są badaniami elektrochemicznymi i polegają na rejestracji krzywych polaryzacji anodowej. Do wyznaczania tych krzywych podczas badania zjawiska pasywności i korozji wżerowej zastosowana została technika potencjodynamiczna. Zasada pomiarów polegała na tym, że wielkością niezależną (zmienianą wg ustalonego programu czasowego) był potencjał elektrody badanej, natomiast wielkością zależną (mierzona) był prąd płynący przez granicę faz elektroda-roztwór.

Badania odporności korozyjnej dokonano na próbkach w stanie wyjściowym i po laserowym przetopieniu. Powierzchnia czynna badanych próbek wynosiła 1cm² i znajdowała się w miejscu przetopienia w przypadku próbek przetopionych.

Wynikiem badania potencjodynamicznego jest krzywa polaryzacji anodowej (rys. 2.1.), z której odczytane zostaną określone wartości. Charakterystycznymi punktami na krzywej polaryzacji anodowej są:

- E_{kor} - potencjał korozyjny, ustalający się w warunkach bezprądowych,
- E_{kp} - potencjał krytyczny pasywacji, przy którym gęstość prądu anodowego, a więc i szybkość roztwarzania się metalu osiąga wartość maksymalną,
- i_{kp} - krytyczna gęstość prądu pasywacji, tj. wartość gęstości prądu odpowiadająca krytycznemu potencjałowi pasywacji E_{kp} ,
- $E_{kor} + E_{kp}$ - obszar aktywny, w którym metal roztwarza się tworząc jony proste,
- E_p – potencjał pasywacji, tzw. Potencjał Bladego, przy którym metal przechodzi ze stanu aktywnego w stan pasywny, a prędkość anodowego roztwarzania metalu osiąga wartość minimalną, zwaną gęstością prądu pasywacji,
- i_p – gęstość prądu pasywacji,
- E_{cp} – potencjał repasywacji,
- E_{np} – potencjał inicjacji wżerów.



Rysunek 2.1. Potencjodynamiczna krzywa polaryzacji stali stopowej w roztworze zawierającym jony Cl^-

Figure 1. Potentiodynamic polarization curve of an alloy steel in a solution containing Cl^- ions

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. Wyniki badań odporności na korozję

W celu określenia odporności korozyjnej badanych gatunków stali wykonano badania odporności korozyjnej w stanie wyjściowym i po laserowym przetapianiu dla stali konwencjonalnej i spiekanej.

Potencjał korozyjny wyznaczony w warunkach bezprądowych stali spiekanej jak i konwencjonalnej utrzymywał się na dużo wyższym poziomie w stanie wyjściowym niż po laserowym przetapianiu (rys. 3.1). Gęstość prądu korozyjnego próbek po laserowym

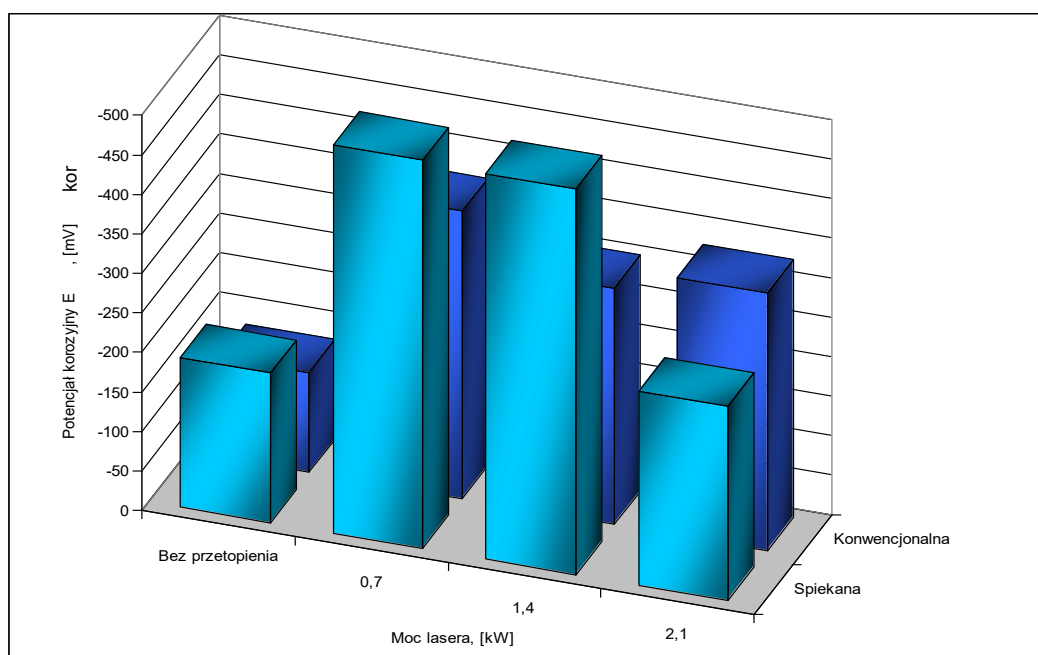
przetapianiu jest dużo większa niż w stanie wyjściowym (rys. 3.2). Otrzymane wyniki świadczą o tym, że odporność korozyjna po laserowej obróbce warstwy wierzchniej badanych stali obniżyła się. Potwierdzeniem tego faktu jest szybkość przebiegu korozji (rys. 3.3). Na wykresie można zaobserwować, że przy mocy 0,7 kW i 1,4 kW szybkość przebiegu korozji jest dużo większa niż przed przetopieniem. 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 do przetopienia powierzchni, poprawa odporności korozyjnej mogłaby ulec poprawie.

Wyniki badań odporności korozyjnej zostały przedstawione w tablicy 3.1 i przedstawione na rysunkach od 3.1 do 3.4

Tablica 3.1. Wyniki badań odporności korozyjnej

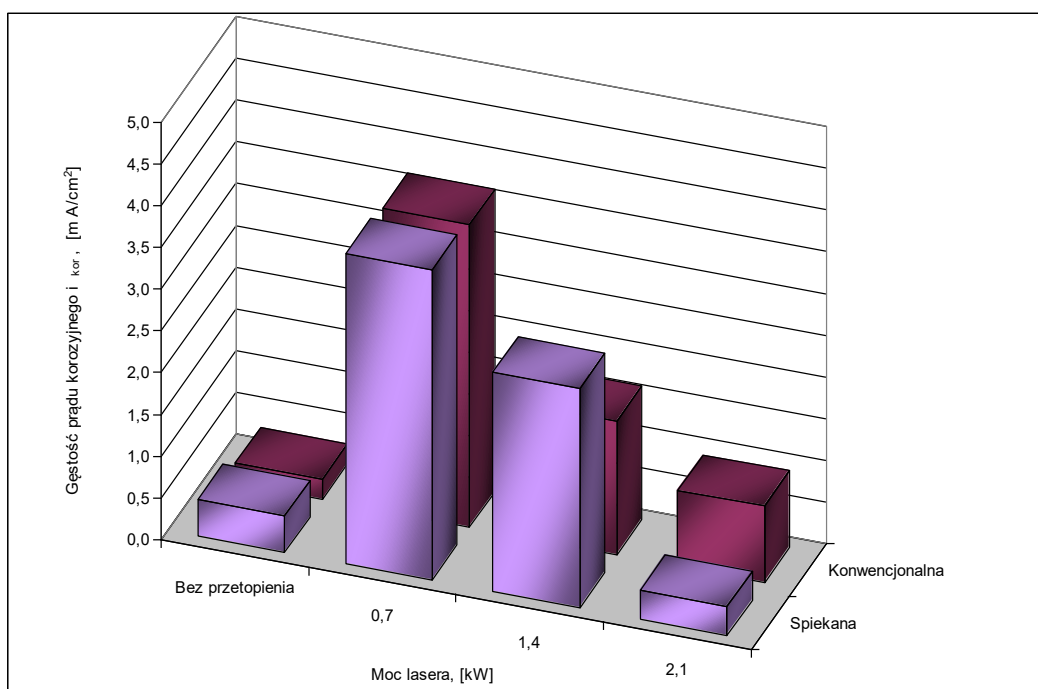
Table 3.1. Corrosion resistance test results

Stal konwencjonalna X2CrNiMo18-15-3	Bez przetopienia	0,7	1,4	2,1
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, μm / rok	13,90	200,65	88,62	50,39
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 kΩ / cm ²	47,49	5,0683	5,33	48,75
Szybkość korozji, μm / rok	24,59	205,94	145,21	18,64



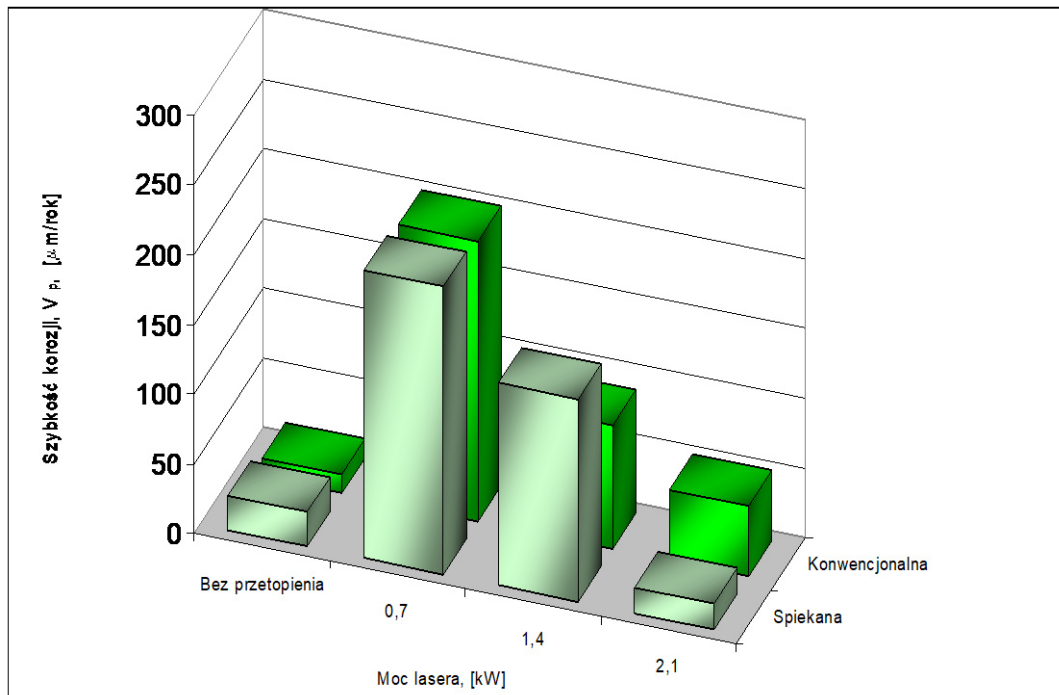
Rysunek 3.1. Potencjał korozyjny stali konwencjonalnej X2CrNiMo18-15-3 i stali spiekanej X2CrNiMo17-12-2 w stanie wyjściowym i po laserowym przetopieniu

Figure 3.1. Corrosion potential of conventional steel X2CrNiMo18-15-3 and sintered steel X2CrNiMo17-12-2 in the initial state and after laser remelting



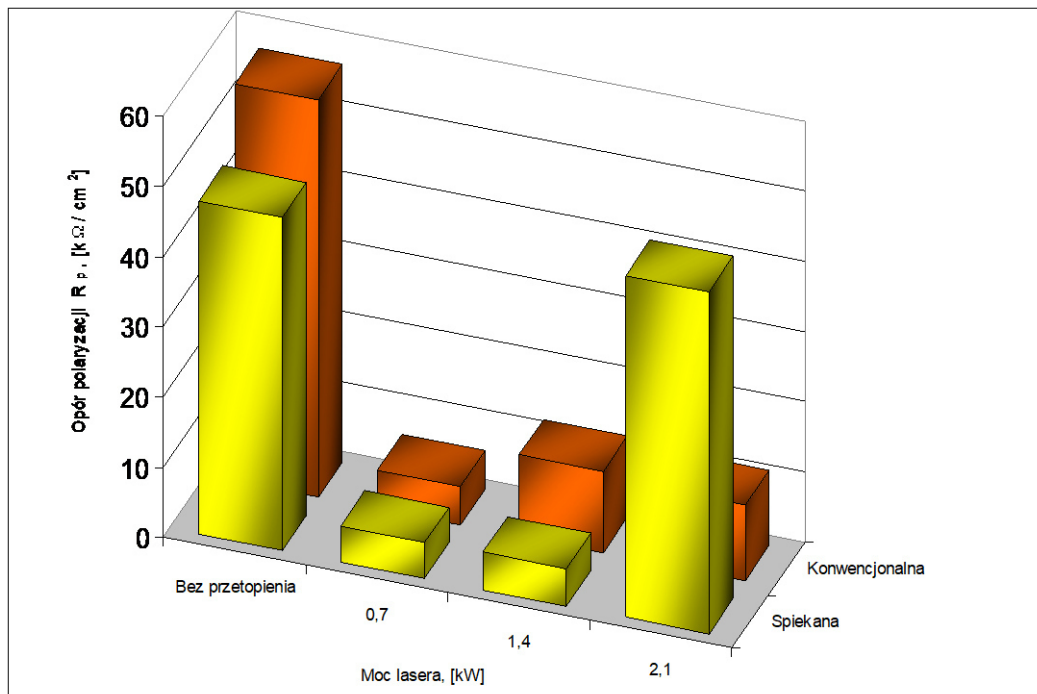
Rysunek 3.2. Gęstość prądu korozyjnego stali konwencjonalnej X2CrNiMo18-15-3 i stali spiekanej X2CrNiMo17-12-2 w stanie wyjściowym i po laserowym przetopieniu

Figure 3.2. Corrosion current density of conventional steel X2CrNiMo18-15-3 and sintered steel X2CrNiMo17-12-2 in the initial state and after laser remelting



Rysunek 3.3. Szybkość przebiegu korozji stali konwencjonalnej X2CrNiMo18-15-3 i stali spiekanej X2CrNiMo17-12-2 w stanie wyjściowym i po laserowym przetopieniu

Figure 3.3. Corrosion rate of conventional X2CrNiMo18-15-3 steel and X2CrNiMo17-12-2 sintered steel in the initial state and after laser remelting



Rysunek 3.4. Opór polaryzacji stali konwencjonalnej X2CrNiMo18-15-3 i stali spiekanej X2CrNiMo17-12-2 w stanie wyjściowym i po laserowym przetopieniu

Figure 3.4. Polarization resistance of conventional steel X2CrNiMo18-15-3 and sintered steel X2CrNiMo17-12-2 in the initial state and after laser remelting

4. PODSUMOWANIE

Badania niniejszej pracy są skoncentrowane na ustaleniu własności po laserowym przetapianiu stali X2CrNiMo18-15-3 otrzymaną metodą konwencjonalną oraz stali X2CrNiMo17-12-2 wytworzonej metodą metalurgii proszków.

Badania odporności korozyjnej wykazały, że potencjał korozyjny wyznaczony w warunkach bezprądowych stali spiekanej jak i konwencjonalnej utrzymywał się na dużo wyższym poziomie w stanie wyjściowym niż po laserowym przetapianiu (rys. 5.6.1). Gęstość prądu korozyjnego próbek po laserowym przetapianiu jest dużo większa niż w stanie wyjściowym (rys. 5.6.2). 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 do przetopienia powierzchni, poprawa odporności korozyjnej mogłaby ulec poprawie.

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.

5. WNIOSKI

Odporność korozyjna badanych stali austenitycznych zależy od mocy lasera zastosowanej do przetapiania. Najlepszymi parametrami elektrochemicznymi i tym samym najwyższą odpornością korozyjną po przetapianiu charakteryzują się stale przetopione przy gęstości mocy wynoszącej 2,1 kW. Przetapiane stale spiekane przy gęstości mocy 2,1 kW wykazują odporność korozyjną wyższą w porównaniu do stanu wyjściowego.

PODZIĘKOWANIE

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

LITERATURA

1. J. Nowacki, Stal duplex w konstrukcjach spawanych, Wydawnictwo WNT, Warszawa 2013.
2. Z. Brytan, Stal duplex-rozwoj mikrostruktury, własności mechaniczne, odporność korozyjna, materiały z międzynarodowych targów METALFORUM 2010 [online], dostęp: 28. 12. 2020.
3. M. Willför, Stale duplex – Grupa wysokowytrzymałych gatunków stali nierdzewnej, materiały z seminarium: Zastosowanie stali odpornych na korozję. Trendy kierunki, rozwój, 2008 [online], dostęp: 28. 12. 2020.
4. L. Karlsson, Spawanie stali odpornych na korozję – stale duplex i superduplex, „Biuletyn Instytutu Spawalnictwa” nr 1/1999.

5. J. Nowacki, Materiałowo-technologiczne aspekty spawania stali duplex w przemyśle okrętowym, „Inżynieria Materiałowa” nr 6/2003.
6. E. Tasak, Metalurgia i metaloznawstwo połączeń spawanych. AGH w Krakowie. Skrypt uczelniany nr 945. Kraków 1995.
7. Praca zbiorowa: Poradnik Inżyniera „Spawalnictwo”. WNT Warszawa, 1983.
8. M. Jakubiec, K. Lesiski, H. Czajkowski, Technologia konstrukcji spawanych. WNT Warszawa
9. D. Opartny-Mysliwiec, M. Mysliwiec, Techniki Wytwarzania. Spawalnictwo. PWN. Warszawa 1981.
10. J. Brózda, Korozja naprężeniowa zbiorników na amoniak i jej zapobieganie. Biuletyn Instytutu Spawalnictwa nr 5/94.
11. J. Flis, Zjawisko korozji naprężeniowej metali i stopów. Praca zbiorowa pt. „Niektóre aktualne problemy chemicznego i mechano-chemicznego niszczenia metali”. Wydawnictwa PAN, Wrocław 1975.
12. S. Butnicki, Spawalność i kruchość stali. WNT Warszawa 1975.
13. J. Niagaj, Ł. Mazur, Pomiar ferrytu w stali lean duplex S32101 i jej złączach spawanych. Biuletyn Instytutu Spawalnictwa w Gliwicach, 2011.
14. D. Medaj, A. Skibicki, Wybrane aspekty technologiczne spawania stali dwufazowych odpornych na korozję, Postępy Nauki i Techniki nr 7, rok 2011.
15. K. Samson - Rozprawa doktorska, Wpływ warunków spawania na właściwości złączy różnoimiennych stali odpornych na korozję, Politechnika Gdańska, rok 2016.
16. P-J Cunat, Euro-Inox, Spawanie stali nierdzewnych – Seria: materiały i zastosowania, księga 3, wydanie 2, rok 2002.
17. W. Chiniewicz, Metody spawania stali nierdzewnych, rok 2008.
18. A. Mazurkiewicz, P. Maciejewski, Analiza jakości spawania laserowego różnoimiennych stali odpornych na korozję, Autobusy: Technika, eksploracja, systemy transportowe, Tom: 18, nr: 12, rok 2017.
19. A-M. El-Batahgy, A-F. Khourshid, T. Sharef, Effect of Laser Beam Welding Parameters on Microstructure and Properties of Duplex Stainless Steel, Materials Sciences and Applications, 2, rok 2011.
20. S. Saravanan, N. Sivagurumanikandan, K. Raghukandan, Effect of process parameters in microstructural and mechanical properties of Nd: YAG laser welded super duplex stainless steel, Materials Today: Proceedings, 2020
21. S. Topolska, Właściwości i struktura różnoimiennych złączy spawanych stali duplex ze stałą austenityczną, Wydawnictwo Pracowni Komputerowej Jacka Skalmierskiego, Bytom 2017
22. G. M. Grigorenko, W. A. Kostin, Spawalność stali i kryteria jej oceny, Przegląd Spawalnictwa 7/2013, Instytut Elektroskawalnictwa Państwowej Akademii nauk w Kijowie.
23. K. Ciechacki, T. Szykowny, Struktura i właściwości mechaniczne złączy spawanych stali ferrytycznej X25CrNi 18-10”, Zakład Inżynierii Mechanicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, ul. Prof. S. Kaliskiego 7, 85-796 Bydgoszcz
24. Burakowski T., Wierzchoń T., Inżynieria powierzchni metali, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995
25. P. Pedferri, Corrosion Science and Engineering, Springer Nature, Switzerland AG, 2018

26. Strona internetowa:
http://www.chemia.odlew.agh.edu.pl/dydaktyka/Dokumenty/ChO_IMiR/korozja_teoria.pdf, [dostęp: 15.12.2020r.]
27. Gosiewska P., Praca dyplomowa: Badanie procesu przenikania inhibitorów korozji stali w betonie pod wpływem pola elektrycznego, Politechnika Warszawska, Warszawa 2011
28. M. Zakeri, M.H. Moayed, Investigation on the effect of nitrate ion on the critical pitting temperature of 2205 duplex stainless steel along a mechanistic approach using pencil electrode, *Corrosion Science* 85 (2014) 222–231
29. R. Qvarfort, Some observations regarding the influence of molybdenum on the pitting corrosion resistance of stainless steels, *Corrosion Science*, Vol. 40, No. 2/3, pp. 215–223, 1998]
30. G.T. Burstein, P.C. Pistorius, S.P. Mattin, The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel, *Corros. Sci.* 35 (1993) 57–62
31. S.A.M. Refaey, Inhibition of steel pitting corrosion in HCl by some inorganic anions, *Appl. Surf. Sci.* 240 (2005) 396–404
32. C.J. Semino, P. Pedeferri, G.T. Burstein, T.P. Hoar, The localized corrosion of resistant alloys in chloride solutions, *Corros. Sci.* 19 (1979) 1069–1078
33. N. Ebrahimi, M.H. Moayed, A. Davoodi, Critical pitting temperature dependence of 2205 duplex stainless steel on dichromate ion concentration in chloride medium, *Corrosion Science* 53 (2011) 1278–1287
34. L. Zhang, Y. Jiang, B. Deng, D. Sun, J. Gao, J. Li, Effect of temperature change rate on the critical pitting temperature for duplex stainless steel, *J Appl Electrochem* (2009) 39:1703–1708
35. J. Chmiel, Metody badań zjawisk zużycia korozyjno-kawitacyjnego. Stanowiska badawcze, *Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Szczecinie nr 5* (2005)
36. Strona internetowa:
http://labchem.zut.edu.pl/fileadmin/instrukcje/korozja/Mgla_solna_ZUT_2.pdf, [dostęp: 15.12.2020r.]
37. W. Schwenk, Theory of stainless steel pitting, *Corrosion* 20 (1964) 129t–137t
38. H.H. Uhlig, J.R. Gilman, Pitting of 18-8 stainless steel in ferric chloride inhibited by nitrates, *Corrosion* 20 (1964) 289t–292t
39. H.P. Leckie, H.H. Uhlig, Environmental factors affecting the critical potential for pitting in 18-8 stainless steel, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 1262–1267
40. Y.L. Chou, J.W. Yeh, H.C. Shih, Pitting corrosion of Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1} in chloride containing nitrate solutions, *Corrosion* 67 (2011). 065003-065001- 065003-065007
41. http://www.stalenierdzewne.pl/upload/file/publikacje/5_Obr_pow_stali_odpornych_na_korozje_po_spawaniu.pdf
42. http://www.mechanik.media.pl/pliki/do_pobrania/artykuly/13/66_zaborski_polerowanie_elektrochemiczne_wybranego_343_348.pdf
43. K. Rokosz, M. Kułakowski, Polerowanie elektrochemiczne wybranych stali, *Autobusy: technika, eksploatacja, systemy transportowe* No 6 (2018), s. 682
44. K. Rokosz, M. Kułakowski, Metody elektrochemiczne obróbki stali używanych w transporcie, *Autobusy: technika, eksploatacja, systemy transportowe* No 7-8 (2017), s. 354
45. E. Capello, P. Chiarello, B. Previtali, M. Vedani, Laser welding and surface treatment of a 22Cr-5Ni-3Mo duplex stainless steel, *Materials Science and Engineering A351* (2003) 334–343

Wpływ obróbki laserowej na strukturę i własności materiałów narzędziowych

S. Schlappa^a, K. Koryciak^a, D. Krużolek^a, P. Janiak^a, J. Popis^a, M. Bonek^b

^a Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, email: sabina.schlappa@gmail.com

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

Streszczenie: W inżynierii powierzchni coraz większy udział ma obróbka materiałów za pomocą promieniowania laserowego. Na podstawie literatury i wyników badań omówiono wpływ obróbki laserowej na własności oraz strukturę nowoczesnych materiałów metalowych. Przedstawiono kluczowe aspekty związane ze stosowaniem lasera do obróbki powierzchniowej, takie jak zależności pomiędzy stosowanymi parametrami lasera, a otrzymaną strukturą i własnościami materiału. Scharakteryzowano także procesy laserowej obróbki powierzchni z wyróżnieniem natapiania, przetapiania i stopowania.

Abstract: In surface engineering, the processing of materials using laser radiation is becoming increasingly important. On the basis of literature and research results, the influence of laser processing on the properties and structure of modern metal materials is discussed. The key aspects related to the use of laser for surface treatment, such as the relationships between the applied laser parameters and the obtained structure and properties of the material, are presented. The processes of laser surface treatment are also characterized with the distinction of melting, remelting and alloying.

Słowa kluczowe: obróbka laserowa, laser diodowy HPDL, twardość

1. WSTĘP

Obróbka laserowa materiałów polega na zastosowaniu wiązki laserowej, czyli kontrolowanego, czystego i skoncentrowanego źródła ciepła o wysokiej intensywności, do podgrzewania, topnienia lub odparowywania szerokiej gamy materiałów w celu przeprowadzenia różnych procesów produkcyjnych na materiałach. Wzrost nowych technologii laserowych jest wynikiem zalety tych procesów [1].

Chociaż powszechnie uważa się je za drogie, techniki laserowe oferują kilka wyraźnych zalet w porównaniu z innymi konwencjonalnymi procesami modyfikacji powierzchni. Wszystkie warianty laserowej modyfikacji powierzchni charakteryzują się bardzo dużymi

szybkościami nagrzewania i chłodzenia, co skutkuje szybkim zestaleniem warstwy, w której zarówno mikrostruktura, jak i rozmieszczenie pierwiastków stopowych można dostosować do potrzeb poprzez odpowiednią kontrolę parametrów roboczych. Fazy metastabilne i nierównowagowe, które mogą powstać w wyniku szybkiego hartowania, dają możliwość tworzenia warstw o nowatorskich mikrostrukturach i właściwościach lepszych niż w przypadku tradycyjnych procesów. Energia lasera jest silnie kierunkowa i może być precyzyjnie kontrolowana, a przy użyciu odpowiedniej optyki wiązka może być również kształtowana w wiązkę punktową, liniową lub obszarową w zależności od potrzeb. Ze względu na kierunkowość światła laserowego możliwe jest wykorzystanie wiązki lasera do leczenia trudno dostępnych miejsc. Światło laserowe może również mieć bardzo krótki czas trwania, co pozwala na osadzenie dużej ilości energii w bardzo wąskim obszarze. Ponadto procesy laserowe są chemicznie czyste, wyjątkowo przyjazne dla środowiska i generalnie nie wymagają żadnej dodatkowej obróbki. Fakt, że proces jest bardzo i można go łatwo zautomatyzować, stanowi znaczącą dodatkową korzyść. Komponenty o zmodyfikowanej powierzchni laserem mają również minimalne ryzyko odkształcenia, ponieważ wprowadzane ciepło jest silnie zlokalizowane, a obrabiana część służy jako zasadniczo duży radiator, aby zapobiec przegrzaniu części masowej. Wraz z pojawieniem się laserów diodowych dużej mocy, obawy dotyczące konserwacji zostały również w znacznym stopniu złagodzone, dzięki czemu lasery są znacznie przyjazne dla użytkownika.

Wyjątkowe zalety lasera sprawiają, że jest to niezrównane narzędzie do modyfikacji powierzchni. Inżynieria powierzchni jest przedmiotem rosnącego zainteresowania przemysłu, ponieważ umożliwia wytwarzanie ulepszonych komponentów o idealnej kombinacji właściwości powierzchni i masy w celu zwiększenia wydajności, przedłużenia żywotności, poprawy estetyki itp. Zdając sobie sprawę z jej znaczenia w obecnej erze konkurencji, przemysł inżynierski stał się coraz bardziej podatny na ulepszone, wyrafinowane i zaawansowane techniki modyfikacji powierzchni w celu opracowania wysokowydajnych powłok. Rosnąca świadomość laserowej modyfikacji powierzchni i jej ogromny potencjał sprawiły, że laserowe przetwarzanie powierzchni stało się integralną częścią nowoczesnej technologii i przemysłu [2].

Każdy z tych aspektów wyraźnie podkreśla przewagę lasera do celów produkcyjnych. Jednakże decyzje inwestycyjne opierają się na rzeczywistych korzyściach technologicznych i ekonomicznych [1].

Wpływ wiązki laserowej na obrabiany przedmiot zależy od materiału, własności wiązki i czasu interakcji. W zależności od intensywności lasera i czasu oddziaływania z obrabianym materiałem zachodzą różne procesy na określonych obszarach [1].

2. OBRÓBKA LASEROWA

2.1. Klasyfikacja obróbki laserowej

Obróbkę laserową materiałów można podzielić na dwie grupy:

- wymagające ograniczonej energii/mocy i nie powodujące znaczącej zmiany fazy lub stanu,
- wymagające znacznej ilości energii do wywołania przemiany fazowej.

Pierwsza grupa obejmuje wyżarzanie i trawienie półprzewodników, utwardzanie polimerowe, trasowanie/oznaczanie powierzchni układów scalonych, itp. Druga grupa obejmuje cięcie spawanie, stapianie, obróbkę cieplną, itd. Średnia moc i wydajność nie jest ważna w przypadku pierwszej grupy, gdzie nie jest wymagana zmiana fazy lub stanu. Wykorzystuje się w tym przypadku lasery ekscymerowe (KrC, ArF), lasery jonowe, lasery na

parach metali (kadm, selen, miedź, złoto), lasery na ciele stałym (Ns-YAG, Nd-glass), lasery półprzewodnikowe (arsenek glinu galu, itp.) oraz lasery molekularne (CO₂, CO, itd.). W przypadku drugiej kategorii moc/wydajność lasera i czas interakcji są kluczowe, ponieważ obejmują jedną lub wiele zmian fazowych w bardzo krótkim czasie. Ze względu na duże zapotrzebowanie na energię wykorzystuje się lasery CO₂ i Nd-YAG. Na rysunku 1 przedstawiono ogólną klasyfikację laserowej obróbki materiałów [3].



Rysunek 1. Przykładowa klasyfikacja obróbki laserowej [4]
 Figure 1. An exemplary classification of laser treatment [4]

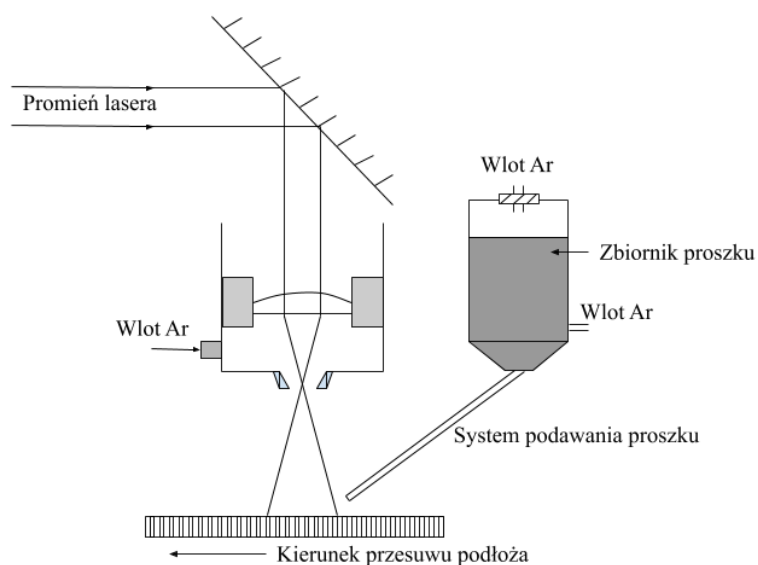
Do technologii laserowych mających wpływ na zmianę własności powierzchni materiałów, w zależności od czasu oddziaływania i mocy wiązki lasera na dany materiał można zaliczyć:

- natapianie,
- przetapianie,
- stopowanie.

Natapianie laserowe (Rysunek 2) zwane również napawaniem polega na stopieniu grubej warstwy materiału, a następnie podtopieniu cienkiej warstwy podłoża z przetopieniem naniesionego materiału powłoki. Przy zbyt dużej energii wiązki lasera następuje zbyt głębokie przetopienie podłoża, natomiast gdy energia wiązki jest za niska warstwa nadtopiona ma postać kropelkową [4].

Celem napawania laserowego jest nałożenie na podłoże zupełnie innej warstwy z solidnym połączeniem międzyfazowym bez żadnego rozcieńczania. Powlekanie laserowe można wykonać za pomocą wstępnie umieszczonego proszku (dwuetapowa obróbka laserowa) lub proszku wydmuchiwanego, jak pokazano na rysunku lub przez podawanie drutu [2].

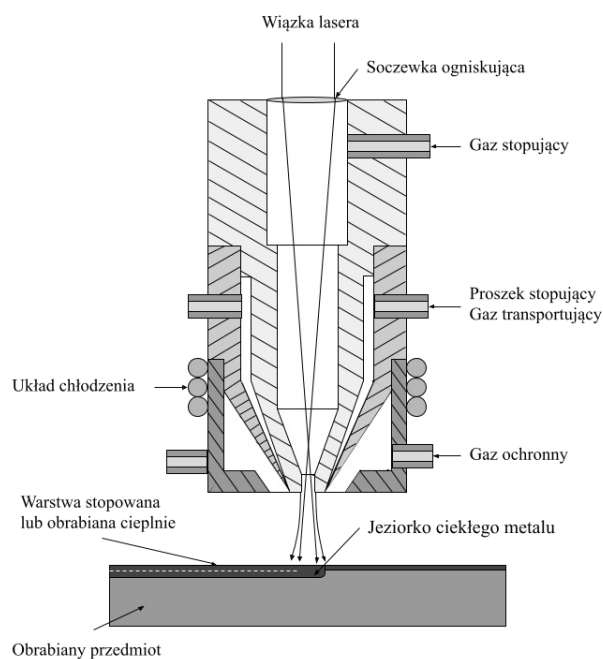
Przetapianie laserowe można podzielić na hartowanie przetopieniowe, szkliwienie, wygładzanie lub zagęszczanie. Hartowanie przetopieniowe prowadzi do rozdrobnienia struktury materiału wyjściowego oraz całkowitego lub częściowego rozpuszczenia znajdujących się w tej strukturze wtrąceń lub wydzieleń. W wyniku hartowania przetopieniowego uzyskuje się polepszenie własności trybologicznych, eksploatacyjnych, antykorozyjnych i zmęczeniowych, następuje natomiast pogorszenie chropowatości powierzchni [4].



Rysunek 2. Schemat natapiania laserowego [4]

Figure 2. Scheme of laser cladding [4]

Stopowanie laserowe (Rysunek 3) jest to jednoczesne topienie materiału podłoża i stopującego. Technologię tą ze względu na sposób wprowadzania dodatku stopującego dzieli się na przetapianie i wtapianie. Stopowanie przeprowadza się przez naniesienie na materiał podłoża dodatku stopującego, a następnie przetopienie go z warstwą wierzchnią podłoża. Materiał stopujący nakłada się na materiał podłoża przez na przykład: malowanie, natryskiwanie cieplne, osadzanie elektrolityczne i naparowywanie [4].



Rysunek 3. Schemat stopowania laserowego [5]

Figure 3. Scheme of laser alloying [5]

2.2. Wpływ obróbki laserowej na strukturę i własności materiałów metalowych

Proces laserowej modyfikacji powierzchni kilka parametrów procesu znacząco wpływa na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne modyfikowanej warstwy. Najważniejsze z nich to prędkość trawersu, gęstość mocy, zakres nakładania się itp. Ponieważ na gęstość mocy wpływa na powierzchnię plamki wiązki, ważna jest średnica/kształt wiązki. Charakter powierzchni poddawanej obróbce pod względem absorpcji padającej energii lasera jest również czynnikiem decydującym. Oprócz powyższych czynników ogólnych, prędkość podawania proszku (lub ilość wstępnie umieszczonego proszku) jest również ważna w przypadku stopowania laserowego. Dodatkowo zmiany tych parametrów skutkują zmianą głębokości, szerokości i mikrostruktury modyfikowanego obszaru oraz jego właściwości użytkowych [2, 6 – 8].

Wyższa prędkość skanowania i niższa moc lasera prowadzą do szybszego chłodzenia, co prowadzi do drobniejszej mikrostruktury. Na przykład, stwierdzono, że wyższa prędkość skanowania powoduje zmiany mikrostruktury dendrytycznej w mikrostrukturę komórkową podczas nawęglania laserowego Ti - 6Al - 4V [9,10].

Natomiast w przypadku właściwości mechanicznych, najczęściej podawanym parametrem jest twardość. Ponieważ modyfikowana warstwa ma na ogół gradient składu, zwłaszcza w warstwie ze stopu laserowego, nieuchronnie uzyskuje się gradient twardości. Stale hartowane przez transformację laserową również wykazują stopniowaną twardość w strefie wpływu ciepła (SWC) pod utwardzoną warstwą. Jednak taki gradient zwykle nie jest zauważalny w warstwie pokrytej laserem. W zależności od mikrostruktury i składu fazowego, twardość zmodyfikowanych powierzchni może się znacznie różnić [2].

2.3. MATERIAŁ DO BADAŃ

Badania zostały wykonane na próbkach ze stali szybko tnącej bezkobaltowej HS6-5-2. Skład chemiczny badanej stali zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Stężenie masowe pierwiastków w próbkach badanej stali HS6-5-2

Table 1. Mass concentration of elements in samples of the tested steel HS6-5-2

Oznaczenie	Stężenie masowe pierwiastków, %					
	C	Cr	W	Mo	V	Co
HS6-5-2	0,84	4,2	6,3	5	1,9	–
¹⁾ Stal szybko tnąca HS6-5-2						

Próbki stalowe zostały poddane spiekaniu w rurowym piecu, w atmosferze gazów ochronnych N₂-10%H₂ w temperaturze 1260°C w czasie 30 min. Podczas nagrzewania wsadu pieca do temperatury spiekania, przeprowadzono degradację termiczną lepiszcza w postaci lakieru. Szybkość nagrzewania była równa 5°C/min. Z przygotowanych stopów wykonano zgłady w celu określenia struktury materiału. Spiekane próbki zostały poddane hartowaniu z temperatury 1220°C oraz dwukrotnemu odpuszczaniu w temperaturze 570°C.

Następnie nacięto na powierzchniach próbek rowek o szerokości i głębokości około 1 mm, który przedstawia ubytek materiału narzędziowego poddanego renowacji. Rowek został wypełniony proszkiem szybko tnącej stali tego samego gatunku z domieszką węgla wolframu WC. Wielkość ziarna proszku szybko tnącej stali wynosiła około 16 μm, a węgla wolframu WC 0,85 μm. Objętościowy udział węgla wolframu WC w stosunku do proszku stali M2 był równy 20%. Następnie, zmieszane zostały proszki i dodano do nich lakier bądź aceton oraz

wypełniono rowki na powierzchniach wcześniej przygotowanych próbek tak sporządzoną gęstwą. Do przetopienia stali HS6-5-2 użyto lasera diodowego dużej mocy HPDL Rofin DL 020. Parametry techniczne lasera HPDL Rofin DL 020, 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	0,7-2,0
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

Próbki stopowane laserem zostały poddane dwukrotnemu odpuszczaniu ze względu na występowanie w stopowanym obszarze oraz w strefie wpływu ciepła martenzytu, który wytworzył się w wyniku szybkiego chłodzenia z temperatury stopowania.

3. BADANIA

3.1. Badania szerokości lica ściegu

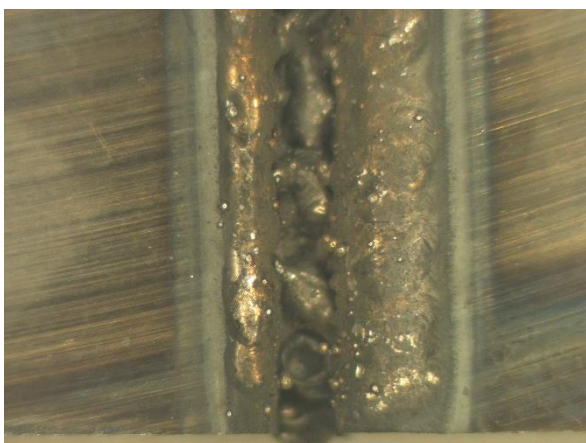
Na powierzchni próbek badanego materiału, został przeprowadzony proces przetapiania laserowego. Próby były prowadzone przy stałej prędkości, która wynosiła 0,5 m/min. Moc wiązki była zmieniana w zakresie 0,7 – 2,0 kW. Wymiary wiązki lasera, która była zogniskowana na powierzchni materiału, wynosiły 1,8x6,8 mm. Przy pomocy suwmiarki została przeprowadzona ocena szerokości lica.

Wstępne próby przetapiania stali, wykazały wyraźny wpływ parametrów procesu przetapiania, zwłaszcza mocy laserowej wiązki na kształt lica ściegu. W zależności od zastosowanej mocy lasera, widoczne były różne szerokości przetopień (tabela 3). Charakterystyczna topografia powierzchni, a także kształt lica ściegu po przetapianiu laserowym stali szybko tnącej HS6-5-2, została przedstawiona na rysunkach 1 - 6.

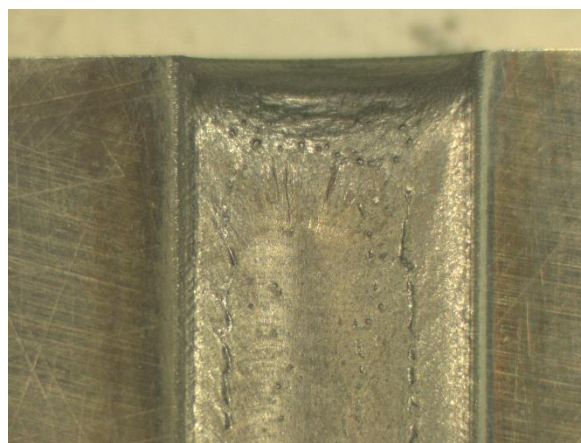
Tabela 3. Szerokości przetopienia w zależności od mocy lasera

Table 3. The remelting width depends on the laser power

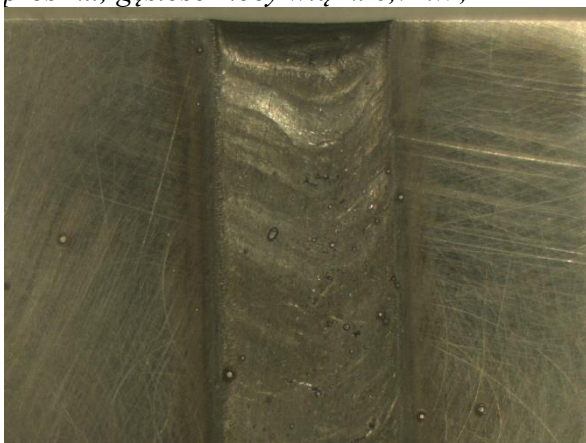
Moc lasera, kW	0,7	1,4	1,7	2,0
Szerokość przetopienia stali HS6-5-2, mm	5,55	6,57	7	7,3
	5,5	6,5	7	7,2
	5,56	6,5	7,1	7,3
Średnia	5,54	6,52	7,03	7,3



Rysunek 1. Lico przetopienia stali HS6-5-2 w fazie początkowej przetapiania bez użycia proszku; gęstość mocy wiązki 0,7 kW;



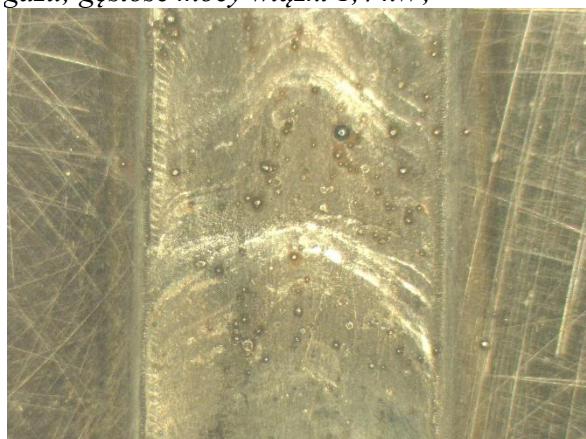
Rysunek 2. Lico przetopienia stali HS6-5-2 w fazie początkowej przetapiania bez użycia proszku; gęstość mocy wiązki 2,0 kW;



Rysunek 3. Lico przetopienia stali HS6-5-2 w fazie początkowej przetapiania bez użycia gazu; gęstość mocy wiązki 1,4 kW;



Rysunek 4. Lico przetopienia stali HS6-5-2 po laserowym przetopieniu; gęstość mocy wiązki 0,7 kW; WC



Rysunek 5. Lico przetopienia stali HS6-5-2 w trakcie cyklu ustalonego przetapiania; gęstość mocy wiązki 1,7 kW; WC



Rysunek 6. Lico przetopienia stali HS6-5-2 w fazie początkowej przetapiania; gęstość mocy wiązki 2,0 kW; WC

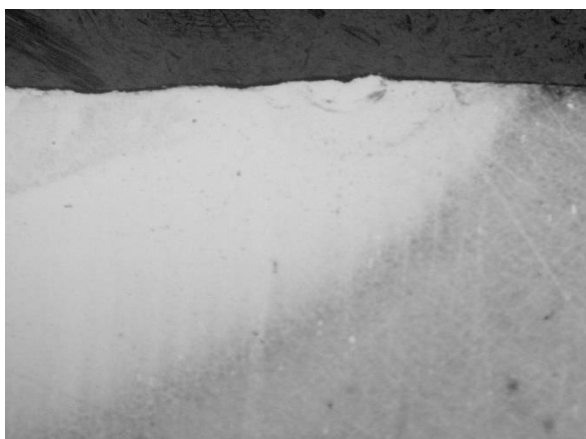
3.2. Badania metalograficzne mikroskopowe

Badania metalograficzne mikroskopowe zostały przeprowadzone na odpowiednio wyszlifowanych i wypolerowanych zglądach poprzecznych próbek stali narzędziowej szybko tnącej HS6-5-2, hartowanej oraz dwukrotnie odpuszczanej i poddanej przetopieniu laserem diodowym HPDL. Mikrostrukturę stali obserwowano przy użyciu mikroskopu świetlnego MEFCA firmy LEICA w zakresie powiększeń od 25 do 1000 razy. Jako odczynnika trawiącego użyto wody królewskiej. Czas trawienia wyniósł ok. 10 sekund w temperaturze otoczenia.

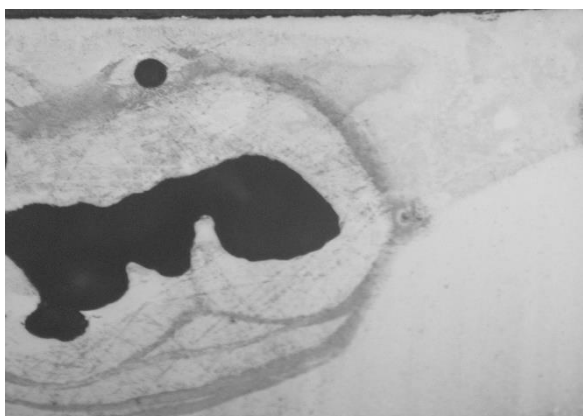
Na podstawie badań metalograficznych (rysunki 7 - 13) stwierdzono występowanie w wierzchniej warstwie stali szybko tnącej dwóch stref: strefy przetopionej oraz strefy wpływu ciepła. Ich grubość zależy od zastosowanych parametrów laserowej obróbki (moc wiązki lasera, prędkość skanowania). Przy stałej prędkości skanowania wiązką lasera, zmiana mocy ma wpływ na wielkość obszaru, w którym występują strukturalne zmiany w wierzchniej warstwie badanej stali. Moc wiązki lasera ma także wpływ na ukształtowanie dna przetopienia, a także wypukłości lica. Wpływają na nie silne ruchy konwekcyjne ciekłego metalu.

