



TalentDetector

TalentDetector2022_Winter
MIĘDZYNARODOWA STUDENCKA
KONFERENCJA NAUKOWA

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

Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych,
Wydział Mechaniczny Technologiczny,
Politechnika Śląska
28 stycznia 2022



Katedra Materiałów
Inżynierskich i Biomedycznych

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

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

Redakcja techniczna i skład komputerowy:

dr hab. inż. Mirosław Bonek, prof. PŚ

Recenzenci:

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

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

Wydano za zgodą:

Kierownika Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Wydziału Mechanicznego Technologicznego
Politechniki Śląskiej

Wydawca:

Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Wydział Mechaniczny Technologiczny
Politechnika Śląska
Gliwice 2022

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 styczeń 2022

MIĘDZYNARODOWA STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA**TALENTDETECTOR2022_WINTER****POLITECHNIKA ŚLĄSKA, GLIWICE****28 STYCZNIA 2022**

Międzynarodowa Studencka Konferencja Naukowa TalentDetector2022_Winter ma na celu zintegrowanie środowiska studenckiego i naukowego zajmujących się tematyką dotyczącą technologii materiałowych. Jest to miejsce dające możliwość wymiany doświadczeń, wiedzy, umiejętności oraz prezentacji dotychczasowego dorobku naukowego, rozwijające i poszerzające zainteresowania studentów w zakresie inżynierii materiałowej, inżynierii powierzchni, biomateriałów i inżynierii biomedycznej, nanotechnologii, technologii proekologicznych oraz komputerowej nauki o materiałach. Konferencja pozwala na przedstawienie projektów prowadzonych z przemysłem, w ramach działalności Studenckich Kół Naukowych, doktoratów wdrożeniowych, projektów realizowanych w formie PBL – Project Based Learning w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza na Politechnice Śląskiej, międzynarodowej współpracy bilateralnej oraz projektów realizowanych w ramach Visegrad Scholarship Program 2021/2022.

**ORGANIZATOR KONFERENCJI**

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

WSPÓLORGANIZATOR

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

MIĘDZYNARODOWY KOMITET NAUKOWY

dr hab. inż. Mirosław Bonek, prof. PŚ – *Przewodniczący*
dr hab. inż. Marcin Adamiak, prof. PŚ
dr hab. inż. Rafał Babilas, prof. PŚ
prof. dr hab. inż. Adam Grajcar
prof. Martin Kusy, *Slovak Technical University in Bratislava, Slovakia*
dr hab. inż. Grzegorz Matula, prof. PŚ
dr hab. inż. Janusz Mazurkiewicz, prof. PŚ
prof. Cemal Meran, *Pamukkale University, Turkey*
prof. Oleh Polishchuk, *Khmelniyskyi National University, Ukraine*
prof. Mykola Skyba, *Khmelniyskyi National University, Ukraine*
prof. Eva Tillova, *University of Zilina, Slovakia*
dr hab. inż. Tomasz Tański, prof. PŚ

KOMITET ORGANIZACYJNY*Przewodniczący*

dr hab. inż. Mirosław Bonek, prof. PŚ

| | |
|--|----------------------------------|
| dr hab. inż. Marcin Adamiak, prof. PŚ | dr inż. Monika Kciuk |
| dr hab inż. Zbigniew Brytan, Prof. PŚ | dr inż. Beata Krupińska |
| dr hab inż. Klaudiusz Gołombek, Prof. PŚ | dr inż. Anna Kloc-Ptaszka |
| dr hab inż. Mariusz Krupiński, Prof. PŚ | dr inż. Marek Kremzer |
| dr hab inż. Sabina Lesz, Prof. PŚ | dr inż. Mariusz Król |
| dr hab inż. Grzegorz Matula, Prof. PŚ | dr inż. Agnieszka Nowak |
| dr hab inż. Marek Opiela, Prof. PŚ | dr inż. Magdalena Polok-Rubiniec |
| dr hab inż. Daniel Pakuła, Prof. PŚ | dr inż. Łukasz Reimann |
| dr hab inż. Wirginia Pilarczyk, Prof. PŚ | dr inż. Marcin Staszuk |
| dr hab inż. Agata Śliwa, Prof. PŚ | dr inż. Magdalena Szindler |
| dr hab inż. Tomasz Tański, Prof. PŚ | dr inż. Marek Szindler |
| dr hab. inż. Jacek Trzaska, prof. PŚ | dr inż. Anna Włodarczyk-Fligier |
| dr hab. inż. Janusz Mazurkiewicz, prof. PŚ | dr inż. Adam Zarychta |
| dr hab inż. Marek Sroka | dr inż. Bogusław Ziębowicz |
| dr inż. Marcin Bilewicz | mgr inż. Anna Kiljan |
| dr inż. Aleksandra Drygała | mgr inż. Weronika Smok |
| dr inż. Barbara Grzegorzcyk | mgr inż. Anna Woźniak |
| dr inż. Ewa Jonda | mgr inż. Marta Zaborowska |
| dr inż. Aneta Kania | |