Na rysunku 7 przedstawiono obszar struktury badanej stali o zróżnicowanej morfologii, która jest związana z jej krystalizacją. Została zaobserwowana, charakterystyczna dla tych obszarów, wielokrotna zmiana kierunku wzrostu kryształów.

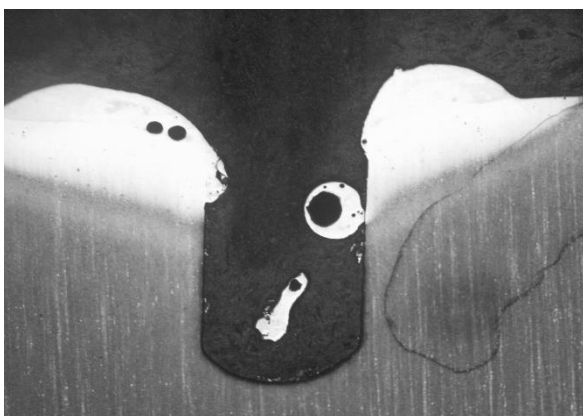
Proces przetapiania oraz stopowania laserowego węglikiem wolframu, ma wpływ na rozdrobnienie struktury w całym badanym zakresie mocy lasera. W obszarze, który znajduje się na granicy pomiędzy fazą stałą oraz fazą ciekłą, występują niewielkie dendryty. Ich główne osie są zorientowane zgodnie z kierunkami odprowadzania ciepła. W strefie tej, występują kryształy o mniejszych rozmiarach, w porównaniu do części środkowej przetopienia. Wiąże się to z prowadzeniem procesu krzepnięcia na częściowo przetopionych ziarnach rodzimego materiału. Struktury te zostały przedstawione na (rysunek 11). W strefie środkowej przetopionego materiału, gdzie ciepło odprowadzane jest we wszystkich kierunkach, powstaje struktura drobnych, równoosiowych kryształów (rysunek 12). Zostało także stwierdzone, występowanie charakterystycznych wypływek na brzegach obszaru, który został poddany procesowi laserowego stopowania (rysunek 10).



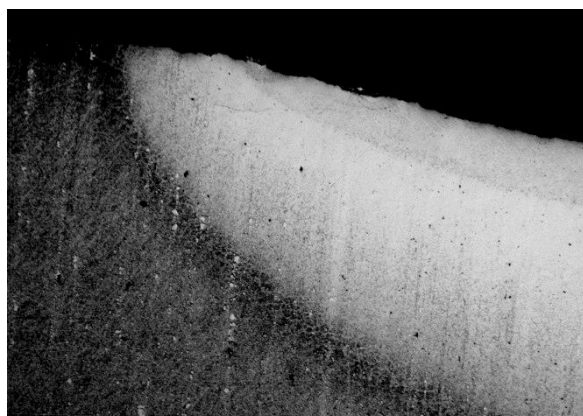
Rysunek 7. Brzeg przetopienia warstwy wierzchniej stali HS6-5-2 po laserowym przetopieniu bez użycia gazu; gęstość mocy wiązki 1,4 kW; pow. 1000x



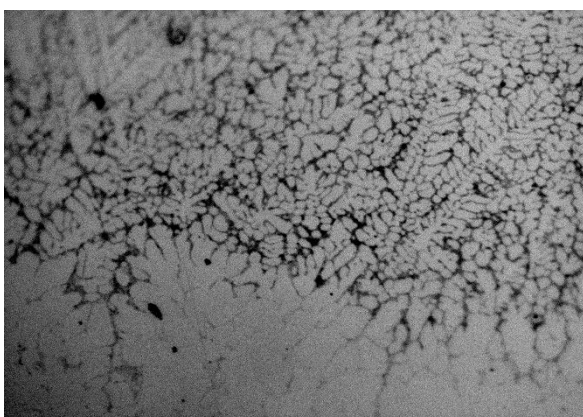
Rysunek 8. Wada w warstwie wierzchniej stali HS6-5-2 po laserowym przetopieniu bez użycia gazu; gęstość mocy wiązki 2,0 kW; WC, pow. 1000x



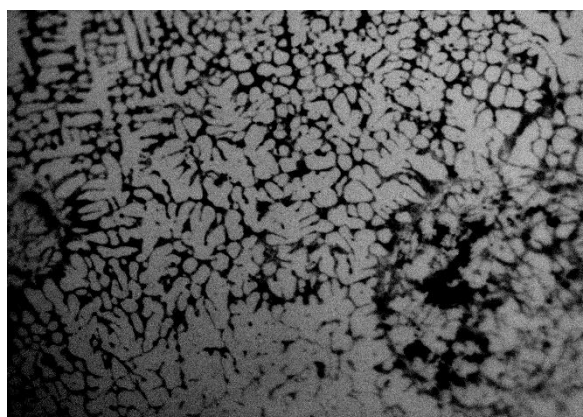
Rysunek 9. Warstwa wierzchnia stali HS6-5-2 po laserowym przetopieniu; gęstość mocy wiązki 0,7 kW, pow. 500x



Rysunek 10. Brzeg przetopienia warstwy wierzchniej stali HS6-5-2 po laserowym przetopieniu; gęstość mocy wiązki 1,7 kW, WC pow. 1000x



Rysunek 11. Granica strefy przetopionej warstwy wierzchniej stali HS6-5-2; gęstość mocy wiązki 1,7 kW, WC, pow. 1000x



Rysunek 12. Strefa środkowa warstwy wierzchniej stali HS6-5-2 po laserowym przetopieniu; gęstość mocy wiązki 1,7 kW, WC, pow. 1000x

3.3. Badania twardości

Badanie twardości przeprowadzono za pomocą metody Rockwella w skali A. Pomiary były dokonywane na próbkach w stanie wyjściowym, a także przetopionych przy pomocy lasera diodowego dużej mocy HPDL.

Wyniki badań twardości stali szybko tnącej w stanie wyjściowym oraz po laserowym przetopieniu zostały przedstawione w tabelach 4 - 7.

Tabela 4. Wyniki pomiarów twardości próbki stali HS6-5-2 po przetopieniu laserem o mocy 0,7 kW i stopowaniu węglikiem wolframu

Table 4. Results of hardness measurements of the HS6-5-2 steel sample after remelting with a 0.7 kW laser and alloying with tungsten carbide

Odległość od śr. przetopienia	0	2	4	6	MR
Twardość, HRC	61,6	60,1	57,0	60,1	59,8
	61,4	60,1	57,1	60,04	60,1
	61,3	60,0	57,1	60,04	60,2
Wartość śr.	61,4	60,07	57,1	60,06	60,03

Tabela 5. Wyniki pomiarów twardości próbki stali HS6-5-2 po przetopieniu laserem o mocy 1,4 kW

Table 5. Results of hardness measurements of the HS6-5-2 steel sample after remelting with a 1.4 kW laser

Odległość od śr. przetopienia	0	2	4	6	MR
Twardość, HRC	63,6	62,9	58,0	61,7	62,0
	63,7	63,3	58,3	63,3	62,6
	63,7	63,1	58,3	63,3	62,5
Wartość śr.	63,7	63,1	58,2	62,8	62,4

Tabela 6. Wyniki pomiarów twardości próbki stali HS6-5-2 po przetopieniu laserem o mocy 1,7 kW i stopowaniu węglikiem wolframu

Table 6. Results of hardness measurements of a sample of HS6-5-2 steel after remelting with a 1.7 kW laser and alloying with tungsten carbide

Odległość od śr. przetopienia	0	2	4	6	MR
Twardość, HRC	64,6	63,8	59,7	63,8	63,0
	64,3	63,7	59,0	63,8	63,3
	64,3	63,5	59,7	63,1	63,2
Wartość śr.	64,5	63,7	59,5	63,6	63,2

Tabela 7. Wyniki pomiarów twardości próbki stali HS6-5-2 po przetopieniu laserem o mocy 2,0 kW i stopowaniu węglikiem wolframu

Table 7. Results of hardness measurements of the HS6-5-2 steel sample after remelting with a 2.0 kW laser and alloying with tungsten carbide

Odległość od śr. przetopienia	0	2	4	6	MR
Twardość, HRC	66,5	65,8	60,05	65,8	65,3
	66,8	66,2	60,1	65,3	65,3
	66,1	65,6	60,1	65,8	64,9
Wartość śr.	66,5	65,9	60,08	65,6	65,2

Wyniki badań twardości stali narzędziowej szybko tnącej poddanej procesom obróbki cieplnej, a także przetapianiu oraz stopowaniu węglikiem wolframu, wykazują że obróbka laserowa warstw wierzchnich powoduje wzrost ich twardości. Wierzchnia warstwa stali szybko tnącej poddana przetapianiu, cechuje się najwyższą twardością 63,7 HRC po procesie przetapiania laserem o mocy 1,4 kW. Twardość warstwy wierzchniej stali po stopowaniu węglikiem wolframu, zwiększa się do 66,5 HRC przy mocy wiązki lasera 2,0 kW.

4. WNIOSKI

W warstwie wierzchniej badanej stali szybko tnącej występują dwie strefy: strefa przetopiona oraz strefa wpływu ciepła. Ich grubość zależy od zastosowanych parametrów laserowej obróbki (moc wiązki lasera, prędkość skanowania). Moc wiązki lasera ma także wpływ na ukształtowanie dna przetopienia, a także wypukłości lica ścięgu.

Twardość warstwy wierzchniej stali narzędziowej szybko tnącej poddanej przetapianiu, wzrasta wraz ze zwiększaniem wiązki mocy lasera do 2,0 kW, a jej wartość średnia wynosi 66,5 HRC.

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu Studenckiego Koła Naukowego Laserowej Obróbki Powierzchniowej na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej finansowanego w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” (I konkurs).

LITERATURA:

1. G. Padmanabham, R. Bathe, Laser Materials Processing for Industrial Applications, Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences volume 88, s. 359–374 (2018)
2. S. V. Joshi, M. Roy, Laser Surface Modification For Protection Against Wear, in: M. Roy (ed.), Surface Engineering for Enhanced Performance against Wear, Springer-Verlag, Wiedeń (2013)
3. J. Dutta Majumdar, I. Manna, Laser processing of materials, Sadhana Vol. 28, Part 3 & 4, pp. 495 - 562, (2003)
4. L. A. Dobrzański, Anna D. Dobrzańska-Danikiewicz, Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, Open Access Library, vol.5, s. 185 - 191 (2011)
5. A. Borek, A. Klimpel, R. Grzelka, S. Mucha, and B. Ścibisz, Technologie laserowe spawania, wytwarzania i obróbki cieplnej warstw wierzchnich, Przegląd Spawalnictwa - Welding Technology Review , vol. 85, no. 10, s. 12 (2013)
6. Roy M, Bharti A, Proceedings of 3rd workshop on application of laser in mechanical industry, Jadavpur, Calcutta (2000)
7. T. Chande and J. Mazumder, Metall. Trans., B 14, s. 181-190 (1983)
8. Bharti A, Sivakumar R, Goel DB (1989) J Laser Appl 5:43
9. Wang Y, Kovacevic R, Liu J, Mechanism of surface modification of CeO₂ in laser remelted alloy spray coatings. Wear 221:47–53, (1998)
10. Bharti A, Roy M, Sundararajan G, In: Proceedings of 4th European conference on laser application, October, s. 299 (1992)

Optimalizacja podstawowego planu sprzedaży z wykorzystaniem języka Visual Basic for Applications

M. Skorny^a, R. Honysz^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: mskorny@gmail.com

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

Streszczenie: Artykuł zawiera szczegółową instrukcję oraz opis tworzenia rozbudowanego planu sprzedaży, który można wykorzystać w przedsiębiorstwie produkcyjnym. Plan sprzedaży tworzony jest w programie Excel i ma na celu poprawić jakość wykonywanej pracy poprzez usprawnienie procesu planowania produkcji. Przedstawiono również proces optymalizacji planu sprzedaży za pomocą Visual Basic for Applications w celu skrócenia czasu jej opracowania.

Abstract: The article contains detailed instructions and a description of creating an extensive sales plan that can be used in a manufacturing company. The sales plan is created in Excel and aims to improve the quality of the work performed by streamlining the production planning process. The process of optimizing the sales plan with the use of Visual Basic for Applications in order to shorten the development time was also presented.

Słowa kluczowe: podstawowy plan sprzedaży, optymalizacja, ERP, MsExcel, Visual Basic for Applications (VBA), zarządzanie.

1. WSTĘP

W ciągu ostatnich lat rynek informatyczny przeszedł ogromną metamorfozę. Kilkanaście lat temu nawet nie wyobrażano sobie, że technologia osiągnie tak duży sukces, jak na przykład programowanie robotów, które są w stanie wykonać pracę za człowieka. Nastąpił również bardzo duży rozwój firm oraz technologii informatycznych [1-10].

W każdej firmie wykorzystuje się różnego rodzaju oprogramowania służące jako pomoc dla pracowników oraz jako magazyn, który jest w stanie przechować bardzo dużą ilość danych. Na przykładzie tej pracy zostanie pokazane, że do rozwoju firm można użyć narzędzia jakim jest Microsoft Excel, który umożliwia działania na arkuszach kalkulacyjnych ułatwiając pracę użytkownikowi i przechowując jego dane. Czasem nie warto inwestować w drogie

oprogramowania a warto zagłębić się na nie każdemu znanych funkcjach jakie posiada Microsoft Excel. Jedną z lepszych funkcji jest możliwość odnoszenia się do programu za pomocą języka programowania jakim jest Visual Basic for Applications, który jest w stanie skrócić czas pracy użytkownika [11-22].

Niniejszy artykuł ma na celu zobrazowanie problemu jakim jest czas wykonywanych operacji. Przedstawiona została instrukcja wykonywania planu sprzedaży ręcznie oraz automatycznie. Automatyczna wersja dokumentu została stworzona za pomocą języka Visual Basic for Applications. Porównano czasy opisywanych operacji.

2. OPIS PODSTAWOWEGO PLANU SPRZEDAŻY.

Na początku należałoby wyjaśnić pojęcie jakim jest „podstawowe narzędzie” wykorzystywane przez logistyków oraz planistów produkcji. Narzędziem tym jest plan sprzedaży, zwany również planem wysyłkowym. Posiada on w swojej strukturze takie informacje jak nazwa produktu oraz jego ilość jaka musi zostać dostarczona dla danego klienta. Klienci w planie wysyłkowym podzieleni są na osobne arkusze, aby można było łatwo sprawdzić który produkt podlega pod klienta oraz ocenić zapotrzebowanie i plany produkcyjne klientów. Można również sprawdzić dni w których dana firma produkcyjna planuje wykorzystać dany produkt aby zapobiec zatrzymaniu produkcji tak zwanej stop linii. Poniżej przedstawiono podstawowy plan sprzedaży dla danego klienta. Tak jak na załączonym obrazie widać, że każdy klient znajduje się w osobnym arkuszu w pliku programu Excel. Aby dobrze zrozumieć na czym polega tworzenie rozbudowanego planu sprzedaży należałoby opisać poszczególne kolumny i wiersze, co przedstawiono pod obrazem przedstawiającym podstawowy plan sprzedaży.

No	05.09.2019	Mobis SK	Model	B1	B3	B0	SUM	PURCHASE ORDER PLAN												
								PURCHASE ORDER												PURCHASE
								05.wrz	06.wrz	07.wrz	08.wrz	09.wrz	10.wrz	11.wrz	12.wrz	13.wrz	14.wrz	15.wrz	16.wrz	
czw	pt	sob	niedz	pon	wt	śr	czw	pt	sob	niedz	pon									
	Cus. No	NIP No	Part Name					D	D+1	D+2	D+3	D+4	D+5	D+6	D+7	D+8	D+9	D+10	D+11	
153	97377-D7AA0TRY	AD3W0E00204	NOZZLE ASSY-SIDE DEFROSTER, LH (LHD)	TLE PE	0	0	0	0	528	0	0	968	968	968	968	968	4840	-4840	968	
154	97377-D7BA0TRY	AD3W8E00204	NOZZLE ASSY-SIDE DEFROSTER, RH (RHD)	TLE PE	0	0	0	0	88	0	0	176	176	176	176	176	880	-880	176	
155	97378-D7AA0TRY	AD3W1E00204	NOZZLE ASSY-SIDE DEFROSTER, RH (LHD)	TLE PE	0	0	0	0	440	0	0	968	968	968	968	968	4840	-4840	968	
156	97378-D7BA0TRY	AD3W2E00204	NOZZLE ASSY-SIDE DEFROSTER, LH (RHD)	TLE PE	0	0	0	0	0	0	0	176	176	176	176	176	704	-704	176	
157	84718-J7000VK	KT184E00404	COVER SSB BLANKING LHD	CD	0	0	0	0	120	240	0	300	300	360	300	300	1560	-1560	420	
158	84718-J7100VK	KT188E00404	COVER SSB LHD	CD	0	0	0	0	180	120	0	300	180	120	240	300	1140	-1140	240	
159	84718-J7800VK	KT190E00404	COVER SSB RHD	CD	0	0	0	0	120	120	60	120	60	120	0	0	300	-300	0	
160	84718-J7900VK	KT186E00404	COVER SSB BLANKING RHD	CD	0	0	0	0	0	60	0	60	60	60	60	0	240	-240	60	
161	86523-J7000	KT194E00101	COVER ASSY-FR FOG, LH (BLANKING)	CD	0	0	0	0	0	0	0	16	16	16	16	32	96	-96	16	
162	86524-J7000	KT195E00101	COVER ASSY-FR FOG, RH (BLANKING)	CD	0	0	0	0	0	16	0	16	16	0	32	16	80	-80	32	
163	86563-J7000	KT196E00101	COVER ASSY-FR FOG, LH(EMBO)	CD	0	0	0	0	0	192	0	0	0	0	0	192	192	-192	0	
164	86563-J7010	KT198E00204	FOG LAMP BEZEL LH	CD	0	0	0	0	0	0	0	192	192	192	0	192	576	-576	0	

Rysunek 1. Podstawowy plan sprzedaży.

Figure 1. Basic sales plan.

Opis należy zacząć od nadmienienia, że plan ten dotyczy części finalnej, po procesie lakierniczym oraz montażu. Głównie z tego powodu powinno tworzyć się rozbudowaną wersję planu sprzedaży, która zawiera części składowe dla każdej z poszczególnych produktów finalnych (Bill of Materials), co nie występuje na powyższym obrazie (rys. 1).

3. TWORZENIE ROZBUDOWANEGO PLANU SPRZEDAŻY WYKORZYSTUJĄC PODSTAWOWE NARZĘDZIE DLA LOGISTYKÓW I PLANISTÓW.

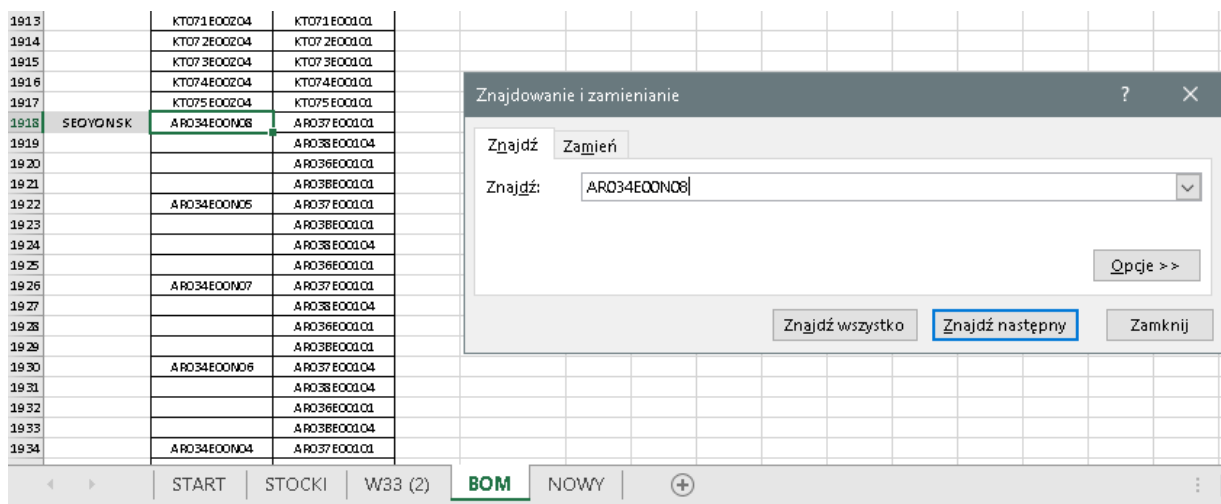
Podstawą do stworzenia planu sprzedaży, który w dalszej części rozdziału zostanie zautomatyzowany jest kolumna „C”, która zawiera numer części finalnej, kolumny N:R zawierają daty wysyłek do klienta oraz ilość jakie wymaga firma, do której wysyłane są komponenty oraz Bill of Materials dla danych produktów finalnych. W późniejszym stopniu należałoby pobrać dane dotyczące statusu magazynu. W nowym pliku należy utworzyć tabelę, do której zostaną wklejone dane. Pierwszy opisany etap powinien wyglądać tak jak na poniższym rysunku (rys. 2).

1	A	B	C	RAW PARTS					ASSEMBLY PARTS								
				D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
2	CUSTOMER	ASSY PARTS	RAW PARTS	09.wrz	10.wrz	11.wrz	12.wrz	13.wrz	SUMA	SUM RAW	B1	B3	B0	SUMA	B1	B3	B0
3		ET08BE00104		4000	4000	4000	4000	4000									
4		ET08AE00208		3000	3000	3000	3000	3000									
5		ET08AE00206		0	0	0	0	0									
6		ET08AE00207		0	0	1000	0	0									
7		KT142E00304		56	70	84	84	84									
8		KT142E00305		0	0	0	0	0									
9		KT144E00304		0	0	0	0	0									
10		KT144E00305		0	0	0	0	0									
11		KT146E00304		0	0	0	0	0									
12		KT146E00305		0	0	0	0	0									
13		KT146E00306		0	0	0	0	0									
14		KT146E00307		0	0	0	0	0									
15		KT146E00308		0	0	0	0	0									
16		KT146E00309		0	0	0	0	0									
17		KT148E00304		0	0	0	0	0									
18		KT148E00305		0	0	0	0	0									
19		KT148E00306		0	0	0	0	0									
20		KT148E00307		0	0	0	0	0									
21		KT148E00308		0	0	0	0	0									
22		KT148E00309		0	0	0	0	0									
23		KT150E00304		0	0	0	0	0									

Rysunek 2. Etap pierwszy
Figure 2. First stage

Tak zwane części finalne zostały wklejone do kolumny B o nazwie „ASSY PARTS” co oznacza części już zmontowane – finalne. Natomiast kolumny „N:R” zostały wklejone w nowy arkusz do kolumn „D:H”. W arkuszu znajdują się również takie kolumny jak „CUSTOMER”, co oznacza nazwę klienta. Ponieważ nie jest to aż tak istotne w tworzeniu powyższego planu, nie zostanie to uwzględnione, z tego względu aby jak najbardziej minimalizować czas tworzenia danego projektu ręcznie, mając na uwadze, że dalsze etapy tworzenia planu zajmują bardzo dużą ilość czasu. W scalonych komórkach „K:N” mają znajdować się informacje o stanach magazynowych odnoszące się do „RAW PARTS” czyli wyrobów tak zwanych surowych służących do stworzenia części finalnych. To samo, lecz dotyczące części finalnych znajduje się w komórkach „P:T”.

Kolejnym, drugim etapem jest pobieranie informacji o częściach składowych z BOM-u. Odbywa się to poprzez skopiowanie z kolumny „B” numeru części finalnej i wyszukaniu go w arkuszu o nazwie BOM. W arkuszu znajdują się rozpisane wszystkie części składowe dotyczące danego produktu finalnego, w tym przypadku Bill of Materials dla numeru AR034E00N08 część finalna składa się z 4 części, które w pierwszej kolejności powinny zostać wyprodukowane. Zdarza się również tak, że numer finalny posiada tylko jeden numer w strukturze BOM (rys. 3). Na tym etapie trudność polega na tym, że nie znając lub nie używając programów, które pomagają zautomatyzować pracę, należy sprawdzać, kopiować i wklejać BOM do każdej części finalnej z osobna, co zajmuje bardzo dużo czasu.



Rysunek 3. Wycinanie i wyszukiwanie numeru w arkuszu BOM.

Figure 3. Cutting out and searching for a number in the BOM sheet.

BOM dla danego numeru należy wkleić w kolumnie o nazwie „RAW PARTS”. Następnie należy dodać taką ilość wierszy, aby części w kolumnie „RAW PARTS” nie zostały przyporządkowane do złego numeru, co przedstawia poniższy obraz (rys.4). Po dodaniu odpowiedniej ilości wierszy, w tym przypadku są to 3 wiersze, można przystąpić do wklejenia pozostałych numerów z kolumny „RAW PARTS” w dodane wiersze, tak aby w całości tworzyły strukturę materiałową dla danej części finalnej. Jest to etap, który zajmuje najwięcej czasu i jest najbardziej monotony dla użytkownika wykonującego dany projekt. Mając wklejoną strukturę należy przeciągnąć kolumny od D do H, tak aby przypasować ilość wysyłek dla danego numeru, co przedstawione jest na poniższym obrazie. (W tym przypadku są to „zerowe” wysyłki, które również są istotne w późniejszych etapach, na przykład przy układaniu planu produkcyjnego.) Czynność tą powtarza się po kolei dla każdego numeru w kolumnie „B” aż do momentu, w którym strukturą zostaną opisane wszystkie numery.

CUSTOMER	ASSY PARTS	RAW PARTS					
			12.sie	13.sie	14.sie	15.sie	16.sie
	AR034E00N08	AR037E00101	0	0	0	0	0
		AR038E00104	0	0	0	0	0
		AR036E00101	0	0	0	0	0
		AR03BE00101	0	0	0	0	0
	AR034E00N05		0	96	0	96	60
	AR034E00N07		0	0	0	0	0

Rysunek 4. Dodanie zapotrzebowania do każdego numeru.

Figure 4. Dodanie zapotrzebowania do każdego numeru.

Tworząc opisany plan sprzedaży, powyższe zadanie zostało sprawdzone pod kątem czasu. Po skończeniu etapu pierwszego, czyli wklejeniu wszystkich części finalnych do nowego pliku można zauważyć, że utworzyło się kilkaset wierszy. W przypadku tworzenia powyższego planu utworzyło się dokładnie 781 wierszy. Każdy plan jest inny, z tego względu, że klient często dodaje do

swojego planu nowe produkty do zamówienia. Dla potrzeb tego badania przyjęto średnią ilość wierszy – 700. Sprawdzono czasy dziesięciu takich operacji i wyciągnięto z nich średnią, która ma wyznaczyć ile czasu zajmuje wykonanie jednej operacji kopiowania, wstawiania nowych wierszy itd. oraz odniesiono to dla liczby wierszy równej 700. Zbadano to na 10 operacjach z tego względu, że struktury różnią się od siebie oraz nie każda struktura wygląda tak samo. Przy pomocy stopera udało się ustalić trzy czasy wykonywania 10 operacji kopiowania numeru finalnego, szukania struktury w zakładce BOM, wklejania w kolumnę „RAW PARTS” oraz dodawania odpowiedniej ilości nowych wierszy.

- Czas 1: 3 minuty i 40 sekund (220 sekund)
- Czas 2: 3 minuty i 25 sekund (205 sekund)
- Czas 3: 3 minuty 27 sekund (207 sekund)

Średnia z trzech czasów jakie są potrzebne do wykonania 10 operacji wynosi 211 sekund. Dzięki temu można obliczyć, że na jedną operację potrzeba około 21 sekund. Patrząc na całokształt wykonywania tego etapu, mając do dyspozycji 700 wierszy, czyli 700 numerów, dla których trzeba przypisać strukturę BOM, wychodzi, że użytkownik wykonujący ten etap musi na niego przeznaczyć 14700 sekund, czyli 245 minut, co oznacza, że powyższy etap wykonuje się około 4 godziny, wnioskując, że jest to praca ciągła w takim samym tempie bez przerw. Biorąc pod uwagę możliwości pracownika, jego zmęczenie, monotonię i wymagane przerwy od pracy, dany użytkownik jest w stanie wykonać ten etap w około 5 godzin.

Kolejnym trzecim etapem jest wyfiltrowanie danych od A do Z. W tym etapie należy zaznaczyć kolumny B oraz C, oraz użyć na pasku narzędzi głównych w Excelu opcji Sortuj i Filtruj. Jest to bardzo ważny krok w całości projektu. Pomijając ten istotny fragment dalsze etapy i ich wyniki nie będą zgodne z oczekiwaniami końcowymi. Oznacza to, że dane dotyczące numeru części oraz dane dotyczące liczb w kolumnach od D do H nie będą zgodne (dana ilość jaką trzeba dostarczyć do klienta będzie dotyczyła innego numeru). Po sortowaniu pojawiają się dane uszeregowane w kolejności od A do Z, natomiast pewne dane powtarzają się z tego względu, że w skład niektórych części zmontowanych może wchodzić ta sama część „surowa”, co wynika ze struktury danej części finalnej. W tym etapie tworzenia całego planu sprzedaży pojawia się kolejne utrudnienie, tak jak w poprzednim przypadku związane z problemem wykonania projektu w krótkim czasie. Na poniższym obrazie (rys. 5) kolorami zostało zaznaczonych kilka grup powtarzających się numerów. Po każdej takiej grupie należy utworzyć pusty wiersz, wpisać w nim numer części oraz posumować przynależące do tego numeru ilości wysyłek od poniedziałku do piątku. Ostatni (dodatkowy) wiersz powinien zostać wytluszczony ponieważ będzie to istotne w kolejnym etapie. Jest to kolejna kwestia zajmująca użytkownikowi bardzo dużo czasu. Do zbadania czasu, jaki jest potrzebny na wykonanie tego etapu również posłużono się dziesięcioma takimi operacjami oraz wyciągnięto z nich średnią. Wcześniej obliczono ile średnio za każdym razem tworząc nowy plan sprzedaży trzeba wstawić pustych wierszy. Liczba tych wierszy w największym stopniu wynosiła 1000 dodatkowych wierszy, w najlepszym wypadku liczba ta wynosiła 900 wierszy, dla tego badania przyjęte zostało 1000 dodatkowych pustych wierszy. Dla 10 operacji zmierzono czas trzykrotnie:

- Czas 1: 2 minuty 6 sekund (126 sekund)
- Czas 2: 2 minuty (120 sekund)
- Czas 3: 2 minuty 2 sekundy (122 sekund)

Średnia z trzech czasów: 123 sekundy – 2 minuty 3 sekundy. Z powyższych obliczeń wynika, że czas jednej operacji wynosi około 13 sekund. Dla całego arkusza, gdzie należy dodać około 1000 nowych wierszy przybliżony czas wykonania tego etapu wynosi 13000 sekund, czyli 217 minut. Oznacza to, że etap ten zajmie pracownikowi około 3,5 godziny.

CUSTOMER	ASSY PARTS	RAW PARTS	09. wrz	10. wrz	11. wrz	12. wrz	13. wrz		SL
		AD3JTE00101	4000	4000	4000	4000	4000		
		AD3JTE00101	3000	3000	3000	3000	3000		
		AD3JTE00101	0	0	0	0	0		
		AD3JTE00101	0	0	1000	0	0		
	AD3HNE00N04	AD3K1E00101	56	70	84	84	84		
	AD3SVE00N04	AD3K1E00101	0	0	0	0	0		
		AD3K2E00101	0	0	0	0	0		
		AD3K3E00101	0	0	0	0	0		
		AD3K3E00101	0	0	0	0	0		
		AD3K4E00101	0	0	0	0	0		
		AD3K4E00101	0	0	0	0	0		
		AD3K5E00101	0	0	0	0	0		
		AD3K5E00101	0	0	0	0	0		
		AD3K6E00101	0	0	0	0	0		
		AD3K6E00101	0	0	0	0	0		
		AD3K7E00102	0	0	0	0	0		
		AD3K7E00102	0	0	0	0	0		
		AD3K8E00101	0	0	0	0	0		
		AD3K8E00101	0	0	0	0	0		
		AD3K9E00101	0	0	0	0	0		
		AD3K9E00101	0	0	0	0	0		

Rysunek 5. Filtrowanie i sortowanie.
 Figure 5. Filtering and sorting.

W kolejnym, czwartym etapie należy pobrać dane z systemu ERP. Pobrane dane są to stany magazynów, w przypadku tworzonego planu jest to magazyn B1, B3 oraz B0. Stworzenie gotowych stanów magazynowych potrzebnych do planu sprzedaży polega na dodaniu przed kolumnę „A” nowej kolumny, aby móc wpisać tam formułę „= C2&B2”, która oznacza połączenie komórek w całość (rys. 6). Taki gotowy arkusz należy przenieść do pliku z planem sprzedaży i wkleić go do arkusza o nazwie „STOCKI”.

Ostatnią, piątą fazą tworzenia tego planu jest sumowanie kolumn od D do H w kolumnie J i przeciągnięciu formuły do końca arkusza. Po tej części w kolumnie „L” odpowiedzialnej za stan magazynu o nazwie B1 wpisuje się formułę „wyszukaj pionowo”, którą przedstawia rysunek 22. Jest to jedna z popularniejszych i najczęściej używanych funkcji w Excelu. Funkcji tej najczęściej używa się aby wyszukać danych z tabeli. Do tej funkcji najczęściej używa się dodatkowej funkcji jeżeli błąd, w tym przypadku, w razie wystąpienia błędu zamierza się zastąpić go „0”. Po przypisaniu wartości kolumnie L należy przeciągnąć formułę na kolejne magazyny oraz w dół, tak aby otrzymać stan magazynów dla wszystkich części. W kolejnym kroku sumuje się ilość z magazynów w kolumnie K za pomocą funkcji suma. Czynność powtarza się dla kolumn od P do S, dotyczących części finalnych, których stan magazynu różni się od stanu ich składników. Na końcu procesu jest użycie funkcji jeżeli w kolumnie I. Funkcja ta generuje dwa różne wyniki. Pierwszym otrzymywanym wynikiem jest wynik jeśli porównanie jest prawdą natomiast drugi jeśli porównanie to fałsz. Po użyciu tej formuły stosuje się podświetlenie, dla „CHECK” kolor czerwony natomiast dla „OK” – zielony. W tym momencie sprawdza się wszystkie wiersze, w których występuje „CHECK” podświetlony na czerwono. Ułatwia to wychwycenie części, które będą potrzebne do produkcji, co wspomaga pracę planistów.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1		WH	Item Type	Item Code	Item Nam	Locker	Locker Na	Spec	Unit		Count
2	AC001E00101B0	B0	Product	AC001E00	PR CLIP (AC001E) White				EA		2 000
3	AD031E02N07B0	B0	Goods	AD031E02	DUCT ASSY-CTR A VENT RH (F/L)				EA		54
4	AD113E01N04B0	B0	Goods	AD113E01	DUCT ASSY-SD A VENT LH (F/L)				EA		72
5	AD217E00101B1	B1	Product	AD217E00	DUCT HOUSING				EA		342
6	AD219E00Z04B1	B1	Product	AD219E00	RING GUID	2	3		EA		83
7	AD220E00101B1	B1	Product	AD220E00	VANE HOR LH				EA		360
8	AD221E00101B1	B1	Product	AD221E00	VANE VER LH (R1)				EA		35
9	AD221F00101B1	B1	Product	AD221F00	VANE VER LH (R2)				EA		35
10	AD221G00101B1	B1	Product	AD221G00	VANE VER LH (R3)				EA		35
11	AD222E00101B1	B1	Product	AD222E00	VANE HOR RH				EA		392
12	AD223E00101B1	B1	Product	AD223E00	VANE VER RH (R1)				EA		160
13	AD223F00101B1	B1	Product	AD223F00	VANE VER RH (R2)				EA		532
14	AD223G00101B1	B1	Product	AD223G00	VANE VER RH (R3)				EA		472
15	AD224E00101B1	B1	Product	AD224E00	VANE HOR SPACER LH_LH				EA		810
16	AD225E00101B1	B1	Product	AD225E00	VANE HOR SPACER RH_LH				EA		1 030
17	AD226E00101B1	B1	Product	AD226E00	VANE VER SPACER UPR_LH				EA		317
18	AD227E00101B1	B1	Product	AD227E00	VANE VER SPACER LWR_LH				EA		27
19	AD228E00101B1	B1	Product	AD228E00	VANE HOR SPACER LH_RH				EA		320
20	AD229E00101B1	B1	Product	AD229E00	VANE HOR SPACER RH_RH				EA		640
21	AD230E00101B1	B1	Product	AD230E00	VANE VER SPACER UPR_RH				EA		360
22	AD231E00101B1	B1	Product	AD231E00	VANE VER SPACER LWR_RH				EA		360
23	AD232E00102B1	B1	Product	AD232E00	VANE HOR LINK LH				EA		360

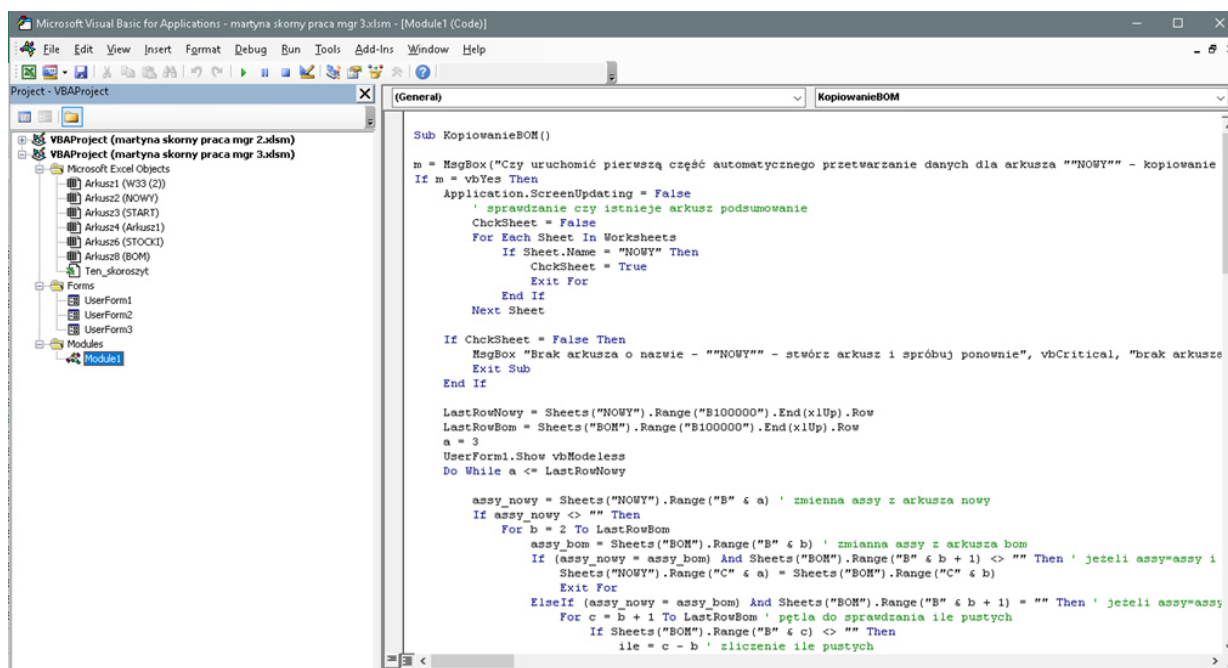
Rysunek 6. Finalna wersja stanów magazynowych.

Figure 6. Final version of inventory.

Powyższa instrukcja miała na celu przedstawienie czasu, jaki jest potrzebny na wykonanie planu, który jest podstawą pracy osoby planującej produkcję. Zwracając uwagę na to, że wymiar czasu pracy pracownika wykonującego tę czynność wynosi 8 godzin, pracownik nie jest w stanie wykonać fundamentu swojej pracy z tego względu, że wszystkie czynności wykonywane są ręcznie. Z powyższych badań wynika, że pracownik musi poświęcić na wykonanie tego projektu ponad 8 godzin swojej pracy, co przy dodatkowych obowiązkach nie jest możliwe do wykonania.

4. OPTIMALIZACJA PLANU ZA POMOCĄ VISUAL BASIC FOR APPLICATIONS.

Ze względu na to, że pracownik nie jest w stanie wykonać jednego zadania w ciągu całego swojego dnia roboczego, została stworzona zautomatyzowana wersja planu sprzedaży, która jest przedstawiona w tym podrozdziale. Optymalizacja została stworzona za pomocą programu Visual Basic for Applications. Polega ona na znalezieniu jak najlepszego i najdogodniejszego rozwiązania pod względem wybranego kryterium. Jako optymalizację można również uznać działania, które dają projektowi jak najlepsze efekty. W przypadku tego projektu, kryterium odgrywającym największą rolę jest kryterium czasu. Tworząc opisywany program największą uwagę zwrócono na szybkość jego wykonywania się za pomocą języka Visual Basic for Applications (rys. 7) [13]. W późniejszych etapach tej pracy zostaną pokazane różnice w czasie pomiędzy ręcznym wykonywaniem tego projektu a automatycznym.



Rysunek 7. Okno edytora VBA

Figure 7. VBA editor window

Na cały projekt składają się trzy niezależne pliki zawierające makra stworzone w programie Microsoft Excel. Każde z plików posiadają osobne makra, uruchamiane również osobno (został stworzony przycisk znajdujący się w pierwszym arkuszu każdego z plików) uzyskując tym sposobem oczekiwane dane. Powstają dwie grupy danych, które są potrzebne do stworzenia finalnego planu sprzedaży i poddania go działaniu ostatniego makra.

Plik numer 1 o nazwie „optymalizacja planu sprzedaży 1” – w nim znajdują się dane dotyczące stanów magazynowych. Dokument ten składa się z dwóch arkuszy. W pierwszym arkuszu znajduje się przycisk, który uruchamia makro. W arkuszu drugim znajdują się informacje, które są niezbędne do określenia braków magazynowych i stworzenia planu produkcyjnego. Dane te są potrzebne do stworzenia finalnego planu sprzedaży. Poprzez ten plik użytkownik ma dostęp do trzech rodzajów magazynów i za jego pomocą może sprawdzić zawartość każdego z nich.

Plik numer 2, który został nazwany „Optymalizacja planu sprzedaży 2” został przedstawiony w rozdziale 3.1, w którym został opisany podstawowy plan sprzedaży, będący podstawą do stworzenia docelowego rozbudowanego planu sprzedaży, który w pierwszym arkuszu posiada przycisk służący do uruchomienia makra. W nim znajdują się dane dotyczące klientów, ich zapotrzebowania, nazw wyrobów finalnych oraz terminu planowanego dostarczenia.

Plik numer 3 o nazwie „Optymalizacja planu sprzedaży 3” w podstawowej wersji, przed włączeniem składa się z czterech arkuszy.

W arkuszu o nazwie „START” znajduje się przycisk służący do uruchomienia ostatniego makra składającego się z dwóch części. Arkusz o nazwie „STOCKI” posiada wklejone dane z pliku numer 1, dotyczące stanów magazynowych. Trzeci arkusz o nazwie „W33” jest to gotowy rozbudowany plan sprzedaży, który powstał jako podstawa do stworzenia jego optymalizacji za pomocą makr. Służy on wyłącznie do wykasowania z niego danych, tak aby Excel mógł korzystać z gotowych formuł znajdujących się w tym arkuszu (rys. 8).

Ostatni arkusz o nazwie „BOM” posiada w sobie tabelę, która opisuje strukturę części finalnej. (rys. 9. 10). Definicja Bill of Materials (rachunku materiałowego) została opisana w rozdziale 2. Struktura każdej części różni się od siebie. Zdarza się również często, że poszczególne numery składające się na numer finalny powtarzają się, co sprawia trudność w tworzeniu planu. Problem powtarzania się numerów w największym stopniu przyczynił się do stworzenia zautomatyzowanej wersji planu sprzedaży przy użyciu języka Visual Basic for Applications. Spośród wymienionych wyżej trzech plików, główny problem pojawia się tworząc plik numer 3, to w nim znajdować będzie się ostateczna wersja planu sprzedaży. Tworząc ostateczną wersję planu trzeba wykonać nawet kilkaset operacji kopiowania oraz wklejania danych.

CUSTOM		ASSY PART		RAW PART		RAW PARTS										ASSEMBLY PARTS					
				12.sie	13.sie	14.sie	15.sie	16.sie		SUMA	SUMI RAW	B1	B3	B0		SUMA	B1	B3	B0	B2	
3	SEOVON PL	HE033E00809	AD39FE00101	0	36	36	36	0		108	1784	0	1784	0	OK	0	0	0	0	0	CHECK
4	SEOVON PL	HE033E00807	AD39FE00101	18	18	0	0	0		36	1784	0	1784	0	OK	-18	-36	0	18	0	CHECK
5	SEOVON PL	HE033E00808	AD39FE00101	18	90	18	36	90		252	1784	0	1784	0	OK	-18	-72	0	54	0	CHECK
6	SEOVON PL	HE037E00807	AD39FE00101	36	36	0	18	36		126	1784	0	1784	0	OK	0	-54	0	54	0	CHECK
7	SEOVON PL	HE053E00806	AD39FE00101	0	36	0	24	12		72	1784	0	1784	0	OK	0	0	0	0	0	CHECK
8	SEOVON PL	HE053E00804	AD39FE00101	204	204	96	108	84		696	1784	0	1784	0	OK	-108	-180	0	72	0	CHECK
9	SEOVON PL	HE053E00807	AD39FE00101	84	84	36	84	72		360	1784	0	1784	0	OK	0	0	0	0	0	CHECK
10	SEOVON PL	HE053E00805	AD39FE00101	0	12	12	0	0		24	1784	0	1784	0	OK	28	-24	0	52	0	OK
11	SEOVON PL	HE057E00804	AD39FE00101	504	612	600	612	348		2676	1784	0	1784	0	CHECK	-216	-300	0	84	0	CHECK
12	SEOVON PL	HE057E00807	AD39FE00101	36	36	12	12	24		120	1784	0	1784	0	OK	0	-36	0	36	0	CHECK
13	SEOVON PL	HE057E00805	AD39FE00101	24	24	0	24	12		84	1784	0	1784	0	OK	-104	-144	0	40	0	CHECK
14		AD39FE00101		924	1188	810	954	678	0	4554	1784				CHECK						
15	SEOVON PL	HE033E00809	AD39FE00101	0	36	36	36	0		108	13309	0	13309	0	OK	0	0	0	0	0	CHECK
16	SEOVON PL	HE033E00807	AD39FE00101	18	18	0	0	0		36	13309	0	13309	0	OK	-18	-36	0	18	0	CHECK
17	SEOVON PL	HE033E00808	AD39FE00101	18	90	18	36	90		252	13309	0	13309	0	OK	-18	-72	0	54	0	CHECK
18	SEOVON PL	HE037E00807	AD39FE00101	36	36	0	18	36		126	13309	0	13309	0	OK	0	-54	0	54	0	CHECK
19	SEOVON PL	HE053E00806	AD39FE00101	0	36	0	24	12		72	13309	0	13309	0	OK	0	0	0	0	0	CHECK
20	SEOVON PL	HE053E00804	AD39FE00101	204	204	96	108	84		696	13309	0	13309	0	OK	-108	-180	0	72	0	CHECK
21	SEOVON PL	HE053E00807	AD39FE00101	84	84	36	84	72		360	13309	0	13309	0	OK	0	0	0	0	0	CHECK
22	SEOVON PL	HE053E00805	AD39FE00101	0	12	12	0	0		24	13309	0	13309	0	OK	28	-24	0	52	0	OK
23	SEOVON PL	HE057E00804	AD39FE00101	504	612	600	612	348		2676	13309	0	13309	0	OK	-216	-300	0	84	0	CHECK
24	SEOVON PL	HE057E00807	AD39FE00101	36	36	12	12	24		120	13309	0	13309	0	OK	0	-36	0	36	0	CHECK
25	SEOVON PL	HE057E00805	AD39FE00101	24	24	0	24	12		84	13309	0	13309	0	OK	-104	-144	0	40	0	CHECK

Rysunek 8. Gotowy arkusz „W33”
Figure 8. Finished sheet "W33"

DHO38E00204	DHO3DE00104
	DHO18E00101
	DHO19E00101
DHO3CE00204	DHO3EE00104
	DHO18E00101
	DHO19E00101
HEO19E00206	HEO19E00101
HEO25E00206	HEO25E00101
HEO22E00206	HEO22E00101
HEO28E00206	HEO28E00101
ARO25E00412	ARO2XE00101
	ARO2ZE00101
	ARO3DE00101
	ARO31E00101
	ARO2NE00101
	ARO2PE00101
	ARO2RE00101
ARO25E00413	ARO2XE00101
	ARO2ZE00101

START STOCKI W33 (2) BOM

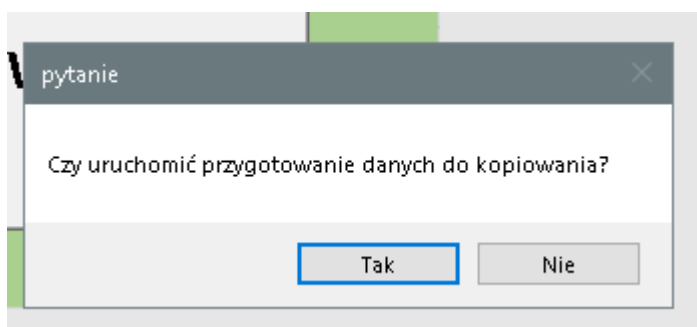
Rysunek 9. Struktura BOM.
Figure 9. BOM structure.

DHO38E00204	DHO3DE00104
	DHO18E00101
	DHO19E00101
DHO3CE00204	DHO3EE00104
	DHO18E00101
	DHO19E00101
HEO19E00206	HEO19E00101
HEO25E00206	HEO25E00101
HEO22E00206	HEO22E00101
HEO28E00206	HEO28E00101
ARO25E00412	ARO2XE00101
	ARO2ZE00101
	ARO3DE00101
	ARO31E00101
	ARO2NE00101
	ARO2PE00101
	ARO2RE00101
ARO25E00413	ARO2XE00101
	ARO2ZE00101

START STOCKI W33 (2) BOM

Rysunek 10. Pogrupowana struktura BOM dla numerów finalnych.
Figure 10. Grouped BOM structure for final numbers.

Działanie wyżej wymienionych trzech plików zapisanych w programie Microsoft Excel polega na połączeniu ich w jedną całość. Plik numer 1 jest potrzebny w końcowej fazie tworzenia automatycznego planu sprzedaży, służy do wprowadzenia za pomocą formuły „wyszukaj pionowo” stanów magazynowych dla kolumn o nazwach: B1, B3 oraz B0. Plik numer 2 powinien zostać wykonany jako pierwszy aby z niego utworzyć podstawę do zadziałania makra w pliku numer 3, do którego wklejane są dane z pozostałych dwóch dokumentów. Zasada działania pliku numer 1 opiera się na stworzeniu makra o nazwie KOPIOWANIE, które jest zapoczątkowane zapytaniem do użytkownika o treści "Czy uruchomić przygotowanie danych do kopiowania?". Jeżeli użytkownik odpowie twierdząco to program wykonuje kod. Pytanie wyświetlane jest w arkuszu za pomocą funkcji MsgBox. Aby uruchomić kod należy na pasku wcisnąć przycisk „Run Sub/UserForm (F5)”. Działanie kodu przedstawiono na (rys. 11).



Rysunek 11. Funkcja MsgBox w pliku numer 1.

Figure 11. MsgBox function in file number 1.

Następny krok polega na wklejeniu nowej kolumny na samym początku, aby można było w niej w kolejnym kroku przygotować dane. Działanie makra na bieżąco można łatwo sprawdzić za pomocą komendy Step Into, którą można włączyć za pomocą przycisku, znajdującego się we wstążce w zakładce Debug. Ze względu na to, że po uruchomieniu, makro działa bardzo szybko, użytkownik nie ma możliwości sprawdzenia błędu, dlatego bardzo przydatna jest ta własność.

Wciskając klawisz F8 można uzyskać ten sam efekt. Takie działanie ma swoją nazwę – tryb działania krokowego. Wiersz, który ma zostać uruchomiony, po wciśnięciu przycisku F8 podświetla się na żółto a na tak zwanym marginesie pojawia się żółta strzałka przyporządkowana do danego wiersza. Użycie klawisza F8 spowoduje uruchomienie kodu w wierszu podświetlanym kolorem żółtym. Aby przekonać się, że kod został wywołany można przełączyć się do okna Excela (ręcznie lub za pomocą kombinacji klawiszy Alt + Tab). Tym samym sposobem wraca się do edytora. W przypadku wystąpienia problemu można go łatwo zidentyfikować i zatrzymać wykonywanie kodu przy pomocy polecenia Reset [21].

```

-----
Row = .Range("B100000").End(xlUp).Row ' sprawdzanie ile jest rekordów
Column = .Range("AA1").End(xlToLeft).Column ' sprawdzanie ile jest kolumn
⇒ .Columns("A").Insert Shift:=xlToRight, CopyOrigin:=xlFormatFromLeftOrAbove 'wklejenie nowej kolumny na samym
Range("A2").FormulaR1C1 = "=RC[3]&RC[1]" ' wklejenie formuły łączącej ITEM CODE & WH
Range("A2").Select
Selection.AutoFill Destination:=Range("A2:A" & LastRow) ' przeciągniecie tej formuły do końca, na wszystkie re
    
```

Rysunek 12. Przykład Step Into.

Figure 12. Step Into example.

Na powyższym rysunku (rys. 12) kod zaznaczony kolorem żółtym oznacza wklejenie nowej kolumny na samym początku, przed kolumną „A”. Można to sprawdzić przy pomocy powyższej instrukcji przełączając się do okna Excela, czy rzeczywiście kod wkleił nową pierwszą kolumnę. Po użyciu powyższego kodu arkusz w Excelu powinien wyglądać tak jak na (rys 13).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1		WH	Item Type	Item Code	Item Nam	Locker	Locker Na	Spec	Unit	Safety	Count	
2		B0	Product	AC001E00	PR CLIP (AC001E)	White			EA	6 000	2 000	
3		B0	Goods	AD031E02	DUCT ASSY-CTR A	VENT RH (F/L)			EA	8 400	54	
4		B0	Goods	AD113E01	DUCT ASSY-SD A	VENT LH (F/L)			EA	9 000	72	

Rysunek 13. Prawidłowe wykonanie kodu.

Figure 13. Correct code execution.

W kolejnym etapie pisania kodu dla tego makra powstaje kod, który wkleja formułę łączącą kolumnę D i B. Następnie za pomocą kodu

```
Selection.AutoFill Destination:=Range("A2:A"&LastRow)
```

przeciąga formułę do końca na wszystkie rekordy.

Po przeciągnięciu formuły następuje pętla przez wszystkie kolumny. Najbardziej popularna konstrukcja pętli to konstrukcja For ... Next. Pętla ta polega na tym, że kod, który znajduje się pomiędzy powyższymi słowami kluczowymi uruchamia i powtarza się wiele razy. Przy każdym uruchomieniu kodu zmienna, zwana zmienną sterującą For ma inną wartość [22]. W przypadku poniższego kodu:

```
For a = 1 To LastColumn
    If .Cells(1, a) = "Safety" Then
        .Columns(a).Delete Shift:=xlToLeft
    End If
    If .Cells(1, a) = "Count" Then
        col = a
    End If
Next a
```

zmienna sterująca przyjęła nazwę „a”. Podczas trwania pierwszej iteracji zmienna „a” przyjmuje wartość 1. Odnosząc się do tego, przy pierwszej pętli w komórce znajdującej się w pierwszej kolumnie i pierwszym wierszu zostanie ustawiona wartość 1.

W powyższej pętli znajduje się również warunek, który zostaje spełniony jeżeli kolumna ma nagłówek „Safety”. Jeżeli taki nagłówek istnieje powstał kod, aby usunąć wraz z nagłówkiem całą kolumnę (nie jest ona potrzebna do stworzenia planu sprzedaży). Dalsza część pętli przygotowuje makro do usunięcia spacji w kolumnie o tytule „Count”. W dalszej części powstają kody, które w kolumnie o nazwie „Safety”, zamieniają spacje na spacje, według instrukcji tworzenia tego arkusza.

Okno edycji zakończone jest ostatnią funkcją MsgBox, której okno dialogowe wyświetla komunikat dla użytkownika o tym, że „Dane zostały przygotowane do skopiowania”.

Po pojawieniu się komunikatu dane w arkuszu są gotowe do przekopiowania a miejscem docelowym tego arkusza jest plik numer 3, dokładniej arkusz o nazwie STOCKI. Tam należy

wkleić gotowe dane i przystąpić do tworzenia pliku numer 2, który jest całkowitą podstawą do stworzenia planu wysyłkowego.

Makro w pliku numer 1 wykonuje się bardzo szybko, mierząc czas za pomocą stopera, wliczając w czas każde kliknięcie myszy proces trwa nie dłużej niż 3 sekundy, co w porównaniu z tworzeniem ręcznym arkusza bardzo ułatwia i przyspiesza pracę użytkownika. Dla udowodnienia, że stworzenie makra przyspieszyło pracę użytkownika, zmierzono czas wykonywania arkusza za pomocą stopera. Pomiaru dokonano w oparciu o tworzenie arkusza przez tylko jednego użytkownika. Użytkownik wykonał proces trzykrotnie. Poniżej przedstawiono czasy każdej próby.

- Próba I: 32 sekundy
- Próba II: 36 sekund
- Próba III: 33 sekundy

Średnia z trzech prób: 34 sekundy. Patrząc na średni czas stworzenia jednego arkusza - 34 sekundy to krótki czas, lecz zwracając uwagę na resztę czynności jakie użytkownik ma do wykonania, wykonanie czynności ponad 10 razy szybciej robi duże wrażenie. Biorąc pod uwagę, że arkusz ten powinien być aktualizowany kilka razy dziennie, ponieważ dotyczy on stanów magazynowych, łatwiej poddać go pracy makra niż wykonywać kilka razy w przeciągu określonego czasu pracy tę samą czynność.

W pliku numer 2 w początkowej fazie znajduje się 12 arkuszy. Arkusz pierwszy służy do włączenia przycisku o nazwie „Uruchom kopiowanie danych”. Pozostałe arkusze to dane o klientach i ich zapotrzebowaniu. Liczba arkuszy może różnić się w zależności od liczby posiadanych klientów. Każdy arkusz, z wyjątkiem arkusza pierwszego musi posiadać taką samą strukturę, aby można było przeprowadzić optymalizację. W komórce „C” powinny znajdować się dane dotyczące numeru finalnego natomiast kolumny od „N” do „R” zawierają w sobie liczby oznaczające ilość jaką trzeba dostarczyć do klienta aby zapobiec zatrzymaniu produkcji.

Makro nazywa się „podsumowanie”. Tak samo jak w przypadku makra pierwszego, zaczyna się od funkcji MsgBox w formie pytania o treści „Czy uruchomić automatyczne kopiowanie danych”. W tym przypadku jeżeli użytkownik odpowie na zapytanie twierdząco - zostaje sprawdzone czy w pliku istnieje arkusz o nazwie „podsumowanie”. Jeżeli arkusz o tej nazwie już istnieje to kod zaczyna procedurę czyszczenia arkusza natomiast jeżeli arkusz o takiej nazwie jeszcze nie istnieje, to go tworzy i umieszcza jako ostatni arkusz w pliku.

Po stworzeniu ostatniego arkusza makro zaczyna przechodzić za pomocą pętli przez wszystkie arkusze, które nie są ukryte (widoczne). Rozpoczyna się kopiowanie kolumny „C” oraz kolumn od „N” do „R” (tylko do miejsca gdzie są dane). Skopiowane dane zostają wklejone do arkusza podsumowanie. W przypadku tego makra została zastosowana pętla For Each. Pętla ta jest bardzo użyteczna podczas gdy użytkownik ma zamiar wykonać daną czynność dla wszystkich elementów danego zbioru, na przykład dla wszystkich komórek, które spełniają dany warunek lub jak w przypadku tego dokumentu, dla wszystkich arkuszy w pliku numer 2. Poprzez użycie pętli For Each nie jest konieczne zliczanie elementów, ponieważ pętla zostanie wykonana tyle razy ile elementów spełnia zadany warunek. W przypadku tego makra kod tworzący pętlę prezentuje się następująco:

```
For Each Sheet In Worksheets
    If Sheet.Name <> "podsumowanie" And Sheet.Name <> "START" And
        Sheet.Visible = True Then
        Sheet.Activate
        LastRowCopy = Range("C100000").End(xlUp).Row
        LastRowPaste = Sheets("podsumowanie").Range("A100000").End(xlUp).Row+1
```

```

Range("C7:C" & LastRowCopy & ", N7:R" & LastRowCopy).Copy
Destination:=Sheets("podsumowanie").Range("A" & LastRowPaste)
End If
Next Sheet

```

Powyższy kod oznacza, że pod uwagę brane są wyłącznie arkusze, które nie nazywają się „podsumowanie” oraz „start” oraz te, które są widoczne. W kolejnym etapie kodu następuje aktywacja arkusza pierwszego. Kod

```
LastRowCopy = Range("C100000").End(xlUp).Row
```

jest napisany w celu pominięcia wierszy, które są puste i nie kopiowaniu ich. Kolejne kody służą do kopiowania kolumny „C” oraz „N” do „R”, które wklejane są do arkusza o nazwie „podsumowanie”. Kopiowane są tylko dane i wklejane jedno pod drugie aby nie nadpisać danych. Kopiowanie wykonuje się przez wszystkie arkusze po kolei. W dalszym etapie makro zajmuje się już tylko ostatnim arkuszem. Za pomocą kodów rozszerzane są kolumny, usuwane jest tło, usuwane jest pogrubienie oraz obramowanie. Na samym końcu ponownie występuje funkcja MsgBox, aby poinformować użytkownika o pomyślnym zakończeniu kopiowania danych. Poniżej przedstawiono jak powinien wyglądać ostatni arkusz, który jest kluczowy do podjęcia kolejnego etapu tworzenia planu sprzedaży (rys. 14).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S
1																			
2	ET088E00104	4000	4000	4000	4000	4000													
3	ET08AE00208	3000	3000	3000	3000	3000													
4	ET08AE00206	0	0	0	0	0													
5	ET08AE00207	0	0	1000	0	0													
6	KT142E00304	56	70	84	84	84													
7	KT142E00305	0	0	0	0	0													
8	KT144E00304	0	0	0	0	0													
9	KT144E00305	0	0	0	0	0													
10	KT146E00304	0	0	0	0	0													
11	KT146E00305	0	0	0	0	0													
12	KT146E00306	0	0	0	0	0													
13	KT146E00307	0	0	0	0	0													
14	KT146E00308	0	0	0	0	0													
15	KT146E00309	0	0	0	0	0													
16	KT148E00304	0	0	0	0	0													
17	KT148E00305	0	0	0	0	0													
18	KT148E00306	0	0	0	0	0													
19	KT148E00307	0	0	0	0	0													
20	KT148E00308	0	0	0	0	0													
21	KT148E00309	0	0	0	0	0													
22	KT150E00304	0	0	0	0	0													
23	KT150E00305	0	0	0	0	0													

Rysunek 14. Ostatni arkusz w pliku numer 2 stworzony za pomocą makra.

Figure 14. The last sheet in file number 2 created with a macro.

Powyższy arkusz powinien zostać skopiowany do pliku numer 3 gdzie poddany zostanie działaniu ostatniego makra. Makro wykonuje się bardzo szybko, całość trwa kilka sekund. Według przeprowadzonego doświadczenia, w którym użytkownik kopiował dane z wszystkich arkuszy po kolei, tworzenie ręczne tego arkusza w porównaniu z kilkoma sekundami, zajęłoby więcej czasu – około 3 minuty. Działanie pliku numer 3 polega na skopiowaniu arkusza, w którym znajdują się formuły. W przypadku tego dokumentu arkusz nosi nazwę „W33”. Należy prawym przyciskiem zaznaczyć ten arkusz i wybrać opcję przenieś lub kopuj. Arkusz

przenoszony jest na koniec z utworzeniem kopii. Po przeniesieniu arkusza należy zmienić jego nazwę na „NOWY”, ponieważ tak nazwany został on podczas tworzenia kodów w oknie edycji. Do nowego arkusza znajdującego się na samym końcu wklejane są dane z pliku numer 2. Ważne jest aby wklejone zostały same wartości. Działanie makra rozpoczyna się poprzez wejście w arkusz pierwszy i uruchomienie przycisku o nazwie „Uruchom proces szeregowania danych”. Po uruchomieniu makra wyświetla się komunikat stworzony po raz kolejny przez funkcję MsgBox. Komunikat stworzony jest w formie pytania i daje użytkownikowi wybór dwóch wariantów: Tak lub Nie. Przetwarzanie danych następuje w trzech etapach, o których informuje użytkownika funkcja MsgBox. Poniżej przedstawione zostały trzy komunikaty następujące po sobie w czasie trwania makra. Makro to zostało podzielone na dwa etapy oddzielone funkcją MsgBox. Jest to najdłużej wykonujące się makro spośród wszystkich wykorzystywanych w tym projekcie. Pierwsza część makra (w zależności od rodzaju posiadanego sprzętu przez użytkownika) wykonuje się około 2 minuty. Druga część makra przedstawiona na poniżej (rys. 42) wykonuje się około 50 sekund.

Druga część makra polega na sumowaniu powtarzających się danych dotyczących struktury numeru finalnego. W ostatnim arkuszu o nazwie „NOWY” zostaną zawarte oczekiwane dane, które pozwolą korzystać z planu sprzedaży. Gotowe dane do tworzenia planu sprzedaży przedstawione są w kolumnie „C” o nazwie „RAW PARTS”, następne kolumny zawierają dane o liczbie planowanych wysyłek do klienta. W kolumnie „C” dane zostały przedstawione w kolejności alfabetycznej, jak wiadomo z wcześniejszych opisów, dane powtarzają się. Dzięki wykorzystaniu tego makra, powtarzające się numery zostały zapisane jedno pod drugim, natomiast dużym ułatwieniem stało się stworzenie kodów, które dodają puste wiersze i w nie wstawiają sumę ilości potrzebnych aby zabezpieczyć produkcję klienta. Suma powstaje kolumnami, od poniedziałku do piątku. Ostatni wiersz, który jest sumą wszystkich ilości dotyczących jednego numeru zostaje pogrubiony, tak aby użytkownik łatwo mógł zorientować się, że jest to wartość podsumowana (ostateczna). Poniżej został przedstawiony kod, który pełni w projekcie kluczową rolę, ponieważ skraca użytkownikowi, który wcześniej wykonywał prace ręcznie, czas pracy.

```
If ile <> 0 Then
    Sheets("NOWY").Rows(a + 1).Select
    Selection.Insert Shift:=xlDown, CopyOrigin:=xlFormatFromLeftOrAbove
    Sheets("NOWY").Range("C" & a + 1) = raw
    Range("D" & a + 1).Select
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "=SUM(R[-" & ile + 1 & "]C:R[-1]C)"
    Selection.AutoFill Destination:=Range("D" & a + 1 & ":H" & a + 1),
    Type:=xlFillDefault
    Rows(a + 1).Font.Bold = True
    ile = 0
Else
    Rows(a).Font.Bold = True
End If
```

Powyższe makra znajdują się w trzech osobnych plikach, które w ostatnim kroku należy połączyć. Kolejność wykonywania makra pierwszego znajdującego się w pliku numer 1 i makra drugiego nie ma znaczenia. W celu włączenia makra trzeciego potrzebne są makro numer 1 oraz makro numer 2.

Dane, które powstają poprzez włączenie makra numer 2 należy skopiować do pliku numer 3 według wcześniej opisanych instrukcji. Dane powstałe w arkuszu znajdującym się w pliku

numer 1 powinny znaleźć się w ostatnim pliku, w arkuszu o nazwie „STOCKI”. Po przeniesieniu danych należy uruchomić makro. Po uruchomieniu makra pojawi się arkusz, który zawiera podsumowane dane. Do uzupełnienia przez użytkownika pozostaje:

- stany magazynów B1, B3, B0 oraz B2 (tylko w przypadku części finalnych). Stany magazynów uzupełnia się poprzez formułę wyszukaj pionowo, która pobiera dane z gotowego arkusza o nazwie „STOCKI”. Formułę przeciąga się do końca arkusza,
- suma magazynów, za pomocą formuły „autosumowanie”
- suma ilości numerów potrzebnych na wysyłkę do klienta, przeciągana do końca arkusza,
- kolumny „O” i „U”, w których znajduje się formuła „jeżeli” polegająca na pokazaniu użytkownikowi czy stany magazynowe pozwalają zabezpieczyć produkcję u klienta.

Użytkownik wykonując plan produkcyjny zwraca uwagę wyłącznie na wiersze, które zostały pogrubione, ponieważ to one wyznaczają ostateczną wersję zapotrzebowania klienta. Finalna wersja wygląda tak samo jak na (rys. 5)

5. ANALIZA WYNIKÓW

Proces tworzenia projektu, jego instrukcja oraz czas wykonywania poszczególnych zadań został przeanalizowany w podrozdziale 3.2. Tworząc ten dokument ręcznie, tak samo jak w przypadku działania za pomocą ostatniego makra proces ten został podzielony na dwa etapy. Etap pierwszy to kopiowanie z BOM natomiast etapem drugim jest sumowanie wierszy

Do przeprowadzenia badania potrzebna była wiedza na temat tworzenia planu sprzedaży oraz planu produkcji, aby użytkownik był w posiadaniu danych niezbędnych do jego pracy. Badanie przeprowadzono wykorzystując najprostsze narzędzie do mierzenia czasu – stoper. Badanie wykonane zostało przez jednego użytkownika. Każdy etap oraz każdy pomiar został wykonany trzykrotnie w celu wyciągnięcia średniej z czasów. Poniżej w tabeli przedstawione zostało porównanie czasów dla manualnego wykonania zadania oraz dla automatycznego wykonania projektu.

Tablica 1. Porównanie czasów trwania operacji.

Table 1. Comparison of operation times.

		Czasy trwania operacji					Automatyczne
		Manualne				Średnia	
Dokument	Etapy	Pomiar I	Pomiar II	Pomiar III	Średnia		
Plik I		32 sek.	36 sek.	34 sek.	34 sek.	3 sek	
Plik II		3 min 11 sek	3 min 06 sek	3 min	3 min	4 sek	
Plik III	I				5 h	2 min	
	II				3,5 h	50 sek	

Powyższa tabela pokazuje, że automatyczne wykonywanie pliku użytkownik jest w stanie wykonać w 59 sekund. Uwzględniając kopiowanie i wklejanie arkuszy do innych plików można stwierdzić, że sam proces tworzenia pliku trwa minutę. Analizując kolejne etapy jakie muszą zostać wykonane ręcznie, dokument powstaje do 15 minut. Manualne wykonywanie dokumentu trwa kilkanaście razy dłużej, ponieważ z powyższej tabeli wynika, że na stworzenie

planu sprzedaży pracownik potrzebuje około 9 godzin. Aby pokazać w jakim stopniu czasy różnią się od siebie można by było podzielić 9 godzin na 15 minut, co obrazuje ile razy użytkownik może wykonać dokument podczas gdy drugi pracownik będzie cały czas wykonywał ten sam projekt.

$$9 \text{ godzin} = 540 \text{ minut} \quad 540 \text{ minut} / 15 \text{ minut} = 36$$

Użytkownik wykonujący pracę przy użyciu makr mógłby wykonać projekt aż 36 razy w czasie wykonywania jednego dokumentu manualnie.

LITERATURA

1. Bower P., How the S&OP S&OP process create value in the supply chain, The Journal of Business Forecasting, Summer 2006.
2. Burchart-Korol D., Furman J., Zarządzanie produkcją i usługami. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2007.
3. Harvard Business Review, Zarządzanie łańcuchem dostaw, Wydawnictwo Helion, 2007.
4. Dulik I., Inżynieria Zarządzania cz. I, Wydawnictwo PLACET, Warszawa 2004.
5. Bendkowski J., Matuszek M., Logistyka produkcji. Praktyczne aspekty, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013.
6. Knosala R., Komputerowe wspomaganie zarządzania przedsiębiorstwem, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa 2007.
7. Matuszek M., Problem wyboru dostawcy na etapie analizy zamówienia w środowisku produkcji na zamówienie, Zeszyty naukowe Uniwersytetu Szczecińskiego, 2012.
8. Widłok S., Planowanie produkcji i dystrybucji, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 2016.
9. Śliwczyński B., Koliński A., Andrzejczyk P., Organizacja i monitorowanie procesów produkcyjnych, Instytut Logistyki i Magazynowania, Poznań 2013.
10. Majewski J., Informatyka dla logistyki, Instytut Logistyki i Magazynowania, Poznań 2006.
11. Grudzewski W., Hejduk I., Metody Projektowania systemów zarządzania, Warszawa 2004.
12. Lewandowski M., Więcej niż Excel 2007, Wydawnictwo Helion, 2010.
13. Akademia Excela, Microsoft Excel 2010. Język VBA i makra, Wydawnictwo Helion, 2011.
14. Walkenbach J., Programowanie Excel 2000 Visual Basic, Wydawnictwo RM, Warszawa 2000.
15. Berk K.,N., Carey P., Data analysis with Microsoft Excel. Thomson Books/Cole, Canada, 2004.
16. Wróblewski P., Ms Office 2010 w biurze i nie tylko, Wydawnictwo Helion.
17. Wrotek W., VBA dla Excela 2010 PL. 155 praktycznych przykładów, Wydawnictwo Helion, Gliwice 2011.
18. Etheridge D., Programowanie w Excelu 2007 PL, Helion, Gliwice 2009.
19. Flanczewski S., Excel. Tworzenie zaawansowanych aplikacji, Helion, Gliwice 2012.
20. Struglewski Ł., Programowanie w Visual Basic, Wykład.
21. Bąk A., Werner G., Sposoby na Excel, Helion, 2005.
22. Bovey R., Wallentin D., Bullen S., Green J., Excel. Programowanie dla profesjonalistów, Helion, Gliwice 2010.

Projektowanie form wtryskowych oraz symulacja wtrysku termoplastycznych detali w środowisku Moldex3D

K. Sobota^a, D. Arbaszewski^a, P. Gołosz^a, P. Pociask^a, K. Kania^a, T. Kamiński^a, A.J. Nowak^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych,
email: agnieszka.j.nowak@polsl.pl

Streszczenie: Celem artykułu jest przedstawienie procesu projektowania w programie Autodesk Inventor 3 wkładek wymiennych do trójdzielnej formy wtryskowej dedykowanej mikrowtryskarce tłokowej firmy ZAMAC Mercator oraz przy użyciu oprogramowania Moldex3D przeprowadzenia szeregu symulacji wtrysku na modelach w postaci belki, widelczyka, nożyka, wykałaczki, łopatkę i mieszadła wykorzystując do tego celu następujące materiały termoplastyczne PLA, LDPE oraz SAN.

Abstract: The aim of the article is to present the design process in Autodesk Inventor 3 replaceable inserts for a triple molded mold dedicated to the ZAMAC Mercator piston micro injection molding machine and, using Moldex3D software, to perform a series of simulations of injection on models in the form of a beam, fork, knife, toothpick, spatula, and stirrer. the following thermoplastic materials PLA, LDPE, and SAN.

Słowa kluczowe: forma wtryskowa, symulacja wtrysku, materiały termoplastyczne, Autodesk Inventor, CAD Moldex3D, PLA, LDPE, SAN itp.

1. WSTĘP

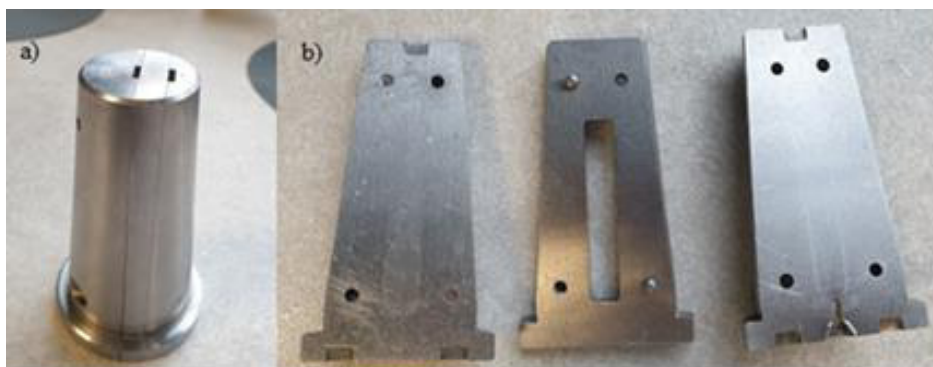
W dzisiejszych czasach, świat, przez ciągły rozwój techniki, dąży do komputeryzacji i automatyzacji niemal każdego aspektu życia człowieka. Jest to ściśle związane z rozwojem cywilizacyjnym. Pracę projektantów, konstruktorów, technologów, inżynierów wspomagają specjalistyczne programy, które pozwalają w łatwiejszy i szybszy sposób zaprojektować dany detal, wpływają na jego sprawną modyfikację, optymalizację, aż do otrzymania gotowego produktu, bądź półproduktu. Tworzywa sztuczne są powszechnie stosowane niemal w każdej gałęzi przemysłu np. medycyna, elektronika, elektrotechnika, motoryzacja, aparatura i części maszyn, opakowania, kosmetyka, budownictwo itd. Jedną z najczęściej wykorzystywanych metod, przy seryjnej i masowej produkcji elementów powtarzalnych z materiałów

polimerowych jest formowanie wtryskowe. Najbardziej skomplikowanym elementem tej technologii, są formy wtryskowe. Charakteryzują się one złożonym kształtem, dokładnością wykonania, własnościami mechanicznymi oraz fizycznymi, a także muszą spełniać oczekiwania użytkownika związane z niezawodnością i funkcjonalnością. Dlatego podczas ich projektowania bardzo ważna jest szczegółowa analiza warunków przetwórstwa tworzyw sztucznych, związana z procesem wtrysku. Wraz z rozwojem technologii formowania wtryskowego i stale rosnącymi oczekiwaniami klientów, co do jakości wytwarzanych elementów, zastosowanie symulacji komputerowych w początkowych fazach projektowania form wtryskowych jest obecnie bardzo pomocne i popularne. Za pośrednictwem symulacji wirtualnych, możliwa jest analiza fazy wypełniania gniazda, fazy docisku i chłodzenia oraz obserwacja stopnia deformacji wypraski na poszczególnych etapach realizacji procesu. Planowane do wykorzystania w projekcie oprogramowanie Moldex3D to system CAE (ang. Computer Aided Engineering) stworzony przez tajwańską firmę CoreTech System i jest stosowany do cyfrowej analizy procesu wtrysku tworzyw termoplastycznych, a także termoutwardzalnych, co jest bardzo przydatne podczas projektowania, zarówno form wtryskowych jak i wyprasek/detali. Dzięki swojej funkcjonalności i innowacyjności aplikowany jest w wielu branżach przemysłowych, w których przetwarza się właśnie materiały polimerowe [1-6].

W artykule przedstawiono wyniki projektowania w programie Autodesk Inventor 3 różnych matryc przeznaczonych do wtrysku materiałów polimerowych i kompozytowych opracowanych na bazie form dostępnej w Laboratorium Naukowo-Dydaktycznym Nanotechnologii i Technologii Materiałowych trójdzielnej formy wtryskowej, dedykowanej laboratoryjnej wtryskarce tłokowej firmy ZAMAK Mercator, a także modeli 3D ich gniazda oraz przeprowadzenie symulacji wtrysku dla wybranych tworzyw. Zakres pracy obejmuje: dobranie geometrii gniazda formującego, zaprojektowanie detalu oraz formy w programie Autodesk, wykonanie symulacji wtrysku w programie Moldex 3D dla parametrów dobranych przez program dla trzech komercyjnych materiałów termoplastycznych, opracowanie i analizę otrzymanych wyników, sporządzenie wniosków.

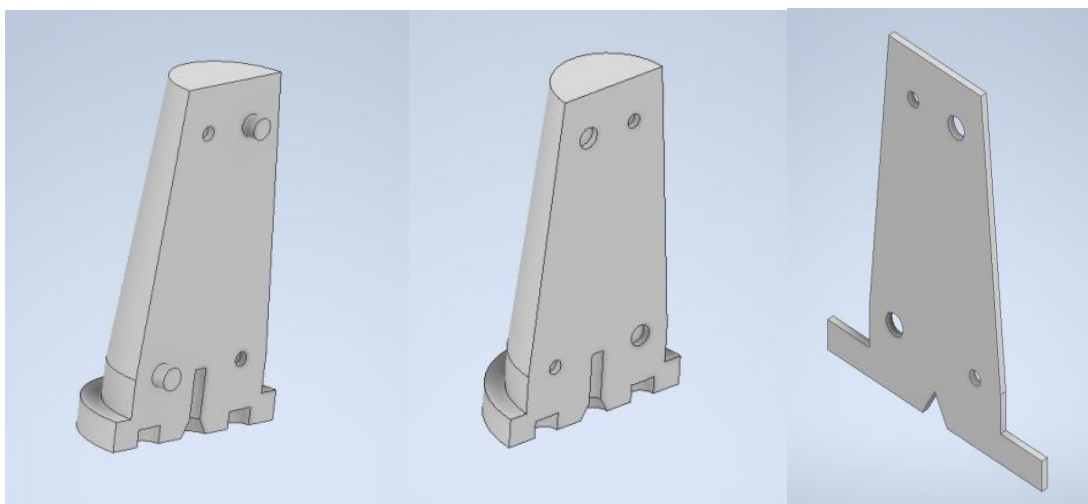
2. PROJEKTOWANIE MATRYC DO PROCESU FORMOWANIA WTRYSKOWEGO

Pracę rozpoczęto od opracowania, a następnie zaprojektowania w programie Autodesk matryc do wtrysku materiałów polimerowych i kompozytowych, w przyszłości wykorzystywanych do badań nowo opracowanych biodegradowalnych termoplastów. Formy dedykowane są dla wtryskarki tłokowej firmy ZAMAK Mercator, dlatego geometria zewnętrzna zamodelowanych matryc musi odpowiadać wymiarom matryc stosowanych do tego urządzenia. Na rysunkach 1 przedstawiono zdjęcia matrycy trójdzielnej. Przeznaczone są one do wytwarzania belek do badań wytrzymałościowych na wtryskarce tłokowej dostępnej w laboratorium Wydziału Mechanicznego Technologicznego. Poniżej przedstawiono oraz opisano wybrane trzy opracowane i zaprojektowane matryc w programie Inventor Autodesk. Każda z nich posiada taki sam kształt zewnętrzny oraz wymiary, jak dostępne formy dedykowane dla wtryskarki firmy ZAMAK Mercator. Na 2 rysunku przedstawiono wszystkie moduły trójdzielnej formy wtryskowej, do której zaprojektowano 3 różne wkładki (Rys. 3). W programie Inventor Autodesk wykonano również modele 3D samego gniazda formy i zapisano go w rozszerzeniu STEP, który jest obsługiwany przez program Moldex3D.

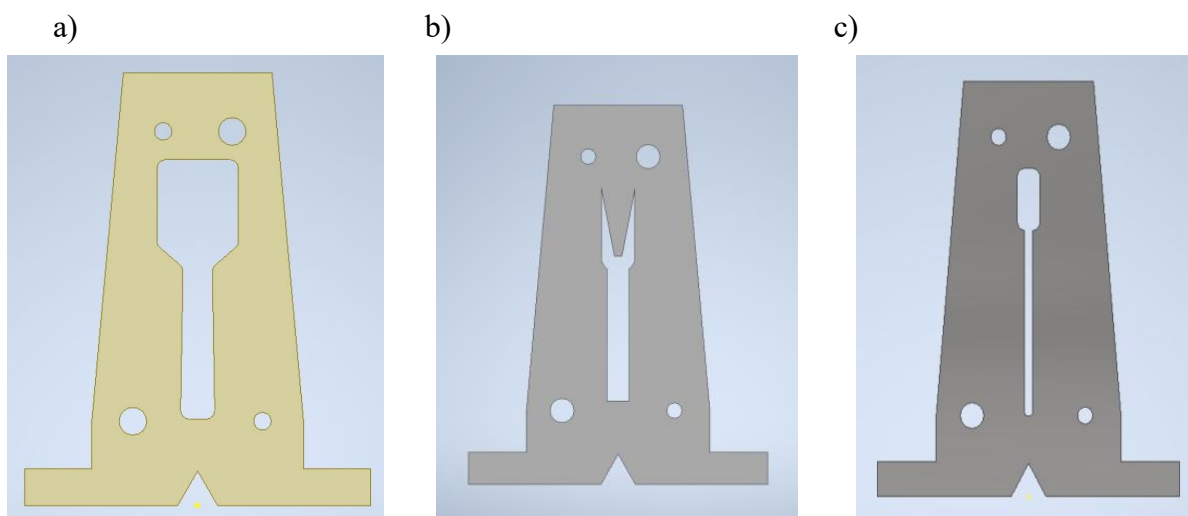


Rysunek 1. Trójdzielna matryca dedykowana do wtryskarki tłokowej firmy ZAMAK Mercator:
a) złożona; b) rozłożona

Figure 1. A three-part die dedicated to a piston injection molding machine by ZAMAK Mercator: a) folded; b) unfolded



Rysunek 2. Matryca trójdzielna zaprojektowana w programie Inventor Autodesk
Figure 2. Tripartite die design in Inventor Autodesk



Rysunek 3. Model 3D wkładki z: a) łyżeczką do lodów b) widelczykiem c) mieszadłem
Figure 3. 3D model of the insert with: a) an ice cream spoon b) a fork c) a stirrer

3. SYMULACJA WTRYSKU

Symulacja wtrysku została przeprowadzona przy pomocy oprogramowania Moldex3D. Moldex3D jest nowoczesnym programem z grupy CAE przeznaczonym do przeprowadzania analiz procesu wtryskiwania tworzyw sztucznych zarówno termoplastycznych jak i termoutwardzalnych. Dzięki zastosowaniu oprogramowania do symulacji wtrysku tworzyw sztucznych uzyskuje się możliwość przeprowadzenia dokładnych, cyfrowych analiz przebiegu tego procesu. Uzyskane wyniki analiz pozwalają udoskonalić konstrukcję formy oraz wypraski (wyprasek) a ponadto, pomagają zoptymalizować warunki, w jakich proces wtrysku będzie przebiegał.

Do programu Moldex3D zaimportowano zaprojektowane wcześniej modele wyprasek, następnie zdefiniowano miejsce wtrysku oraz utworzono siatkę MES (metoda elementów skończonych). W pierwszej kolejności wykonano symulację wtrysku przy parametrach wygenerowanych przez program. Pod uwagę wzięto wyniki, które są najistotniejsze przy określaniu poprawności przeprowadzonego procesu, a są to: czas płynięcia, temperatura płynięcia, ciśnienie wtryskiwanego uplastycznionego materiału, deformacja wypadkowa kształtki, chłodzenie, rzeczywisty czas napełniania. Symulacje przeprowadzono na 3 komercyjnych tworzywach termoplastycznych, z bazy materiałowej tworzyw wybrano: poliaktyd (PLA), polietylen niskiej gęstości (LDPE) oraz kopolimer styrenu i akrylonitrylu (SAN) (Tab. 1). Parametry technologiczne wybranych materiałów przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 1. Parametry technologiczne PLA, LDPE oraz SAN

Table 1. Technological specifications of PLA, LDPE, and SAN

Nazwa polimeru	Skrót polimeru	Producent	Nazwa własna
Poliaktyd	PLA	NatureWorks LLC	NatureWorks 7000D
Polietylen o niskiej gęstości	LDPE	Borealis AG	DAPLEN BHC5003
Styren-akrylonitryl	SAN	Polimeri Europa	KOSTIL B 266(1)

Tabela 1. Temperatury procesu formowania wtryskowego dla wybranych materiałów

Table 2. Injection molding process temperatures for selected materials

	PLA	LDPE	SAN
Temperatura wyrzutu [°C]	75	98,85	92,85
Temperatura krzepnięcia [°C]	95	118,85	128,85
Temperatura zeszklenia [°C]	75	128,85	92,85
Zakres temperatur topnienia [°C]	200-220	180-260	25-50
Zakres temperatur matrycy [°C]	20-40	25-50	40-80

Następnie wykonano symulacje wtrysku zaprojektowanych detali. Warunki symulacyjne dla wszystkich matryc zestawiono w tablicy 3.

Tablica 3. Warunki symulacyjne matryc
 Table 3. Matrices simulation conditions

Rodzaj	Liczba stałych elementów siatki	Części elementów	Częściowy wymiar	Wymiar formy
Łyżeczka	86,659	84,867	18,85x60,00x2,00	167,20x167,20x167,20
Widelec	313,508	311,716	162,12x162,12x162,12	162,12x162,12x162,12
Mieszadło	144,775	142,983	6,00x59,50x2,00	165,50x165,50x165,50

Przyjęty typ siatki: eDesign

Podczas przeprowadzania każdej z symulacji, polimery wypełniły równomiernie i w całości zaprojektowane gniazda trójdzielnej formy wtryskowej. Przeprowadzono symulację przy użyciu parametrów wygenerowanych przez program, i wzięto uwagę wyniki które są najistotniejsze przy określaniu poprawności przeprowadzonego procesu, a są to: temperatura płynięcia, ciśnienie wtryskiwanego uplastycznionego materiału, deformacja wypadkowa kształtki, rzeczywisty czas napełniania. Zadane temperatury dla materiałów wynosiły odpowiednio PLA 210°C, LDPE 220°C oraz SAN 225°C dla belki i mieszadła do kawy, 225°C dla wszystkich materiałów dla nożyka, PLA 210°C, LDPE 225°C, SAN 225°C dla wykałaczkii do koreczków. Największą maksymalną oraz minimalną temperaturą płynięcia charakteryzują się symulacje przeprowadzone przy zastosowaniu materiału polimerowego SAN, natomiast najmniejszymi te dla PLA. Największe maksymalne ciśnienie występujące podczas wypełniania gniazda formy wtryskowej charakteryzują się wyniki symulacji przeprowadzonych z wykorzystaniem materiałów polimerowych PLA oraz LDPE. Wartości deformacji wypadkowej są dodatnie dla każdego analizowanej symulacji. Wskazuje to na kurczenie się wyprasek po ich ochłodzeniu. Największe wartości występują na początku kształtki, czyli przy miejscu wtrysku oraz na jej końcu, natomiast najmniejsze występują na środku tj. w centralnej części. Największymi wartościami deformacji wypadkowej charakteryzują się wyniki symulacji wykonanych z wykorzystaniem materiału polimerowego PLA, natomiast najmniejszymi te z wykorzystaniem termoplastu SAN.

4. WYNIKI

Na podstawie przeprowadzonych symulacji w programie Moldex3D można wygenerować raporty z wynikami analiz, które grupowane są w odpowiednie kategorie. Zawierają one wszystkie najistotniejsze informacje dotyczące zastosowanych materiałów, parametrów procesu oraz graficznie przedstawione wyniki. Podczas analizy bardzo obszernych raportów z przeprowadzonych symulacji pod uwagę wzięto wyniki, które są najistotniejsze przy określaniu poprawności przeprowadzonego procesu formowania wtryskowego, którymi są:

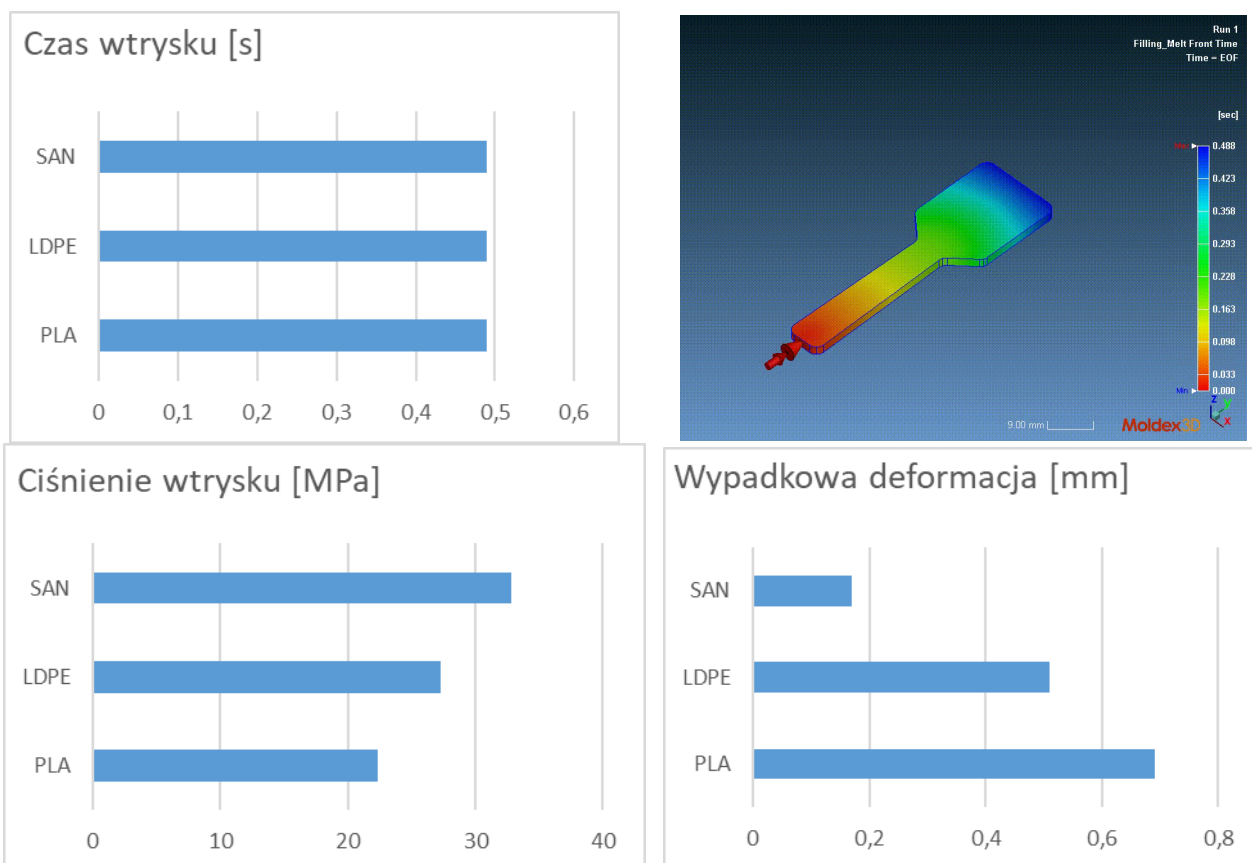
- czas płynięcia- określa jaki czas jest potrzebny do wypełniania całego gniazda formy wtryskowej przez uplastyczniony materiał termoplastyczny;

- temperatura płynięcia- parametr, który wskazuje w jaki sposób ciepło jest przenoszone i rozpraszane podczas wtrysku materiału polimerowego do matrycy;
- ciśnienie wtryskiwanego uplastycznionego materiału- pokazuje rozkład ciśnienia materiału polimerowego w bieżącym kroku czasu;
- deformacja wypadkowa kształtki- pokazuje długość wektora całkowitej deformacji po wtrysku uformowanego materiału do formy i schłodzeniu do temperatury pokojowej.