ZAKRES TEMATYCZNY KONFERENCJI

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

Spis treści

TOM 1

| | |
|--|----|
| Własności przetwórcze biodegradowalnych materiałów kompozytowych o osnowie termoplastycznej (BIOPLAST GS 1289) O. Baszcheńska, K. Niesporek, M. Bociek, M. Masłowski, K. Starzyniec, Ł. Kołodziej, A.J. Nowak..... | 1 |
| Wpływ obróbki cieplnej na strukturę i własności mechaniczne stali 1.2709 wytwarzanej techniką SLM M. Benedyk, M. Król, T. Tański..... | 10 |
| Otrzymywanie i charakterystyka adsorbentów do zastosowań w pozaustrojowym oczyszczaniu krwi I. Biesiada, K. Malorna, J. Majewska | 17 |
| Mechanizm zużycia kawitacyjnego niskotarciowej powłoki kompozytowej CrN + WC/C nałożonej na generatory kawitacji ze stali P265GH i X2CrNi18-9 (304L) W. Borek, T. Linek, T. Tański | 27 |
| Koncepcja i znaczenie czwartej rewolucji przemysłowej K. Broy, L. Drużyńska, A. Kiljan, E. Jonda..... | 38 |
| SúčasnÉ trendy systémov plánovania podnikových zdrojov P. Chobot, M. Martinkovič, L. Kuchariková, E. Tillová, M. Bonek | 51 |
| Biodegradowalne polimery do zastosowań medycznych K. Cholewa, N. Jaskółka, W. Smok..... | 61 |
| Podnikateľské riziká a spôsoby ich znižovania V. Chvalníková, E. Bigošová, L. Kuchariková, M. Bonek..... | 69 |
| Porównanie mikrostruktury oraz twardości napoin wytworzonych w procesie PPTAW z proszków wzmacnianych WC N. Ciemała, Ł. Wantuch, Ł. Szostek, M. Adamiak..... | 79 |

| | |
|---|-----|
| Wpływ temperatury i czasu obróbki cieplnej na twardość stali jakościowej do ulepszania cieplnego 1.0503 (C45). P. Cincio, P. Pogorzelski, J. Gola, M. Otto, S. Lesz, A. Drygała, A. Zarychta, S. Topolska, B. Hrapkowicz, J. Popis..... | 87 |
| Destruction of footwear and sewing materials by impact V. Danylchuk, O. Polishchuk, T. Romanets, S. Lisevich, M. Bonek..... | 99 |
| Struktura i własności powłoki Ti(C,N) naniesionej na podłoże z węglików spiekanych E. Drózdź, D. Pakuła | 112 |
| Struktura i własności kompozytów polimerowo-ceramicznych J. Dziduch, K. Gołombek G. Matuła..... | 122 |
| Analiza własności stali stosowanych na kolektory ssące w silnikach spalinowych A. Dziwis, W. Mikołajko, M. Marcinkowski, A. Śliwa , M. Sroka | 134 |
| Zastosowanie granul na bazie haloizytu i osadu ściekowego do adsorpcji niklu z wody A. Dziwis, N. Szczotka, E. Puszczalo, G. Kamińska, A. Marszałek, J. Majewska, M. Sroka, N. Fathy | 152 |
| Analiza numeryczna własności implantów płytkowych do zespoleń kręgosłupa z wykorzystaniem różnych materiałów inżynierskich A. Dziwis, A. Śliwa | 160 |
| Obróbka cieplna komponentów wytwarzanych metodą FDM P. Falkowska, M. Mularczyk, P. Stryczek, D. Tatar, S. Woryna, M. Król..... | 172 |
| Bezpieczeństwo pracy podczas pandemii Covid-19 N. Feldek, J. Handerek, A. Kiljan, E. Jonda | 185 |
| Struktura i własności szkła spienionego z dodatkiem mineralnym O. Fraszuk, M. Lis , P. Sakiewicz, K. Gołombek..... | 202 |
| Ceramika budowlana jako element GOZ S. Gabrysiak, M. Kocur, M. Poloczek, A. Sadkowska, M. Kremzer, B. Słomka-Słupik..... | 215 |
| Badania wytrzymałościowe folii wielowarstwowej LDPE uzyskanej nowoczesną technologią rozdmuchu T. Gliński, M. Bilewicz, T. Tański..... | 223 |
| Analiza charakterystyki polimerów elektroprzewodzących metodą Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej M. Gocki, A.J. Nowak | 231 |

| | |
|--|-----|
| Metalizacja materiałów polimerowych wytworzonych metodą przyrostową M. Gocki , B. Płoch , A.J. Nowak..... | 239 |
| Wpływ parametrów obróbki cieplnej na strukturę stali niestopowej, jakościowej, do ulepszania cieplnego 1.0503 (C45) J. Gola, M. Otto, P. Cincio, P. Pogorzelski, S. Lesz, A. Drygała, A. Zarychta, S. Topolska, B. Hrapkowicz, J. Popis..... | 249 |
| Wpływ dodatku Cu i Sr na kinetykę krystalizacji stopu Al-Si-Mg H. Góralczyk, P. Grabias, K. Rutkowski, B. Krupińska, M. Krupiński..... | 265 |
| Analiza wpływu zmian struktury na własności eksploatacyjne materiałów narzędziowych przetapianych laserowo P. Janiak, J. Kierepka, E. Kocyan, M. Konieczny, A. Wójtowicz, M. Bonek, O. Polishchuk | 273 |
| Aspekty praktyczne, teoretyczne i prawne procesu technologicznego laserowej obróbki powierzchniowej P. Janiak, J. Kierepka, E. Kocyan, M. Konieczny, A. Wójtowicz, M. Bonek, O. Polishchuk | 282 |
| Laserowa modyfikacja własności trybologicznych warstwy wierzchniej stali P. Janiak, J. Popis, A. Wójtowicz, P. Barski, E. Kocyan, M. Bonek, E. Tillova..... | 298 |
| Wpływ parametrów spawania laserowego z materiałem dodatkowym na własności złączy doczołowych ze stali S700MC D. Jankowska, J. Górka | 305 |
| Kształtowanie drobnokrystalicznej struktury warstwy wierzchniej stali poprzez laserowe przetapianie D. Jankowska, M. Jędrzejczyk, M. Szweda, K. Kurka, Sz. Gancarz, M. Bonek, E. Tillova | 318 |
| Wpływ parametrów natryskiwania na mikrostrukturę i wybrane własności powłok natrykiwanych cieplnie na podłoże ze stopu magnezu AZ91 J. Jaworska, M. Gruszka, M. Nabrdalik, M. Marcinkowski, W. Mikołajko, E. Augustyn, E. Jonda, A. Maciej, A. Kiljan | 327 |
| Wpływ parametrów napawania laserowego na mikrostrukturę oraz makrostrukturę napoin wykonanych proszkiem na osnowie stopu NiSiB z dodatkiem WC M. Jędrzejczyk, D. Jankowska, O. Białas, M. Adamiak | 343 |