Przykładowe wyniki otrzymane na drodze wykonanych symulacji w programie Moldex 3D przedstawiono w sposób graficzny na rysunkach 4 – 6 oraz w tablicach 4 – 6.

4.1. Łyżeczka do lodów

Na rysunkach 4 przedstawiono wyniki symulacji przeprowadzonych na modelu 3D łyżeczki do lodów. Przedstawiono czas wtrysku, ciśnienie wtrysku oraz deformację wypadkową, a pełne zestawienie wyników przedstawiono w tabeli 4. W każdej grupie znajdują się wyniki symulacji wykonane dla LDPE, SAN i PLA.



Rysunek 4. Wybrane wyniki dla modelu "łyżeczka do lodów"
 Figure 4. Selected results for the "ice cream spoon" model

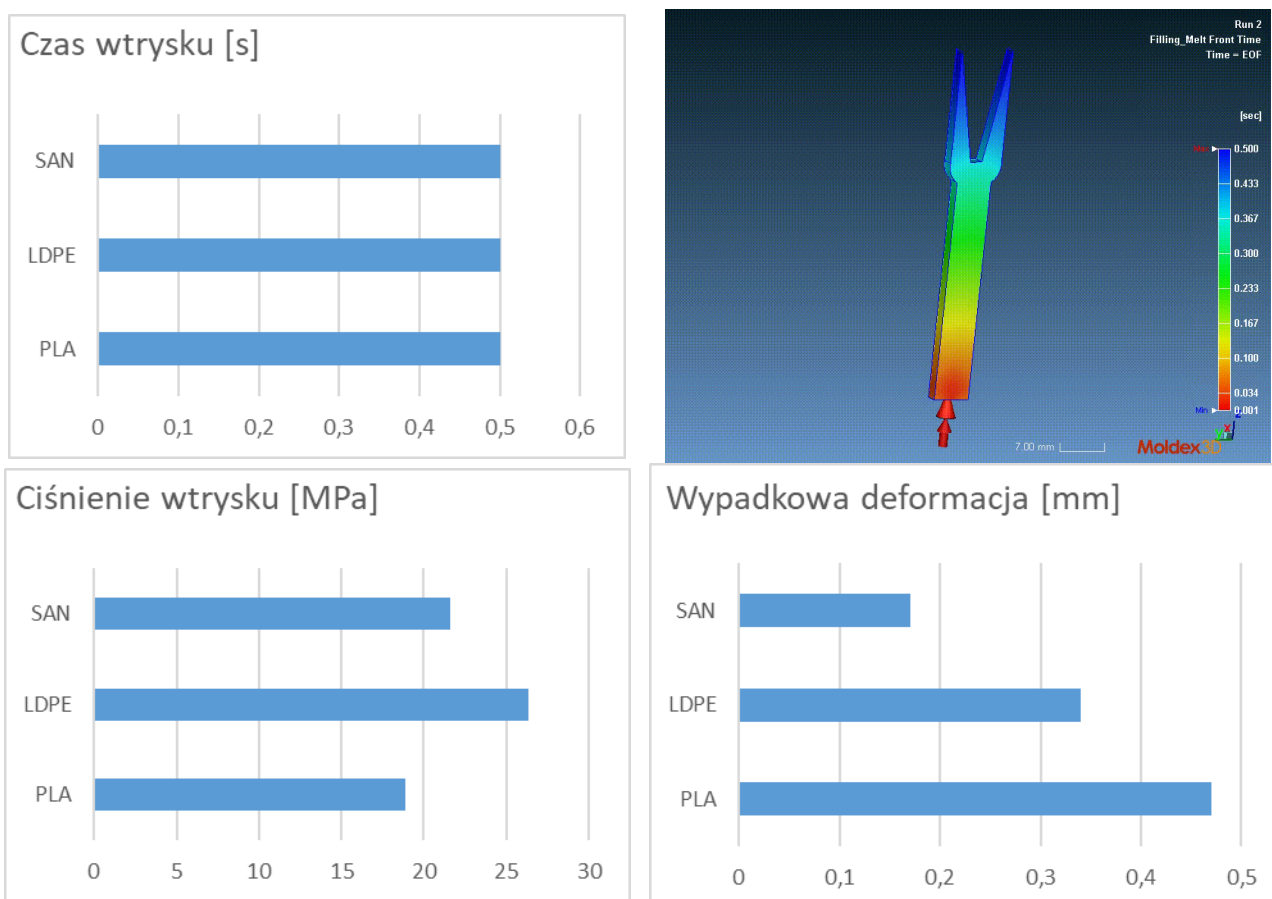
Tablica 4. Zestawienie wybranych wyników dla modelu "łyżeczka do lodów"

Table 4. Summary of selected results for "ice cream spoon" model

Materiał	Temperatura wtrysku [°C]	Rzeczywisty czas napełniania [s]	Całkowite przemieszczenie [mm]	Maksymalne ciśnienie [MPa]
PLA	210	0,49	0,69	22,294
SAN	225	0,49	0,17	32,767
LDPE	220	0,49	0,51	27,322

4.2. Widelczyk

Na rysunkach 5 przedstawiono wyniki symulacji przeprowadzonych na modelu 3D widelczyka. Przedstawiono czas wtrysku, ciśnienie wtrysku oraz deformację wypadkową, a pełne zestawienie wyników przedstawiono w tabeli 5. W każdej grupie znajdują się wyniki symulacji wykonane dla LDPE, SAN i PLA.



Rysunek 5. Wybrane wyniki dla modelu "widelczyk"

Figure 5. Selected results for the "fork" model

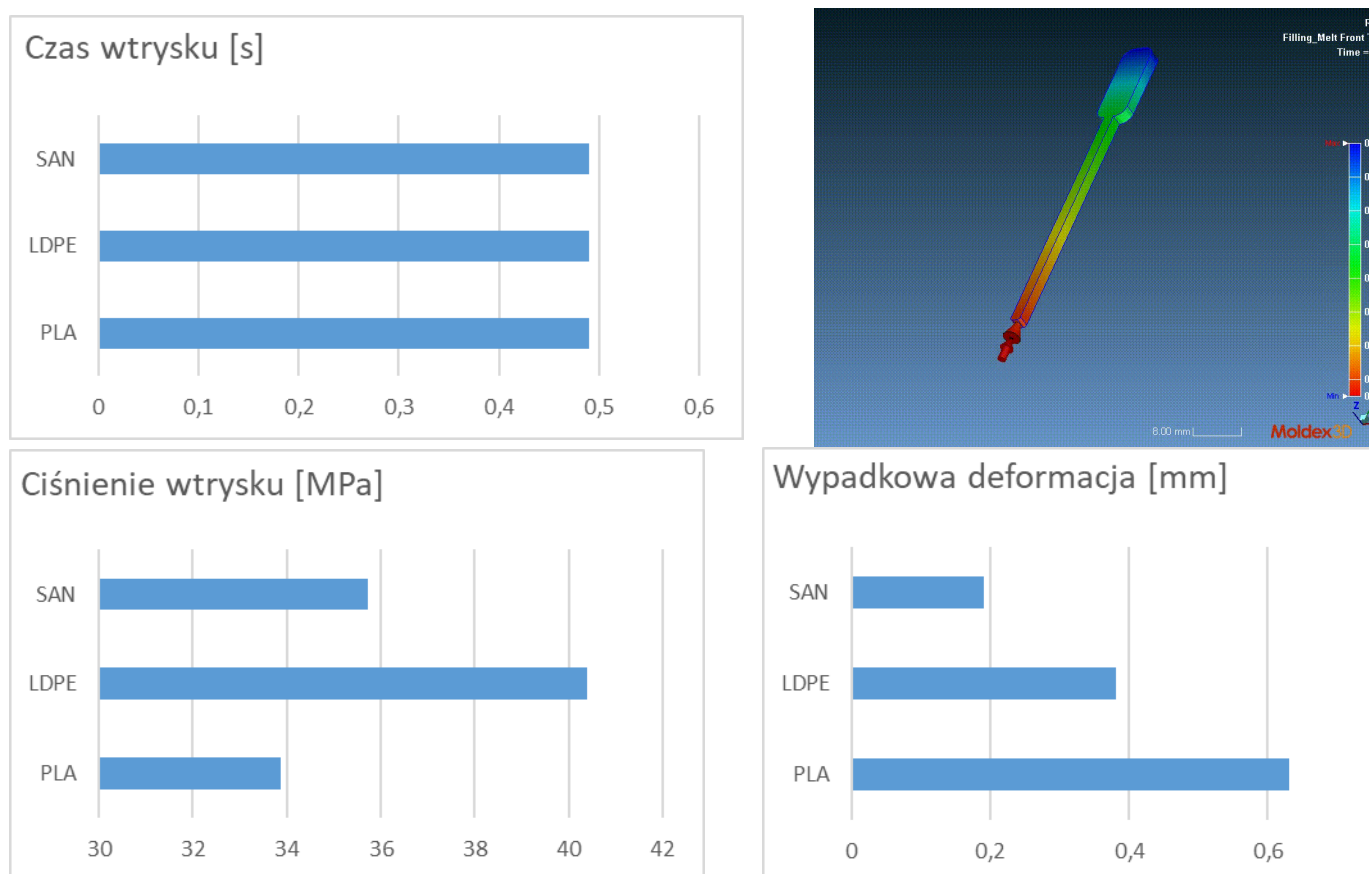
Tablica 5. Zestawienie wybranych wyników dla modelu "widleczyk"

Table 5. Summary of selected results for the "fork" model

Materiał	Temperatura wtrysku [°C]	Rzeczywisty czas napełniania [s]	Całkowite przemieszczenie [mm]	Maksymalne ciśnienie [MPa]
PLA	210	0,5	0,47	18,91
SAN	225	0,5	0,17	21,57
LDPE	220	0,5	0,34	26,31

4.3. Mieszadło

Na rysunkach 6 przedstawiono wyniki symulacji przeprowadzonych na modelu 3D mieszadła. Przedstawiono czas wtrysku, ciśnienie wtrysku oraz deformację wypadkową, a pełne zestawienie wyników przedstawiono w tabeli 6. W każdej grupie znajdują się wyniki symulacji wykonane dla LDPE, SAN i PLA.



Rysunek 6. Wybrane wyniki dla modelu "mieszadło"

Figure 6. Selected results for the "stirrer" model

Tablica 6. Zestawienie wybranych wyników dla modelu "mieszadełko"

Table 6. Summary of selected results for "stirrer" model

Materiał	Temperatura wtrysku [°C]	Rzeczywisty czas napełniania [s]	Całkowite przemieszczenie [mm]	Maksymalne ciśnienie [MPa]
PLA	210	0,49	0,63	33,86
SAN	225	0,49	0,19	35,72
LDPE	220	0,49	0,38	40,40

5. PODSUMOWANIE

Biorąc pod uwagę wszystkie wyniki przeprowadzonych symulacji w programie Moldex3D można stwierdzić, że wszystkie wykonane w pracy symulacje pozwalały na wytworzenie w wirtualnym środowisku pełnowymiarowego detalu nie zależnie od przyjętego wariantu materiałowego; Różnice otrzymanych wyników zaimportowanych modeli wyprasek w zależności od przyjętego wariantu materiałowego zawierały się w przedziale od 1,25% do 5%. Odnotowane wartości deformacji wypadkowej są dodatnie dla każdej analizowanej symulacji. Wskazuje to na występowanie skurczu wyprasek po ich ochłodzeniu. Największe wartości w tym zakresie odnotowano dla symulacji wtrysku materiału polimerowego poliaktyd, a najmniejsze zaś dla symulacji wtrysku z wykorzystaniem termoplastu kopolimer styrenu i akrylonitrylu. Komputerowe technologie symulacyjne są bardzo przydatnym narzędziem w pracy inżyniera/projektanta narzędzi dedykowanych technologii wtrysku oraz w znaczny sposób mogą przyspieszyć optymalizację procesów przemysłowych dotyczących przetwórstwa materiałów metalowych. Symulacje procesu formowania wtryskowego wykonane w oparciu o parametry procesu wygenerowane przez oprogramowanie są przeprowadzane w taki sposób, aby proces był jak najlepiej dostosowany dla przemysłu. Oznacza to, że program stara się dobrać jak najkrótszy czas wtrysku do danego procesu, a ciśnienie dopasowuje do niego. Podczas produkcji seryjnej pozwala to na oszczędność czasu dzięki krótkim cyklom, co pozwala na większą wydajność całego procesu produkcyjnego. Komputerowe technologie symulacyjne są bardzo przydatnym narzędziem w pracy inżyniera oraz w znaczny sposób mogą przyspieszyć optymalizację procesów przemysłowych dotyczących przetwórstwa tworzyw sztucznych.

Uwagi ogólne:

Niniejsze opracowanie powstało dzięki realizacji projektu PBL pt. „Projektowanie form wtryskowych oraz symulacja wtrysku termoplastycznych detali w środowisku Moldex3D” realizowanego w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza. Zarządzenie nr 55/2020 Rektora Politechniki Śląskiej (III konkurs).

LITERATURA

1. Maw-Ling W., Rong-Yeu Ch., Chia-Hsiang H., Molding simulation. Theory and Practice, Haser Publishers, Munich 2018T. Suntola, J. Anlson, U.S. Patent 4,058.430, 1977.

2. Praca zbiorowa pod redakcją Wilczyńskiego K., Komputerowe wspomaganie projektowania w przetwórstwie tworzyw sztucznych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2014 Atomic Layer Deposition, Beneq, <http://www.beneq.com/atomic-layer-deposition.html>, 2013.
3. www.moldex3d.com.pl
4. Sydor M., Wprowadzenie do CAD. Podstawy komputerowo wspomaganego projektowania, wyd. PWN, Warszawa, 2009
5. Werner Dankwort, C., Weidlich, Roland, Guenther, Birgit; Blaurock, Joerg E., Engineers' CAx education—it's not only CAD", Computer-Aided Design. 2004, 36 (14)
6. Mazur J., Kosiński K., Polakowski K., Grafika inżynierska z wykorzystaniem metod CAD, wyd. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2004

Identyfikacja chromu za pomocą badania spektroskopowego w metalurgii proszków

A. Stanula^a, W. Pilarczyk

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

Streszczenie: W artykule opisano obowiązujące regulacje prawne przy dopuszczaniu materiału do produkcji. Oprócz wytycznych obejmujących struktury, konstrukcji oraz właściwości materiału kluczową rolę odgrywają wymagania prawne, regulacje środowiskowe oraz dyrektywy chemiczne. W artykule opisano Cr^{6+} występujący w metalurgii proszków.

Abstract: The article describes the legal regulations in force when approving the material for production. In addition to guidelines covering structure, design, and material properties, legal requirements, environmental regulations, and chemical directives play a key role. The article describes Cr^{6+} occurring in powder metallurgy.

Słowa kluczowe: REACH, regulacje prawne, metalurgia proszków, chrom sześciowartościowy.

1. WSTĘP

Artykuł obejmuje zastosowanie zezwolenia na przemysłowe wykorzystanie mieszaniny zawierającej związku chromu sześciowartościowego (tritylenek chromu, dichromian potasu lub dichromian sodu) w metalurgii proszków. Pierwiastek ten został opisany w streszczeniu decyzji Komisji Europejskiej w sprawie zezwoleń na wprowadzanie do obrotu lub na stosowanie substancji wymienionych w załączniku XIV do rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) (Opublikowane na podstawie art. 64 ust. 9 rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 (1)) (Tekst mający znaczenie dla EOG) (2018/C 218/06) [1].

W pracy przedstawiono wynik badania zawartości chromu w analizie spektroskopowej. Zanalizowano czy chrom może być użyty w materiale proszkowym, w zaawansowanym procesie produkcyjnym wyprasek.

1.1. Charakterystyka chromu sześciowartościowego

Głównymi źródłami zanieczyszczenia środowiska związkami chromu (VI), (Cr(VI)) są: przemysł metalurgiczny, hutniczy i górniczy oraz garbarnie. Ponadto, związki chromu (VI) znalazły zastosowanie do produkcji: barwników, pigmentów i farb, a także środków konserwujących drewno. Jednym ze źródeł narażenia na związki chromu w warunkach zawodowych są procesy spawania. Długotrwałe zawodowe narażenie na związki chromu (IV) zwiększa ryzyko wystąpienia raka: płuc, zatok oraz jamy nosowej [2].

Wszelkiego rodzaju procesy galwaniczne (chromowanie, niklowanie, cynowanie, kadmowanie) mają na celu zabezpieczenie powierzchni metalowych przed czynnikami zewnętrznymi oraz pełnią funkcję zmiany właściwości fizycznych poprzez odporność na ścieranie i poprawę właściwości elektrycznych. Jednak technologie nakładania powłok antykorozyjnych są źródłem zagrożenia dla ochrony zdrowia ludzkiego i środowiska. Powodem tego są używane metale ciężkie i ich związki zaliczane do substancji rakotwórczych. Pierwiastkiem takim jest forma chromu Cr(VI).

Po wnikięciu do krwiobiegu ulega on unieruchomieniu przez białko transportujące żelazo -transferynę i jest zatrzymywany na błonach komórkowych. Cr(VI) ze względu na zdolność przenikania przez błonę komórkową wykazuje tysiąckrotnie większą toksyczność niż Cr(III), jak również przejawia działanie mutagenne i genotoksyczne. Według klasyfikacji Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem IARC (International Agency for Research on Cancer) w 1990 r. związki Cr(VI) zostały zaliczone do grupy I czynników szkodliwych, wobec których istnieją wystarczające dowody rakotwórczego oddziaływania na ludzi. W polskim ustawodawstwie do związków chromu o udowodnionym działaniu kancerogennym mogących występować w procesach nakładania powłok antykorozyjnych, zalicza się chromiany, dichromiany oraz tritlenek chromu. Cr(VI) wykazuje także właściwości silnie utleniające i powinowactwo do enzymów, dlatego może modyfikować przebieg procesów metabolicznych (niekorzystnych dla organizmu człowieka).

Ze względu na wyjątkowo szkodliwe działanie Cr(VI) Unia Europejska nakłada na pracodawców obowiązek zapewnienia bezpieczeństwa i ochrony zdrowia pracowników na stanowiskach pracy w różnych technologiach nakładania powłok ochronnych oraz daje możliwość przyjaznego dla środowiska odzysku i usunięcia odpadów sprzętu elektrycznego i elektronicznego [3].

1.2. Różnica między chromem sześciowartościowym a trójwartościowym.

Wiadomo, że chrom (Cr) jest substancją rakotwórczą dla ludzi. Jest to naturalnie występujący pierwiastek występujący w skałach, glebie i pyle wulkanicznym. Chrom występuje również w ciałach roślin i zwierząt jako metal śladowy, co oznacza, że małe ilości chromu są niezbędne do wzrostu organizmów żywych, ale nadmierne ilości mogą być dla nich wyjątkowo toksyczne. Działania antropogeniczne odpowiedzialne za podwyższony poziom chromu w środowisku to usuwanie odpadów przemysłowych, środki do konserwacji drewna, barwienie tekstyliów i garbowanie skór. Chrom można znaleźć w trzech różnych formach: trójwartościowej (Cr III), sześciowartościowej (Cr VI) i metalicznej (Cr 0). Do produkcji stali używany jest metaliczny Cr. Toksyczność chromu wpływa na układ odpornościowy, układ nerkowy i układ oddechowy i może powodować raka [4].

Chrom (Cr) (rys 1) to pierwiastek chemiczny o liczbie atomowej 24, należący do grupy chromowców. To srebrzysto niebieskawy metal przejściowy, aktywny chemicznie, tworzy barwne związki. Występuje w skorupie ziemskiej w postaci minerałów.

Podstawowe własności pierwiastka:

Symbol pierwiastka: Cr

Liczba atomowa: 24

Charakter chemiczny: metale/metale przejściowe

Stan skupienia: ciało stałe

Rok odkrycia: 1797 r. [5]



Rysunek. 1 Chrom [5]

Figure.1 Chrome

Chrom jest srebrzystym metalem odpornym na korozję (ulega pasywacji) – dlatego wykonuje się z niego powłoki ochronne. Ma przepiękny połysk, dzięki czemu nadaje elegancki wygląd pokrytym przez niego elementom np. w samochodach czy urządzeniach łazienkowych. Nazwę chrom zawdzięcza temu, że jego związki wykazują różnorodność kolorów. W zależności od stopnia utlenienia chromu, możemy podziwiać różne kolory (w języku greckim chroma, znaczy barwa).

Chrom występuje na stopniu utlenienia: II; III; IV; V; VI.

Związki chromu na IV i V stopniu utlenienia są nietrwałe i występują tylko w postaci stałej. Próba rozpuszczenia ich w wodzie kończy się tym, że związki te ulegają dysproporcjonacji i chrom zmienia stopień utlenienia na III i VI [6].

2. MATERIAŁY I METODY

Testowany materiał to FC0208-40. Materiał ten składa się z żelaza, miedzi (1,5-3,9% wag.) i węgla (0,6-0,9% wag.). Do sprawdzenia składu chemicznego materiału proszkowego zastosowano optyczny spektrometr emisyjny.

Własności fizyko-chemiczne materiałów wynikają przede wszystkim z ich składu chemicznego – rodzaju i ilości pierwiastków, które tworzą ten materiał, ale również od ilości obecnych w nim zanieczyszczeń. Stąd też konieczna jest wiedza w zakresie składu chemicznego materiałów, zarówno na etapie ich wytwarzania jak i późniejszej eksploatacji.

Analiza składu chemicznego materiałów opiera się głównie na metodach spektralnych - analizie spektralnej widma emitowanego lub absorbowanego przez pierwiastki wchodzące w skład badanej materii.

Optyczna spektrometria emisyjna (OES) gdzie każdy pierwiastek przeprowadzony w stan lotny, a następnie wzbudzony, powracając do stanu podstawowego emituje promieniowanie elektromagnetyczne, które zawiera jedynie pewne, charakterystyczne dla niego długości fal.

Promieniowanie to można rozszczepić za pomocą przyrządów spektralnych i zarejestrować jako widmo liniowe danego pierwiastka, czyli zbiór linii spektralnych o określonych długościach fal, charakterystycznych dla danego pierwiastka i jego stanu energetycznego [7].

3. REZULTATY

Próbki (wypraski) wytworzone metodą metalurgii proszków zbadano za pomocą optycznego spektroskopu emisyjnego firmy Bruker (Rys. 2). Oszacowane dane składu chemicznego zaprezentowano w Tab.1.



Rysunek.2 Wypraski z miejscami, w których określono skład chemiczny

Figure.2 Moldings with places where the chemical composition was determined

Tablica 1. Skład chemiczny [% mas.]

Table 1. Chemical composition [wt.%]

Element % mas.	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Węgiel	0,692	0,682	0,69
Mangan	0,253	0,228	0,275
Fosfor	0	0	0
Siarka	0,031	0,031	0,033
Krzem	0,243	0,188	0,23
Aluminium	0,175	0,130	0,148
Wanad	0,082	0,058	0,067
Miedź	N/A	N/A	N/A
Chrom	0,119	0,085	0,111
Molibden	0,16	0,112	0,13
Nikiel	0,200	0,141	0,165
Niob	0,204	0,142	0,166
Bor	0,0590	0,0300	0,0415
Tytan	0,044	0,032	0,037
Ołów	0,1624	0,1835	0,1735

4 .PODSUMOWANIE

Wynik składu chemicznego materiału proszkowego poddanego analizie spektroskopowej wykazał zawartość chromu. Jednakże metoda ta nie określa nam stopnia utlenienia chromu. Czy materiał zawiera chrom sześciowartościowy czy trójwartościowy? W takiej sytuacji rekomendowane jest dodatkowe badanie laboratoryjne.

LITERATURA

1. Streszczenie decyzji Komisji Europejskiej w sprawie zezwoleń na wprowadzenie do obrotu lub na stosowanie substancji wymienionych w załączniku XIV do rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) (Opublikowane na podstawie art. 64 ust. 9 rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 (1); <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A52016XC0113%2801%29>
2. Małgorzata Szewczyńska, Małgorzata Pośniak; Centralny Instytut Ochrony Pracy - Państwowy Instytut Badawczy; Chromium (VI) compounds - inhalable fraction. Determining in workplace air with ionic chromatography; Published:2018-09-30; DOI:10.5604/01.3001.0012.4755
3. Izabela Zalewska, Wanda Sokołowska, Agata Karaś, Anna Jusiś; Oznaczenie zawartości Cr(VI) w powłokach cynkowych, pasywowanych chromem; Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, <http://rcin.org.pl>
4. Abhishek RoyChowdhury, Rupali Datta, Dibyendu Sarkar; Green Chemistry An Inclusive Approach 2018, Pages 359-373; Chapter 3.10 - Heavy Metal Pollution and Remediation; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00015-7>
5. Media Nauka, <https://www.medianauka.pl/chrom>
6. Chemia i Fizyka, Chrom i jego związki, <http://joannaroga.pl/chrom-i-jego-zwiazki>
7. Dr hab. inż. Konrad Dybowski, Wydział Mechaniczny Politechniki Łódzkiej, Instytut Inżynierii Materiałowej, Analiza składu chemicznego materiałów; https://port.edu.p.lodz.pl/pluginfile.php/24925/mod_resource/content/3/Analiza%20sk%C5%82adu%20chemicznego%20-%20GDOES.pdf

Inżynieria materiałów biomedycznych – stopy żelaza, stopy tytanu, stopy magnezu, biomedyczne materiały niemetale

I. Wieczorek^a, A. Kloc-Ptaszna^b

^a Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Biomedycznej,
email: ilonwie557@polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych,
email: Anna.Kloc-Ptaszna@polsl.pl

Streszczenie: W artykule opisano kilka podstawowych grup biomateriałów, z których wywarzane są różne postacie użytkowe implantów. Skupiono się na ich własnościach, stosowanej obróbce oraz zastosowaniach. Przybliżono również tematykę materiałów bioaktywnych, które zapewniają między innymi własności antybakteryjne.

Abstract: This article describes several main groups of biomaterials, from which various utility forms of implants are produced. It focuses on their properties, heat treatment and plastic working and applications. The subject of bioactive materials, which provide antibacterial loads, was also introduced.

Słowa kluczowe: biomateriały, stopy tytanu, stopy żelaza, stopy magnezu, biomedyczne materiały niemetale

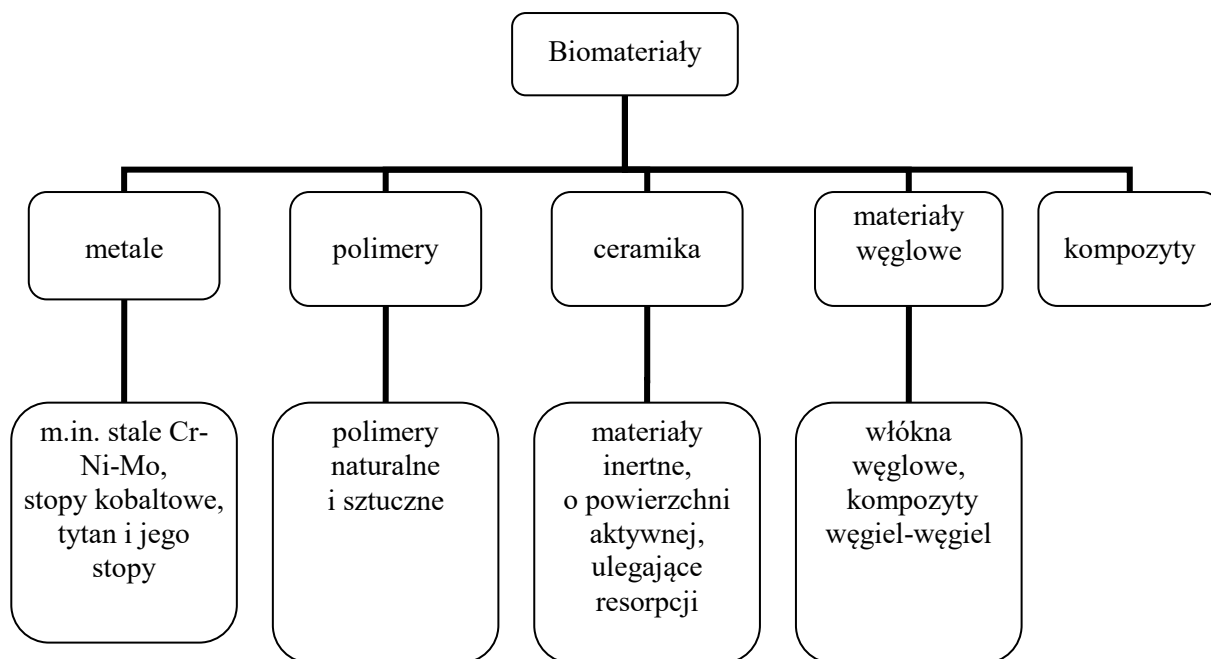
1. WSTĘP

Biomateriał to substancja inna niż lek lub kombinacje substancji syntetycznych albo naturalnych, która może być użyta w dowolnym czasie jako część lub całość systemu, zastępując tkankę lub organ, bądź pełniąc jego funkcję [1].

Podstawą kwalifikacji biomateriału jest określenie jego struktury chemicznej i fazowej, które prowadzone jest według ustaleń normatywnych i obejmuje zarówno ocenę jakościową jak i ilościową (skład chemiczny i fazowy, stopień zanieczyszczenia materiału, wielkość ziarna itp.). Zalecana jest także kontrola własności mechanicznych (statyczna próba: rozciągania, ściskania, zginania, skręcania, pomiary twardości i modułów sprężystości). Uzupełniająco prowadzi się badania własności fizykochemicznych. Tu należy wymienić badania odporności korozyjnej biomateriałów, własności elektrycznych, itp. [1].

Biomateriał powinien się cechować wymaganą biotolerancją (biokompatybilnością). Definiuje się ją jako zgodność biologiczną. Oznacza to harmonię interakcji w obrębie materii żywej. Biomateriał o optymalnej biotolerancji nie wywołuje ostrych lub chronicznych

reakcji czy stanu zapalnego i nie przeszkadza należytemu różnicowaniu amputowanego otoczenia tkanek. Klasyfikację podstawowych grup biomateriałów przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Podstawowa klasyfikacja biomateriałów

Figure 1. Classification of biomaterials

2. BIOMATERIAŁY METALOWE

Metale i ich stopy należą do materiałów znanych i stosowanych w medycynie od wielu lat. Najczęściej są obecnie stosowane: stal 316L, stop Co-Cr-Mo oraz stop tytanu Ti-6Al-4V [2]. Materiały metalowe, pomimo swoich wad takich jak niewystarczająca w niektórych obszarach zastosowań odporność korozyjna oraz biotolerancja, charakteryzują się bardzo korzystnym zespołem własności mechanicznych. Za szczególnie istotne należy uznać wysoką odporność na korozję zmęczeniową, odporność na kruche pękanie oraz wytrzymałość na rozciąganie i zginanie [3].

1.1. Stopy kobaltu

Stopy kobaltu charakteryzują się wyższą biotolerancją w środowisku tkanek i płynów ustrojowych i większą odpornością na korozję wżerową i szczelinową oraz zdolnością do repasywacji w roztworach fizjologicznych niż powszechne stale austenityczne. Są to materiały cięższe niż stale austenityczne, ze względu na wyższą gęstość kobaltu ($8,9 \text{ g/cm}^3$) niż żelaza, używanego jako osnowa w stalach austenitycznych ($7,8 \text{ g/cm}^3$). Stopy te używane są głównie na elementy endoprotez, płytki, wkręty kostne, groty, druty i elementy kształtowe do zespołów dociskowych kości. Ze względu na to, że nie są to materiały plastyczne, są mało rozpowszechnione w technice.

Odlewnicze stopy kobaltowe w stanie lanym posiadają strukturę niejednorodnego austenitu, który cechuje znaczna segregacja chemiczna. Stopy te w stanie lanym wykazują większą odporność korozyjną niż stale austenityczne przy porównywalnej wytrzymałości na rozciąganie. Ciągłość i wytrzymałość zmęczeniowa stopów kobaltowych w stanie lanym jest mała. Z tego względu stopy poddawane są przesyceniu.

W stopach na osnowie kobaltu przerabianych plastycznie, w stosunku do odlewanych, ograniczono stężenie węgla, krzemu, chromu i manganu, a zwiększono stężenie niklu z 2,5 do zakresu 33,0-37,0% oraz wprowadzono tytan. Stopy te przez modyfikację składu chemicznego stały się bardziej podatne do odkształcenia plastycznego. Posiadają także większą odporność na korozję, kawitację, korozję zmęczeniową i naprężeniową - w odniesieniu do stopów odlewanych. Stopy przerabiane plastycznie posiadają prawie dwukrotnie większą wytrzymałość zmęczeniową w odniesieniu do stopów odlewanych. Wykazują także większą odporność na korozję szczelinową i wżerową.

Dla stopów przerabianych plastycznie stosuje się następujące zabiegi technologiczne:

- przesycanie przy temperaturach $1050 \pm 10^\circ\text{C}$ – stosowane jako zabieg wyjściowy,
- odkształcenie plastyczne na zimno (poniżej 650°C), które pozwala osiągnąć największe umocnienie stopu,
- odkształcenie plastyczne na gorąco (powyżej 650°C), które umożliwia pośrednie umocnienie.

1.2. Stale austenityczne

Austenityczne stale odporne na korozję stanowią grupę tworzyw metalowych, które zostały najwcześniej przystosowane do implantowania w organizmie ludzkim. Najbardziej popularną stalą jest stal chromowo-niklowo-molibdenowa typu 316L. Strukturę oraz właściwości użytkowe stali 316L determinuje jej skład chemiczny. Stal chromowo-niklowo-molibdenowa ma właściwości paramagnetyczne, a w strukturze powinien być jednorodny rozkład pierwiastków i wydzielen dyspersyjnych. Zawartość pierwiastków austenitotwórczych i ferrytotwórczych powinna być dobierana z uwzględnieniem ich oddziaływania, na podstawie równoważników chromu i niklu tak, by austenit był termodynamicznie trwały. Obecność chromu w ilości powyżej 13% zapewnia dodatni potencjał korozyjny i dobrą odporność korozyjną w środowiskach utleniających. Ze wzrostem zawartości niklu wzrasta odporność na korozję naprężeniową. Molibden, podobnie jak chrom, wpływa na zmniejszenie gęstości prądu pasywacji oraz na zwiększenia odporności na korozję wżerową [1].

Stal Cr-Ni-Mo posiada dobrą jakość metalurgiczną oraz korzystne właściwości mechaniczne, które można kształtować stosując obróbkę plastyczną na zimno przy różnych stopniach zgniotu. Poniżej (tab.1) został przedstawiony skład chemiczny stali nierdzewnej do przeróbki plastycznej na wszczepy dla chirurgii.

Tablica 1. Skład chemiczny stali nierdzewnej do obróbki plastycznej według normy PN-ISO 5832-1

Table 1. Chemical composition of wrought stainless steel according to PN-ISO 5832-1

Stężenie pierwiastków, %										
C	Si	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	P	N	S	Fe
≤0,03	≤1	17÷19	13÷15	2,25÷3,5	≤2	≤0,5	≤0,025	≤0,1	≤0,01	reszta

Stale austenityczne stosowane w medycynie należą do biomateriałów metalicznych szczególnie narażonych na niszczenie wskutek przebiegu procesów korozji naprężeniowej. Jest to związane z ich niską odpornością na korozję elektrochemiczną w środowisku płynów ustrojowych oraz niską skłonnością do samopasywacji. Jednoczesne oddziaływanie środowiska korozyjnego, naprężeń ściskających i rozciągających powoduje, że wytrzymałość implantu stalowego zmniejsza się. Należy się spodziewać szybszego niszczenia elementów stalowych stosowanych na podlegające dużym obciążeniom implanty stosowane m.in. w ortopedii, traumatologii czy też w chirurgii twarzowo-szczękowej oraz wolniejszego niszczenia tych stali stosowanych na elementy podlegające mniejszym obciążeniom, stosowane m.in. w kardiologii [1]. W tabeli 5 przedstawiono przykłady zastosowania stali chromowo-niklowo-molibdenowych. Poza tymi wymienionymi w tabeli, stal Cr-Ni-Mo stosuje się również na stenty naczyniowe, płyty do stabilizacji klatki piersiowej, niektóre narzędzia chirurgiczne. Co ważne, implant wykonany z opisywanego materiału nie może przebywać w ciele dłużej niż dwa lata (za wyjątkiem stentów naczyniowych, które nie wpływają negatywnie na organizm).

Stale austenityczne mają bardzo szerokie zastosowanie ze względu na niską cenę i dobrze poznane własności. Stosowane są w praktycznie każdej dziedzinie życia. W medycynie stosuje się je do produkcji igieł śródszpikowych, narzędzi chirurgicznych, płytek kostnych, śrub i drutów kostnych, igieł, stentów naczyniowych oraz elementów endoprotez.

1.3. Stopy tytanu

Spośród najbardziej perspektywicznych grup biomateriałów należy wymienić tytan i jego stopy, zaliczane do biomateriałów długotrwałych. Okres ich przebywania w organizmie może znacznie przekraczać dwadzieścia pięć lat. Charakteryzują się one:

- wysoką biotolerancją,
- niskim modułem Younga wśród materiałów metalicznych,
- wysoką odpornością na korozję w środowisku tkankowym,
- korzystnym stosunkiem $R_m / R_{p0,2}$,
- małą gęstością – $4,5 \text{ g/cm}^3$,
- wysoką skłonnością do samopasywacji,
- właściwościami paramagnetycznymi,
- wysoką wytrzymałością zmęczeniową.

Wyróżnia się pięć gatunków Ti różniące się stężeniem C, Fe, N, O – Grade 1, 2, 3, 4A, 4B. Stopy tytanu klasyfikuje się również na podstawie kryterium strukturalnego w stanie równowagi. Wyróżnia się trzy struktury w zależności od składu chemicznego:

- stopy jednofazowe α i pseudo α ,
- stopy dwufazowe α i β ,
- stopy jednofazowe β i pseudo β .

Odmiana α jest trwała do temperatury 882°C i krystalizuje w sieci heksagonalnej A3. Odmiana β natomiast jest trwała od 882°C do temperatury topnienia 1668°C i krystalizuje w sieci regularnej, przestrzennie centrowanej A2. W tablicy 2 przedstawiono przykłady stopów tytanu w zależności od struktury. W tablicy 3 podano natomiast skład chemiczny tytanu w zależności od grade'u oraz wybranych dwóch stopów - Ti6Al4V, Ti6Al7Nb.

Tablica 2. Przykłady stopów tytanu [4]
 Table 2. Examples of titanium alloys [4]

Grupa stopów	Przykłady stopów
Stopy α	TiAl5Sn2,5
Stopy zbliżone do α	TiAl8Mo1V1, TiSn11Zr5Al2, 3Mo1Si, TiAl6Zr4Sn2Mo2, TiAl5Sn5Zr2Mo2Si, TiAl6Nb2Ta1Mo1, TiAl6Sn2Zr1, 5Mo1BiSi,
Stopy $\alpha + \beta$	TiMn8, TiAl3V2,5, Ti6Al4V, TiAl6V6Sn2, TiAl7Mo4, TiAl6Mo6Zr4Sn2, TiAl6Sn2Zr4Mo2Cr2Si, TiMo5Al4, 5Cr1,5,
Stopy β	TiV13Cr11Al13, TiMo8V8Al13Fe2, TiV8Cr6Mo4Zr4Al3, TiMo11, 5Zr6Sn4,5, TiV10Al13Fe2, TiV15Cr3Al13Sn3, TiAl5Mo4Cr4Sn2Zr2

Tablica 3. Skład chemiczny cpTi oraz wybranych stopów wg norm ISO 5832-2, ISO 5832-3, ISO 5832-11

Table 3. Chemical composition of cpTi and selected alloys according to ISO 5832-2, ISO 5832-3, ISO 5832-11

	Al [%]	V [%]	Fe [%]	O [%]	C [%]	N [%]	H [%]	Ti [%]	Nb [%]	Ta [%]
cpTi -Grade 1 ELI	-	-	0,10	0,10	0,03	0,012	0,0125	reszta	-	-
cpTi -Grade 1	-	-	0,20	0,18	0,10	0,03	0,0125	reszta	-	-
cpTi -Grade 2	-	-	0,30	0,25	0,10	0,03	0,0125	reszta	-	-
cpTi -Grade 3	-	-	0,30	0,35	0,10	0,05	0,0125	reszta	-	-
cpTi-Grade 4A i 4B	-	-	0,50	0,40	0,10	0,05	0,0125	reszta	-	-
Ti6Al4V	5,5-6,75	3,5-4,5	<0,3	<0,2	<0,08	<0,05	<0,015	reszta	-	-
Ti6Al7Nb	5,5-6,5	-	<0,25	<0,2	<0,08	<0,05	<0,009	reszta	6,5-7,5	<0,5

Obróbka cieplna stopów dwufazowych obejmuje:

- Przesycanie - nagrzanie do obszaru fazy β lub $\alpha + \beta$, ujednorodnienie, szybkie schłodzenie;
- Starzenie: nagrzanie przesyconego stopu do obszaru dwufazowego (400-600°C);
- Wyżarzanie rekrytalizujące 650-850°C i odprężające 525-600°C [5].

Przeróbka plastyczna Ti i jego stopów obejmuje:

- Kucie na gorąco prowadzone w dwóch etapach - w pierwszym, stopień odkształcenia plastycznego nie powinien przekraczać 20-30%, w drugim 50-70%. Bezpośrednio po kuciu wykonuje się wyżarzane.
- Walcowanie – w celu wykonania taśm, kształtowników oraz blach stanowiących materiał wyjściowy do produkcji implantów;
- Prasowanie wypływowo – szeroko stosowany zabieg, pozwala osiągnąć dużą gładkość powierzchni;
- Ciągnięcie drutów – prowadzone zarówno w temperaturze otoczenia, jak i w temperaturach podwyższonych [5].

Tytan i jego stopy znajdują coraz szersze zastosowanie głównie w chirurgii kostnej jako: protezy stawu biodrowego i kolanowego, stabilizatory lub protezy kręgosłupowe, elementy śródszpikowe, implanty stomatologiczne, mostki, zespolenia, aparaty ortodontyczne, w audiologii do mocowania stałych aparatów słuchowych oraz w kardiologii do wytwarzania mechanicznych elementów zastawek serca, rozruszników, pomp wspomagających pracę serca i podających leki [4]. W praktyce stomatologicznej stosowany jest tytan o czystości >99,5% w postaci odlewniczej i przerabiany plastycznie na wyroby konfekcjonowane. Z czystego tytanu są wytwarzane warstwy porowate nanoszone głównie na trzpienie endoprotez mocowanych bezcementowo.

Omawiając stopy tytanu należy również wspomnieć o nitinolu, który jest najbardziej popularnym stopem z pamięcią kształtu. Stopy z pamięcią kształtu należą do materiałów inteligentnych. Ich własności są związane z odwrotną przemianą martenzytyczną. Stop Ni-Ti ulega termosprężystej przemianie martenzytycznej i wykazuje jednokierunkowy efekt pamięci kształtu, dwukierunkowy efekt pamięci kształtu oraz pseudosprężystość. Jednokierunkowy efekt pamięci kształtu polega na „zapamiętaniu” przez materiał tylko kształtu w fazie, czyli wysokotemperaturowej. W dwukierunkowym efekcie pamięci kształtu kształt zapamiętany jest w obu fazach: wysoko i niskotemperaturowej. Pseudosprężystość jest związana z odwracalną przemianą wywołaną naprężeniem zewnętrznym, a nie temperaturą, jak w poprzednich przypadkach.

1.4 Stopy magnezu

Magnez to jeden z najpopularniejszych pierwiastków występujących w skorupie ziemskiej (w ilości 2,74%). Magnez ze względu na gęstość $\rho=1,738\text{g/cm}^3$ należy do grupy tzw. metali lekkich. Pierwiastek krystalizuje w sieci heksagonalnej zwartej (typ sieci A3). Temperatura topnienia magnezu wynosi 650°C , temperatura wrzenia 1107°C , a temperatura spalania powyżej 2000°C [6].

Magnez i jego stopy znajdują się w centrum uwagi ze względu na potencjalne zastosowanie w implantach kości. Nowa koncepcja implantów „zgodnych z ludzkim organizmem” oparta jest na idei, że tworzywem na implanty powinny być pierwiastki metaliczne występujące w dużych stężeniach w organizmie ludzkim. Zgodnie z tą koncepcją przechodzenie pierwiastków do organizmu nie powinno zagrażać metalozą czy innymi niekorzystnymi dla ludzkiego zdrowia konsekwencjami pod warunkiem zachowania dopuszczalnych stężeń tych pierwiastków w organizmie. Implant złożony z metali takich jak: Mg, Ca, Zn po spełnieniu swoich funkcji stabilizujących złamaną kość, rozpuści się w organizmie człowieka, wprowadzając przy tym do niego niezbędne do jego prawidłowego funkcjonowania pierwiastki w dopuszczalnych ilościach lub w ilościach umożliwiających ich wydalanie. Należy nadmienić, że około 60 proc.

magnezu w ludzkim organizmie znajduje się w kościach. Takie implanty nie wymagają ponownej operacji usunięcia implantu z ciała człowieka, ponieważ skład implantu to pierwiastki występujące w ludzkim organizmie, które nie szkodzą, a wręcz są niezbędne w odpowiednich ilościach, do jego prawidłowego funkcjonowania [7].

Kolejną zaletą stopów magnezu jest ich niska gęstość, co pozwala na redukcję masy wytwarzanego elementu. Dodatkowo, odporność na pękanie tej grupy stopów, będąca ważną cechą charakteryzującą implanty kostne, jest wyższa w porównaniu do popularnie stosowanych w biomedycynie materiałów ceramicznych takich jak np. hydroksyapatyt [8].

Głównymi wadami magnezu są duża aktywność chemiczna i niska odporność korozyjna w środowisku zawierającym jony chloru, w tym w środowisku płynów ustrojowych człowieka. Rozpuszczalność wodorotlenku magnezu, który powstaje podczas korozji zależy od pH ośrodka. Związek jest rozpuszczalny w pH niższym niż 10,5. Jedną z metod pozwalającą na poprawę własności materiałów na bazie magnezu jest modyfikacja składu chemicznego i mikrostruktury. Jako dodatki stopowe wykorzystuje się zazwyczaj inne metale, w tym: Zn, Mn, Zr i pierwiastki ziem rzadkich (RE). Dodatek tych pierwiastków poprawia nie tylko własności mechaniczne, ale również odporność korozyjną stopów [2].

Oprócz dodatków stopowych poprawę własności materiałów na bazie magnezu można uzyskać również poprzez procesy obróbki powierzchniowej. Inną możliwością poprawy własności jest wytwarzanie kompozytów, które łączą korzystne własności mechaniczne magnezu z doskonałą biokompatybilnością i bioaktywnością ceramiki [9].

Jako wadę stopów magnezu uznać należy również ich niską zdolność do odkształcenia plastycznego, co utrudnia formowanie. Niewielka formowalność stopów magnezu jest związana z budową jego struktury krystalicznej. Magnez posiada komórkę elementarną o strukturze heksagonalnej, w której występują jedynie dwie płaszczyzny poślizgu. Wzrost własności plastycznych można osiągnąć poprzez odpowiednie dodatki stopowe. Pierwiastkiem, który w największy sposób zwiększa formowalność stopu magnezu jest Li, jednak nie może on być wykorzystywany jako składnik stopów stosowanych do produkcji implantów ze względu na niską biogodność [8].

Stopy magnezu wykorzystywane w aplikacjach biomedycznych można podzielić na dwie główne grupy: te, które zawierają aluminium jako pierwiastek stopowy oraz pozbawione Al. W przypadku pierwszej grupy stopów ich zastosowanie jest ograniczone przez obecność toksycznego dla ludzkiego organizmu Al.

Przykłady stopów magnezu badanych pod względem zastosowań biomedycznych to:

- Stopy zawierające Al:
 - AZ91,
 - AZ31,
 - AE21,
 - AZ z dodatkiem Ca.
- Stopy wolne od Al:
 - WE, MZ, WZ
 - Mg-Ca
 - Mg-Zn-Ca.

Stop ZM 21, należący do grupy stopów pozbawionych Al jest materiałem, z którego produkowane są m.in. stenty naczyniowe, śruby ortopedyczne oraz inne elementy wspomagające regenerację uszkodzonych tkanek kostnych.

3. BIOPOLIMERY

Mianem materiałów polimerowych określa się substancje naturalne lub syntetyczne, których cechami charakterystycznymi są lekkość, odporność na korozję, a także w znaczącej części przypadków – brak zdolności do przewodzenia prądu elektrycznego. Ich specyficzne własności i budowa, w odróżnieniu od metali i ceramiki, pozwoliły na wyodrębnienie ich jako samodzielnej grupy materiałów konstrukcyjnych.

Ze względu na budowę chemiczną, polimery klasyfikuje się jako związki wielkocząsteczkowe, zbudowane z makrocząsteczek organicznych lub nieorganicznych, które łączą się w formę łańcucha polimerowego za pomocą oddziaływań kowalencyjnych, koordynacyjnych, wodorowych i jonowych. Od charakteru wiązania merów zależą własności mechaniczne, fizykochemiczne, przetwórcze i użytkowe polimerów. Wybrane polimery mają zdolność do degradacji, w wyniku czego można wyodrębnić je jako osobną podgrupę polimerów, zwaną polimerami biodegradowalnymi. Produkty degradacji polimerów biodegradowalnych niekoniecznie występują naturalnie w organizmie, ale powinny być nieszkodliwe dla organizmu. Polimery resorbowalne mają do spełnienia w organizmie dwie podstawowe funkcje:

- zapewnienie stabilizacji uszkodzonej tkanki kostnej umożliwiającej jej wzrost,
- zapewnienie stabilizacji uszkodzonej tkanki oraz dostarczenie bezpośrednio do miejsca złamania leków [3].

Niezależnie od rodzaju materiału polimerowego obserwuje się, że jego własności mechaniczne zależą od masy cząsteczkowej. Średni wzrost masy cząsteczkowej powoduje wzrost lepkości oraz zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie, ale również przyczynia się do zmniejszenia zdolności polimeru do krystalizacji, jeśli ma on zdolność do tworzenia fazy krystalicznej. Zauważono również, że oprócz masy cząsteczkowej polimeru istotny wpływ na jego odkształcalność oraz odporność chemiczną i termiczną ma także średnia długość makrocząsteczki.

Istotną różnicą własności mechanicznych polimerów i innych materiałów konstrukcyjnych jest wartość modułu sprężystości wzdłużnej, wynosząca dla wielu polimerów $E=0,00n \times 10^5$ MPa (dla stali wynosi $2,09 \times 10^5$ MPa). Wzrost wartości modułu sprężystości wzdłużnej polimeru, jak również granicy plastyczności, wytrzymałości na rozciąganie, twardości, gęstości oraz odporności termicznej związany jest ze zwiększeniem udziału fazy krystalicznej w polimerze. Zwiększenie udziału fazy krystalicznej, w przypadku tworzyw polimerowych zdolnych do krystalizacji, wpływa również na zmniejszenie: udarności, wytrzymałości zmęczeniowej, rozszerzalności cieplnej, zdolności do odkształcenia oraz higroskopijności polimerów. W przypadku stosowania polimerów zarówno degradowalnych, jak i niedegradowalnych w konstruowaniu i produkcji wyrobów medycznych, należy zwracać uwagę na temperaturę zeszklenia materiału. Wzrost temperatury powoduje zmniejszenie modułu sztywności wyrobów polimerowych narażonych na pracę w środowisku stałocięplnego organizmu żywego. Dlatego też w aplikacjach medycznych należy wybierać materiały, których temperatura zeszklenia jest wyższa od temperatury ludzkiego ciała. Za najważniejszy aspekt wpływający na zmianę wytrzymałości mechanicznej materiałów polimerowych uważa się ich zdolność do degradacji pod wpływem równoczesnego oddziaływania czynników mechanicznych oraz chemicznych – płynów fizjologicznych.

Tablica 4. Własności mechaniczne typowych polimerowych biomateriałów [10]

Table 4. Mechanical properties of typical polymer biomaterials [10]

Materiał	Moduł Younga [GPa]	Wytrzymałość [MPa]
Polietylen (PE)	0,88	35
Poliuretan (PU)	0,02	35
Politetrafluoroetylen (PTFE)	0,5	27,5
Poliacetal (PA)	2,1	67
Polimetakrylan metylu (PMMA)	2,55	59
Polietylenotereftalan (PET)	2,85	61
Polyetheretherketon (PEEK)	8,3	139
Kauczuk silikonowy (SR)	0,008	7,6
Polisulfon (PS)	2,65	75

Znane są różne rodzaje polimerów biodegradowalnych. Podział uwarunkowany jest sposobem ich otrzymania. W związku z powyższym wyróżnia się grupę polimerów pochodzenia naturalnego oraz grupę polimerów pochodzenia syntetycznego. Polimery pochodzenia naturalnego dzielą się na trzy klasy: polisacharydy, białka i poliestry. Wśród polisacharydów najbardziej znanymi substancjami są: kwas hialuronowy, chityna i chitozan, celuloza; natomiast wśród białek kolagen i elastyna. Do biodegradowalnych polimerów syntetycznych stosowanych w medycynie należą: poli(kwas glikolowy), poli(hydromaślan), poli(kwas mlekowy), poli(kwas asparaginowy) [11]. Naturalne polimery biodegradowalne otrzymuje się z występujących w przyrodzie organizmów, np. kwas hialuronowy jest naturalnie syntezowany przez klasę integralnych białek błonowych. Polimery syntetyczne natomiast, otrzymuje się w wyniku kontrolowanych reakcji chemicznych, takich jak polikondensacja, polimeryzacja jonowa z otwarciem pierścieni cyklicznych, kataliza czy fermentacja bakteryjna.

Zastosowanie materiałów polimerowych w środowisku medycznym rośnie bardzo szybko. Istniejące w literaturze przedmiotu podejście wyróżnia przynajmniej pięć kategorii, wedle których należy grupować polimery używane w medycynie. Jeśli podstawowym wyróżnikiem ma być końcowe zastosowanie wyrobów stworzonych przy użyciu przywołanych materiałów, to polimery mogą być stosowane:

- do produkcji takich wyrobów medycznych, jak łopatki, wzierniki, strzykawki, elementy mocujące elektrody, szczoteczki do zębów,
- do produkcji protez kończyn, protez dentystycznych, miękkich soczewek kontaktowych, protez części twarzy,
- do budowy wielorakich przewodów, rurek, drenów, elementów aparatury medycznej do hemodializy i hemoperfuzji,
- do wyrobu nici chirurgicznych, klejów do klejenia tkanek, protez stawów, sztucznych zastawek serca, protez naczyń krwionośnych, sztucznych rogówek, protez ścięgien,
- jako środki farmakologiczne wprowadzające leki oraz środki krwiozastępcze do organizmu.

4. BIOCERAMIKA

Biomateriały ceramiczne w porównaniu z pozostałymi biomateriałami charakteryzują się [3]:

- porowatością umożliwiającą wrastanie tkanek oraz zabezpieczającą trwałe połączenie pomiędzy tkankami a implantem,
- wysoką bioinertnością w środowisku tkankowym. Produkty zużycia tej grupy materiałów nie wywołują znacznych odczynów toksycznych i alergicznych, co decyduje o dobrej biotolerancji bioceramiki w organizmie,
- dużą wytrzymałością na ściskanie oraz odpornością na ścieranie,
- wysoką odpornością na korozję w środowisku tkankowym,
- możliwością sterylizacji bez zmiany własności materiału,
- kruchością.

Materiały ceramiczne są nieodporne na obciążenia dynamiczne i nie wykazują odkształcalności. Duża twardość i dobra odporność na ścieranie oraz na korozję w środowisku tkanek i płynów ustrojowych minimalizują, lecz nie eliminują całkowicie zużywania się biomateriałów ceramicznych po długotrwałym użytkowaniu.

Wśród biomateriałów ceramicznych dla potrzeb chirurgii można wyróżnić trzy kategorie materiałów:

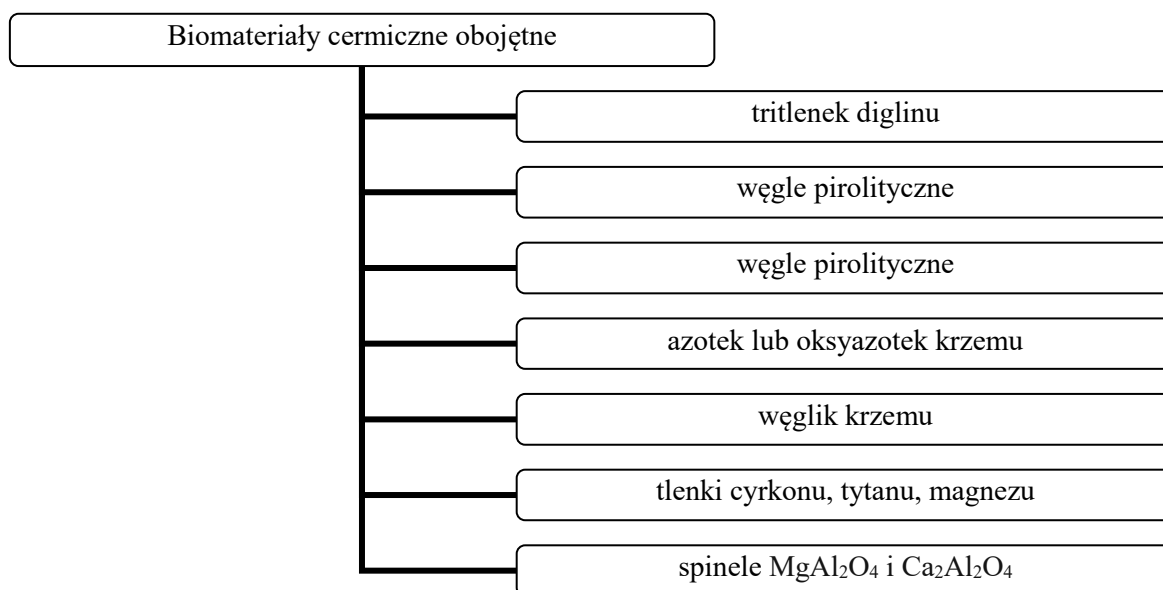
- resorbowanych w organizmie,
- z kontrolowaną reaktywnością powierzchniową,
- obojętne.

Biomateriały ceramiczne resorbowane w organizmie złożone są z hydroksyapatytów i pokrewnych fosforanów wapniowych wytworzonych sztucznie, biorących udział w metabolizmie i przechodzących do tkanek. Ich skład chemiczny i fazowy są podobne do faz nieorganicznych występujących w kościach i zębach, są biologicznie aktywne i cechują się największą możliwą biotoleracją. Hydroksyapatyt chirurgii kostnej może być zastosowany na trzy sposoby, jako [12]:

- materiał porowaty,
- składnik materiału kompozytowego,
- warstwa na różnego rodzaju podłożach.

Do biomateriałów ceramicznych z kontrolowaną reaktywnością w tkankach należą bioszkła i materiały bioszklano–ceramiczne. W wyniku hydrolizy zachodzącej na powierzchni materiału implantowanego, jony wapnia i fosforu dyfundują do substancji biologicznej. Jony te przyspieszają wytwarzanie się tkanki kostnej na styku między biomateriałem a kością, pomagają w zrośnięciu się implantu z tkanką. Biomateriały ceramiczne hydroksyapatytowe przez strefę międzywarstwową łączą się z tkanką kostną. Stosowane są do uzupełniania ubytków miazgi zębowej i szkliwa, ubytków kostnych w szczęcie i żuchwie lub dnie oczodołu, a w postaci warstw powierzchniowych na długotrwałe endoprotezy stawowe i wszczepy stomatologiczne. Szkło sodowo–wapniowe zawierające $45\%SiO_2-(23\div 25)\%CaO-(24\div 25)\%Na_2O-(1\div 10)\%P_2O_5$ oraz modyfikatory ZnO , B_2O_3 i CaF_2 , wiąże się z kością w ciągu 30 dni. Bezporowata ceramika z kolei znalazła zastosowanie na elementy endoprotez stawowych, w szczególności na główki osadzone na trzpieniu [1].

Biomateriały ceramiczne obojętne wykazują minimalne zmiany chemiczne w kontakcie z tkankami i płynami fizjologicznymi, a implanty z tych materiałów są otaczane delikatną kilkumikronową włóknistą tkanką, która nie łączy się chemicznie z tymi materiałami. Klasyfikację biomateriałów ceramicznych obojętnych przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Klasyfikacja biomateriałów ceramicznych obojętnych

Figure 2. Classification of inert ceramic biomaterials

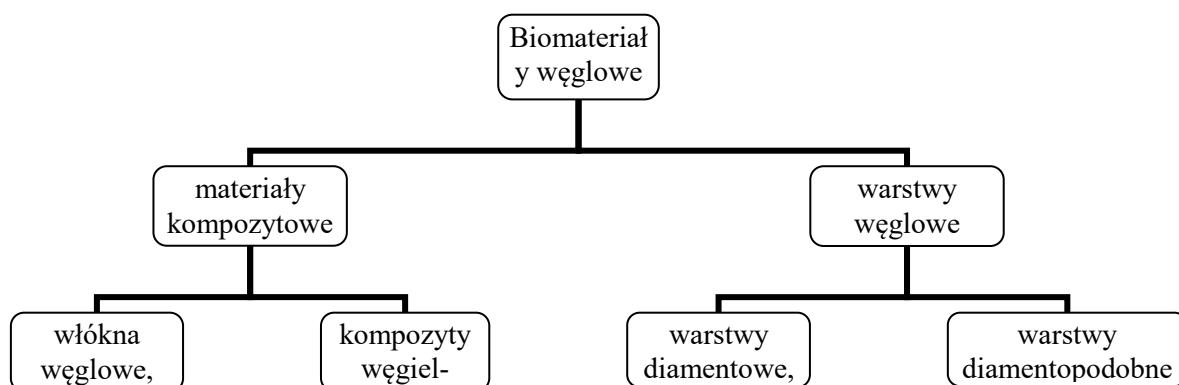
Spośród tych materiałów najbardziej przydatny jest tlenek glinu (biokorund), cechujący się wysoką wytrzymałością na ściskanie, zginanie i ścieranie, które to z kolei własności zależą od jakości zastosowanego surowca oraz technologii [13].

5. BIOMATERIAŁY WĘGLOWE

Biomateriały węglowe mają perspektywiczne znaczenie w chirurgii, gdyż cechują się:

- dobrą biotolerancją,
- atrombogennością i dobrą hemozgodnością,
- dobrymi własnościami fizykochemicznymi,
- odpornością na promieniowanie jonizujące i niejonizujące.

Podział biomateriałów węglowych przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3. Podział biomateriałów węglowych

Figure 3. Classification of carbon biomaterials

Włókna węglowe, biomateriały kompozytowe wzmocnione włóknami węglowymi o osnowie węglowej i węgiel szklisty cechują się dobrą biotolerancją i charakteryzują się korzystnym zespołem własności mechanicznych, co decyduje o ich zastosowaniu na endoprotezy, elementy do zespalania odłamów kostnych i uzębienia, sztuczne zastawki serca i protezy więzadeł oraz do operacji okołostawowych. Oprócz biomateriałów kompozytowych czysto węglowych zastosowanie znajdują także biomateriały kompozytowe o osnowie polimerowej wzmocnionej włóknami węglowymi [13].

Materiały węglowe i kompozytowe wykorzystywane są m.in. w leczeniu przerwania ścięgna Achillesa, w rekonstrukcji więzadła kruczo-obojęzycznego, w wypełnianiu ubytków kostnych, w wypełnianiu ubytków chrzęstnych, w rekonstrukcji ubytków ścianek tchawicy, w chirurgii twarzowo-szczękowej, jako nici chirurgiczne lub jako keratoprotezy.

6. BIOMATERIAŁY KOMPOZYTOWE

Coraz większe znaczenie w implantologii odgrywają materiały kompozytowe, zarówno włókniste, jak i ziarniste, których udział obejmuje obecnie ok. 30% rynku biomateriałów. Ich rozwój jest szczególnie związany z podejściem biomimetycznym, które w swoich rozwiązaniach opiera się na naśladowaniu budowy i własności naturalnych tkanek. Zarówno tkanka kostna, jak i tkanki miękkie są typowymi przykładami materiałów kompozytowych: polimerowo-ceramicznych i polimerowo-polimerowych. W pierwszym przypadku dotyczy to układu organiczna osnowa (kolagen, białka) - nanometryczne ziarna hydroksyapatytu, w drugim, włókna kolagenowe-osnowa organiczna.

Kompozyty węgiel-węgiel należą do grupy materiałów węglowych, które w stosunku do tradycyjnych materiałów grafitowych charakteryzują się podwyższoną wytrzymałością i odpornością na pękanie. Przewyższają je także pod względem odporności na wstrząs cieplny i własności mechanicznych w podwyższonych temperaturach [3]. Otrzymuje się je drogą obróbki cieplnej wstępnie uformowanych kompozytów włókno węglowe - osnowa organiczna (prekursor osnowy węglowej).

Kompozyty typu metal-ceramika, których przykładem są materiały: stal nierdzewna-hydroksyapatyt oraz tytan-hydroksyapatyt, wydają się obiecującymi biomateriałami do stosowania w medycynie na obciążonym implanty długotrwałe (np. endoprotezy stawowe, wszczepy stomatologiczne) [14].

7. MATERIAŁY BIOAKTYWNE

Znanych jest wiele substancji posiadających własności bakteriobójcze, wśród których znajdują się metale, takie jak srebro, cynk i miedź, niektóre materiały polimerowe - chitozan i jego pochodne oraz różne bioaktywne szkła. Tablica 5 zawiera różne przykłady biomateriałów, które można zdefiniować jako materiały samoistnie antybakteryjne.

Działanie bakteriobójcze rzadko jest jednoznacznie zorientowane w kierunku komórek prokariotycznych. Często wiąże się to z pewnym stopniem cytotoksyczności, która może potencjalnie wpływać na żywotność komórek okołowszczepowych tkanki, a czasami także na komórki bardziej odległe.

Tablica 5. Wewnętrznie bioaktywne materiały [15]

Table 5. Intrinsically bioactive biomaterials [15]

Bioaktywne materiały	
Pochodne chitozanu	Chitozan N-karboksybutylu, Chitozan EDTA, Hydrożel na bazie chitozanu dimetylodecyloamoniowego, Hydrożele na bazie poli (alkoholu winylowego),
Polikationowe polimery	Hydrożele na bazie L-tryptofanu z kationowych amfifili na bazie aminokwasów, Bogate w argininę peptydy samoorganizujące się
Bioaktywne szkła	S53P4, SiO ₂ -CaO-P ₂ O ₅ -Ag ₂ O, SiO ₂ -MgO-Al ₂ O ₃ -K ₂ O-B ₂ O ₃ -F,
Stopy zawierające antybakteryjne metale	Ti-I ₂ Stal 317L (4,5% miedzi)

Stosowanie metali przeciwdrobnoustrojowych jako wyroby na implanty jest ograniczone. Wynika to z ich korozji w środowisku fizjologicznym lub ługowaniu, które prowadzi do uwolnienia wysokich stężeń aktywnych jonów, powodując miejscową toksyczność, a czasem kumulację w odległych narządach. Wykazano, że nawet stosunkowo stabilne metale szlachetne, takie jak na przykład srebro, stale uwalniają małe ilości jonów. Mechanizm działania bakteriobójczego metali w dalszym ciągu nie jest całkowicie wyjaśniony. W przypadku srebra, inaktywacja kluczowych enzymów układu oddechowego przez wiązania metalu z grupami tiolowymi i indukcja rodników hydroksylowych wydają się odgrywać kluczową rolę. Zauważono, że w przypadku różnych metali (w tym srebra i miedzi), ich aktywność związana jest z formą jonową. W badaniu porównawczym przeprowadzonym z użyciem Ag⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Al³⁺ i Hg²⁺, testy *in vitro* wykazały wyjątkową pozycję jonów miedzi jako dodatek przeciwbakteryjny, które co ważne, są dobrze tolerowane [15].

Dalszą możliwością opracowania antybakteryjnych materiałów jest tworzenie polimerów zawierających cząsteczki o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych jako części ich struktury molekularnej. Przykładem są polimeryczne pochodne eugenolu, które zostały wyprodukowane w celu uzyskania bioaktywnych biomateriałów na zastosowania biomedyczne [15].

8. PODSUMOWANIE

Wzrost zapotrzebowania na różnego rodzaju implanty wynikający z wydłużającego się czasu życia człowieka, skażenia środowiska, rosnącej ilości kolizji samochodowych i związanej z tym dużej ilości urazów układu kostno-stawowego uzasadnia potrzebę i celowość intensyfikacji prac w dziedzinie biomateriałów i biotribologii. Biomateriały należą zatem do tworzyw, którym stawiane są wysokie wymagania dotyczące własności użytkowych, takich jak wysoka wytrzymałość mechaniczna, wysoka biotolerancja i odporność korozyjna. Jakość współczesnych materiałów używanych w medycynie narzuca potrzebę doskonalenia stosowanych już w praktyce biomateriałów, a także próby wprowadzenia do praktyki lekarskiej nowych.

PODZIĘKOWANIE

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.



Rzeczpospolita
Polska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



LITERATURA

1. Jan Marciniak, Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Gliwice 2002.
2. Beata Świczko-Żurek, Andrzej Zieliński, Agnieszka Ossowska, Sylwia Sobieszczyk, Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej 2011.
3. Monika Gierzyńska-Dolna, Marcin Lijewski, Zastosowanie tytanu i jego stopów w implantologii i inżynierii biomedycznej, Inżynieria Materiałowa, nr 4, 2012.
4. Agnieszka Kierzkowska, Wpływ gięcia na charakterystykę in vitro anodowej warstwy wierzchniej implantowego stopu tytanu Ti6Al4V ELI, Inżynieria Biomateriałów 58-60 (2006) 136-139.
5. Rafał Michalik, Wpływ obróbki cieplnej na odporność korozyjną stopów na implanty długotrwałe, Inżynieria Materiałowa nr 3 (2005) 135-138
6. prof. dr inż. Alexander Laptev, dr inż. Martin Bram, Kształtowanie dokładne implantów tytanowych o wysokiej porowatości metalurgią proszków, Obróbka Plastyczna Metali, vol. 25, 2014.
7. Verónica Luque-Agudo, M. Coronada Fernández-Calderón, Miguel A. Pacha-Olivenza, Ciro Pérez-Giraldo, Amparo M. Gallardo-Moreno, M. Luisa González-Martín, The role of magnesium in biomaterials related infections, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, vol. 191, 2020.
8. Aleksandra Bogucka, Badanie odporności korozyjnej stopu magnezu ZM21 stosowanego w aplikacjach biomedycznych po procesie utleniania anodowego, Praca Dyplomowa Inżynierska, Warszawa 2013.
9. Kamil Kowalski, Andrzej Miklaszewski, Mieczysław Jurczyk, Otrzymywanie i właściwości litych stopów na bazie magnezu o ultra drobnoziarnistej mikrostrukturze, Obróbka Plastyczna Metali, vol. 27 nr 3 (2016), s. 195–210
10. Deepen Banoriya, Rajesh Purohit, R. K. Dwivedi, Advanced Application of Polymer based Biomaterials, Materials Today (2017), str. 3534-3541
11. Angela Andrzejewska, Tomasz Topoliński, Polimery biodegradowalne do zastosowań biomedycznych, Scientific-Technical Journal, 6(3)/2015, 5-12
12. Agnieszka Sobczak, Zygmunt Kowalski, Materiały hydroksyapatytowe stosowane w implantologii, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej 2007.
13. Leszek A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Wydawnictwo WNT 2002.
14. Aneta Szewczyk-Nykiel, Marek Nykiel, Jan Kazior Spiekane biomateriały kompozytowe AlSi 316L-hydroksyapatyt, Mechanika 11 (2012) 115-125.
15. Davide Campoccia, Lucio Montanaro, Carla Renata Arciola, A review of the biomaterials technologies for infection-resistant surfaces, Biomaterials 34 (2013) 8533-8554

Biodegradowalne materiały polimerowe w branży opakowaniowej, charakterystyka tworzywa BIOPLAST GS 2189

J. Wolny^a, P. Drynda^a, A. J. Nowak^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, SKN Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Kompozytów „HEAD TO HEAD”, ul Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice; e-mail: justyna.wolny@gmail.com, paulina.drynda@wp.pl

^b Politechnika Śląska Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, ul Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice; e-mail: agnieszka.j.nowak@polsl.pl

Streszczenie: W artykule poruszono zagadnienia związane z branżą opakowań żywności, w szczególności opakowaniami wykonanymi z materiałów polimerowych. Omówiono strategie gospodarki odpadami w tym zakresie przy zwróceniu szczególnej uwagi procesom ich biodegradacji. W ramach pracy własnej badaniom poddano biodegradowalne tworzywo termoplastyczne o nazwie handlowej BIOPLAST GS 2189 dopuszczone do kontaktu z żywnością. Określono jego własności mechaniczne, takie jak twardość, udarność, moduł Younga, wytrzymałość na rozciąganie i zginanie, a także zbadano chłonność wody. Uzyskane wyniki porównano z własnościami polistyrenu wysokoudarowego stosowanego powszechnie w branży opakowaniowej.

Abstract: The article discusses issues related to the food packaging industry, especially packaging made of polymeric materials. Waste management strategies in this area were discussed, especially attention to the processes of their biodegradation. As part of the own work, biodegradable thermoplastic material with the trade name BIOPLAST GS 2189 approved for contact with food was analyzed. Its mechanical properties, such as hardness, impact strength, Young's modulus, tensile, and bending strength were determined. The water absorption was also tested. The obtained results were compared with the properties of high-impact polystyrene, commonly used in the packaging industry.

Słowa kluczowe: materiały polimerowe, recykling, biodegradacja, własności mechaniczne, opakowania żywności

Keywords: polymer materials, recycling, biodegradation, mechanical properties, food packaging

1. WPROWADZENIE

Opakowania żywności towarzyszyły ludziom niemal od zawsze. Początkowo funkcje te pełniły materiały naturalne takie jak liście czy zwierzęce skóry. Rozwiązania te szybko przestały wystarczać, a do użytku zaczęły wkraczać zupełnie inne grupy materiałów. Nowe

formy pakowania żywności znacząco wpłynęły na rozwój cywilizacji, ponieważ możliwość bezpiecznego transportu surowców na większe odległości przyczyniła się do zakładania nowych osad oraz pozwoliła na uniezależnienie się od dóbr dostępnych jedynie miejscowo. Już starożytni Egipcjanie używali ceramicznych naczyń do przechowywania żywności. W XIX wieku podczas rewolucji przemysłowej rosnące potrzeby społeczeństwa spowodowały istotny rozwój także w zakresie opakowań żywności. Nie mniej ważne były również kwestie higieny, które zaczęto brać pod uwagę w XX wieku. Wtedy też powstała idea opakowań jednorazowego użytku. W 1907 roku Lawrence Luellen skonstruował automat do wody, w którym po raz pierwszy użyto jednorazowych kubków papierowych na dużą skalę. Tak zwane Dixie Cups szybko osiągnęły popularność i zapoczątkowały erę opakowań jednorazowych. Po zakończeniu II wojny światowej z nauk technicznych wyodrębniło się wiele bardziej szczegółowych dziedzin techniki m.in. opakowalnictwo, które obecnie stanowi ważną gałąź gospodarki, której wartość na rok 2010, dla samych opakowań jednostkowych, szacowano na 395 miliardów dolarów [1-3].

Opakowalnictwo to interdyscyplinarna dziedzina nauki, która zajmuje się całokształtem zagadnień dotyczących opakowań, poczynając od aspektów technicznych, takich jak dobór materiału, technologii wytwórstwa, ocenę jakości opakowań, a także ergonomię danego produktu i uwarunkowania ekonomiczne. Ważnym zadaniem jest również badanie oddziaływania pomiędzy produktem, a samym opakowaniem oraz zarządzaniem całym cyklem życia produktu, nie tylko jego wytworzeniem, ale również kwestiami związanymi z jego utylizacją oraz wpływem na środowisko naturalne [1, 2, 4, 5].

Obecnie tworzywa sztuczne są najczęściej wykorzystywanym materiałem opakowaniowym. Pod względem skali produkcji znacznie przewyższają inne grupy takie jak tektura, szkło czy metal. Sektor ten należy do najintensywniej rozwijanych oraz prognozuje się jego dalszy wzrost. Można zaobserwować wypieranie z rynku innego rodzaju opakowań (np. szklanych) przez tą grupę materiałów. Powodem są ich przeważające zalety w stosunku do pozostałych materiałów opakowaniowych, do których możemy zaliczyć niską masę, odporność mechaniczną i chemiczną oraz atrakcyjną niską cenę. Z drugiej strony, tworzywa sztuczne stanowią ogromny problem na etapie utylizacji, co przy dużej produkcji stanowi zagrożenie dla środowiska naturalnego. Dodatkowo należy wspomnieć, iż istnieje ryzyko przenikania szkodliwych substancji z opakowań polimerowych do produktów spożywczych. W związku z powyższym przepisy względem polimerów są bardziej restrykcyjne niż dla innych grup materiałowych [1, 2, 6, 7].

Do najczęściej stosowanych materiałów polimerowych w opakowalnictwie należą [7, 8]:

- polietylen (PE),
- polipropylen (PP),
- polistyren (PS),
- polichlorek winylu (PVC),
- politereftalan glikolu etylenowego (PET),
- poliwęglan (PC),
- poliamid (PA).

Rynek opakowań spożywczych z tworzyw sztucznych dąży do jak najwyższej optymalizacji poprzez ograniczenie masy opakowań, odpowiednie projektowanie, wykorzystywanie tworzyw zdolnych do recyklingu oraz możliwe zagospodarowanie odpadów. Dodatkowo prowadzone są badania dotyczące polimerów biodegradowalnych oraz biopochodnych, które ze względów ekologicznych stopniowo wprowadza się na rynek [2, 7].

Gospodarka odpadami ma na celu w sposób ekonomiczny oraz jak najbardziej bezpieczny dla środowiska zagospodarować zalegające w nim odpady. W kontekście materiałów polimerowych możliwy jest [9, 10, 11]:

- recykling materiałowy,
- recykling chemiczny,
- recykling termiczny,
- biodegradacja.

O przydatności danego produktu dla konkretnej metody recyklingu decyduje charakter użytego tworzywa oraz przede wszystkim stopień czystości materiału. Na rynku w dalszym ciągu większość stanowią opakowania, które ze względu na niejednorodny skład, brak zaplecza technologicznego, czy zbyt duże koszty recyklingu są długotrwale składowane na wysypiskach śmieci [9-11].

Recykling materiałowy polega na ponownym wykorzystaniu już wytworzonych produktów bez dekompozycji chemicznej. Ma zastosowanie dla polimerów termoplastycznych, które poprzez zbiórkę, segregację i odpowiednie przygotowanie powracają na rynek w postaci nowych wyrobów. Materiały takie muszą zostać odpowiednio oczyszczone, rozdrobnione, a następnie przetopione i uformowane w granulaty, który jest materiałem wyjściowym do dalszych procesów przetwórczych. Recykling materiałowy pozwala na minimalizację odpadów oraz ograniczenie zużycia energii i surowców. Problem w tym przypadku może stanowić konieczność segregacji, m. in. ze względu na różne temperatury topnienia, budowę łańcuchów polimerowych itp. Ponadto recykling materiałowy może być zastosowany jedynie dla polimerów jednolitych. Pod uwagę należy wziąć również fakt, iż ilość cykli dla konkretnych materiałów jest ograniczona, ze względu na stopniowy spadek właściwości mechanicznych [9-11].

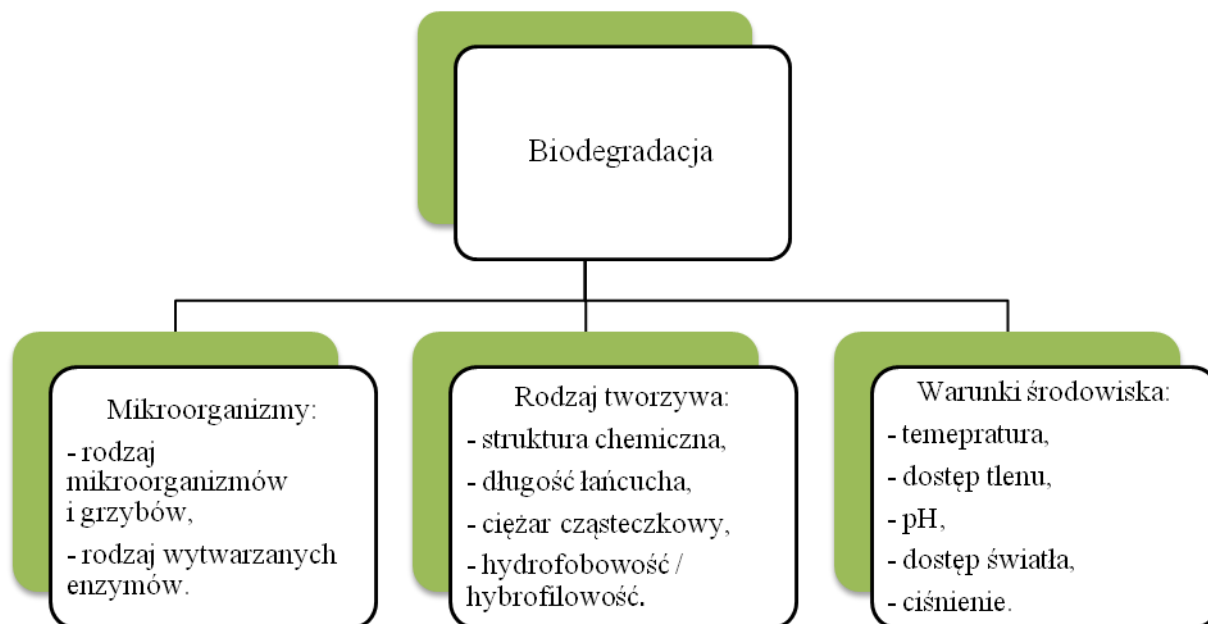
Recykling chemiczny jest najdroższą i najrzadziej spotykaną formą utylizacji materiałów polimerowych. Powodem jest fakt, iż metoda ta wymaga zaawansowanej aparatury chemicznej oraz znacznych nakładów finansowych. Polega ona na depolimeryzacji makrołańcuchów w celu uzyskania mniejszych cząsteczek jak oligomery lub związków wyjściowych, które zostaną wykorzystane do syntezy nowych łańcuchów polimerowych, jako samodzielny surowiec, bądź dodatek do istniejących produktów, np. smarów [9-11].

Recykling termiczny zakłada odzysk energii zmagazynowanej w tworzywach sztucznych poprzez spalanie. Ze względu na ich wysoką wartość opałową (zbliżoną do ropy naftowej) stanowią dobrą alternatywę dla innych surowców opałowych. Dzięki takiemu zabiegowi odpady zostają zagospodarowane, przy jednoczesnym zachowaniu surowców naturalnych. Niekwestionowaną zaletą tej metody jest brak konieczności sortowania poszczególnych tworzyw sztucznych oraz możliwość wykorzystania materiałów niejednorodnych i zanieczyszczonych. Z drugiej strony produktem ubocznym prowadzonych procesów są szkodliwe związki chemiczne, które wymagają zneutralizowania. Recykling termiczny uważany jest za rozwiązanie ostateczne, stosowane wyłącznie dla produktów nie nadających się do zagospodarowania w żaden inny sposób. Jest to jednak metoda korzystniejsza niż składowanie tworzyw sztucznych na wysypiskach, gdzie rozpadając się, tworzą one niebezpieczne cząstki jak np. mikroplastik, który przenikając do gleby i wód gruntowych stanowią zagrożenie dla środowiska naturalnego i ludzi [10, 11].

Obecnie coraz częściej można spotkać się z terminem “tworzyw biodegradowalnych”, których głównym założeniem jest brak konieczności stosowania wyżej wymienionych metod recyklingu. Tworzywa takie ulegają biochemicznemu rozpadowi na związki proste pod wpływem działania organizmów żywych oraz czynników naturalnych. W kontekście

materiałów biodegradowalnych należy rozróżnić materiały kompostowalne oraz biodegradowalne. Pierwsze z nich są zdolne do degradacji w środowisku naturalnym, a w wyniku ich rozkładu powstają związki nie zagrażające środowisku: woda, dwutlenek węgla, biomasa itp. Z kolei pozostałe materiały biodegradowalne wymagają zapewnienia konkretnych warunków kompostowania przemysłowego, takich jak promieniowanie UV, czy podwyższona temperatura [12].

Przebieg oraz szybkość procesu biodegradacji polimerów zależne są od wielu czynników, które przedstawiono schematycznie na rysunku 1.



Rysunek 1. Czynniki decydujące o przebiegu i szybkości biodegradacji [9, 12]

Proces biodegradacji materiałów polimerowych przebiega zazwyczaj w dwóch etapach. Pierwszy z nich obejmuje udział abiotycznych inicjatorów rozkładu takich jak określone pH, promieniowanie UV, ciśnienie itp. Pod wpływem wymienionych czynników następuje wstępny rozkład elementu. Etap ten jest niezbędny, ponieważ zdecydowana większość polimerów nie jest podatna na działanie enzymów mikroorganizmów w integralnej postaci. Bezpośredni wpływ na to zjawisko ma budowa łańcucha oraz stosowanie różnego rodzaju dodatków (napelniacze, barwniki). Czynniki sprzyjające degradacji to m. in. niska masa molowa, mały stopień krystaliczności i usieciowania, a także obecność niektórych grup funkcyjnych jak np. grup estrowych czy hydroksylowych. Z kolei polimery o rozgałęzionych strukturach przestrzennych hamują proces wyinkania enzymów trawiennych mikroorganizmów [12].

Drugi etap biodegradacji obejmuje rozkład przy udziale organizmów żywych, do których można zaliczyć bakterie, grzyby, promieniowce. Kluczową rolę w początkowej fazie tworzenia kompostu odgrywają bakterie, które produkują enzymy zewnątrzwydzielnicze. Dzięki temu następuje fragmentacja łańcucha polimerowego, w wyniku czego powstają związki podatne do metabolizowania przez drobnoustroje i grzyby. Czas kompostowania zależy głównie od złożoności zawartych w nim związków. Za zakończenie procesu przyjmuje się moment, gdy kompost wykazuje brak aktywności biologicznej, tzn. większość związków

organicznych zostanie zmetabolizowana do postaci związków prostych oraz pozostałości biomasy [12].

2. MATERIAŁ DO BADAŃ

Przedmiot badań stanowiło tworzywo sztuczne o nazwie handlowej BIOPLAST GS 2189. Zgodnie z opisem karty technologicznej producenta materiał ten jest tworzywem termoplastycznym, nadającym się do formowania wtryskowego, rozdmuchu oraz wytłaczania, o dużym udziale związków biopochodnych oraz całkowicie biodegradowalnym w warunkach kompostowania przemysłowego (certyfikaty DIN CERTO oraz VINCOTTE). BIOPLAST GS 2189 jest materiałem dopuszczonym do kontaktu z żywnością, a wszystkie składniki zawarte w tworzywie są zgodne z Dyrektywą 2002/72/UE dotyczącą tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością. Wszystko to sprawia, że materiał ten może znaleźć zastosowanie m. in. jako opakowania przeznaczone do produktów spożywczych, folie na torby i opakowania jednorazowe, produkty termoformowane, produkty formowane wtryskowo, a także produkty rolnicze, jak np. biodegradowalne folie.

Ze względu na tajemnicę handlową producent nie podaje dokładnego składu tworzywa. Własności zadeklarowane przez producenta zostały przedstawione w tablicy 1.

Studium literaturowe [13-15] wskazuje, że użyty w badaniach BIOPLAST GS 2198 składa się w głównej mierze z polilaktydu. Zawartość tego polimeru może wynosić w granicach 60%. Oprócz PLA blenda ta zawiera najprawdopodobniej dodatki takie jak węgiel wapnia (ok. 20%) oraz niemodyfikowana i nieuplastyczniona skrobia ziemniaczana (ok. 20%). Udział ostatniego składnika jest potwierdzony przez producenta w karcie technologicznej tworzywa.

Tablica 1. Własności technologiczne polimeru BIOPLAST GS 2189*

Parametr	Wartość	Metoda badania
Gęstość nasypowa	880-940 kg/m ³	EN ISO 60
Gęstość	1,35 g/cm ³	EN ISO 1183-1/A
Temperatura mięknięcia wg Vicata	58°C	EN ISO 306
Masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR (190°C, 2,16 kg)	20-40 g/10 min	EN ISO 1133
Zawartość wody	<0,2 % mas	wg wytycznych BIOTEC
Przepuszczalność tlenu (400 µm)	50 cm ³ /(m ² d bar)	ASTM F1927-98
Przepuszczalność dwutlenku węgla (400 µm)	175 cm ³ /(m ² d bar)	ASTM D1434
Przepuszczalność pary wodnej (400 µm)	8 g/(m ² d)	ASTM F1249

* opracowano na podstawie karty technologicznej firmy BIOTEC

3. ZAKRES BADAŃ

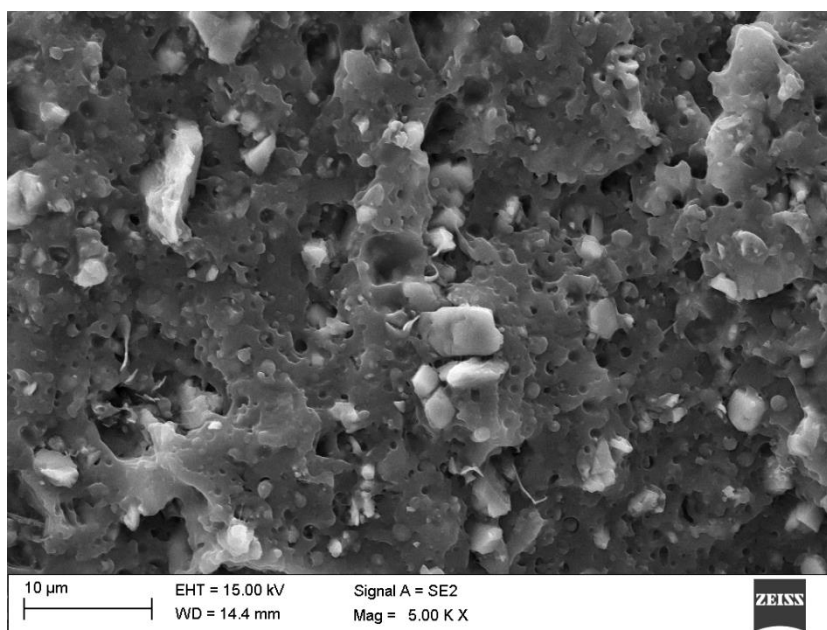
Ze względu na brak potwierdzonych danych dotyczących składu tworzywa wykonano badania wstępne mające na celu poznanie zbliżonego składu chemicznego osnowy. Do identyfikacji struktury tworzywa wykorzystano obserwacje na skaningowym mikroskopie elektronowym oraz analizę składu chemicznego metodą EDS. W celu określenia własności mechanicznych badanego materiału wykonano następujące pomiary:

- twardości zgodnie z normą PN-EN ISO 2039-1 przy obciążeniu pomiarowym równym 358 N na twardościomierzu Zwick/Roell 3106,
- udarności metodą Charpy'ego bez karbu zgodnie z normą PN-EN ISO 179-2 na młocie wahadłowym Zwick/Roell HIT 25P,
- wytrzymałości na zginanie wyznaczonej w próbie trójpunktowego zginania zgodnie z normą PN-EN ISO 178 na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020,
- wytrzymałości na rozciąganie oraz modułu Younga wyznaczonych w statycznej próbie rozciągania zgodnie z normą PN-EN ISO 527 na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020.

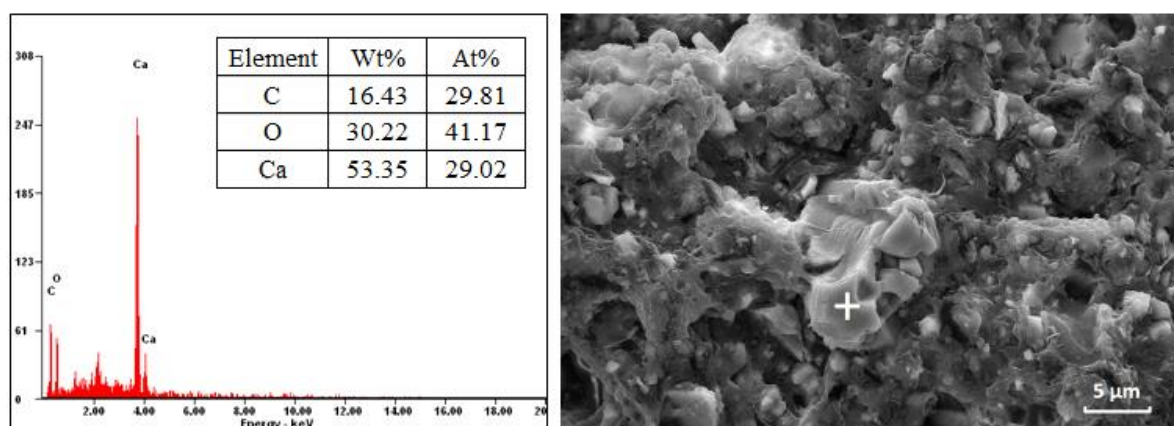
Oprócz badań mechanicznych wykonano także próbę chłonności wody badanego materiału w oparciu o normę PN-EN ISO 62. Próbki w kształcie wiosełek o grubości 2 mm przed badaniem poddano suszeniu przez 48h w temperaturze 50°C oraz zważono. Następnie umieszczono w pojemnikach z wodą destylowaną o temperaturze pokojowej. Po upływie wyznaczonego czasu pomiarowego (1, 2 oraz 3 godziny, a także 1, 3, 7, 14 oraz 23 dni) próbki wyciągano z wody, osuszano oraz dokonywano ponownych pomiarów ich masy.