| | |
|---|-----|
| Wpływ wzmocnienia z włókna węglowego na własności wytrzymałościowe nylonu w druku 3D S. Jędrzejewski, M. Paluch, T. Słaboszewski, D. Solipiwo, M. Adamiak | 353 |
| Kształtowanie drobnokrystalicznej struktury metali poprzez laserowe przetapianie K. Kalaga, A. Nieszporek, X. Poppe, J. Rzeszowski, M. Bonek, E. Tillova | 361 |
| Odporność korozyjna materiałów konstrukcyjnych K. Kalaga, A. Nieszporek, X. Poppe, J. Rzeszowski, M. Bonek, E. Tillova | 368 |
| Analiza i ocena ryzyka zawodowego na stanowisku pracy spawacza P. Karchut, E. Jonda..... | 381 |
| Wpływ dodatku poliwęglanu na własności mechaniczne i strukturę kompozytu na osnowie blendy polimerowej poliwęglan/akrylonitryl-butadien-styren P. Kaślewicz, K. Mazik, M. Bilewicz | 390 |
| Metody obróbki powierzchniowej biomateriałów J. Kolasa, K. Kolbuch, A. Woźniak..... | 397 |
| Wykorzystanie materiałów ceramicznych i supertwardych materiałów narzędziowych w procesach obróbki powierzchniowej K. Kopeć, A. Kloc-Ptaszna | 406 |
| Wytwarzanie materiału polimerowego z białka pochodzenia zwierzęcego K. Koryciak, M. Ziółkowska, B. Głodek, P. Radek, M.M. Szindler, M. Szindler..... | 418 |

TOM 2

| | |
|--|-----|
| Struktura i własności tlenku cyrkonu wytwarzanego metodą FDM J. Koziół, M. Kremzer, G. Matula | 431 |
| Obróbka cieplno-plastyczna stopów Mg-Li M. Król, P. Snopiński, O. Poliszczuk, M. Skyba..... | 440 |
| Opracowanie i wytworzenie metodą druku 3D termoplastycznej wkładki do trójdzielnej formy wtryskowej A. Krzak, M. Gocki, S. Borek, M. Podsiodło, M. Bojdoł, A.J. Nowak | 448 |
| Zastosowanie druku 3D w dobie Przemysłu 4.0 K. Ksionsyk, T. Janczak, E. Jonda, A. Kiljan | 455 |

| | |
|---|-----|
| Wpływ obróbki cieplnej na strukturę i własności użytkowe stali 60WCrV8 K. Kurka, M. Kciuk, R. Babilas | 464 |
| Struktura i własności teksturowanych laserowo materiałów narzędziowych N. Łopata, D. Pakuła | 472 |
| Porównanie technologii prasowania i formowania wtryskowego proszku na przykładzie węgliku spiekane P. Malkusch, N. Kos, A. Pieczka, W. Kurczak, G. Matula, K. Gołombek | 482 |
| Investigation of product manufacturing by recycling from cable waste cross linked polyethylene C. Meran, Ö. Eren, M. Ergin, K. Erdoğan, G. Akgül | 499 |
| Autonomous maintenance on wire drawing machine C. Meran, K. İlhan, B.C. Tufekci, V. Kaya, Y. Senyildiz | 507 |
| Improvement of key performance indicators in NEXANS maintenance management C. Meran, K. İlhan, A. Yavaş, E. Karahan, Ş. Büke | 513 |
| Aplikacja do akwizycji danych z EEG KT88-2400 D. Myszor, M. Wieczorek, M. Sujkowski, E. Szymt, M. Zieliński, T. Kukuczka | 524 |
| The calculation of technological efforts on the mechanism of slotted needles of basic knitting machines V. Neimak, O. Polishchuk, T. Romanets, A. Yerii, M. Bonek | 530 |
| Konwencjonalne materiały narzędziowe (stal) oraz materiały narzędziowe o osnowie fazy wiążącej (węgliki spiekane, cermetale) oraz obróbka powierzchniowa tych materiałów M. Olszowska, A. Kloc-Ptaszna | 539 |
| Výroba primárneho hliníka a jeho zliatin I. Petrisková, L. Kuchariková, E. Tillová, L. Pastierovičová, M. Mazur, M. Bonek | 558 |
| System of adaptive frequency control of speed of rotation of the asynchronous three-phase electric motor of the drive of the rotary crusher for crushing of polymeric materials A. Polishchuk, O. Misiats, A. Pervak, V. Grudinín, M. Skyba, M. Bilewicz | 567 |
| Generalized classification filament for 3D-printing A. Polishchuk, V. Grudinín ^b , O. Polishchuk, P. Maidan | 579 |
| Optimization of the titanium oxide deposition process for photovoltaic applications L. Poniewiera, A. Rishko, D. Sudak, D. Kula, W. Barczyk, A. Drygała, M. Fijałkowski, S. Lesz, K. Gołombek, M. Kremzer | 593 |

| | |
|---|-----|
| Wpływ teksturowania laserowego na powierzchnię materiałów. X. Poppe, M. Polok-Rubiniec..... | 603 |
| Badania wstępne złącza spawanego wykonanego ze stali Super 304H T. Puszcząło, M. Sroka, A. Zieliński..... | 612 |
| Rodzaje hybrydowych obróbek powierzchniowych materiałów metalowych i ceramicznych M. Radoń, M. Staszuk | 620 |
| Programowanie robotów przemysłowych do zadań napawania laserowego R. Sanetra, M. Bonek..... | 635 |
| Polymérne kompozitné materiály vystužené vláknami L. Šikyňa, R. Bašťovanský, L. Kuchariková, E. Tillová, M. Bonek | 651 |
| Plazmová nitridácia a únavová životnosť austenitickej ocele AISI 304 M. Slezák, M. Uhrčík, L. Kuchariková, E. Tillová, M. Bonek | 661 |
| Teoretická analýza jednotlivých pásiem zvarového spoja AHSS ocelí využívaných v automobilovom priemysle J. Smatana, D. Medvecká, L. Kuchariková, E. Tillová, M. Bonek..... | 670 |
| Bezpieczeństwo pracy i ergonomia na stanowisku robotyka D. Sobecka, A. Kania..... | 678 |
| Analiza mikrostruktury złącza spawanego ze stali P92 po 3000 godzin wyżarzania w temperaturze 600°C oraz 650°C K. Sówka, M. Sroka | 686 |
| Wytwarzanie i badanie kompozytu o osnowie polimerowej z mineralnym wypełniacze N. Śpiewak, M. Lis, K. Gołombek..... | 697 |
| Konwencjonalna metoda spiekania materiału FC-0208 A. Stanula, W. Pilarczyk..... | 711 |
| Natryskiwanie cieplne ścian szczelnych kotłów energetycznych powłokami zabezpieczającymi przed korozją wysokotemperaturową W. Szymański, A. Migacz, A. Czupryński, M. Żuk | 724 |
| Technológie zvarania v petrochemickom priemysle N. Višňovská, R. Koňár, L. Kuchariková, E. Tillová, M. Bonek | 744 |
| Wpływ procesu mielenia kulowego na wielkość cząstek wełny mineralnej A. Walentyńska, B. Łażniewska-Piekarczyk, B. Tomiczek, M. Czop, D. Smyczek..... | 754 |

| | |
|--|-----|
| Wpływ obróbki powierzchniowej na zużycie narzędzi skrawających D. Wilczek, D. Pakuła | 762 |
| Analiza termodynamiczna procesu wydzielania węglikoazotku $Ti_xV_{1-x}C_yN_{1-y}$ w stali typu HSLA A. Wojtacha, M. Opiela | 770 |
| Wpływ utwardzacza na wybrane własności wytrzymałościowe żywic poliestrowych G. Zieliński, A. Włodarczyk-Fligier | 784 |
| Wpływ parametrów degradacji i spiekania na strukturę i własności wytrzymałościowe komponentów ze stali nierdzewnych 17-4PH i 316L wytwarzanych technologią FDM M. Ziółkowska, G. Matula | 792 |
| Organizacja systemu produkcyjnego dla produkcji form metalowych wytwarzanych technologią druku 3D P. Złotoś, A. Ramos, R. Bednarczyk, N. Cieślińska, A. Barcz, K. Czupryńska, M. Bonek, O. Polishchuk | 803 |
| Poprawa własności eksploatacyjnych powierzchni materiałów narzędziowych przy użyciu obróbki laserowej P. Złotoś, A. Ramos, R. Bednarczyk, N. Cieślińska, A. Barcz, K. Czupryńska, M. Bonek, O. Polishchuk | 815 |
| Budowa stanowiska do badań technologicznych drutów wraz z badaniami przełomów i własności wytrzymałościowych P. Falkowska, M. Rejek, D. Tatar, K. Tobolik, M. Stachura, D. Werenc, J. Mazurkiewicz | 825 |
| Wpływ przygotowania powierzchni elementów cynkowanych galwanicznie oraz aluminiowych na przyczepność powłok poliestrowych nakładanych technologią proszkową B. Czechowski, P. Drejka, M. Rejek, K. Smolaga, M. Tlon, P. Zdybel, K. Jaszcz, J. Mazurkiewicz, A. Ryfa | 834 |

Własności przetwórcze biodegradowalnych materiałów kompozytowych o podstawie termoplastycznej (BIOPLAST GS 1289)

O. Baszczęńska^a, K. Niesporek^a, M. Bociek^a, M. Masłowski^a, K. Starzyniec^b, Ł. Kołodziej^b, A.J. Nowak^c

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Członek SKN Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Kompozytów „HEAD TO HEAD

^b Student Politechniki Śląskiej, Wydział Chemiczny, Członek SKN Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Kompozytów „HEAD TO HEAD

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

Streszczenie: W niniejszej pracy przedstawiono własności przetwórcze nowo opracowanych wypełni biodegradowalnych polimerowych materiałów kompozytowych napełnianych naturalnymi dodatkami. Próbkę zostały wykonane z tworzywa termoplastycznego o nazwie handlowej BIOPLAST GS 1289 a jego naturalnymi wypełniaczami były skorupki orzecha włoskiego i kurzego jaja w różnych udziałach. Przy użyciu plastometru obciążnikowego Mflow BMF-001 firmy Zwick/Roell wyznaczono masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFI (ang. Melt Flow Index) czystego polimeru oraz opracowanych kompozytów.

Abstract: This study presents the processing properties of newly developed biodegradable polymer composite fillers filled with natural additives. The samples were made of a thermoplastic material with the trade name BIOPLAST GS 1289 and its natural fillers were walnut and chicken egg shells in various proportions. The Melt Flow Index (MFI) of the pure polymer and of the developed composites was determined using the Mflow BMF-001 load plastometer from Zwick / Roell.