4. WYNIKI BADAŃ

Obserwacje mikroskopowe przełomu belki z czystego tworzywa (Rys. 2) ujawniły obecność cząstek, o wielkości do ok. 10 μm . Cząstki te posiadają wielościenną geometrię oraz są równomiernie rozmieszczone w całej objętości badanego materiału. W celu ich identyfikacji wykonano punktową analizę EDS (Rys. 3), która wykazała udział procentowy wapnia w badanym obszarze, wynoszący ok. 53% masowo. Może to świadczyć o zawartości węgla wapnia, co potwierdzałoby badania grupy badawczej opisane w wyżej przytoczonym artykule [13]. Dodatek ten jest powszechnie stosowany jako napełniacz tworzyw sztucznych (często również w samym PLA), który zmniejsza resorpcję wody w porównaniu do czystego polimeru, podwyższa moduł sprężystości i poprawia wytrzymałość temperaturową tworzywa, a także obniża jego ostateczną cenę [16-18]. Obecność węgla wapnia jest w tym przypadku jak najbardziej uzasadniona, a jego występowanie w tworzywie BIOPLAST GS 2198 wysoce prawdopodobne.



Rysunek 2. Mikrofotografia struktury polimeru BIOPLAST GS 2189, SEM, powiększenie 5000x



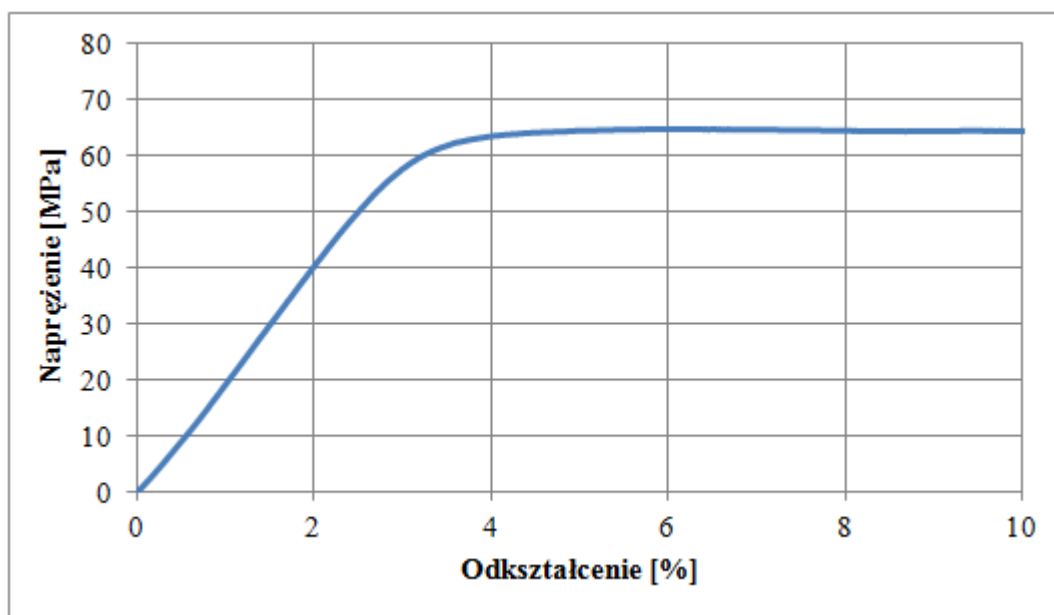
Rysunek 3. Wyniki punktowej analizy EDS cząstki znajdującej się w materiale BIOPLAST GS 2198

W tabelicy 2 zestawiono otrzymane wyniki badań tworzywa sztucznego BIOPLAST GS 2189 z polimerem o zbliżonych własnościach o pochodzeniu petrochemicznym stosowanym w branży opakowaniowej, jakim jest polistyren wysokoudarowy HIPS. Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono przykładowe wykresy naprężenia w funkcji odkształcenia uzyskane podczas prób statycznego zginania i rozciągania badanego materiału, natomiast na rysunku 6 wykres średniego procentowego przyrostu masy serii próbek podczas badania chłonności wody.

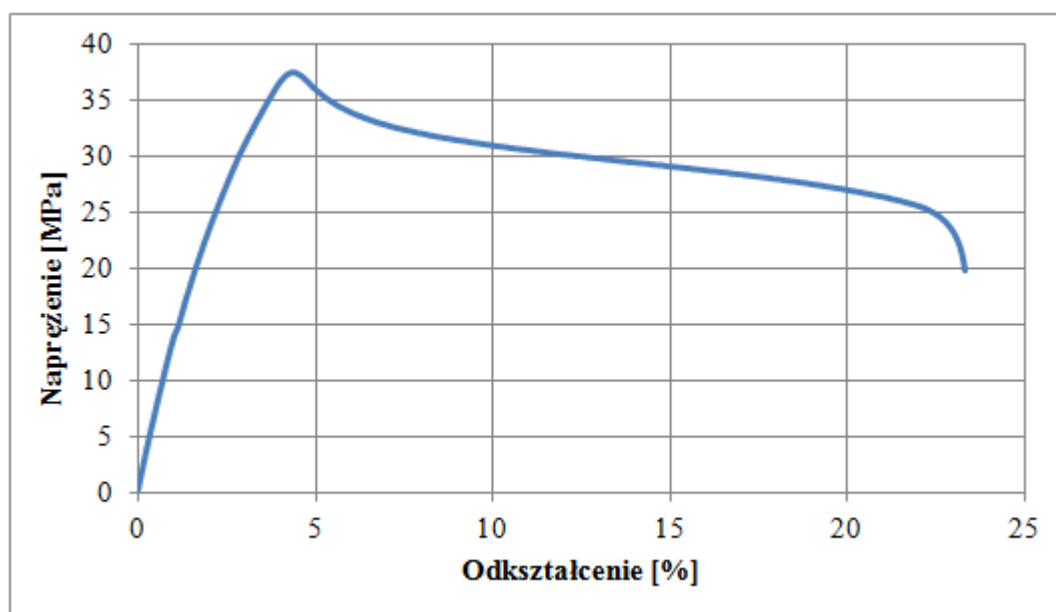
Tablica 2. Wyniki badań własności tworzywa sztucznego BIOPLAST GS 2198 wraz z porównaniem do polistyrenu wysokoudarowego HIPS

Własność	BIOPLAST GS 2189	Polistyren wysokoudarowy HIPS*
Twardość	87,46 N/mm ²	80 N/mm ²
Udarność	35,95 kJ/m ²	10 kJ/m ²
Wytrzymałość na zginanie	65,71 MPa	42 MPa
Wydłużenie przy zerwaniu	4,75%	5%
Moduł sprężystości wzdłużnej	1,50 GPa	1,8 GPa
Wytrzymałość na rozciąganie	37,28 MPa	25 MPa
Chłonność wody (po 24h)	0,44%	< 0,1%

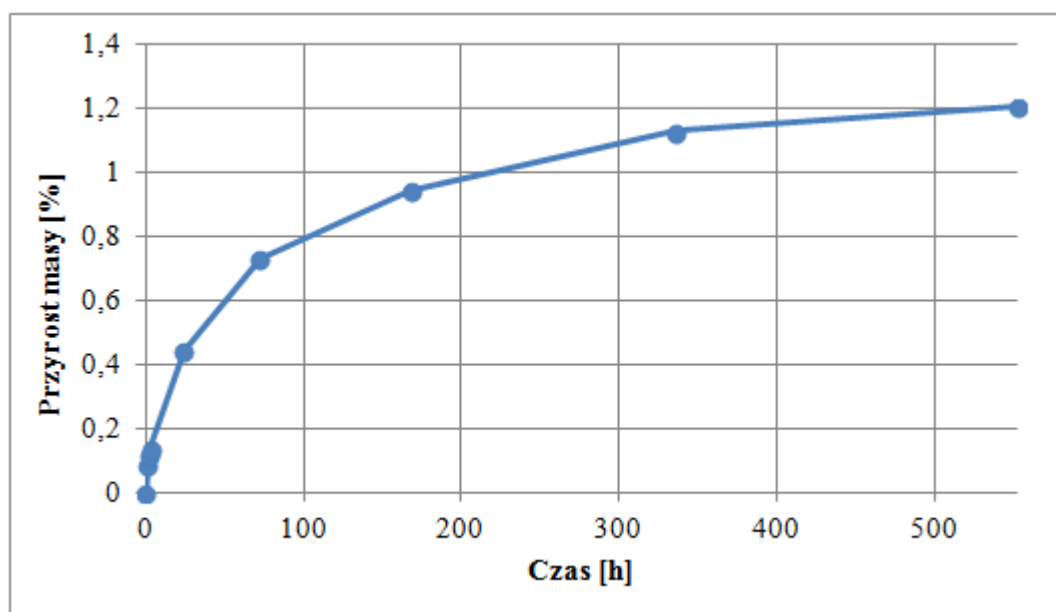
* dane pochodzą ze strony <https://www.audioplex.pl/oferta/polistyren-hips.html>



Rysunek 4. Wykres naprężenia w funkcji odkształcenia dla statycznej próby zginania



Rysunek 5. Wykres naprężenia w funkcji odkształcenia dla statycznej próby rozciągania



Rysunek 6. Wykres przyrostu masy próbek w funkcji czasu podczas próby chłonności wody

Na podstawie wykonanych badań własności mechanicznych biodegradowalnego tworzywa BIOPLAST GS 2198 stwierdzono, że wyniki testów w porównaniu z komercyjnym stosowanym w branży opakowaniowej termoplastem HIPS są lepsze i/lub zbliżone. Badany materiał wykazuje udarność ponad 3-krotnie wyższą niż porównywany polistyren. Wartości otrzymane dla twardości, wytrzymałości na zginanie i rozciąganie także plasują się na wyższym poziomie o kolejno 9%, 56% i 48%. Natomiast wydłużenie przy zerwaniu osiągnęło wartość zbliżoną. BIOPLAST GS 2189 wykazuje także niższy moduł Younga, z którego wynika niższa sztywność w porównaniu do polistyrenu, co może stanowić zaletę w przypadku niektórych zastosowań w branży opakowaniowej, np. folii, czy innych opakowań miękkich.

Jedyny spadek własności w porównaniu do konwencjonalnego polimeru stwierdzono w przypadku chłonności wody. Otrzymana wartość na poziomie 0,44% przyrostu masy po okresie 24h (HIPS <0,01%) może wskazywać na konieczność modyfikacji tworzywa lub powierzchni opakowania w przypadku przechowywania produktów o dużej zawartości wody.

5. PODSUMOWANIE

Materiały polimerowe od kilkudziesięciu lat cieszą się niesłabnącą popularnością. Coraz częściej zastępują tradycyjne materiały inżynierskie w wielu branżach przemysłu ze względu na wystarczające własności wytrzymałościowe przy zachowaniu niskiej masy, łatwości przetwórstwa i niskiej cenie. Mając na uwadze aspekt ekologiczny warto zaznaczyć, że obecnie dąży się do coraz szerszego wprowadzania na rynek tworzyw biodegradowalnych. Zabiegi te pozwalają na redukcję stosowania nieodnawialnego i szkodliwego dla środowiska źródła energii, jakim jest ropa naftowa. Dla producentów materiałów polimerowych produkcja biopolimerów jest coraz częściej opłacalna z powodu zwiększonego zapotrzebowania na tego typu materiały (wzrost świadomość społeczeństwa) oraz korzyści w postaci ulg podatkowych.

Uzyskane wyniki badań potwierdzają założoną możliwość zastosowania biodegradowalnego tworzywa BIOPLAST GS 2198 jako zamiennika dla petrochemicznego tworzywa HIPS w branży opakowaniowej. Wzrost udziału tych termoplastycznych materiałów na rynku wpłynie pozytywnie na gospodarkę odpadami, a tym samym na szeroko pojęte środowisko naturalne.

Uwagi ogólne:

Niniejsze opracowanie powstało dzięki realizacji projektu pt. „Opracowanie procesu wytwórczego biodegradowalnych materiałów kompozytowych wzmocnionych naturalnymi napełniaczami aplikowanymi w branży spożywczej” realizowanego w ramach działań Studenckiego Koła Naukowego Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Kompozytów „HEAD TO HEAD” działającego przy Katedrze Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych na wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach finansowanego w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza”.

LITERATURA

1. Paine F. A., Materiały opakowaniowe i opakowania, Państwowe Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa 1972
2. Farmer N., Innowacje w opakowaniach żywności i napojów, Wydawnictwo Naukowe PWN S.A., Warszawa 2016
3. <https://www.lumex.pl/blog/113-historia-opakowan-jednorazowych-do-pakowania-zywnosci.html> (dostęp 15.06.2020)
4. Lisińska-Kuśnierz M., Ucherek M., Podstawy opakowalnictwa towarów, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Krakowie, Kraków 2004
5. Dejnaka A., Opakowanie jako narzędzie wpływania na wybory konsumentów, Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Bankowej we Wrocławiu, nr 23, 2011, str. 131-143
6. <https://epodreczniki.pl/a/trendy-rozwojowe-w-produkcji-opakowan/DyzIAuJTh> (dostęp 15.06.2020)
7. Juśkiewicz M., Opakowania z tworzyw sztucznych, Przewodnik metodyczny do ćwiczeń z przedmiotu Opakowalnictwo produktów mleczarskich, Zasoby edukacyjne

Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie, Wydział Nauk o Żywności, Katedra Mleczarstwa i Zarządzania Jakością

8. Czerniawski B., Analiza krajowego rynku opakowań sztucznych, *Polimery*, t. 52, nr 11-12, 2007, str. 811-819
9. Korzeniowski A., Skrzypek M., *Ekologistyka zużytych opakowań*, Instytut Logistyki i Magazynowania, Poznań 1999
10. Kijęński J., Błędzki A. K., Jeziórska R., *Odzysk i recykling materiałów polimerowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2014
11. Siedlecka E. M., *Recykling tworzyw sztucznych, zasoby edukacyjne Uniwersytetu Gdańskiego*
12. Klepka T. (red.), *Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2017
13. Atli A., Candelier K., Alteyrac J., Mechanical, Thermal and Biodegradable Properties of Bioplast-Spruce Green Wood Polymer Composites, *International Journal of Chemical, Materials and Biomolecular Sciences*, vol. 12, no. 5, 2018, pp. 231-243
14. Santos C., Mateus A., Mendes A., Malça C., Processing and Characterization of thin wall and biodegradable injected pots, *Procedia Manufacturing*, vol. 12, 2017, pp. 96-105
15. Rangari V. K., Samsur R., Jeelani S., Mechanical, Thermal, and Electrical Conducting Properties of CNTs/Bio-Degradable Polymer Thin Films, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 129, 2013, pp. 1249–1255
16. Nekhamanurak B., Patanathabutr P., Hongsriphan N., The Influence of Micro-/Nano-CaCO₃ on Thermal Stability and Melt Rheology Behavior of Poly(Lactic Acid), *Energy Procedia*, vol. 56, 2014, pp. 118-128
17. Cai Y.-H., Zhang Y.-H., Zhao L.-S., Effect of modified calcium carbonate on the thermal and mechanical properties of biodegradable poly(L-lactic acid), *Polimery*, t. 60, nr 2, 2015, str. 95-99
18. Fabijański M., Wpływ zawartości węglanu wapnia na właściwości mechaniczne polilaktydu, *Przemysł Chemiczny*, t. 96, nr 4, 2017, str. 894-896

Przegląd wybranych metod badań własności mechanicznych i trybologicznych warstw powierzchniowych

M. Zawistowski^a, D. Pakuła^b

^a student Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska
email: macizaw614@student.polsl.pl

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

Streszczenie: Ważnym aspektem technologii nanoszenia powłok jest wpływ warunków osadzania na własności uzyskanej warstwy powierzchniowej. W celu weryfikacji jakości uzyskanych powłok i optymalizacji procesu osadzania kluczowe jest przeprowadzanie badań własności warstw powierzchniowych. Własności mechaniczne i trybologiczne są istotne z punktu widzenia oceny żywotności, ponieważ uszkodzenia w postaci przetarć lub pęknięć sprawiają że dochodzi do odsłonięcia rdzenia materiału, przez co wytworzona warstwa powierzchniowa nie może spełniać założonego zadania. W artykule przedstawiono przegląd wybranych metod badań własności mechanicznych i trybologicznych warstw powierzchniowych.

Abstract: Influence of deposition process parameters on the properties of produced surface layer is an important aspect of coating technologies. To verify the quality of produced coatings and optimize the deposition process, it is vital to conduct tests of surface layers properties. Mechanical and tribological properties are important for durability evaluation, because damages such as critical abrasion or cracks result in an exposure of substrate surface, thus the produced surface layer does not fulfill its task. The article presents a review of chosen methods of testing mechanical and tribological properties of surface layers.

Słowa kluczowe: warstwy powierzchniowe, PVD, CVD, własności mechaniczne, własności trybologiczne, metody badań.

1. WSTĘP

Inżynieria powierzchni umożliwia modyfikację własności materiałowych obrabianych elementów w obszarze przypowierzchniowym. Metody wytwarzania warstw powierzchniowych pozwalają w szerokim zakresie modyfikować własności powierzchni elementu w celu uzyskania ich pożądanej kombinacji. Może odbywać się to bez ingerencji w

skład chemiczny materiału i wymiary zewnętrzne elementu, jak w wypadku hartowania powierzchniowego, lub przez zmianę składu chemicznego materiału postępującą od powierzchni zewnętrznych do wewnątrz na pewną głębokość z zachowaniem pierwotnych wymiarów elementu, przykładowo przez nawęglanie lub azotowanie. W ten sposób uzyskuje się warstwy wierzchnie. Innym sposobem modyfikacji własności materiałowych powierzchni elementu jest nakładanie powłok. Powłoki o odmiennych w stosunku do materiału rodzimego składzie chemicznym i własnościach osadzane na elemencie obrabianym pozwalają osiągnąć pożądaną kombinację własności rdzenia z materiału rodzimego, jak wytrzymałość na rozciąganie czy gęstość, oraz własności warstwy powierzchniowej odpowiadające materiałowi powłoki, jak odporność na korozję czy niski współczynnik tarcia. Nałożenie powłoki wiąże się z zwiększeniem wymiarów elementu o grubość powłoki, która łączy się adhezyjnie z powierzchnią materiału rodzimego i w wyniku obciążenia może zostać od niej oderwana. Ze względu na obszerny zakres możliwych do uzyskania własności, nanoszenie powłok znajduje szerokie zastosowanie w nowoczesnym przemyśle. Prowadzone są liczne badania nad nowymi kombinacjami powłok, osadzanych w różnych konfiguracjach z użyciem różnych metod nanoszenia, jak powłoki hybrydowe PVD+ALD [1, 2].

Istotnym aspektem technologii nanoszenia powłok jest wpływ warunków osadzania na własności uzyskanej warstwy powierzchniowej. W celu weryfikacji jakości uzyskanych powłok i optymalizacji procesu osadzania istotne jest przeprowadzanie badań własności warstw powierzchniowych. Z własności warstw powierzchniowych można wyróżnić własności mechaniczne, trybologiczne, antykorozyjne, optyczne czy dekoracyjne. Własności mechaniczne i trybologiczne określają odporność warstwy powierzchniowej na zużycie i uszkodzenie w wyniku obciążenia i zatarcia. Są istotne z punktu widzenia oceny żywotności, ponieważ powłoka przetarta lub pęknięta nie zapewnia jednolitego pokrycia podłoża, co jest równoznaczne z tym że nie spełnia prawidłowo swojego zadania [1–3].

2. WYBRANE METODY BADAŃ WŁASNOŚCI MECHANICZNYCH I TRYBOLOGICZNYCH WARSTW POWIERZCHNIOWYCH

Istnieje wiele metod badań własności mechanicznych i trybologicznych. W kolejnych podpunktach przedstawiono wybrane, znajdujące zastosowanie między innymi przy wyznaczaniu własności materiałowych cienkich powłok nanoszonych w wyniku procesów PVD i CVD. Przedstawione metody opatrzone krótkim opisem i schematami obrazującymi idee sposobu przeprowadzenia badania.

2.1. Konwencjonalne metody pomiaru mikrotwardości

Twardość można zdefiniować jako odporność materiału na lokalne odkształcenie plastyczne. Istnieje wiele metod pomiaru twardości, największe znaczenie praktyczne mają statyczne próby twardości. Polegają one na statycznym wciśnięciu penetratora w badaną próbkę pod założonym obciążeniem. Postaci penetratorów są różne i zależą od metody, wartości obciążenia są znormalizowane. W przypadku warstw powierzchniowych, ze względu na ich niewielką grubość, pomiary twardości z reguły przeprowadza się przy niskich wartościach obciążenia. Przyjęto że pomiary przeprowadzane przy obciążeniach poniżej 1,9 N określa się pomiarami mikrotwardości [3].

Spośród statycznych prób twardości, zastosowanie w pomiarach mikrotwardości warstw powierzchniowych znajdują metody Vickersa i Knoopa.

Pomiar twardości metodą Vickersa polega na statycznym wciśnięciu w badaną próbkę penetratora o postaci diamentowego ostrosłupa o podstawie kwadratu i kącie między przeciwległymi ścianami równym 136° , a następnie pomiarze przekątnych odcisku. Na ich podstawie oblicza się twardość HV:

$$HV = 0,1891 \frac{F}{d^2} \quad (1)$$

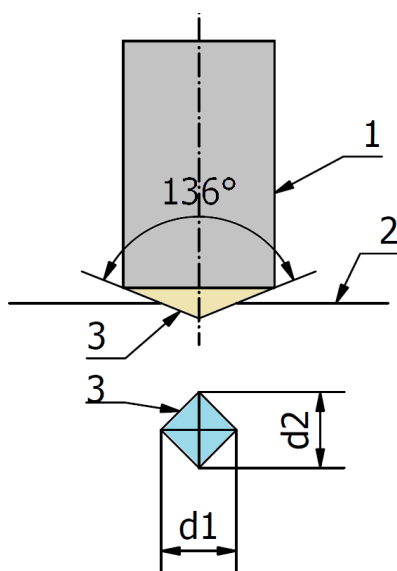
gdzie:

HV – twardość

F – siła nacisku [N]

d – średnia arytmetyczna przekątnych odcisku [mm]

Pomiar twardości metodą Vickersa przedstawiono schematycznie na rys. 1.



Rysunek 1. Pomiar twardości metodą Vickersa; 1 – penetrator, 2 – próbka, 3 – odcisk [3]

Figure 1. Vickers hardness test; 1 – indenter, 2 – specimen, 3 – area of indentation [3]

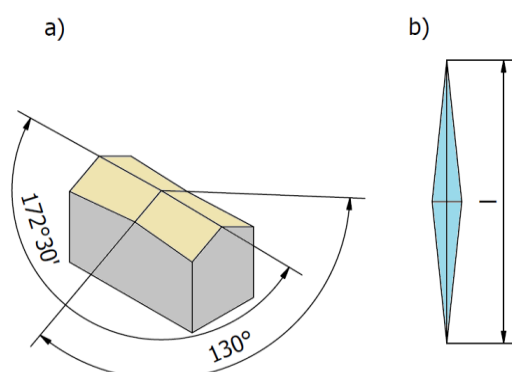
Pomiar twardości metodą Knoopa polega na statycznym wciśnięciu w badaną próbkę penetratora o postaci diamentowego ostrosłupa o podstawie rombu, jak przedstawiono na rys. 2, a następnie pomiarze dłuższej przekątnej odcisku. Na jej podstawie oblicza się twardość HK:

$$HK = 1,451 \frac{F}{l^2} \quad (2)$$

gdzie:

F – obciążenie [N]

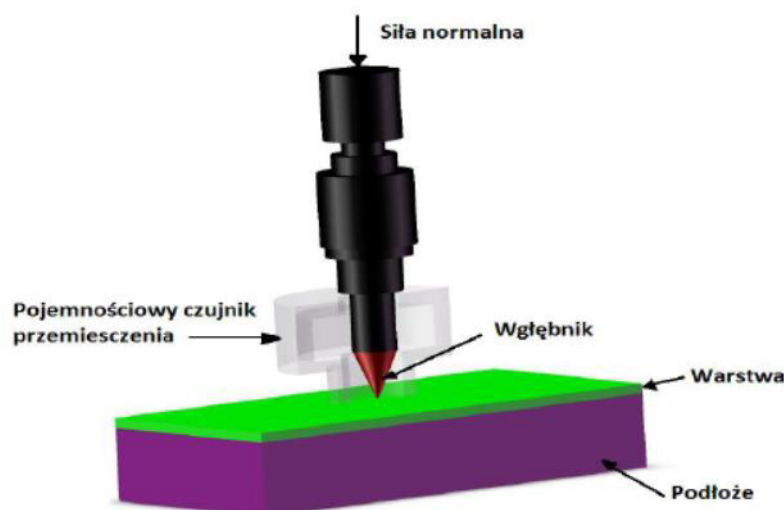
l – długość dłuższej przekątnej odcisku [mm]



Rysunek 2. Pomiar twardości metodą Knoop; a) penetrator, b) odcisk [3]
 Figure 2. Knoop hardness test; a) indenter, b) area of indentation [3]

2.2. Pomiar mikrotwardości i modułu Younga metodą instrumentalnej indentacji

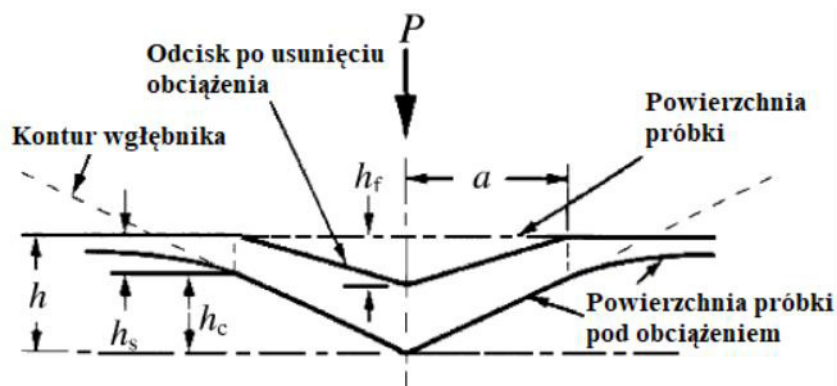
Konwencjonalne metody pomiaru mikrotwardości powierzchni są oparte na obliczaniu stosunku wartości siły obciążającej wgłębnik do pola powierzchni jego odcisku. Metoda instrumentalnej indentacji polega na pomiarze siły obciążającej i zagłębienia wgłębnika w sposób ciągły podczas obciążenia oraz odciążenia badanej próbki. Układ obciążający próbkę przedstawiono schematycznie na rys. 3. Badania takie przeprowadza się na mikrotwardościomierzach dynamicznych. Pozwalają one na wyznaczenie twardości oraz modułu Younga cienkich powłok [4].



Rysunek 3. Schemat układu obciążającego w metodzie instrumentalnej indentacji [4]
 Figure 3. Schematic representation of the loading system used in instrumental indentation method [4]

Schemat przekroju powierzchni próbki podczas instrumentalnej indentacji wgłębnikiem stożkowym przedstawiono na rys. 4. W trakcie badania dochodzi do odkształcenia powierzchni próbki. Na odkształcenie całkowite składa się odkształcenie sprężyste oraz odkształcenie plastyczne. Maksymalnemu obciążeniu P_{max} towarzyszy maksymalna wartość zagłębienia h , następnie po usunięciu obciążenia zanika efekt odkształcenia sprężystego materiału i w próbce

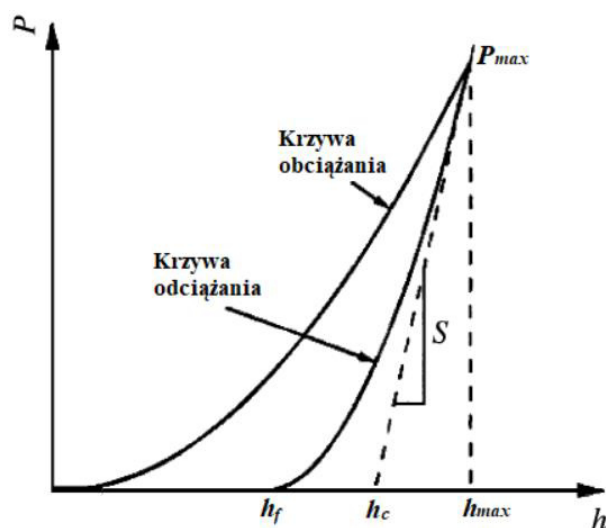
pozostaje odcisk o maksymalnym zagłębieniu h_f i promieniu a będący efektem odkształcenia plastycznego pod wpływem naporu penetratora [5].



Rysunek 4. Schemat przekroju powierzchni próbki podczas indentacji wgłębnikiem stożkowym [5]

Figure 4. Schematic representation of test sample during indentation with a conical indenter [5]

W wyniku ciągłego pomiaru wartości obciążenia i zagłębienia podczas badania uzyskuje się wykres obciążenia P w funkcji przemieszczenia h . Przebieg wykresu typowy dla instrumentalnej indentacji przedstawiono na rys. 5. Obciążeniu maksymalnemu P_{max} odpowiada odkształcenie maksymalne h_{max} . W związku z sprężysto-plastycznym charakterem odkształcenia, krzywe obciążania i odciążania nie pokrywają się. Przy odciążaniu obciążenie osiąga wartość 0 dla przemieszczenia h_f stanowiącemu plastyczne odkształcenie materiału i równemu głębokości odcisku. W wyniku poprowadzenia stycznej do krzywej odciążania wyznacza się sztywność S kontaktową, jako tangens jej kąta nachylenia. Punkt przecięcia stycznej z osią przemieszczenia określa się głębokością kontaktu h_c [5].



Rysunek 5. Typowy dla instrumentalnej indentacji przebieg wykresu obciążenia w funkcji przemieszczenia [5]

Figure 5. A load-displacement curve typical for instrumental indentation [5]

Mikrotwardość i zredukowany moduł Younga w metodzie instrumentalnej indentacji oblicza się z następujących wzorów [4, 6]:

$$\mu HV = \frac{P}{A} = \alpha \frac{P}{D^2} \quad (3)$$

gdzie:

μHV – mikrotwardość

P – obciążenie [N]

A – powierzchnia odcisku [mm^2]

α – stała zależna od kształtu wgłębnika

D – głębokość wniknięcia wgłębnika [μm]

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\sqrt{A}} \quad (4)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \quad (5)$$

gdzie:

E_r – zredukowany moduł Younga [MPa]

S – sztywność kontaktowa [N/mm]

A – powierzchnia odcisku [mm^2]

E_i – moduł Younga wgłębnika [MPa]

E_s – moduł Younga próbki [MPa]

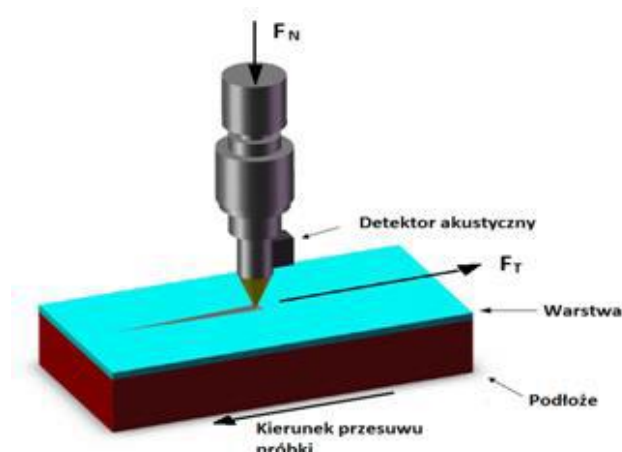
ν_i – współczynnik Poissona wgłębnika

ν_s – współczynnik Poissona próbki

2.3. Pomiar przyczepności metodą zarysowania „scratch test”

Najpopularniejszą metodą badania przyczepności powłok do podłoża jest test zarysowania, określane powszechnie jako „scratch test”. Pomiar przyczepności tą metodą polega na przesuwanie ze stałą prędkością i stale rosnącym dociskiem diamentowego wgłębnika po powierzchni badanej próbki. W wyniku badania przyczepności metodą „scratch test” uzyskuje się dane ilościowe. Przy pewnej wartości docisku wgłębnik przebija powłokę i zaczyna oddzielać ją od podłoża. Miarę przyczepności stanowi wartość obciążenia, przy której rozpoczyna się odrywanie powłoki, nazywana obciążeniem krytycznym L_C . W celu dokładnego określenia momentu oderwania powłoki w trakcie badania rejestrowane są emisja akustyczna i siła tarcia. Pojawieniu się pierwszych uszkodzeń towarzyszą gwałtowny przyrost natężenia emisji akustycznej, szczególnie przy badaniu kruchych powłok [7].

Pomiar przyczepności metodą scratch test przedstawiono schematycznie na rys. 6.

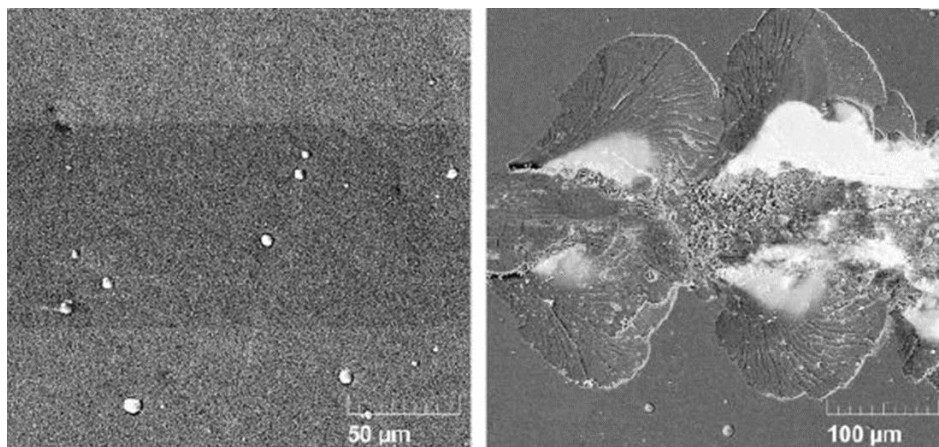


Rysunek 6. Schemat pomiaru przyczepności metodą scratch test [4]

Figure 6. Schematic representation of adhesion evaluation with scratch test method [4]

W celu dokładnej oceny charakteru pęknięcia powłoki rysę wykonaną w trakcie badania poddaje się oględzinom pod mikroskopem. Uszkodzenia powierzchni próbki mogą mieć charakter kohezyjny lub adhezyjny. Do typowych form niszczenia kohezyjnego należą pęknięcia powłoki w kierunku prostopadłym do kierunku ruchu wglębnika. Niszczenie adhezyjne objawia się jako lokalne delaminacje powłoki powstałe na skutek kształtowania się wypłytki przed wglębniakiem lub w skutek kruszenia powłoki pod wglębniakiem i odrywania jej od podłoża [4].

Zdjęcia SEM przykładowych uszkodzeń kohezyjnych i adhezyjnych przedstawiono na rys. 7.



Rysunek 7. Zdjęcia SEM rysy na powłoce nanokompozytowej Ti-Si-C-N; po lewej uszkodzenia kohezyjne, po prawej uszkodzenia adhezyjne [8]

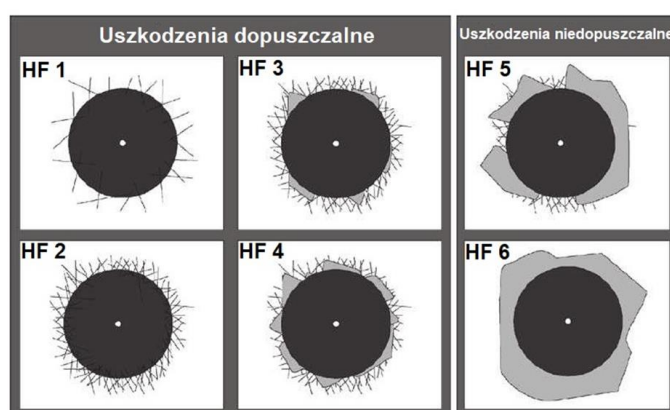
Figure 7. SEM images of scratch on the nanocomposite Ti-Si-C-N coating; left cohesive failures, right adhesive failures [8]

2.4. Pomiar przyczepności metodą Rockwell C

Pomiar przyczepności metodą Rockwell C zgodnie z normą VDI 3198 wykonuje się poprzez wciśnięcie z założoną siłą penetratora w postaci stożka diamentowego o kącie

wierzchołkowym 120° w badaną próbkę, analogicznie do pomiaru twardości metodą Rockwell C, poddanie odcisku oględzinom pod mikroskopem i następnie porównanie go z wzorcem. W przeciwieństwie do testu zarysowania, pomiar przyczepności metodą Rockwell C dostarcza wyniki w formie jakościowej. Uszkodzenia powłoki oceniane są w sześciostopniowej skali od HF 1 do HF 6, przyznając wyższe wartości HF wraz z postępem uszkodzeń. Za uszkodzenia dopuszczalne uznaje się pęknięcia powłoki w bezpośrednim sąsiedztwie odcisku wraz z niewielką miejscową delaminacją, według wzorca do HF 4 włącznie. Za uszkodzenia niedopuszczalne uznaje się znaczną lub całkowitą delaminację powłoki w sąsiedztwie odcisku, oceniane odpowiednio jako HF 5 i HF 6 [9].

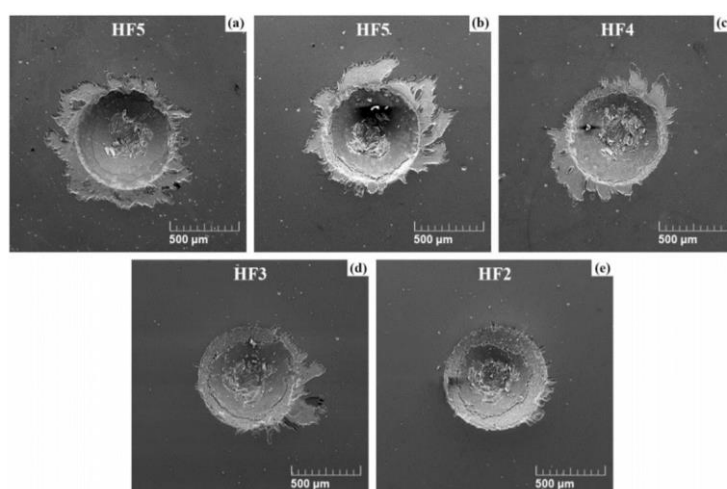
Wzorzec oceny uszkodzeń powłoki stosowany w metodzie Rockwell C przedstawiono na rys. 8.



Rysunek 8. Wzorzec oceny uszkodzeń powłoki stosowany w metodzie badania przyczepności Rockwell C zgodnie z normą VDI 3198 [9]

Figure 8. Pattern of coating failure evaluation used in Rockwell C adhesion test according to VDI 3198 standard [9]

Zdjęcia SEM przykładowych odcisków wykonanych i ocenionych zgodnie z metodą Rockwell C badania przyczepności przedstawiono na rys. 9.



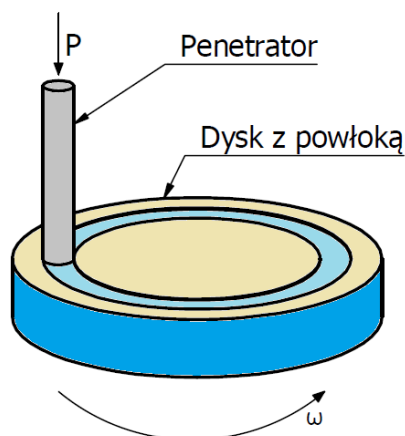
Rysunek 9. Zdjęcia SEM odcisków Rockwell C ocenionych w skali przyczepności HF [8]

Figure 9. SEM images of Rockwell C indentations classified in HF adhesion scale [8]

2.5. Badania trybologiczne

Trybologia jest nauką o tarcia i procesach które mu towarzyszą. W przypadku współpracujących części maszyn istotny jest właściwy dobór materiału, charakteryzującego się odpowiednim współczynnikiem tarcia i odpornością na zużycie cierne, co przekłada się na redukcję strat energii i zwiększenie żywotności połączenia. Jednym ze sposobów modyfikacji własności części w skojarzeniach trących jest zastosowanie inżynierii powierzchni i nałożenie na nich powłok cechujących się pożądanymi własnościami trybologicznymi. Obecnie najpopularniejszą metodą badania odporności na zużycie cierne jest badanie „pin-on-disc”, polegające na dociśnięciu z założonym obciążeniem penetratora do powierzchni wirującej próbki w postaci dysku. Prędkość obrotowa, obciążenie, promień i długość drogi tarcia są parametrami ustalonymi przed przeprowadzeniem badania i określającymi jego przebieg. Na podstawie rejestrowanych w czasie badania wartości siły normalnej i siły tarcia oblicza się wartość współczynnika tarcia i wykreśla jego przebieg w funkcji czasu lub drogi tarcia, co pozwala przeanalizować przebieg procesu i precyzyjnie określić moment przetarcia powłoki. Po badaniu ślad wytarcia mierzy się profilometrem w celu obliczenia objętości usuniętego w wyniku badania materiału i określenia jego zużycia [3, 10].

Schemat badania trybologicznego metodą pin-on-disc przedstawiono na rys. 10.



Rysunek 10. Schemat badania trybologicznego pin-on-disc [3]

Figure 10. Schematic representation of pin-on-disc test [3]

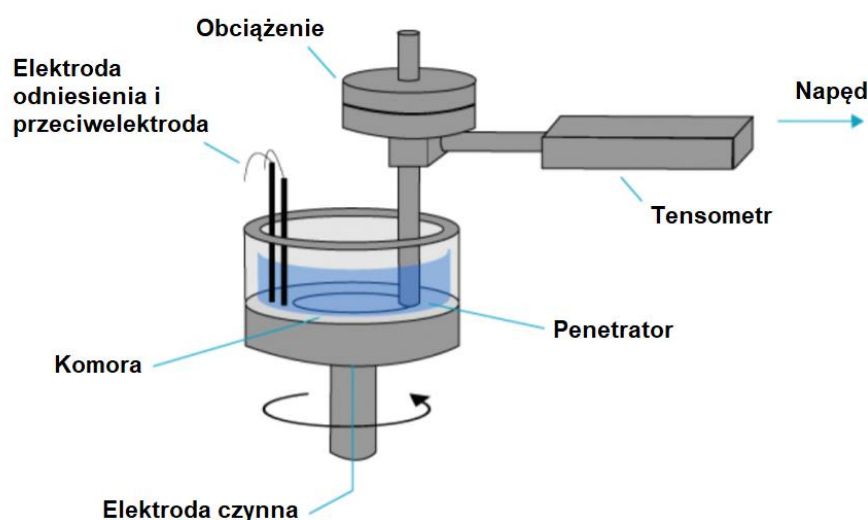
Przebieg i intensywność procesów trybologicznych zachodzących na styku ciał zależą między innymi od temperatury otoczenia. Możliwe jest przeprowadzenie badań trybologicznych w warunkach podwyższonej temperatury przez zastosowanie trybotestera wyposażonego w piec, stanowiący komorę w której odbywa się właściwe badanie. Jest to szczególnie istotne w przypadku weryfikacji możliwości zastosowania potencjalnych materiałów narzędziowych [10].

2.6. Badania trybokorozyjne

Trybokorozją określa się proces degradacji materiału pod wpływem równoczesnego oddziaływania czynnika korozyjnego i tarcia. Uszkodzenia materiału w wyniku trybokorozyji nie są jednoznaczne z sumą uszkodzeń wynikających z korozji i poddania zużyciu ciernemu.

Zjawisko to jest szczególnie niebezpieczne w przypadku metali wykazujących zdolność autopasywacji, czyli samorzutnego pokrywania powierzchni cienką warstwą tlenków stanowiącą barierę zapobiegającą wnikaniu czynnika korozyjnego w głąb materiału, znacząco zwiększając jego odporność na korozję. Przykładem metalu o zdolności autopasywacji jest aluminium. W przypadku trybokorozji warstwa tlenków pokrywająca powierzchnię metalu jest okresowo usuwana w wyniku oddziaływań ciernych, co powoduje ekspozycję materiału na oddziaływanie środowiska korozyjnego, wytworzenie kolejnej warstwy tlenków i ponowne jej usunięcie. W rezultacie całkowite zużycie materiału jest znacznie wyższe niż suma zużycia występującego w przypadku wystawienia na osobne oddziaływanie korozji i tarcia [11].

Przebieg badań trybokorozyjnych jest analogiczny do konwencjonalnych badań trybologicznych metodą „pin-on-disc” i korozyjnych metodą potencjostatyczną. Schemat badania przedstawiono na rys. 11, a zdjęcie modułu trybokorozyjnego montowanego na trybometrze w celu przeprowadzenia badań trybokorozyjnych na rys. 12. Próbką znajduje się w szczelnej komorze wypełnionej elektrolitem, do której doprowadzona jest elektroda odniesienia i przeciwelektroda. Próbką stanowi elektrodę czynną. Układ trybologiczny składa się z penetratora trącego po powierzchni próbki z zadaniem obciążeniem. Współczynnik tarcia wyznaczany jest na podstawie pomiarów siły tarcia i znanej wartości obciążenia [11].



Rysunek 11. Schemat badania trybokorozyjnego [11]

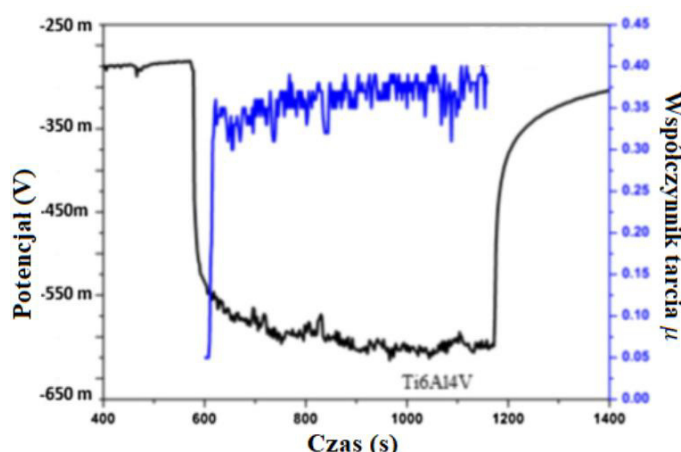
Figure 11. Schematic representation of tribocorrosion test [11]

W wyniku badań trybokorozyjnych określa się zużycie materiału na skutek równoczesnego oddziaływania środowiska korozyjnego i tarcia oraz na podstawie zarejestrowanych danych przebiegu potencjału i siły tarcia analizuje się wzajemny wpływ procesów trybologicznych i korozyjnych. Przykładowy wykres przebiegu zmian potencjału i siły tarcia w funkcji czasu trwania badania przedstawiono na rysunku 13.