Słowa kluczowe: kompozyty biodegradowalne, naturalne wypełniacze, polimery, MFI

Keywords: biodegradable composites, natural fillers, polymers, MFI

1. WSTĘP

Unia Europejska wykorzystuje materiały biodegradowalne od ponad dwudziestu lat, jednakże konsumenci tych materiałów, wciąż utożsamiają je najczęściej opakowaniami produktów, mimo ogromnego zakresu branż wykorzystujących tego typu materiały, takie jak rolnictwo, gastronomia, motoryzacji czy części wykorzystywanych w elektronice użytkowej.

Wiele krajów EU promuje wykorzystywanie materiałów biodegradowalnych. Funkcjonują liczne projekty europejskie zajmujące się tym zagadnieniem organizowane m. in. przez Europejską Platformę Technologiczną. Wiele firm stacjonujących w Europie wykorzystuje technologie i produkty na bazie materiałów biodegradowalnych. Do najczęściej rozpoznawalnych należą: Coca-Cola, Samsung, Pepsico, Heinz czy Toyota. Produkty z tworzyw biodegradowalnych w dalszym ciągu są utożsamiane przez klientów jako droższe o niższej jakości niż te wytworzone z surowców petrochemicznych, jak również często błędnie uznawane są za materiały polimerowe takie jak PE czy PP z dodatkiem prodegradantów (np. D2W, TDPA) jako rodzaj produktów biodegradowalnych. Takie rozwiązania technologiczne nie można nazwać biodegradowalnymi, gdyż proces rozpadu takich tworzyw nie spełnia wymogów zdefiniowanych dla substancji ulegających biodegradacji. W dzisiejszych czasach ponad połowa całego rynku tworzyw jest wykorzystywana do produkcji opakowań, gdzie głównym celem jest branża spożywcza. W ostatnich latach trwają intensywne prace badawcze nad materiałami biodegradowalnymi, których zadaniem jest zastąpić nie biodegradowalne materiały polimerowe. Ważny jest obecnie rozwój nauki zajmujący się implementacją nowych powłok wykorzystywanych bezpośrednio na powierzchni produktów spożywczych. Aktywne związki chemiczne zawierające przeciwutleniacze czy środki bakteriobójcze stanowią ważną rolę dla branży spożywczej ze względu na minimalizację psucia się produktów [1,4].

Materiały biodegradowalne opierają się na odnawialnych surowcach, takich jak skrobia i celuloza. Zwiększające się tempo produkcji tych materiałów przyczyniło się do szybkiego rozwoju rynku surowców niezbędnych do ich wytwarzania. Istnieją polimery biodegradowalne, które otrzymuje się z surowców petrochemicznych; z drugiej strony nie wszystkie polimery, które uzyskuje się z surowców odnawialnych pochodzenia roślinnego uznawane są za biodegradowalne, np. zielony polietylen uzyskuje się z etylenu pochodzącego z alkoholu [2].

Do ochrony produktów spożywczych przed czynnikami takimi jak wilgoć czy tłuszcz stosuje się również osłony przygotowane z jadalnych materiałów, które zapobiegają przed tymi czynnikami jednocześnie wydłużając ich trwałość. Przykładowo na powierzchni owoców i warzyw stosuje się wosk, a dla orzechów wykorzystywany jest szelak. Innym przykładem powłoki ochronnej są kapsułki żelatynowe wykorzystywane w przemyśle farmaceutycznym. Owe powłoki nie tylko mogą być spożywane razem z produktem, ale również mogą zawierać dodatkowe aromaty dla pożywienia oraz składniki odżywcze. [3,5,7]

Pomimo wielu plusów opakowań biodegradowalnych dla żywności, ważnym aspektem jest monitorowanie reakcji zachodzących między samym opakowaniem, a produktem spożywczym. Materiały biodegradowalne, wciąż nie są obojętne. Styczność powierzchni opakowania z produktem może doprowadzić do wymiany substancji między sobą. Czynnikiem wpływającym na ilość wymienionych substancji zależy od stężenia składników w polimerze, jego rozpuszczalności, temperatury jak i czasu kontaktu [1,6,8].

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Komponenty jakie zostały użyte do wytworzenia w pełni biodegradowalnego materiału kompozytowego to termoplastyczna osnowa o nazwie handlowej BIOPLAST GS 1289, która jest nietoksyczna, biodegradowalna i może być stosowana w kontakcie z żywnością. (Rys.1 i Tab. 1). Natomiast jako naturalne napełniacze zastosowano zmielone po odpadowe skorupki orzecha włoskiego oraz kurzego jaja (Rys. 2 i Tab. 2). Materiał ten w postaci granulatu przed homogenizacją został w odpowiedni sposób osuszony i oczyszczony



Rysunek 1. Materiał termoplastyczny BIOPLAST GS 1289 [9]

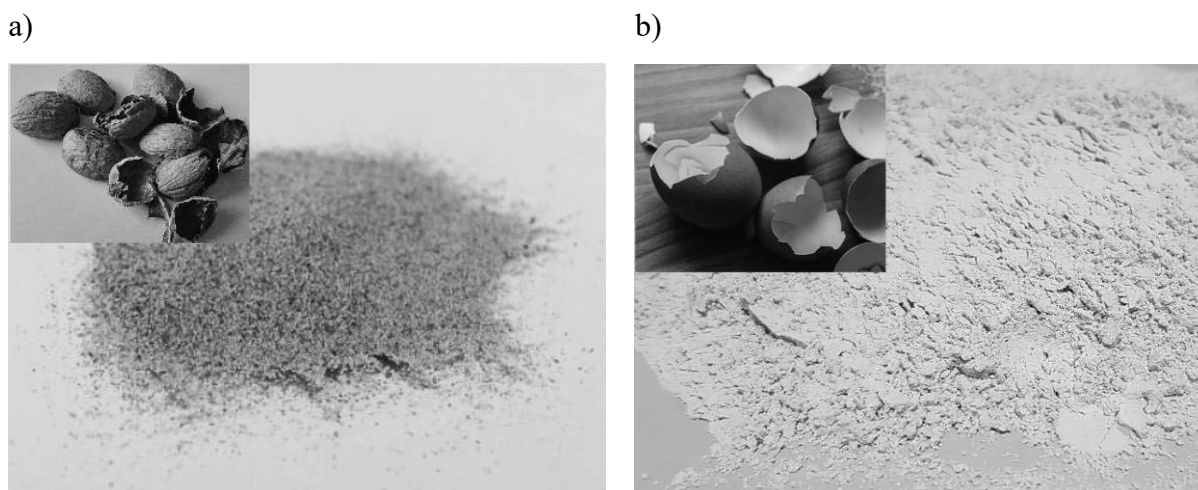
Figure 1. BIOPLAST GS 1289 thermoplastic material [9]

Tablica 1. Własności materiału polimerowego Bioplast GS 1289[*]

Table 1. Properties of the polymer material Bioplast GS 1289 []*

| Parametr | Wartość | Jednostka |
|---|---------|---|
| Wielkość granulatu | 3,0 | mm |
| Gęstość nasypowa | 860 | kg/m ³ |
| Gęstość | 1,35 | g/cm ³ |
| Temperatura mięknięcia metodą Vicata | 58 | °C |
| Masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR (190°C, 2,16 kg) | 35 | g/10 min |
| Zawartość wody | < 0,2 | % mas |
| Przepuszczalność tlenu (400 µm) | 50 | cm ³ /(m ² d bar) |
| Przepuszczalność dwutlenku węgla (400 µm) | 175 | cm ³ /(m ² d bar) |
| Przepuszczalność pary wodnej (400 µm) | 8 | g/(m ² d) |

* – dane udostępnione przez producenta/ data provided by the manufacturer



Rysunek 2. Maczka ze skorupki: a) orzecha włoskiego; b) jaja kurzego
 Figure 2. Meal from the shell of: (a) walnut; b) chicken eggs

Tablica 2. Własności zastosowanych napełniaczy
 Table 2. Properties of the fillers used

| Własności | Wytypowane napełniacze | |
|--|----------------------------|-----------------------|
| | Skorupki orzecha włoskiego | Skorupki jaja kurzego |
| Gęstość, g/cm ³ | 0,48 | 2,5 |
| Odczyn pH | 6,2-7,8 | 6,6-7,2 |
| Gęstość nasypowa, g/cm ³ | 0,7 | - |
| Twardość w skali Mohsa | 3-3,5 | - |

2.1 Wytworzenie materiału kompozytowego

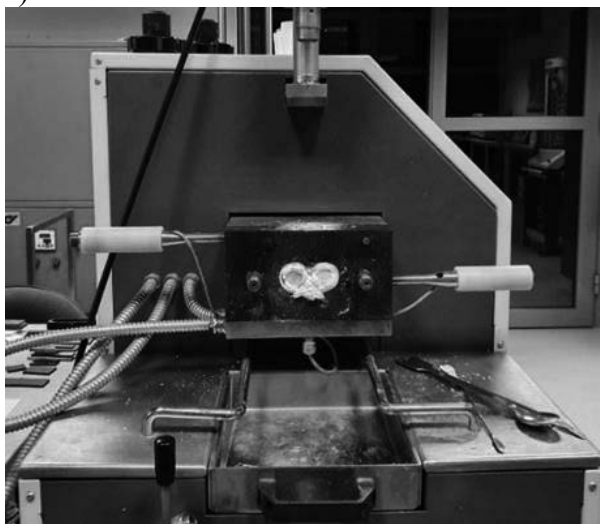
W celu wytworzenia termoplastycznego materiału kompozytowego z wytypowanymi naturalnymi wypełniaczami o różnych udziałach (Tab. 3), odpowiednio przygotowane komponenty poddano homogenizacji przy użyciu gniotownika firmy Zamak Mercator (Rys. 3). Składowe mieszano w temperaturze 180 °C przy prędkości 10 obrotów/min. przez 5 minut, a następnie przy prędkości 20 obrotów/min przez kolejne 5 minut.

Tablica 3. Oznaczenie oraz masowy i procentowy skład osnowy do zastosowanego napełniacza
 Table 3. Determination, mass and percentage composition of the matrix for the filler used

| Oznaczenie serii próbek | Udział | Udział | Udział |
|----------------------------|--|---|--|
| | Bioplast GS 1289 procentowy % / masowy g | Mączki orzechowej procentowy % / masowy g | Mączki wapiennej procentowy % / masowy g |
| BO 10/90 | 90/36,45 | 10/1,44 | - |

| | | | |
|----------|----------|---------|---------|
| BO 20/80 | 80/32,4 | 20/2,88 | - |
| BO 30/70 | 70/28,35 | 30/4,32 | - |
| BO 50/50 | 50/20,25 | 50/7,2 | - |
| BJ 10/90 | 90/36,45 | - | 10/7,5 |
| BJ 20/80 | 80/32,4 | - | 20/15 |
| BJ 30/70 | 70/28,35 | - | 30/22,5 |
| BJ 50/50 | 50/20,85 | - | 50/37,5 |

a)



b)



Rysunek 3. Zdjęcie: a) gniotownik firmy Zamak Mercator; b) waga laboratoryjna analityczna firma RADWAG