Rysunek 12. Moduł trybokorozyjny na trybometr typu pin-on-disc [11]

Figure 12. Tribocorrosion module of pin-on-disc tribometer [11]



Rysunek 13. Wykres przebiegu potencjału korozyjnego i współczynnika tarcia w trakcie badania trybokorozyjnego [12]

Figure 13. Coefficient of friction and OCP curve registered during tribocorrosion test [12]

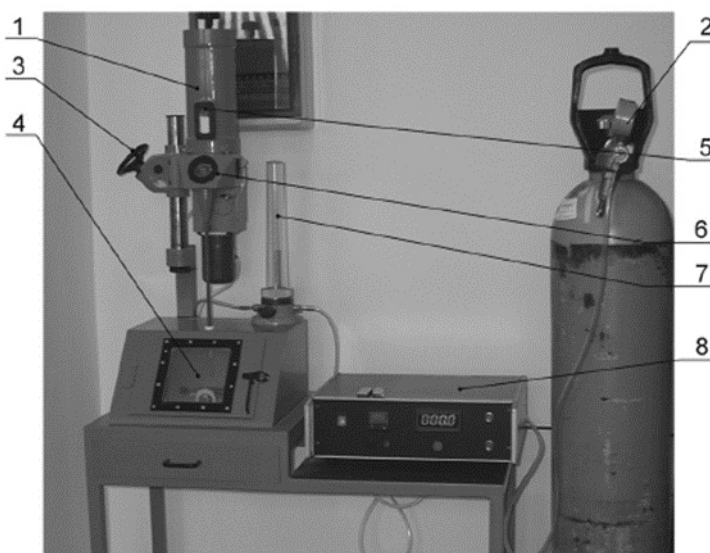
2.7. Badania odporności na zużycie erozyjne

Erozja jest procesem zużycia powierzchni materiału na skutek mechanicznego oddziaływania padającego na nią strumienia cząstek. W zależności od oddziałujących cząstek wyróżnia się erozję spowodowaną cząstkami stałymi, erozję spowodowaną zawiesiną i erozję spowodowaną cieczą. W większości przypadków przyczyną zużycia erozyjnego są cząstki stałe. Przebieg zużycia erozyjnego na ogół trudno przewidzieć na etapie projektowania, co czyni erozję zjawiskiem szczególnie niekorzystnym. Erozja występuje często między innymi w rurociągach, transporcie pneumatycznym, silnikach odrzutowych i wirnikach turbin [13, 14].

Badanie odporności na zużycie erozyjne polega na wystawieniu próbki na działanie strumienia cząstek. Odporność na użycie erozyjne określa się na podstawie iloczynu ubytku objętościowego próbki i całkowitej masy erodentu użytego w próbce. Ubytek objętościowy próbki wyznacza się jako iloczyn ubytku masowego próbki i gęstości powłoki. Próbkę po

badaniu poddaje się oględzinom pod mikroskopem w celu oceny charakteru zużycia. Badanie odporności na zużycie erozyjne z użyciem cząstek stałych w strumieniu gazu opisuje norma ASTM G 76 [14].

Zdjęcie stanowiska do badań erozyjnych przedstawiono na rys. 14.



Rysunek 14. Stanowisko do badań odporności na zużycie erozyjne zgodnie z normą ASTM G 76-2: 1 - zbiornik na erodent, 2 - reduktor butli z powietrzem, 3 - pokrętko regulujące odległość dyszy od powierzchni próbki, 4 - komora pomiarowa urządzenia strumieniowo-powietrznego, 5 - okienko wizyjne do sprawdzania poziomu erodentu w zbiorniku, 6 - okienko wizyjne do sprawdzania ciągłości podawania erodentu do strumienia powietrza, 7 - rotametr, 8 - zespół sterowania i regulacji [14]

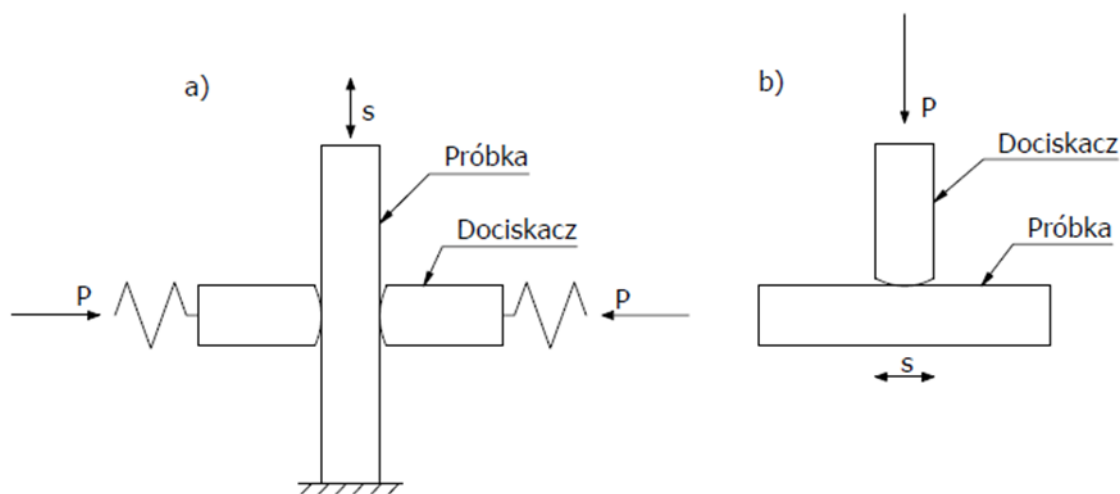
Figure 14. The stand for erosion wear tests in accordance to ASTM G 76-2: 1 – erodent container, 2 – air pressure regulator, 3 – knob for regulation of the distance between the nozzle and the specimen surface, 4 – erosion tester chamber, 5 – erodent level inspection window, 6 – erodent flow inspection window, 7 – rotameter, 8 – control unit [14]

2.8. Badania odporności na zużycie frettingowe – fretting test

Frettingiem określa się niszczenie powierzchni dwóch stykających się ciał stałych pod wpływem obciążenia skierowanego prostopadle do powierzchni styku i niewielkich wzajemnych cyklicznych przemieszczeń o wysokiej częstotliwości. Zjawisko to zachodzi w połączeniach elementów maszyn i parach kinematycznych, gdzie występują wysokie wartości docisku i mikro przemieszczenia styczne do powierzchni kontaktu w atmosferze korozyjnej. Jego efektem jest pęknięcie materiału przy krawędziach kontaktu, o propagacji rosnącej wraz z liczbą cykli, aż do jego zniszczenia [15, 16].

Badania odporności na zużycie frettingowe zakładają wykorzystanie układu pozwalającego na regulację częstotliwości i zakresu cyklicznego ruchu próbki, siły docisku dociskacza oraz dobór atmosfery w jakiej odbywa się badanie. Miarą zużycia jest ubytek masy próbki następujący w wyniku badania. W celu oceny charakteru zużycia próbki po badaniu poddaje się oględzinom pod mikroskopem [16].

Przykładowe układy wykorzystywane w badaniach zużycia frettingowego przedstawiono na rys. 15.

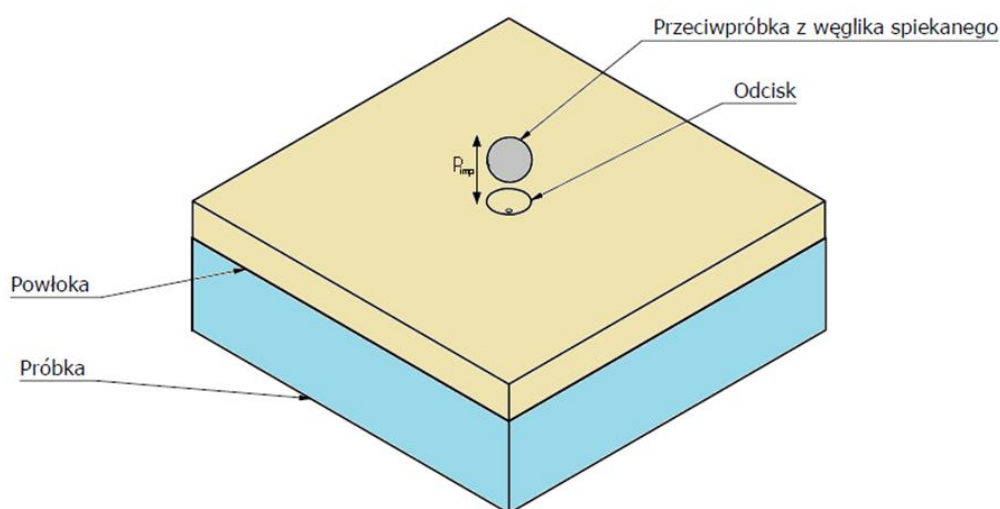


Rysunek 15. Schemat badania frettingowego: a) zmęczeniowego, b) na zużycie [15]
 Figure 15. Fretting test: a) creep, b) wear [15]

2.9. Badania wytrzymałości zmęczeniowej powłok – impact test

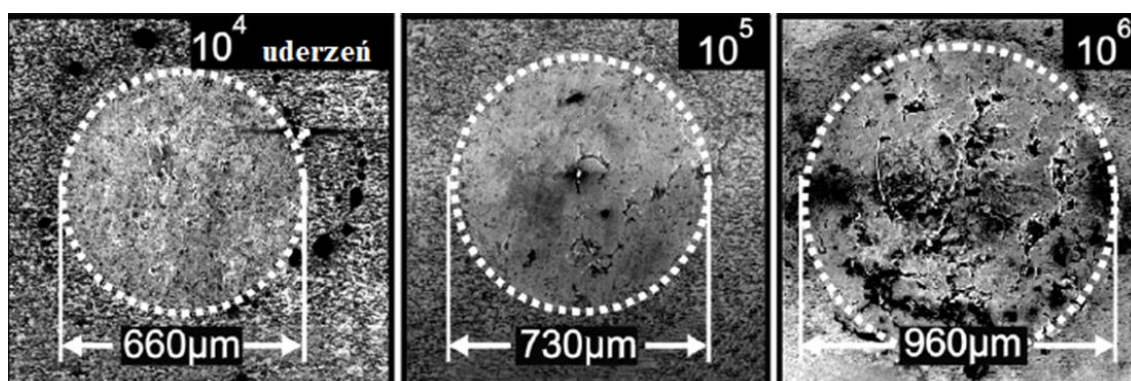
W celu zbadania wytrzymałości zmęczeniowej cienkich, twardych powłok stosuje się badanie impact test. Zakłada ono poddanie próbki o płaskiej powierzchni wielokrotnym następującym po sobie uderzeniom przeciwpróbki w postaci kulki z węgla spiekane, co powoduje występowanie znacznych nacisków kontaktowych i naprężeń w powłoce. Uderzenia mają charakter impulsowy. Wraz z postępowaniem zmęczenia materiału, na skutek miejscowego odkształcenia powłoki, następuje zwiększenie powierzchni kontaktu. Charakter i stopień zużycia ocenia się na podstawie oględzin próbki po badaniu pod mikroskopem [17].

Schemat ideowy badania impact test przedstawiono na rys. 16.



Rysunek 16. Schemat badania impact test [17]
 Figure 16. Schematic representation of impact test [17]

Przykładowe zdjęcia SEM z badania, obrazujące wpływ wzrostu ilości uderzeń na rozmiar odcisku i propagację uszkodzeń zmęczeniowych materiału powłoki przedstawiono na rys. 17.



Rysunek 17. Zdjęcia SEM odcisków wykonanych w wyniku badania impact test; materiał powłoki Ni-5%Al, materiał podłoża St70 [17]

Figure 17. SEM images of impact test imprints; Ni5%Al coating, St70 substrate [17]

3. PODSUMOWANIE

Badania własności mechanicznych i trybologicznych powłok są niezbędne w weryfikacji ich jakości i optymalizacji procesu nanoszenia. Własności mechaniczne i trybologiczne warstw powierzchniowych są szczególnie istotne, ponieważ uszkodzenia w postaci przetarć lub pęknięć skutkują ekspozycją rdzenia materiału, przez co wytworzone warstwy nie spełniają swojego podstawowego zadania.

Istnieje wiele znormalizowanych metod badania własności mechanicznych warstw powierzchniowych. W ich wyniku uzyskuje się dane ilościowe określające wartość badanej wielkości, bądź jakościowe jednoznacznie określające zdatność powłoki do użytku.

Przedstawione metody badań własności mechanicznych i trybologicznych są badaniami niszczącymi, ponieważ w ich wyniku dochodzi do naruszenia integralności warstw powierzchniowych.

PODZIĘKOWANIE

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.



Rzeczpospolita
Polska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



LITERATURA

1. T. Burakowski, T. Wierzchoń, Inżynieria Powierzchni Metali, WNT, Warszawa, 1995.
2. B. Antoszewski, T. Burakowski, I. Suliga i inni, Inżynieria powierzchni: wybrane zagadnienia, monografia pod redakcją Bogdana Antoszewskiego, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach, Kielce, 2011.

3. L.A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, WNT, Warszawa 2002.
4. K. Chronowska-Przywara, M. Kot, S. Zimowski, Techniki badawcze w analizie właściwości mechanicznych i tribologicznych cienkich warstw i powłok, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej Seria: Transport Z83 (2014) 40-49.
5. J. Malzbender, J.M.J. den Toonder, A.R. Balkenende, G. de With, Measuring mechanical properties of coatings: a methodology applied to nano-particle-filled sol-gel coatings on glass, *Material Science and Engineering* 36 (2002) 47-103.
6. W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research* vol. 7 (1992) 1564-1583.
7. K. Czapczyk, Rozprawa doktorska "Badania właściwości mechanicznych i tribologicznych nanokompozytowej powłoki Ni-P/Si₃N₄ osadzonej metodą redukcji chemicznej na stopie aluminium AW-7075 stosowanym na części maszyn", Politechnika Poznańska Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania, Poznań 2019.
8. J. Lin, R. Wei, R.D. Torres, C.A.H. Laurindo i inni, Adhesion evaluation of nanostructured coatings on titanium alloy for biomedical applications, 24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering, Curitiba 2017.
9. N. Vidakis, A. Antoniadis, N. Bilalis, The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds, *Journal of Materials Processing Technology* 143-144 (2003) 481-485.
10. P. Wyżga, J. Laszkiewicz-Łukasik, L. Jaworska, Badania odporności na zużycie ściernie potencjalnych materiałów narzędziowych, *Mechanik* nr 2/2016, 109-112.
11. R.A.M. Anae, M.H. Abdulmajeed, *Advances in Tribology*, chapter 5: Tribocorrosion, InTech 2016.
12. E.E. Sukuroglu, Y. Totik, E. Arslan, I. Efeoglu, Analysis of tribo-corrosion properties of MAO/DLC coatings using a duplex process on Ti6Al4V alloys, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion* 2015.
13. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, *Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich*, Open Access Library Volume 5, 2011.
14. A. Czupryński, A. Kurc-Lisiecka, A. Lisiecki, Ocena jakości i odporności erozyjnej powłok natryskiwanych łukowo, *Przegląd Spawalnictwa* Vol. 87 (2015) 6-10.
15. J. Jachimowicz, P. Kozłowski, G. Moneta, E. Szymczyk, J. Kaniowski, Zjawisko frettingu w konstrukcjach lotniczych, *Prace Instytutu Lotnictwa* Nr 206 (2010) 36-58.
16. L. Ma, K. Eom, J. Geringer, T. Jun, K. Kim, Literature Review on Fretting Wear and Contact Mechanics of Tribological Coatings, *Coatings* 9, 501 2019.
17. K.D. Bouzakis, A. Lontos, N. Vidakis, K. David, V. Kechagias, Determination of creep behaviour of monolayer thick plasma sprayed coatings, by means of the impact test and an analytical FEM supported evaluation procedure, *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 373-381.

Nowoczesne stopy magnezu

M. Ziółkowska ^a, M. Staszuk ^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny
email: michzio222@student.polsl.pl

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

Streszczenie: W niniejszej publikacji dokonano przeglądu piśmiennictwa w zakresie magnezu oraz jego nowoczesnych stopów. Z uwagi na korzystne własności materiału, dokonano analizy jego możliwych modyfikacji, które znacząco wpływają na polepszenie tych własności oraz zwiększają zakres zastosowań materiału. W tym celu dokonuje się zmian składu chemicznego, wykorzystuje się różne metody wytwarzania materiałów oraz obróbką cieplną i plastyczną. W pracy przedstawiono wyniki badań SEM, TEM, XRD, analizy EDS, pomiary mikrotwardości, odporności na korozję, wytrzymałości na rozciąganie oraz scratch-test, w których porównano wyniki materiału po obróbce i modyfikacji z materiałem nieobrabanym. Opisane zostały przemiany strukturalne zachodzące w materiale w wyniku stosowanej obróbki. Badania zmierzają do uzyskania stopu o jak najmniejszej masie przy jak najwyższych parametrach wytrzymałościowych, co zależy od odpowiedniego doboru proporcji oraz rodzaju dodatków stopowych. Omówione prace badawcze pozwalają na dalszy rozwój analizy materiału w tym zakresie.

Abstract: This publication presents a paper review of magnesium and its modern alloys. Due to the favorable properties of the material, an analysis was made of its possible modifications, which significantly improve these properties and increase the range of material applications. For this purpose, the chemical composition was changed, various methods of producing the tested materials as well as heat and plastic treatment were used. SEM, TEM, XRD tests, EDS analysis, microhardness measurement, corrosion resistance and tensile strength test and scratch-test were performed, in which the results of materials after treatment and modification were compared with untreated materials. Structural changes occurring in the material as a result of the applied treatment were described. Research are going to get the lowest possible weight with the highest possible strength parameters, which depends on the appropriate selection of proportions and the type of alloy additives. The discussed research works allow for further development of material analysis in this area.

Słowa kluczowe: stopy Mg, stopy metali lekkich, stopy Mg-Li, modyfikacja składu chemicznego, modyfikacja własności, obróbka cieplna, obróbka plastyczna

1. WSTĘP

Magnez jest pierwiastkiem chemicznym o liczbie atomowej 12, położonym w grupie IIA układu okresowego o konfiguracji elektronowej $[\text{Ne}]3s^2$ (Rysunek 1). Jest metalem o masie 24,305 u oraz gęstości $1,74 \text{ g/cm}^3$, o temperaturze topnienia 650°C oraz wrzenia 1100°C [1].

IIA	
Mg 12 Magnez 24,305	2
	8
	2
	8
	2

Rysunek 1. Fragment układu okresowego [1]

Figure 1. Part of periodic table [1]

Magnez jest metalem bardzo lekkim o niskich własnościach mechanicznych i dużej aktywności chemicznej. Wytrzymałość na rozciąganie magnezu wynosi ok. 245 MPa, a twardość ok. 35 HB. Ze względu na te własności jest stosowany w technice przede wszystkim w postaci stopów. Czysty magnez jest używany w pirotechnice do wyrobu rakiet świetlnych oraz w metalurgii jako modyfikator lub środek redukujący. Jednak główne zastosowanie magnez znajduje do wytwarzania stopów lub jako dodatek stopowy [1].

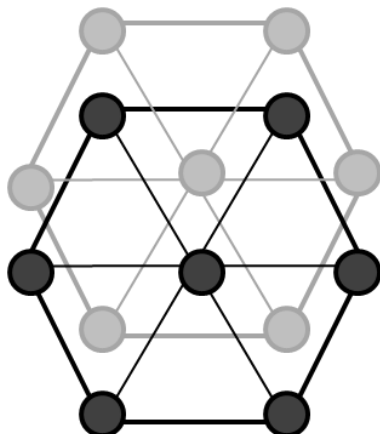
Stopy magnezu charakteryzują się wytrzymałością na rozciąganie wynoszącą $160\div 365 \text{ MPa}$, modułem sprężystości 45 GPa oraz niską gęstością 1740 kg/m^3 . Poprzez wytwarzanie stopów możliwe jest pozyskanie metalu na bazie magnezu o lepszych własnościach niż te, które posiada sam pierwiastek. W ten sposób otrzymany materiał charakteryzuje się korzystnym stosunkiem wytrzymałości do gęstości, dobrą lejniością, dobrą odpornością na pęcznienie oraz zdolnością tłumienia drgań. W niektórych przypadkach zauważono poprawę odporności na korozję. Do typowych pierwiastków stopowych magnezu należą Zn, Al, Li, Sn, Si, Cu, Fe, Sr oraz pierwiastki ziem rzadkich (*ang. Rare Earths – RE*). To od nich zależy kompozycja składu chemicznego, a co za tym idzie – zestawienie własności stopu, które decydują o możliwości jego licznych zastosowań [1].

Magnez charakteryzuje się strukturą hcp, heksagonalną gęstego upakowania (Rysunek 2), która świadczy o niskiej ciągliwości, ponieważ poślizg występuje tylko w płaszczyźnie podstawowej (0001) o kierunku $\langle 112\bar{0} \rangle$ [1-2].

Dodatek w postaci Li zmniejsza gęstość stopu oraz jego podatność na formowanie, co spowodowane jest obecnością struktury regularnej przestrzennie centrowanej (*ang. body centered cubic – bcc*), która cechuje się większą ilością systemów poślizgu. Struktura stopów Mg-Li jest dwufazowa, gdy dodatek Li mieści się w przedziale 5-12%. Po przekroczeniu tej wartości strukturę tę stanowi faza β bcc (Rysunek 3) [2-4].

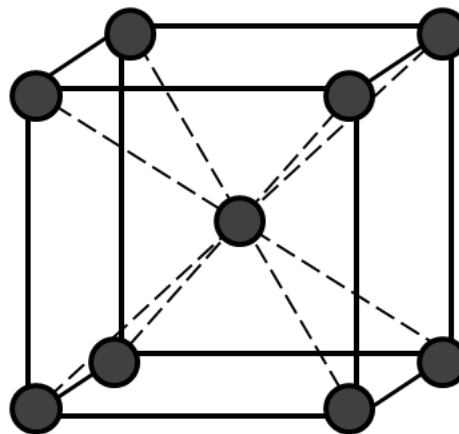
Faza β jest bardziej ciągliwa, przez co przyczynia się do powstawania odkształceń w materiale. Obniża również odporność na korozję, co można poprawić poprzez dodanie innych pierwiastków stopowych tj. Ag, Cd, Al, Zn, które powodują wzmocnienie roztworu

stałego przez utwardzenie wydzieleniowe, co umożliwia poprawę własności odlewniczych, odporności na korozję oraz wytrzymałości właściwej. Proces ten przyczynia się do wytworzenia licznych wydzielen na bazie $MgLi_2X$, które mogą przyczyniać się do koncentracji lub relaksacji naprężeń wewnętrznych. Oprócz modyfikacji dodatkami stopowymi stopów magnezu kolejną metodą mającą na celu poprawę własności stopów jest także zastosowanie odpowiedniej obróbki cieplnej. W tym przypadku do kluczowych należą wygrzewanie i starzenie przeprowadzone w temperaturze i czasie umożliwiającym otrzymanie pożądanych własności [1].



Rysunek 2. Struktura krystalograficzna heksagonalna gęstego upakowania [1]

Figure 2. Hexagonal crystal structure of close packing [1]



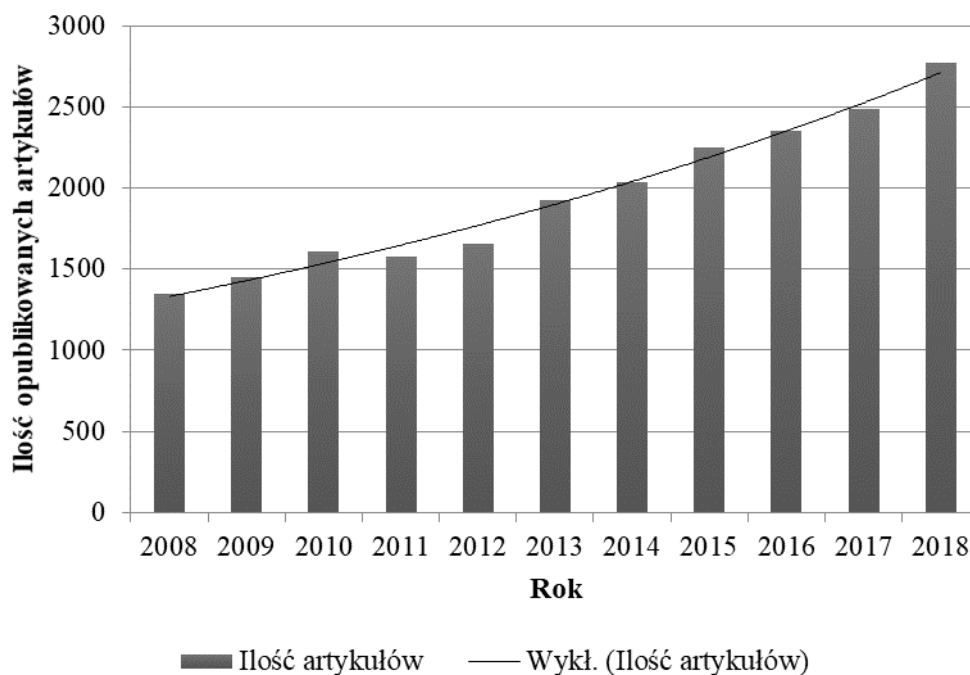
Rysunek 3. Struktura krystalograficzna regularna centrowana przestrzennie [1]

Figure 3. Regular body centered crystal structure [1]

Zastosowanie stopów magnezu uzależnione jest od ich własności, a własności – od odpowiednich dodatków stopowych zawartych w materiale. Tym sposobem możliwe jest otrzymanie stopu wysoce wytrzymałego, o wysokiej plastyczności, odpornego na pełzanie lub na korozję. Dobór tych własności jest zależny od składu chemicznego – ilości oraz rodzaju pozostałych pierwiastków, które znacząco wpływają na mikrostrukturę materiału. W ten sposób stopy magnezu znalazły szerokie zastosowanie i wciąż budzą zainteresowanie środowisk naukowych i przemysłowych [5-7].

Zainteresowanie magnezem w pracach badawczych stale rośnie, co przedstawione zostało na Rysunku 4. Najczęstszym tematem badań jest polepszenie odporności na korozję magnezu oraz jego zachowanie w różnych ośrodkach, co zamieszczono w Tabeli 1. Powodem, dla którego poprawa odporności na korozję magnezu budzi tak wielkie zainteresowanie, jest atrakcyjność magnezu w zastosowaniach w różnych ośrodkach bardziej lub mniej sprzyjających powstawaniu korozji [7].

Jako że magnez jest materiałem metalowym, który w inżynierii biomedycznej stosowany jest na implanty, wymaga szczególnej uwagi. Materiały znajdujące się w ludzkim organizmie nie powinny powodować alergii, podrażnień, nie powinny być także kancerogenne. Dobór odpowiedniego materiału jest pod tym względem kluczowy. Z uwagi na wysoką wytrzymałość magnezu, również wysoką ciągliwość oraz lekkość, jest on perspektywnym materiałem w tej kategorii. Problem natomiast stanowi jego podatność na korozję w środowiskach agresywnych [7].



Rysunek 4. Wykres przedstawiający rosnące zainteresowanie stopami magnezu w pracach badawczych w latach 2008-2018 na podstawie danych Web of Science [7]

Figure 4. The diagram of increasing interest of magnesium alloys research works in 2008-2018 [7]

Tabela 1. Tematy prac badawczych opublikowanych w latach 2013-2018 na podstawie danych Web of Science [7]

Table 1. Topics of research works published in 2013-2018 based on Web of Science data [7]

Tematy artykułów (2013-2018)	Ilość artykułów
Odporność korozyjna	48
Struktura materiału	35
Rozdrabnianie ziarna	30
Walcowanie	28
Nanoszenie powłok	26
Ciągliwość materiału	25
Rekrytalizacja	21
Odształcalność materiału	21
Toczenie	19
Obróbka cieplna	18
Bliźniakowanie	14
Prasowanie	7

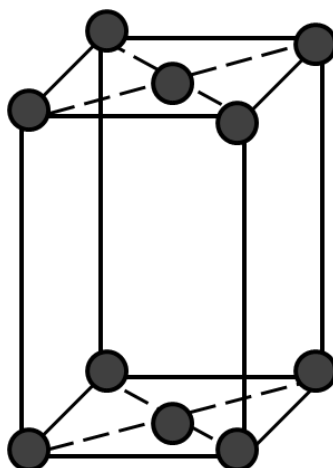
W pracach Xu i.in. [7], dotyczących zagadnień materiałów biomedycznych, zauważono, że postępowanie korozji w metalu przyczynia się do przyspieszenia degradacji materiału, powodując tym samym znaczne zagrożenia w płynach ustrojowych np. [7]:

- uwalnianie się wodoru, a następnie jego przemieszczanie się w kierunku rany pooperacyjnej, co powoduje wydzielanie się licznych pęcherzyków (w niewielkiej ilości nie wpływają negatywnie na stan pacjenta),
- degradacja, która prowadzi do alkalizacji wokół powierzchni implantu na bazie magnezu, co przejawia się wysoką hemolizą, szczególnie niebezpieczną dla życia i zdrowia,
- wzrostem magnezu w organiźmie, wraz z którym rośnie także ciśnienie płynów ustrojowych, co przyczynia się do krótkiej żywotności komórek żywych.

Najnowsze prace badawcze umożliwiają szczegółowe zapoznanie się z wytwarzaniem, strukturą oraz własnościami stopów magnezu, co udokumentowane zostało poprzez przeprowadzenie szeregu badań w tym zakresie. Dokonano przeglądu piśmiennictwa, celem którego jest nakreślenie postępu badawczego oraz możliwości w stosowaniu stopów magnezu.

2. NOWOCZESNE STOPY Mg - OBECNY STAN WIEDZY

Mimo wysokich własności wytrzymałościowych magnezu dokonano licznych badań w celu osiągnięcia jeszcze lepszych własności materiału. Umożliwiło to stosowanie odpowiednich dodatków stopowych. W stopach typu Mg-Gd-Y gęstość pozostała równie niska, jak w przypadku czystego magnezu natomiast jego wytrzymałość mechaniczna ulega podwyższeniu. Zmiany te spowodowane są obecnością dodatków stopowych w postaci Gd i Y. Łatwe roztapianie tych pierwiastków w fazie α wpływa na polepszenie hartowności stopu oraz jego niską gęstość. Główną fazą w stopie typu Mg-Gd-Y podczas starzenia jest faza β o strukturze rombowej centrowanej na podstawie osnowy α -Mg (bco – układ rombowy; ang. *body centered orthorhombic*) (Rysunek 5) [2-4, 8].



Rysunek 5. Struktura krystalograficzna rombowa centrowana na podstawach [2-4]

Figure 5. Orthorhombic crystallographic structure centered on bases [2-4]

Skład chemiczny tych stopów zaczęto modyfikować w celu osiągnięcia jak najwyższych własności mechanicznych. Badaniom w pracach zespołu Xu i.in. [8] poddano stopy Mg-2,0Gd-1,2Y-0,5Zn-0,15Zr oraz Mg-2,0Gd-1,2Y-0,5Zn-0,15Mn. Przygotowano szeroki zakres badań obejmujący badania twardości w czasie hartowania izotermicznego stopów, badanie mikrostruktury stopu pod skaningowym mikroskopem elektronowym, badania rentgenowskie składu fazowego, analizę składu chemicznego EDS oraz badania

wytrzymałościowe. Postępowanie to wykazało, że stop Mg-2,0Gd-1,2Y-0,5Zn-0,15Zr cechował się wysoką twardością w skali Vickersa przed obróbką, a także po niej. Spowodowane jest to obecnością struktury bimodalnej w obu stopach. W przypadku stopu z dodatkiem Zr dodatkowo zauważono większą ilość wydzielen. Wykazano istnienie fazy β o strukturze eliptycznej wytrącającej się z fazy α . Zauważono niewielkie wydzielenia fazy LPSO (*ang. Long-Period Stacking Order*) oraz fazy γ , które otaczają fazę β [8-11].

Stwierdzono podobieństwo składu chemicznego do związku $Mg_5(Gd, Y)$ wraz z dodatkiem Mn lub Zr w zależności od zbadanego stopu. W przypadku stopu z dodatkiem Zr zachowana została faza β (Gd+Y). W wyniku rozciągania próbek w podwyższonej temperaturze wykazano, że oba stopy cechują się wysokimi własnościami mechanicznymi w podwyższonej temperaturze. Stabilność cieplna stopów wynika z obecności faz LPSO, β oraz γ , które wydzielają się na granicach fazy α , chroniąc ją przed wzrostem temperatury. Wyższa temperatura natomiast skutkuje rozrostem ziarn, a co za tym idzie, wzmożonym ruchem dyslokacji, co wpływa silnie na wyższe odkształcenia materiału. W wyniku badania stwierdzono wyższą odporność na pełzanie stopu Mg-2,0Gd-1,2Y-0,5Zn-0,15Mn [8, 12-17].

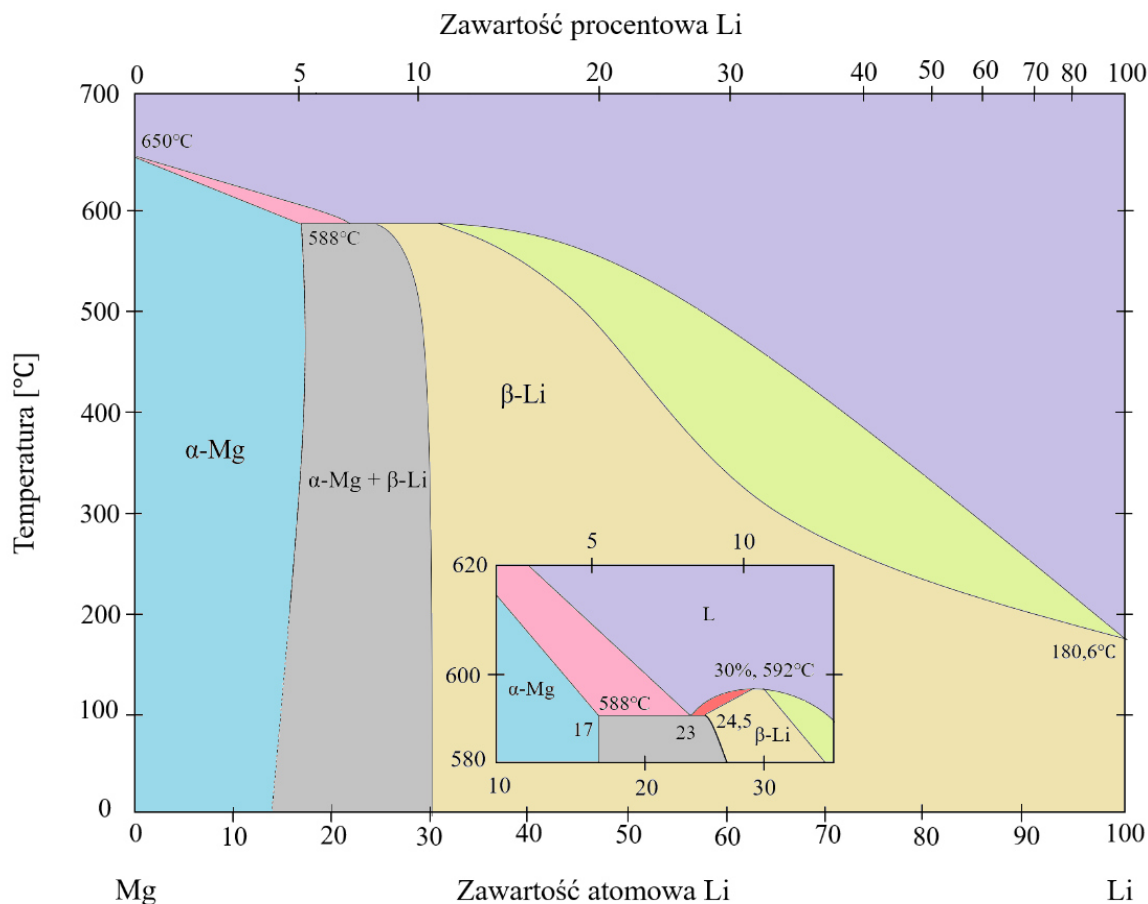
Za modyfikację własności nie jest odpowiedzialne jedynie stosowanie dodatków stopowych. W tym celu możliwe jest także zastosowanie odpowiedniego procesu obróbki materiału, bądź zadbanie o jego możliwości u samego początku – w momencie ich wytwarzania. Najlepszy efekt daje zastosowanie wszystkich wyżej wymienionych metod. Na skutek tego przebadano wpływ obróbki plastycznej na stop magnezu. Qiong i.in. [18] wykonali badania na odlewniczym stopie magnezu AZ91, który został poddany równomiernemu prasowaniu kątowemu (ECAP), równomiernemu prasowaniu kątowemu wraz z walcowaniem (ECAP+R) oraz samemu walcowaniu (R). Następnie próbki wyżarzono.

Struktura próbki odlewniczej składa się z fazy α , która otoczona jest wydzieleniami gruboziarnistej fazy β , będącej związkiem $Mg_{17}Al_{12}$. Technologia ECAP oraz ECAP+R wpłynęła na postać fazy β , powodując jej rozdrobnienie. Na pierwszy rzut oka jej struktura jest zbliżona do struktury próbki R. Dowodzi to, że równomierne prasowanieątowe ma znaczący wpływ na dalszą postać struktury. Metoda ECAP umożliwia otrzymanie ziarn drobnych. Dodatkowy proces walcowania wpływa na ich wydłużenie [18-19].

Technologia ECAP+R wpływa na jednolitość stopu i rozdrobnienie jego ziarn. Silne odkształcenie w procesie walcowania przyczynia się do powstania wysokiej gęstości dyslokacji i wytrącenia fazy β [18].

Rozwój badań skupia uwagę na opisanych we wstępie stopach na bazie Mg-Li. Stopy magnezu z dodatkiem Li zwracają swoją uwagę ze względu na wysoką ciągliwość, przy czym materiał ten cechuje się niespotykaną lekkością. Ze względu na heksagonalną budowę magnezu, utrudniony jest poślizg w materiale oraz odkształcalność magnezu w temperaturze pokojowej. Z tego też powodu do magnezu dodaje się dodatek stopowy litu [20].

Z układu równowagi fazowej Mg-Li (Rysunek 6) wynika, że stop o stężeniu 4% wt. Li wykazuje strukturę roztworu litu w magnezie typu α -Mg o sieci heksagonalnej. Stop taki odznacza się wysoką wytrzymałością. Stop Mg-Li zawierający 12% wt. litu wykazuje strukturę β -Li o sieci regularnej przestrzennie centrowanej odpowiedniej dla roztworu magnezu w litie. Taki stop charakteryzuje się wysoką ciągliwością, a więc jest podatny na odkształcenia w różnych temperaturach i nie ma tendencji do kumulowania naprężeń. Największą wadą tych stopów jest wysoka aktywność chemiczna, a co za tym idzie – podatność na korozję [20].



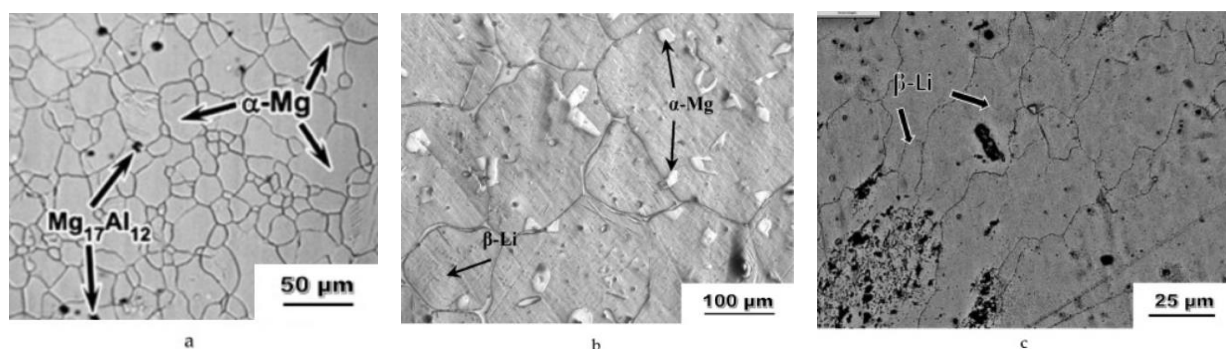
Rysunek 6. Układ równowagi fazowej Mg-Li [21]

Figure 6. Mg-Li constitution diagram [21]

Stopy Mg-Li-Al cechują się niską odpornością na korozję, co uniemożliwia stosowanie ich w każdym środowisku. Sam dodatek aluminium poprawia odporność na korozję stopu, natomiast jest to wciąż niewystarczające, aby stop ten stosować w środowisku typowo korozyjnym. W tym celu stop ten poddaje się dodatkowej obróbce plastycznej, cieplnej i powierzchniowej [20].

Badania ściskania na gorąco oraz sprężania izotermicznego stopów Mg-Li-Al [20] wykazały, że wraz ze wzrostem odkształcenia wzrasta ilość naprężeń. Dodatek Li powyżej 5% zwiększa naprężenie ścinające, co wpływa na zwiększenie twardości stopu. Dodatek w postaci pierwiastka Al wpływa na wytworzenie się osadu Al-Li, co zwiększa wytrzymałość stopu, a zatem obniża jego ciągliwość. W przypadku stopu przekraczającego 12% Li występuje spadek naprężeń dla odpowiednich temperatur i szybkości odkształcania, co oznacza, że większa zawartość Li obniża własności wytrzymałościowe, a zwiększa ciągliwość stopu. Stop zawierający ponad 5%, lecz mniej niż 12% Li utrzymał wysoką wytrzymałość mechaniczną oraz zyskuje odporność na korozję ze względu na dwufazową strukturę [20].

Badanie metalograficzne z zastosowaniem elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) stopu zawierającego poniżej 5% Li wykazało obecność fazy α z licznymi bliźniakami oraz wytrąceniami $Mg_{17}Al_{12}$ (Rysunek 7), co wpłynęło na poprawę własności wytrzymałościowych stopu. Stop ten nie jest ciągliwy [20].



Rysunek 7. Zdjęcia SEM stopu na bazie Mg-Li o zawartości: (a) 5% wt. Li, (b) 9% wt. Li, (c) 12% wt. Li [20]

Figure 7. SEM photos of Mg-Li alloy with content: (a) 5% wt. Li, (b) 9% wt. Li, (c) 12% wt. Li [20]

Stop o zawartości Li w zakresie od 5% wt. do 12% wt. wykazuje obecność fazy β zawierającej 9% Li oraz płatkowej fazy α , będącej roztworem litu w magnezie. W mikrostrukturze dostrzegalne są także liczne dyslokacje, które świadczą o ciągliwości stopu [20].

Struktura stopu o zawartości Li przekraczającej 12% cechuje się wydłużonymi ziarnami fazy β , będącej roztworem magnezu w litie, co świadczy o jego wysokiej ciągliwości [20].

Warunki badań Rezawana i.in. [20] zostały dobrane w sposób eksperymentalny, przy czym najkorzystniejszą ciągliwością oraz wytrzymałością odznacza się stop o składzie chemicznym przedstawionym w Tabeli 2.

Dalsze badania wciąż bazowały na stopie Mg-Li-Al. Tym razem zespół Rita i.in. [22] określił dokładną zawartość pierwiastków chemicznych, co przedstawia Tabela 3. W składzie tym zauważyć można dodatek Sn [20, 22].

Tabela 2. Skład chemiczny stopu Mg-Li-Al [20]

Table 2. Chemical compound of Mg-Li-Al alloy [20]

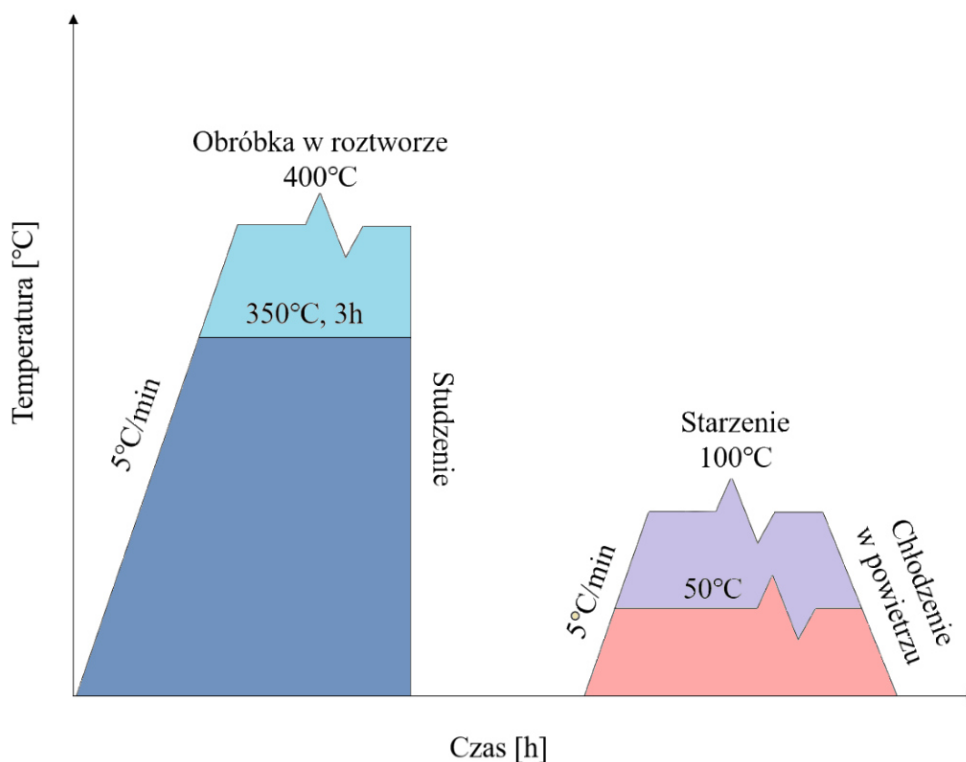
Mg	Li	Al
91,35%	7,65%	1%

Tabela 3. Skład chemiczny stopu Mg-Li-Al-Sn [22]

Table 3. Chemical compound of Mg-Li-Al-Sn alloy [22]

Mg	Li	Al	Sn
83%	9%	7%	1%

Zespół Rita i.in. [22] zbadał odlewniczy stop LAT971 o strukturze dwufazowej. Faza α zawiera związki na bazie Mg-Li-Sn, natomiast faza β składa się ze związków na bazie Mg-Al-Li, będących związkiem $MgLi_2Al$. Stop LAT971 odznacza się lepszą odpornością na korozję, lepszą wartością modułu Younga, odpornością na zużycie oraz nie ulega procesom starzenia w temperaturze pokojowej, co jest główną wadą konwencjonalnych stopów Mg-Li. Próbkę do badań poddano obróbce cieplnej (Rysunek 8) [20,22].



Rysunek 8. Obróbka cieplna stopu LAT971 [22]

Figure 8. Thermal treatment of LAT971 alloy [22]

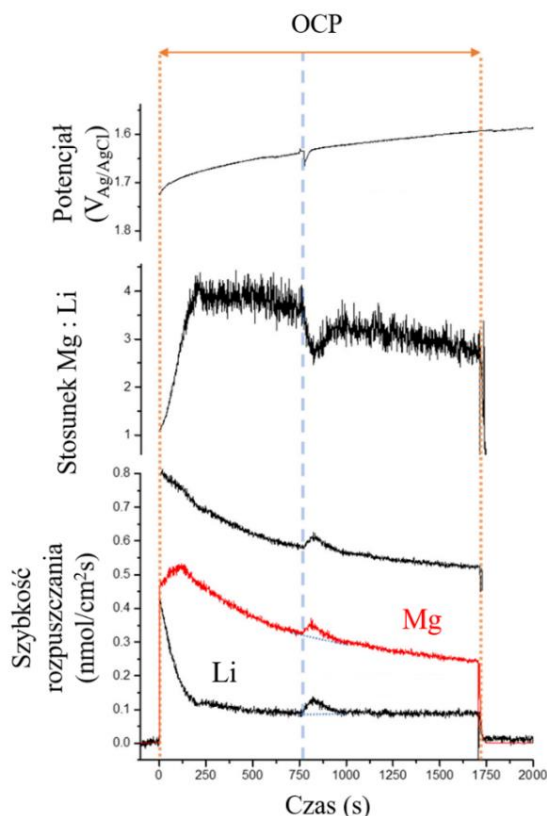
Zawarte w mikrostrukturze fazy międzymetaliczne to fazy Mg_2Sn oraz $MgLi_2Sn$. Obecne są także wydzielenia wtórne gruboziarniste $AlLi$ oraz $MgAl_2Li$ rozmieszczone w fazie β . W wyniku obróbki cieplnej fazy pierwotne uległy rozpuszczeniu, a fazy wtórne wydłużeniu. Skutkiem prowadzenia procesu obróbki cieplnej w wyższej temperaturze jest rozpuszczenie wydzielen pierwotnych, natomiast zatrzymane zostają wydzielenia wtórne. Dla próbek starzonych wykryto obecność tych samych faz, tj. α -Mg, β -Li, $AlLi$, $MgAl_2Li$, Mg_2Sn , $MgLi_2Sn$, w wyniku czego dochodzi do wytrącania się związku $MgAl_2Li$, który następnie ulega rozkładowi na $AlLi$ i fazy β -Li w temperaturze $50\div 70^\circ C$. Wraz ze wzrostem starzenia wydzielanie $AlLi$ zmniejsza się [22].