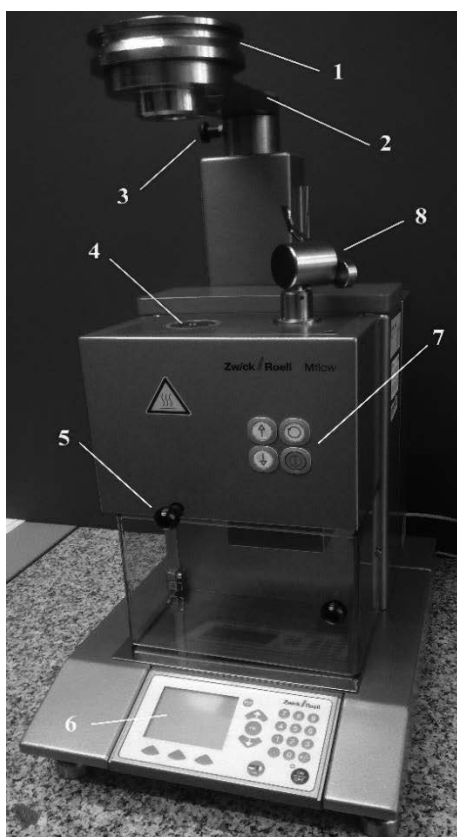
Figure 3. Picture: a) Zamak Mercator crusher; b) RADWAG analytical laboratory balance

2.2 Wyznaczenie wskaźnika szybkości płynięcia

Wyznaczenia wskaźnika szybkości płynięcia badanych materiałów polimerowych i kompozytów dokonano przy pomocy plastometru obciążnikowego Mflow BMF-001 firmy Zwick/Roell (Rys. 4) zgodnie z normą PN-EN ISO 1133 „Tworzywa sztuczne. Oznaczanie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR) tworzyw termoplastycznych”. Badanie to polega na pomiarze ilości (masowej lub objętościowej) polimeru termoplastycznego przepływającego przez dyszę o znormalizowanej średnicy w określonej temperaturze i pod określonym obciążeniem w danym czasie. Parametry badania dobrano eksperymentalnie dla poszczególnych badanych materiałów. Pomiar długości drogi tłoka rejestrowane był automatycznie przez urządzenie pomiarowe, natomiast pomiarów masy odcinków dokonywano po zakończeniu badania na analitycznej wadze laboratoryjnej RADWAG AS 220.R2 o dokładności 0,1 mg. Zebrane dane umożliwiły określenie MFR badanych materiałów.

Przed rozpoczęciem badania ustalono zmienne, które odgrywają kluczową rolę przy określeniu wskaźnika MFR. Po osiągnięciu przez plastometr zadanej temperatury przeprowadzono badanie, każdorazowo odmierzone 5 g materiału wsadowego. Następnie granulaty umieszczono w kanale badawczym i poddano wstępnemu grzaniu przez 300 sekund. Na podgrzaną masę zadziało obciążeniem 2,16 kg oraz w dwóch przypadkach 5 kg. Po osiągnięciu przez tłok badawczy zakresu pomiarowego, rozpoczęto właściwy pomiar płynięcia materiału, droga pomiarowa wynosiła 30 s, a ustalona liczba odcinków wynosiła 10 (Rys. 4b). Po wykonaniu badania każdy odcinek zważono i wprowadzono dane do programu Test XpertII w celu określenia masowego wskaźnika szybkości płynięcia badanego materiału polimerowego.

a)



Objaśnienie:

- 1- obciążenia dodatkowe,
- 2- ramię podnoszące,
- 3- przycisk zapadkowy,
- 4- kanał badawczy,
- 5- mocowanie dyszy,
- 6- pole wskazań,
- 7- pole obsługowe (przycisk START);
- 8- system pomiaru drogi

b)



Rysunek 4. Zdjęcie: a) plastometr firmy Zwick/Roell; b) przykładowe odcinki
 Figure 4. Picture: a) Zwick / Roell plastometer; b) sample episodes

3. WYNIKI PRZEPROWADZONYCH BADAŃ

Wyniki badań masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) wraz z parametrami statystycznymi dla badanych materiałów przedstawiono w tabelicy 3. Uzyskane odcinki pomiarowe zważono przy użyciu analitycznej wagi laboratoryjnej, a odnotowane wartości wprowadzono do programu Xpert. W przypadku przeprowadzenia badania MFI metodą A, po wstawieniu danych, oprogramowanie automatycznie oblicza masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR.

Zgodnie z normą ISO 1133 masowy wskaźnik szybkości płynięcia obliczany jest zgodnie ze wzorem:

$$MFR(T, m_{nom}) = \frac{600 \cdot m}{t} \left[\frac{g}{10 \text{ min}} \right]$$

gdzie:

MFR – masowy wskaźnik szybkości płynięcia,

T – temperatura badania [°C],

m_{nom} – masa obciążenia nominalnego [kg],

m – masa odcinka [g],

t – czas odcięcia [s],

Tablica 3. Oznaczone masowe wskaźniki szybkości płynięcia MFR dla mączki ze skorupki orzecha włoskiego i jaja kurzego

Table 3. Determined mass flow rates MFR for walnut shell and chicken egg meal

| Udziały osnowa /napelniacz | Warunki badania | | MFR średnia, g/10min | Odchylenie standardowe | Przedział ufności 95% | |
|---|-----------------|-----------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|-------|
| | Obciążenie, kg | Temperatura, °C | | | | |
| Seria próbek z dodatkiem mączki z orzecha włoskiego | | | | | | |
| 90/10 | 2,16 | 160 | 12,56 | 0,35 | 12,31 | 12,81 |
| 80/20 | 2,16 | 160 | 27,12 | 1,49 | 26,06 | 28,19 |
| 70/30 | 2,16 | 160 | 24,87 | 1,18 | 24,02 | 25,72 |
| 50/50 | 2,16 | 160 | 8,67 | 0,25 | 8,49 | 8,85 |
| Seria próbek z dodatkiem mączki z jaja kurzego | | | | | | |
| 90/10 | 2,16 | 160 | 10,85 | 0,27 | 10,65 | 11,04 |
| 80/20 | 2,16 | 160 | 13,73 | 0,22 | 13,57 | 13,89 |
| 70/30 | 5 | 160 | 18,25 | 0,13 | 18,16 | 18,34 |
| 50/50 | 5 | 160 | 9,87 | 0,22 | 9,71 | 10,03 |
| Czysty bioplast GS 1289 | | | | | | |
| - | 2,16 | 160 | 10,27 | 0,43 | 13,66 | 14,28 |