Badanie twardości metodą Vickersa wykazało umocnienie wydzieleniowe po obróbce cieplnej poprzez obecność związków $AlLi$ oraz $MgAl_2Li$, które odznaczają się kolejno zmiękczeniem stopu oraz jego umocnieniem. Zwiększenie czasu starzenia dla próbek poddanych temu procesowi przyczyniło się do rozpuszczenia wydzielenia $MgAl_2Li$ oraz wzrostu obecności związku $AlLi$. Wyższa temperatura starzenia przekłada się jednak na znacznie większy spadek twardości [22].

Wyniki badań testu na zarysowane (Scratch Test) tych stopów wykazały, że stopy po obróbce cieplnej wykazują niższy współczynnik tarcia niż stopy po odlaniu bez obróbki cieplnej. W obu przypadkach faza β ma wyższy współczynnik tarcia od fazy α , a więc jest bardziej chropowata ze względu na wzrost twardości stopu. Z badania SEM wynika, że większą podatność na zarysowanie wykazują stopy po odlewaniu. Po obróbce szerokości fazy α oraz β uległy zmniejszeniu [22].

Stopy na bazie Mg-Li mogą zawierać dodatki stopowe takie jak Li, Al, Y i Zr, co wpływa na strukturę oraz własności materiału. W pracy Yuanming i.in. [23] zastosowano wszystkie wcześniej omówione sposoby polepszenia własności magnezu. Próbkę Mg-Li(-Al-Y-Zr) wytworzono technologią odlewania, a następnie poddano walcowaniu oraz obróbce cieplnej [23].

Próbki poddano działaniu roztworu NaCl, a następnie wykonano zarysowanie na ich powierzchni w celu zbadania wydzielania się poszczególnych pierwiastków ze stopu.



Rysunek 9. Rozpuszczanie Li i Mg w funkcji czasu [23]

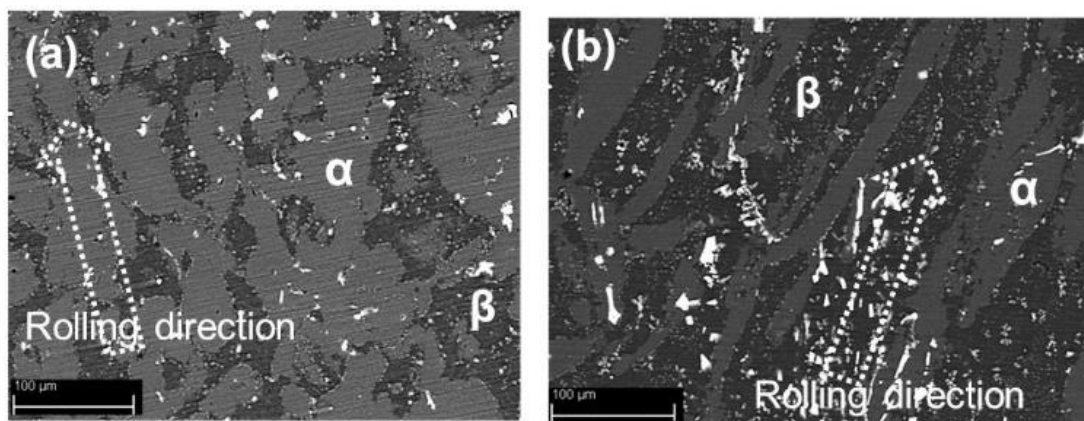
Figure 9. Dissolution of Li and Mg as a function of time [23]

Nie wykryto mierzalnego rozpuszczania się dodatków stopowych takich jak Al lub Y. Z wykresu można odczytać, że Li zaczyna się rozpuszczać dopiero w momencie zetknięcia się pierwiastka z roztworem testowym. Rozpuszczalność Li silnie maleje, następnie poziom ten ulega stabilizacji. W przypadku Mg zachowanie jest inne. Wydzielanie z początku jest intensywne, następnie zaczyna się stopniowo zmniejszać [23].

W stopach magnezu bez dodatku litu zachowanie stopu się różni. Ich gęstość prądu korozji rośnie, natomiast szybkość rozpuszczania się pierwiastków wzrasta. Może to wskazywać na inny mechanizm korozyjny badanego stopu. Badanie wykazuje, że stosunek wydzielania się Mg:Li wyniósł 1:1. Test ukazuje możliwość, że ilość wydzielającego się Mg oraz jego rozpuszczalność może być znacznie większa niż zostało to zbadane. Są to wartości niemierzalne. Zarysowanie powierzchni powoduje przedostanie się tlenu do wnętrza materiału. Dochodzi do pasywacji, podczas której na stopach na bazie Mg-Li wytwarza się warstwa

chroniąca stop przed nadmiernym wydzieleniem się pierwiastków Mg. Wzmoczone wydzielenie się Mg przyczynia się do zwiększonej podatności materiału na korozję [23].

Zachowanie stopu LAT971 porównano z własnościami stopu LATZ9531, co przedstawiono w badaniach Kumara i.in. [24]. Badania mikrostruktury wykazują, że jest to struktura wielofazowa. Faza α jest fazą dendrytyczną. Stop LAT971 zawiera wydłużoną fazę β połączoną z fazą α o kształcie listew ułożonych w kierunku walcowania. Stop LATZ9531 zawiera natomiast fazę α oraz β w kształcie listew (Rysunek 10) [24].



Rysunek 10. Zdjęcia SEM stopu (a) LAT971, (b) LATZ9531 [24]

Figure 10. SEM photos of (a) LAT971 alloy, (b) LATZ9531 alloy [23]

Badanie to udowodniło, że faza α odznacza się większą rozpuszczalnością Al niż faza β . Podobne wyniki odnotowano dla stopu LATZ9531. Różniły się one jednak dodatkową zawartością takich pierwiastków stopowych jak Sn i Zn w obu fazach. W przypadku stopu LAT971 dostrzeżono umocnienie, co potwierdza wzrost mikrotwardości [24].

Dla stopu LAT971 średnia szerokość zarysowania wynosiła 4,82 μm dla fazy α i 4,68 μm dla fazy β . Dla stopu LATZ9531 wartości dla tych faz wynosiły 4,97 μm i 4,25 μm odpowiednio. Różnica w szerokościach wynika z obecności związków fazowych i obecności dodatków stopowych w postaci Sn i Zn, które zapewniają materiałowi odporność na zużycie trybologiczne. Wydzielenia występujące w stopach przyczyniają się do zmniejszenia zużycia stopu [24].

Liu i.in. [25] badali stop magnezu na bazie Mg-Li ze względu na wysokie napięcie korozji magnezu wynoszące 3,09 V, pojemność elektryczną 2200 mAhg^{-1} oraz gęstość energii 6800 Whkg^{-1} , co klasyfikuje magnez jako materiał odpowiedni do produkcji baterii. Posiada on niestety kilka wad, do których należą nieodwracalna polaryzacja oraz niska wydajność. Badaniom w szczególności podlegała warstwa pasywacyjna $\text{Mg}(\text{OH})_2$, która pogarsza wydajność rozładowań. Można temu zapobiec poprzez dodanie odpowiednich dodatków stopowych takich jak Al, Pb, Li, Sn, In, Ga, Hg oraz pierwiastków ziem rzadkich lub walcowanie i wytlaczanie. Do badań posłużył stop α , stop $\alpha+\beta$ i stop β [25].

Wszystkie stopy wykazują niezmiennie w czasie potencjały korozyjne, co wynika z ich zmodyfikowanej przez proces walcowania mikrostruktury. Potencjał stopu α oraz $\alpha+\beta$ rośnie, natomiast potencjał rozładowania stopu β wciąż pozostaje niezmienny. Świadczy to o zjawisku silnej depolaryzacji. Stop β jest odpowiedni dla akumulatorów o dużej mocy. Napięcie ogniwa silnie spada, co oznacza, że stop β charakteryzuje się najwyższym napięciem oraz gęstością

mocy spośród badanych stopów magnezu. Stop ten odznacza się zdolnością do wyładowań [25-27].

Stop β jest najbardziej odporny na działanie środowiska korozyjnego. Niekiedy gęstość prądu korozyjnego może jednak być większa, a stop zachowa wciąż wysoką odporność na korozję. Wynika to z obecności w strukturze fazy $AlLi$, która podwyższa gęstość prądu korozyjnego, lecz tym samym podwyższa odporność na korozję stopu [25-29].

3. KIERUNKI ROZWOJU

W ciągu ostatnich trzech lat osiągnięto znaczący postęp w dziedzinie odlewów z dodatkiem pierwiastków ziem rzadkich i kutech stopów magnezu oraz kompozytów na bazie magnezu, zaawansowanych technologii odlewów, zaawansowanych technologii przetwarzania i funkcjonalnych materiałów magnezowych, takich jak akumulatory jonowo-magnezowe, magazynowanie wodoru przez materiały na bazie magnezu, stopy biomagnezowe itp. Uważa się, że magnez i jego stopy, ze względu na ich doskonałe właściwości fizyczne i chemiczne, takie jak niska gęstość, dobre właściwości tłumiące, biokompatybilność, biodegradacja, zdolność do magazynowania wodoru oraz wysoka pojemność właściwa baterii, mają duże możliwości zastosowania w takich dziedzinach jak lotnictwo, transport, elektronika, inżynieria biomedyczna i energetyka. Niska wytrzymałość, stosunkowo słaba plastyczność i odporność na korozję stopów magnezu utrudniają stosowanie ich na dużą skalę. Jeśli chodzi o materiały funkcjonalne, problemy takie jak zbyt duża szybkość degradacji stopów Mg oraz intensywność wydzielania się wodoru wciąż wymagają rozwiązania [30,31].

Na przestrzeni lat, dzięki przeprowadzeniu licznych badań nad tymi materiałami, udało się osiągnąć obecnie maksymalną wytrzymałość na rozciąganie wynoszącą 500 MPa oraz wydłużenie przekraczające 30%. Poprzez wcielenie inżynierii powierzchni, zaczęto konstituować warstwy powierzchniowe na magnezie i jego stopach w celu poprawienia własności antykorozyjnych oraz trybologicznych materiałów. W wyniku kolejnych badań sukcesem zakończyło się także zminimalizowanie wydzielania się wodoru, a więc zwiększenie zdolności do magazynowania wodoru przez materiały na bazie magnezu. Postęp zauważalny jest także wśród funkcjonalnych materiałów magnezowych, których przewodność cieplna znacznie się poprawiła, co umożliwiło stosowanie magnezu w diodach LED. Powyższe przedstawienie najnowszych rezultatów świadczy o szerokiej funkcjonalności magnezu i jego interesujących właściwościach wynikających z poddania go odpowiedniej obróbce. Jej brak zdecydowanie zawęża zastosowanie magnezu [30-32].

3.1. Odlewnicze stopy magnezu

Żaroodporne stopy magnezu

Najnowsze badania koncentrują się na stopach magnezu z dodatkami metali ziem rzadkich (*ang. Rare Earth – RE*). Dodatek gadolinu jest rzadko spotykany ze względu na kosztą wytworzenia stopu oraz jego kolejne przetwórstwo. Badania jednak wykazują, że zwiększa on właściwości wytrzymałościowe, co podane zostało w Tabeli 4 [30].

Tabela 4. Własności wytrzymałościowe żaroodpornych stopów magnezu w temperaturze pokojowej oraz w 200°C [30]

Table 4. Strength properties of heat-resistant magnesium alloys in room temperature and in 200°C [30]

	25°C			200°C		
	R _e [MPa]	R _m [MPa]	A [%]	R _e [MPa]	R _m [MPa]	A [%]
Mg-3Gd-2Ca	-	-	-	-	-	-
Mg-7Al-3Ba-3Ca	203	230	1,6	-	-	-
Mg-10Gd-3Y-0,5Zr	247	360	2,7	250	350	-
Mg-3,5Sm-2Yb-0,6Zn-0,5Zr	297	228	5,7	182	279	18,2

Stop Mg-3Gd-2Ca charakteryzuje się dobrą odpornością na pełzanie, co zapewnia faza będąca roztworem Gd-Ca. Stop Mg-7Al-3Ba-3Ca cechuje się wysoką odpornością na pełzanie w szczególności w temperaturze wynoszącej 200°C. Struktura stopu wykazała także liczne wydzielenia, które zapobiegają tworzeniu się niestabilnej termicznie fazy Mg₁₇Al₁₂. Odlew piaskowy Mg-10Gd-3Y-0,5Zr odznacza się wysoką wytrzymałością w temperaturze pokojowej oraz w podwyższonej. Odznacza się także doskonałą żaroodpornością. Stop odlewniczy Mg-3,5Sm-2Yb-0,6Zn-0,5Zr odznacza się wysokimi własnościami wytrzymałościowymi oraz ciągliwością w podwyższonych temperaturach oraz temperaturze pokojowej, co zostało zapewnione dzięki obecności drobnoziarnistości struktury wydzielen. W Tabeli 4 zamieszczono wartości własności wytrzymałościowych dla stopów poddanych badaniu w temperaturze 25°C oraz 200°C [30].

Stopy magnezu z pierwiastkami ziem rzadkich

Badania nad tymi stopami w głównej mierze polegały na uzyskaniu jak najwyższej wytrzymałości na rozciąganie, przy czym stop ten za każdym razem osiągał niewielkie wydłużenie. To właśnie zwiększenie wydłużenia było głównym tematem najnowszych opracowań [30]. Własności te zostały przedstawione w Tabeli 5 dla stopów odlewniczych na bazie Mg, Gd i Y, które dotyczyły badań ostatniej dekady [30,31].

Stop Mg-10Gd-2Y-1Zn-0,5Zr odznacza się najlepszymi własnościami mechanicznymi ze względu na występującą w nim fazę LPSO. Stop Mg-12Gd-0,8Zn-0,5Zr należy do stopów wysokowytrzymałych. Efekt można osiągnąć poprzez przesycaenie stopu w 530°C w czasie 18 godzin, a następnie starzenie w temperaturze 225°C przez 8 godzin. Stop Mg-10Gd-3Y-0,5Zr charakteryzuje się wysoką ciągliwością, co spowodowane jest obecnością licznych płaszczyzn poślizgu w strukturze materiału [30].

Tabela 5. Parametry poszczególnych stopów magnezu z dodatkami pierwiatków ziem rzadkich [30]

Table 5. Parameters of individual magnesium alloys with addition of RE [30]

Stop	Metoda odlewania	Parametry obróbki cieplnej	R _e [MPa]	R _m [MPa]	A [%]
Mg-10Gd-1Zn-0,5Zr	Odlewanie kokilowe	460°C x 12h + 200°C x 48h	205	303	6,6
Mg-10Gd-2Y-1Zn-0,5Zr	Odlewanie kokilowe	480°C x 12h + 200°C x 12h	252	351	10,2
Mg-12Gd-0,8Zn-0,5Zr	Odlewanie w formach piaskowych	530°C x 18h + 225°C x 8h	-	348	2,6
Mg-10Gd-3Y-0,5Zr	Odlewanie w formach piaskowych	525°C x 12h + 250°C x 12h	-	325	5
Mg-2Zn-0,2Y-0,5Nd-0,4Zr	Odlewanie kokilowe	Temperatura odlewania	89	203	3,5

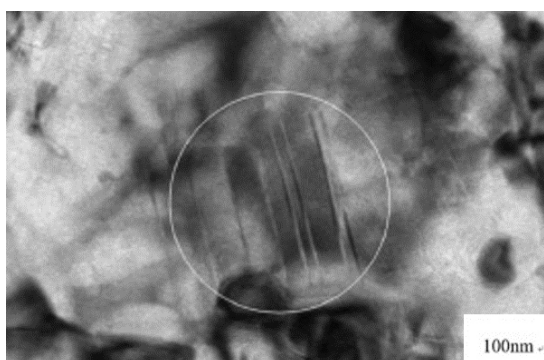
3.2. Kute stopy magnezu

Ultralekkie stopy magnezu

Ze względu na niską gęstość stop na bazie Mg-Li jest szeroko stosowany w lotnictwie i elektronice 3C (komputery, komunikacja i elektronika użytkowa; *ang. computers, communications, consumer electronics*). Stop Mg-Li ma dobrą plastyczność, ale niską wytrzymałość i słabą odporność na korozję. Ostatnie badania [30] dotyczyły poprawy wytrzymałości stopu w oparciu o kontrolę składu stopu i udoskonalenie ziarna. Właściwości mechaniczne typowych kutej stopów Mg na bazie Mg-Li w ciągu ostatnich dwóch lat zestawiono w Tabeli 6 [30,32].

Poprzez dodanie pierwiastków Zn i Y w stopie magnezu zauważalna jest podwyższona wytrzymałość mechaniczna, odporność na korozję oraz stabilność termiczna. Najlepsze własności odnotowano w przypadku stopu Mg-14Li-6Zn-1Y, co spowodowane jest specyficzną dwudziestościenną kwazikrystaliczną strukturą krystalograficzną stopu [30].

W celu uzyskania super lekkiego stopu o wysokiej wytrzymałości i wydłużeniu, stop LA141 poddano walcowaniu kriogenicznemu z dużym stopniem zgniotu wynoszącym 90%. W wyniku tej obróbki wytworzone zostały tzw. nano-bliźniaki przedstawione na Rysunku 11. Potwierdzono także obecność zrekrytalizowanych ziarn, co wpłynęło na podwyższone wartości badanych materiałów [30-32].



Rysunek 11. Zdjęcia SEM nano-bliźniaków w strukturze stopu LA141 [30]
 Figure 11. SEM photos of nano-twins in the LA141 alloy's structure [30]

Tabela 6. Parametry dla różnych kutych stopów magnezu [30]
 Table 6. Parameters for different forged magnesium alloys [30]

Stop	Proces	R _e [MPa]	R _m [MPa]	E [%]
Mg-7Li-3Al-2Zn-0,2Zr	Wytłaczanie na gorąco	-	276	19,7
Mg-1Li-3Al-2Zn-0,2Zr	Wytłaczanie na gorąco	-	245	30,5
Mg-12Li-3(Al-Si)	Wytłaczanie na gorąco	-	173	26,0
Mg-14Li-6Zn-1Y	Wytłaczanie na gorąco	149	168	28,2
Mg-14Li-1Al	Walcowanie kriogeniczne	-	223	25,8
Mg-9Li-3Al-2,5Sr	Wytłaczanie na gorąco	-	230	18,1
		-	208	21,6
Mg-9Li	Walcowanie na gorąco	132	141	25,8
		160	171	17,6
Mg-6,4Li-3,6Zn-0,37Al-0,36Y	Kucie na gorąco	-	286	31,8

4. PODSUMOWANIE

W ciągu ostatnich lat zauważono zdecydowany wzrost zainteresowania magnezem. Z uwagi na jego niską gęstość, zaczęto modyfikować jego skład chemiczny poprzez dodanie pierwiastków stopowych oraz modyfikację struktury przez zastosowanie obróbki cieplnej i plastycznej, które pozwalają umocnić bądź też uplastyczyć stop. Modyfikacje te umożliwiają stosowanie stopów magnezu w środowiskach, w których dotąd magnez nie mógł występować, ponieważ groziło to jego szybkim zniszczeniu, co na szeroką skalę świadczyło o nieopłacalności stosowania magnezu w przemyśle. Przeprowadzone procesy umożliwiły

pozyskanie stopów magnezu odznaczających się wysoką wytrzymałością, wysoką ciągliwością oraz relatywnie wysoką odpornością na korozję [32].

Najnowsze badania pozwoliły uzyskać stopy magnezu o własnościach dotąd niespotykanych takich jak ultralekkie stopy Mg-Li. Dzięki rozwijającym się technologiom opartym również na inżynierii powierzchni, która poprzez obróbkę laserową doprowadziła do zwiększonej wytrzymałości i odporności na korozję stopu, lub wytwarzaniu materiałów kompozytowych o własnościach niemożliwych do uzyskania w inny sposób, magnez i jego stopy znalazły zastosowanie nie tylko na elementy maszyn w przemyśle konstrukcyjnym i motoryzacyjnym, gdzie zasadniczym problemem jest zmniejszenie zużycia paliwa przez silnik, co oznacza ograniczenie ilości CO₂, a to związane jest z obniżeniem masy konstrukcji, ale także w lotnictwie, kosmonautyce oraz w akumulatorach ze względu na ich zdolność do magazynowania energii [32].

Do licznych odkryć przyczyniły się różnorakie metody badań materiałów, pozwalające na identyfikację składu chemicznego i fazowego materiałów. Poprzez dogłębną analizę zauważono, że badane wydzielenia wielofazowe cechują własności odmienne niż własności każdego pierwiastka je tworzącego z osobna. Kierując się składem chemicznym wydzielen, zaczęto dążyć do wytworzenia stopu na bazie tychże pierwiastków chemicznych, co umożliwia stosowanie stopów magnezu w coraz nowszych dziedzinach oraz branżach. W tym celu wydzielono dwie rozbieżne grupy stopów magnezu. Do pierwszej z nich należy Mg z dodatkiem 2÷10% Al oraz niewielką zawartością Zn i Mn, a także Mg połączony z Zn. Stopy te charakteryzują się stabilnością w temperaturze nieprzekraczającej 120°C oraz niską ceną. Do drugiej grupy należą stopy magnezu wraz z takimi dodatkami pierwiastków ziem rzadkich RE, które w połączeniu z Zr zapewniają drobnoziarnistość mikrostruktury, odporność termiczną stopu, wysokie własności wytrzymałościowe, odporność na pełzanie w temperaturze 200÷300°C oraz wysoką odporność na korozję [32].

Tym sposobem, pomimo słabych własności magnezu ograniczających szerokie zastosowanie, materiał ten w postaci stopu okazał się awangardowym materiałem wielu projektów oraz rozwiązaniem licznych problemów technologicznych [32].

PODZIĘKOWANIE

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.



Rzeczpospolita
Polska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



LITERATURA

1. L.A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, WNT, Warszawa, 2002.
2. L.A. Dobrzański, Metalowe materiały inżynierskie, WNT, Warszawa, 2004.
3. E. Gronostaj, (2015), Elementy krystalochemii. Temat 10, dostęp z dnia: 28.04.2020

- <http://chemia.wpt.kpswjg.pl/semestr1/temat10/temat10.html>
4. S. Baran, (2015), Podstawy fizyki materii skondensowanej – struktura krystaliczna, dostęp z dnia: 23.04.2020
<https://docplayer.pl/13934743-S-baran-podstawy-fizyki-materii-skondensowanej-struktura-krystaliczna-struktura-krystaliczna.html>
 5. L.A. Dobrzański, T. Tański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, M. Król, S. Matal, J. Domagała-Dubiel, Obróbka cieplna stopów Mg-Al-Zn, Open Access Library 5/11, 78-107.
 6. E. Hadasik, D. Kuc, Obróbka plastyczna stopów magnezu, Obróbka Plastyczna Metali 24/2 (2013) 131-146.
 7. T. Xu, Y. Yang, X. Peng, J. Song, F. Pan, Overview of advancement and development trend on magnesium alloy, Journal of magnesium and alloys 7/3 (2019) 536-544.
 8. C. Xu, T. Nakata, G.H. Fan, X.W. Li, G.Z. Tang, S. Kamado, Enhancing strength and creep resistance of Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloy by substituting Mn for Zr, Journal of magnesium and alloys 7/3 (2019) 388-399.
 9. R.W. Kelsall, I.W. Hamley, M. Geoghegan, Nanotechnologie, PWN, Warszawa, 2008.
 10. P. Śliwa, K. Berent, J. Przewoźnik, J. Cieślak, Mössbauer investigations of the α -phase in the $Al_xCrFeCoNi$ high entropy alloys, Journal of alloys and compounds 814 (2020).
 11. M. Faryna, Dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych w skaningowym mikroskopie elektronowym. Elementy teorii i praktyki, Wydawnictwo AGH, Kraków, 2012.
 12. K. Grudziński, Ćwiczenia laboratoryjne z wytrzymałości materiałów, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin, 1972.
 13. J. Ratajczak, opracowanie nt. Wyznaczanie modułu Young'a, umownej granicy proporcjonalności i umownej granicy plastyczności, Wydawnictwo Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technicznego w Szczecinie, Szczecin, 2013.
 14. Z. Dyląg, A. Jakubowicz, Z. Orłoś, Wytrzymałość materiałów, WNT, Warszawa, 2007.
 15. A. Teter, Instrukcja do laboratorium z Wytrzymałości Materiałów: Swobodne skręcanie prętów kołowych, Politechnika Lubelska, Lublin, 2008.
 16. M. Niezgodziński, T. Niezgodziński, Wytrzymałość materiałów, PWN, Warszawa, 2002.
 17. M. Bartkowiak-Jowska, (2016), Pełzanie wybranych elementów konstrukcyjnych, dostęp z dnia: 29.04.2020
<https://docplayer.pl/45774951-Pelzanie-wybranych-elementow-konstrukcyjnych.html>
 18. X. Qiong, M. Aibin, L. Yuhua, S. Jiapeng, Y. Yuchun, J. Jinghua, N. Chaoying, Microstructure evolution of AZ91 alloy processed by a combination method of equal channel angular pressing and rolling, Journal of magnesium and alloys 8/1 (2020) 192-198.
 19. A. Piątkowski, (2012), Badanie struktury materiałów metodą dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych, dostęp z dnia: 4.05.2020
<https://www.labportal.pl/article/badanie-struktury-materialow-metoda-dyfrakcji-elektronow-wstecznie-rozproszonych-ebsd>
 20. I. Rezawana, H. Meysam, Statistical optimalization of stress level in Mg-Li-Al alloys upon hot compression testing, Journal of magnesium and alloys 7/2 (2019) 203-217.
 21. A. Biało-brzeski, K. Saja, M. Żmudzińska, Badania korozyjności stopów dwuskładnikowych Mg-Li przeznaczonych do przeróbki plastycznej, Przegląd Odlewnictwa 62/11-12 (2013) 530-541.
 22. M. Rita, M. Dhruv, B. Kantesh, Effect of heat-treatment on microstructure, mechanical and tribological properties of Mg-Li-Al based alloy, Journal of materials research and technology 9/3 (2020) 4749-4762,

23. Y. Yuanming, Z. Peng, G. Oumaïma, Z. Zhuoran, C. Xiaobo, P. Volovitch, K. Ogle, N. Birbilis, Investigating ion release using inline ICP during in situ scratch testing of an Mg-Li(-Al-Y-Zr) alloy, *Electrochemistry communications* 99 (2019) 46-50.
24. V. Kumara, G. Kempe Philippec, R. Shekhard, K. Balanid, Processing and nano-mechanical characterization of Mg-Li-Al based alloys, *Procedia materials science* 5 (2014) 585-591.
25. X. Liu, S. Liu, Discharge and corrosion behaviors of the α -Mg and β -Li based Mg alloys for Mg-air batteries at different current densities, *Materials and design* 160 (2018) 138-146.
26. B. Surowska, Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin, 2002, 58-73.
27. E. Kulesza, Ocena odporności korozyjnej nowych stopów tytanu otrzymanych metodą metalurgii proszków, *Acta mechanica et automatica* 5/1 (2011).
28. H. Scholl, T. Błaszczuk, P. Krzyczmonik, *Elektrochemia. Zarys teorii i praktyki*, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź, 1998.
29. A. Kiszka, *Elektrochemia II. Elektrodyka*, WNT, Warszawa, 2001.
30. S. Song, J. She, D. Chen, F. Pan, Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide, *Journal of magnesium and alloys* 8/1 (2020) 1-41.
31. H. Dong, Z. Jin, Z. Jinfeng, L. Yong, H. Guangyu, A review on ignition mechanisms and characteristics of magnesium alloys, *Journal of magnesium and alloys* 8/2 (2020) 329-344.
32. A. Dziadoń, R. Mola, Magnez – kierunki kształtowania własności mechanicznych, *Obróbka plastyczna metali* 24/4 (2013) 253-277.



The calculation of technological effort for impact perforation and parts and products marking

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: miroslaw.bonek@polsl.pl

Abstract: The article is devoted to the calculation of technological effort for impact perforation and parts and products marking in mechanical engineering and light industry, the development of device with two-coordinate movement system. The analytical expressions that bind together the technological effort, properties of the material, instrument parameters and the implementation speed of the operation are obtained during this research. The results of the study can be used to design the device or calculate the technological effort, necessary for the implementation of mentioned operations.

Keywords: device with two-coordinate movement system, stepper motor, linear electric motor (LEM), perforation, marking, technological effort.

1. INTRODUCTION

Mechanical smite with percussion instruments with different types of drives is among the most promising ways to carry out technological operations. It provides a high concentration of load on the local area of the material and its energy of destruction is inferior to only the explosion.

The operation of parts punching of the top of different shoes with variable matrices is carried out in order to decorate it and increase air permeability. It is essentially similar to the operation of details cutting. Perforation can be regarded as holes punching of small diameters, the distance between which may be dimensional to the diameter [1].

The most commonly used technology for impact marking in the industry is impact-point marking. Impact-point industrial technology (micro percussion marking, needle marking, impact metal engraving, coring, stripping) is the application of individual points (spherical deepening) with the help of a high-strength needle made of solid metal alloys, using ceramics, on different types of materials under orders from the electronic controller [2].

On the basis of the analysis, it can be concluded that the use of the shock method for marking and branding of parts and products in mechanical engineering and light industry and the use of linear tools for working tools (cutters, punches, and needles) are promising in use.

When performing these operations, it is especially important to consider the following factors: the speed of processing object movement, the speed mode of the cutting or marking mechanical tool, the thickness of the cutting or immersion in the material with the ability to change the direction of movement of the working tool, the versatility of both the working tool and the entire mechatronic installation in general when working with different materials.

Reducing energy costs when performing technological operations of perforating and marking of parts and products by using new types of drives, as well as by selecting the best technological regimes, is a topical task and of interest to many industries.

2. OBJECTS AND METHODS OF RESEARCH

To improve the quality technological operation and reduce the power consumption of the equipment it is needed to achieve conformity between the forces that develop the press equipment and the technological effort. Such coordination will increase the lifetime of the puncher, press equipment, it will also improve its reliability and reduce energy consumption.

To calculate the impact energy of a linear electric motor of a two-coordinate system intended for performing parts and products perforation, marking and branding from different materials with different properties, it is necessary to know the amount of technological effort $F_{tech.}$ and operation $A_{tech.}$.

Thus, it is important to evolve more accurate methods of calculation of technological effort and get analytical expressions that bind together the technological effort, properties of the material, instrument parameters and the implementation speed of the operation.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The work on the development of technical documentation and the production of an experimental installation that performs the operations with the consideration modern methods of controlled destruction of the processing objects structure with given coordinates and the established configuration according to the technological the process is carried out at Department of Machines and Apparatus, Electromechanical and Power Systems (MAEPS) of the Khmelnytskyi National University (Ukraine). The management of an experimental installation is carried out using an electronic calculating machine (ECM). Computer transmits necessary information to move the basic mechanisms within coordinates X and Y, and the stepper motors usage allows to position the working body or processing object with high accuracy within 0,01 - 0,05mm.

Mechatronic installation consists of two main units. A carriage with two-axis movement on the basis of running screws is used as a mechanism for mechanical portal movement with a working tool. The second basic element is the automation complex for stepping motors controlling with computer numerical control. This design allows us to extend the scope of the experimental installation for performing other technological operations, such as laser cutting.

First of all, in order to make up device with two-coordinate movement system for impact perforation and marking of parts and products, it was necessary to develop its structural scheme. The developed structural scheme is shown on the fig. 1.

The device includes: a system of parts moving, consisting of two mechanisms of movement along the coordinates X and Y; two stepping motors; stepper motor driver (CD); power supply for CD drivers; linear electric motor with shock mechanism; LEM power supply and control; electronic calculating machine (ECM) [3].

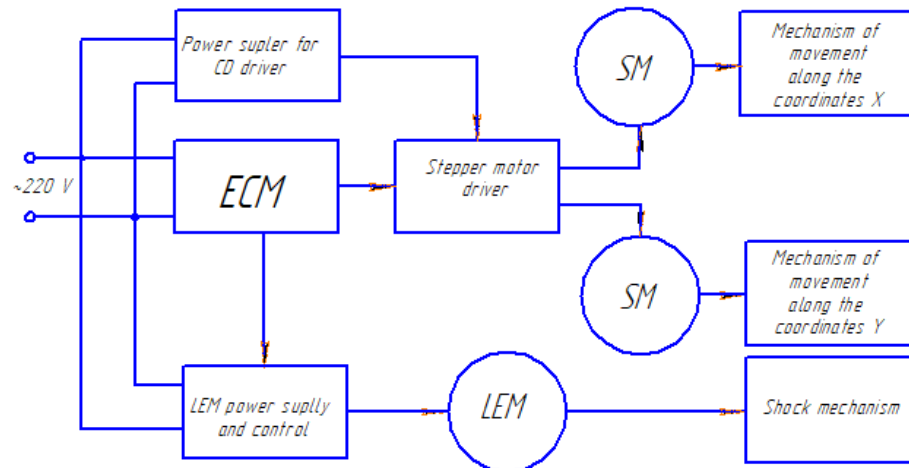


Figure 1. Structural scheme device with two-coordinate movement system for impact perforation and marking of parts and products

The general look of a machine with two-coordinate movement system for the details perforation of the top of the shoes is shown on the fig. 2. The main elements are: a device for performing a two-coordinate movement of the shoe parts with a fixed linear electric motor designed for perforating the shoe parts; stepper motor control system; stepper motor driver power supply unit and linear electric motor control.

The principle of the developed machine is as follows. The top detail of the shoe is placed on the desktop. Before that, with the help of the developed software, a necessary drawing is created for the perforation operation. The machine is put into operation and according to the developed program, with the help of a punch of a linear electric motor, the perforation of the part takes place.

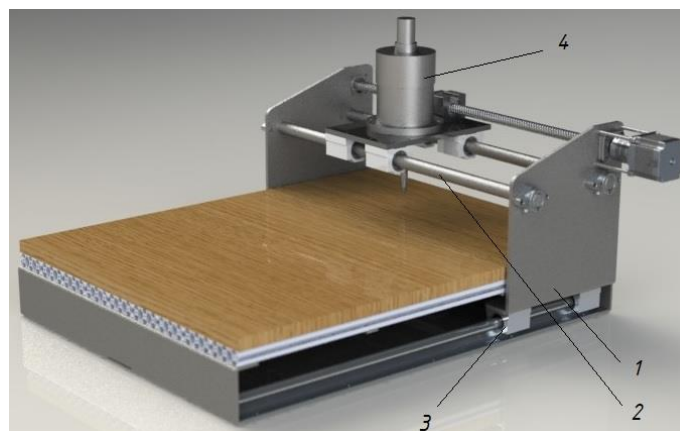


Figure 2. General look of a machine with two-coordinate movement system for perforating parts of the top of the shoe: 1 - frame; 2-system of moving in coordinate Y; 3-system of moving along the coordinate X; 4-line electric motor

You can perform the operation of marking parts or products by replacing the punch with a needle and creating a corresponding.

Let us consider the technological operation of parts perforation and techniques of technological effort calculation.

The scheme of the technological operation of materials perforation and the nature of the technological effort changes in the material during its execution are presented on the fig. 3. [1].

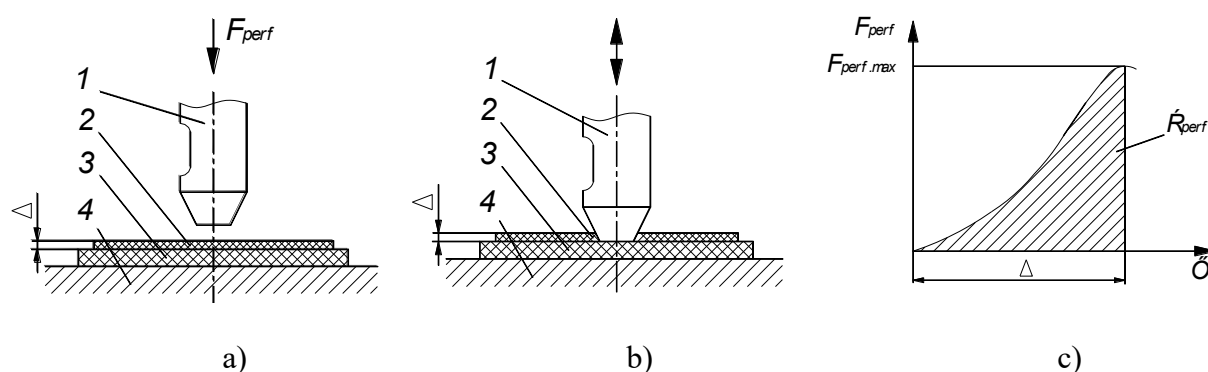


Figure 3. The scheme of the beginning (a) and the ending (b) of the technological operation of the light industry materials perforation and the nature of the changes in the technological perforation effort $F_{perf.}$ in the material (c): 1 - puncher, 2 - material, 3 - cutter plate, 4 - base, Δ - thickness of the material; $F_{perf.}$ - technological effort required for the materials perforation

In case when the perforation is considered as a cut off by one puncher, multiplied by their number, the real effort value does not correspond to the calculation. This is due to the fact that we neglect factors, which are insignificant when cutting, but play a significant role in perforation.

These factors include: the geometric factor (the puncher perimeter, the influence of the opposite edge, size change of the carving), the effect of carving deformation, the cutting number in the puncher channel, etc.

As it is shown from the analysis of technical literature, in most cases, when designing equipment and calculating the required technological perforation effort for the implementation of certain technological operation, the empirical formula by Kapustin I.I. is used [1]:

$$F_{cut.max.} = qLk_{\Delta}k_{\beta}k_{v}n, \quad (1)$$

where q - pipe cutting force, N/mm; L - perimeter of the puncher blade, mm; k_{Δ} - coefficient which takes into account the blunt blade of the puncher ($k_{\Delta} = 1,1 \div 1,8$ at the angle of the puncher sharpening $\beta = 10^{\circ} \div 30^{\circ}$); k_{β} - coefficient which takes into account the angle of the puncher blade sharpening ($k_{\beta} = 1,0 \div 3,5$ with the blunt size of the cutting edge of the puncher $b = 0,1 \div 0,5mm$); k_{v} - coefficient which takes into account the speed of the perforation process ($k_{v} = 1 \div 1,95$); n - the number of punchers.

But the calculation of the technological effort by this formula carries a notable error due to the large coefficients limits.

In order to improve the methodology of calculation, we conducted a series of experimental researches of the details perforation of the top of the shoes.

To calculate the technological perforation effort, a formula based on a known method for cutting effort calculating is used, but in the light of our research:

$$F_{perf} = (F_{cut} \cdot k_{inc} + P_{ef}) \cdot n, \quad (2)$$

where F_{cut} - cutting force; k_{inc} - coefficient of increase of perforation resistance with small perimeter cutters; P_{ef} - extraction effort of carving from the puncher channel.

Cutting efforts are determined by the formula [4]:

$$F_{cut} = k_v \cdot L \cdot [p \cdot k_w + 2 \cdot t \cdot \sigma_{ten} \cdot (f + tg\beta)], \quad (3)$$

where p - the specific value of elastic resistance strength of the material; k_w - coefficient which takes into account the magnitude of cutter blade wearing; t - the thickness of the cutter immersion into the material before the ahead gap occurrence; σ_{ten} - tension of the material compression; f - friction coefficient between the puncher and the material.

On the basis of conducted experimental researches it was established that when cutting the openings of small perimeter there are factors that significantly increase the resistance of the cutter immersion into the material. It is found that the perforation force depends on the puncher perimeter. Using the puncher with the diameter up to 5 mm, it is necessary to enter the coefficient of perforation effort increase. It is also found that extra effort is required to extract the punching from the puncher channel. It depends on the perimeter, shape and length of the puncher output channel. Taking into account the abovementioned factors, it is possible to significantly improve the accuracy of the perforation effort calculation.

Let us consider the technological operation of parts and products marking and branding and the methodology for technological effort calculating.

Mechanical marking and branding of a material is a complex process that runs on different scale levels. The surface layer at the parts processing by marking is formed as a result of complex interconnected phenomena that arise in the field of deformation and in adjacent zones. These phenomena include the micro-and macrostructure of the material; microgeometry of the surface; change in strength and plastic properties of the material, which deforms under the loading influence; elastic and plastic deformations that arise repeatedly; thermal processes and friction that arise during the operation.

There are various mechanical methods of parts and products marking and branding. However, from all mechanical methods of marking with receipt of impressions on the surface of parts and products under the influence of the tool the most common, simple, affordable and economically justifiable are the shock method of marking and pressure marking [4]. Under the tool influence on the material, plastic deformation, its local seal and some ejection around the contour sign occur.

The method of pressure marking (static method) is based on the phenomenon of the material deformation as a result of immersion of the working part of the tool (marker head) into the material due to the gradually increasing effort.

In the static marking method, the tool acts on a surface that is machined with a certain constant force, undergoes a smooth single-wrinking of the surface, which is processed without

the action points moving. In this case, the inertial forces do not significantly affect the marking process.

Static method, as a rule, provides the technological process of marking with less action force. Traditionally, while using the static marking method, the resistance characteristics of the plastic deformation of the material are used for determining the required loads. The factors that influence the resistance to deformation when marking are the material properties, the tension state, the deformation degree, the deformation speed, the temperature. The main marking parameters are as follows: elastic and plastic deformation in the hearth of deformation; contact area between marking head and the surface of the processed material; action force on instrument; the tension occurred from the applied effort; multiplicity of making effort.

With static, as well as with the impact action on the processed surface, a stamp (impression) from the marker head is formed. The scheme of the technological operation of parts and products marking and the nature of the deformation curve changes of the material during the marking operation are shown on the fig. 4. As can be seen from the curve, as the force F increases, the elastic deformation of the surface emerges, and then becomes plastic. The shaded area corresponds to the work required for the material deformation; it means the work F_{mark} , required for the operation of parts and products marking.

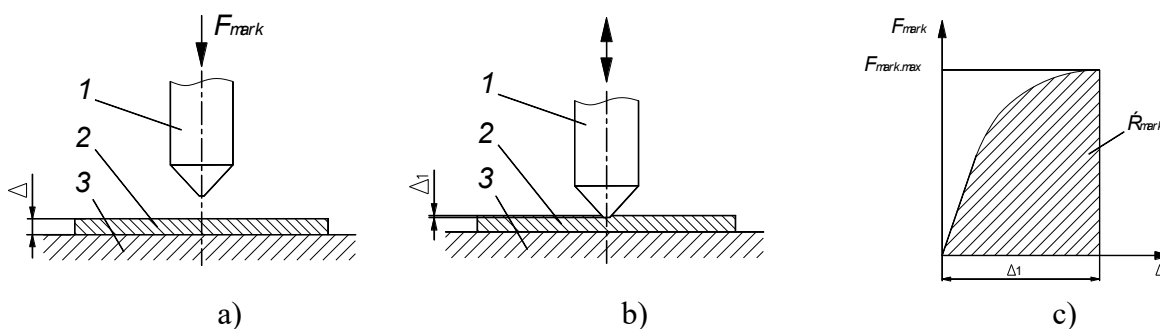


Figure 4. The scheme of the beginning (a) and the ending (b) technological operation of parts and products marking and the nature of the deformation curve changes of the material during the marking operation (c): 1 – tool; 2 – material; 4 – base; Δ_1 - the depth of the tool immersion into the material; F_{mark} - technological effort of marking

Technological effort of marking F_{mark} defines the working conditions, design performance, power and energy characteristics of the equipment.

When performing the technological operation of marking or branding of parts and products made of different materials, with marking heads of different sizes on the equipment; it is needed to know the technological effort. Approximate figure of the effort, when marking and branding various parts and products, can be determined by the formula [4]:

$$F_{mark,max} = S_{mark} q_{sp} \quad (4)$$

where S_{mark} - area of the working tool surface (marker head), mm^2 ; q_{sp} - specific pressure, N/mm^2 .

Impact marking method is based on the phenomenon of material deformation as a result of immersion in the material its working part of the instrument under the influence of impact [2].

While using impact method the tool influences once the entire processed surface or its part, herewith the action force F in each cycle varies from zero or from a certain point F_t to the maximum, and in the case of local impact, the hearth of deformation can consistently and evenly pass through the whole processed surface.

When using the impact method of the marking operation, the degree of hardening of the material increases, which is characterized by microhardness increasing, the values of compressive residual tensions and the thickness of the strengthened layer. Therefore, the impact method of marking compared with static, depending on the hardness of the material being processed, requires more energy. One of the reasons for this is that the higher the loading speed, the less the time of plastic deformation, and, accordingly, the higher voltage when the transition from elastic deformation to plastic one occurs.

The shock performance of the marking operation is determined by the impact energy E , which is applied to the material being processed, and the material deformation speed. In addition to the useful operations of deformation, the working part of the machine spends energy on the elastic bounce and overcoming frictional forces. Therefore, its potential energy in carrying out the operation of different materials marking should be on 10-20% more than useful operation of deformation.

When using the dynamic method of this technological operation, it is necessary to take into account the speed of the working body movement. In view of the fact that the linear electric motor of a machine with a two-coordinate system for performing the considered technological operations operates in a dynamic mode (speed of the puncher movement up to 5 m/s), in our opinion, it is necessary to add the dynamic factor into the formula (4):

$$F_{mark\ max} = S_{mark} q_{sp} k'_v \quad (5)$$

where k'_v - coefficient, which takes into account the speed of the implementation process of the marking and branding technological operation

The interest of the dynamic factor for different materials will be different.

4. CONCLUSIONS

The developed mechatronic installation is a new tool that allows expanding the use of CNC devices in various industries, and also provides the moving of the actuator in a two-coordinate system along a complex contour.

The analytical expressions that bind together the technological effort, properties of the material, instrument parameters and the implementation speed of the operation are obtained during this research. The results of the study can be used to design the device or calculate the technological effort, necessary for the implementation of mentioned operations.

REFERENCES

1. Polishchuk O. The increasing of an effectiveness of the use of the press-forging equipment in a light industry: The dissert.... Candidate of the Technical Sciences: 05.05.10. – K.: 2001. – 155p.

2. Polishchuk O., Matushevskiy M., Musyal Ya., Kalachinskiy T. Classification of methods marking of parts and products in mechanical engineering and light industry. Modern technologies in mechanical engineering: Collection of scientific works. / Com. Skyba M.E., Oleskandrenko V.P. - Khmelnytskyi: KHNU, 2018. – P.174-180.
3. Polishchuk O., Karmalita A. Press equipment with linear electric engines: existing designs, characteristics and fields of use. W: edited by Shalapko J. and Zhultovski B.: Interdisciplinary integration of science in technology, education and economy. Polish Mechanical Engineers and Technicians Association, Bydgoszcz – Poland, 2013. – P.165-171.
4. Egorov A.A. Pulsed linear electromagnetic drive for marking and branding of parts and products: The dissert.... Candidate of the Technical Sciences: 05.09.03. – Saratov: 2007. – 180 p.

ACKNOWLEDGEMENTS

The publication is result of cooperation within the Visegrad Scholarship Program 2020/2021.