Reologiczne własności wytworzonych materiałów kompozytowych analizowano na podstawie wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia. W ten sposób można ocenić płynności materiału w temperaturze przetwórstwa dla zadanego obciążenia. Pozyskane wyniki badania MFR potwierdzają, że udział zastosowanych napelniaczy w polimerze zwiększa wrażliwość reologiczną na temperaturę przetwórstwa. Objawia się to zwiększeniem wartości wskaźnika MFR względem czystej osnowy. Wykonanie badania w temperaturze 160°C umożliwiło przebadanie wszystkich wariantów kompozytów jednak w przypadku udziału 30 i 50% mączki wapiennej zwiększono obciążenie tłoka z 2,16 do 5 kg. Niższe obciążenie nie

pozwoiliło pobrać poprawnych odcinków. Wskaźnik szybkości płynięcia powiązany jest ze zmianą lepkości materiału. Zmniejszenie wartości lepkości polimeru objawia się zwiększeniem wartości wskaźnika płynięcia. Zastosowane dodatki wpłynęły pozytywnie na własności przetwórcze (zmniejszyły lepkość materiału). Jedynie w przypadku największej ilości napelniacza (50%) odnotowano zjawisko odwrotne tj. pogorszenie własności przetwórczych.

4. WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonego badania stwierdzono, że zastosowanie naturalnych napelniaczy pozytywnie wpływa na zwiększenie własności przetwórczych opracowanych kompozytów. Zmniejszenie ilości użytego polimeru ma korzystny wpływ na ekologię – mniej wprowadzanego materiału polimerowego oraz przyspieszenie procesu biodegradacji. Zasadniczą przyczyną zastosowania tych naturalnych wypełniaczy jest niska cena produktu oraz łatwa dostępność ich na rynku. Przedstawione wyniki badań sugerują, że za duża ilość napelniacza powyżej 70% skutkuje niższym wskaźnikiem szybkości płynięcia, a tym samym spadkiem własności przetwórczych. Zaobserwowano również, że najlepszy wskaźnik płynięcia przy zastosowaniu mączki ze skorupki orzecha włoskiego jest w przypadku jego 20 % udziału, natomiast dla mączki ze skorupki jaja kurzego wskaźnik szybkości płynięcia jest najwyższy w przypadku 30% udziału.

Uwagi ogólne:

Niniejsze opracowanie powstało dzięki realizacji projektu PBL pt. „Analiza materiałowa nowo opracowanego w pełni biodegradowalnego kompozytu polimerowego, w tym oznaczenie pojemności cieplnej właściwej” realizowanego w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza. Zarządzenie nr 55/2020 Rektora Politechniki Śląskiej. Prace były realizowane przez członków Studenckiego Koła Naukowego Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Kompozytów „HEAD TO HEAD” działającego przy Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych na wydziale Mechanicznym Technologicznym.

LITERATURA

1. T. Klepka; “Nowoczesne materiały polimerowe i ich przetwórstwo”, Politechnika Lubelska, 2017,
2. K. Kupryaniuk , M. Kręcisz , A. Matysiak , K. Kasprzak „Naturalne tworzywa biodegradowalne – wybrane aspekty”
3. M. Zwawi, A Review on Natural Fiber Bio-Composites, Surface Modifications and Applications, *Molecules*, vol. 26 (2), 2021
4. A. Jędrzak, *Biologiczne przetwarzanie odpadów*, 2008, Wyd. PWN.
5. A. Korzeniowski, M. Ankiel-Homa, M. Czaja-Jagielska, *Innowacje w opakownictwie*, 2011, Wyd. UE w Poznaniu.
6. H. Żakowska, *Przyszłość opakowań z biotworzyw*, *Przemysł Opakowań w Polsce: stan, perspektywy, oferta*, Wyd. Polska Izba Opakowań, 2012,
7. P. Cylkowski, „Rynek polimerów na świecie”,
<https://www.parkiet.com/artykul/273477.html?preview=&remainingPreview=&grantedBy=preview&>; dostęp 10.12.2021.

8. S. Yıldızhan, A. Çalik, M. Ozcanli, H. Serin, Bio-composite materials: a short review of recent trends, mechanical and chemical properties, and applications, *European Mechanical Science*, vol. 2 (3), 2018, pp. 83-91
9. <https://pl.biotec.de/bioplast> dostęp 5.01.2022



28 stycznia 2022
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

MIĘDZYNARODOWA STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Wpływ obróbki cieplnej na strukturę i własności mechaniczne stali 1.2709 wytwarzanej techniką SLM

M. Benedyk¹, M. Król², T. Tański²

¹ Paks'D Sp z.o.o. Strzelecka 74, 43-100 Tychy, Polska,
email: mbenedyk@paksd.co

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

Streszczenie: Zastosowana w badaniach stal maraging 1.2709 firmy BÖHLER to materiał utwardzany wydzieleniowo, który zapewnia dobre połączenie wytrzymałości i udurowienia poprzez prawidłowo dobraną i przeprowadzoną obróbkę cieplną. W pracy przedstawiono wyniki badań własnych proszku stali zastosowanej do wytwarzania komponentów techniką SLM i wpływu obróbki cieplnej na strukturę i własności mechaniczne. Badania wykazały, że badany materiał uzyskuje najwyższe własności mechaniczne w stanie po przesycaeniu i starzeniu.

Abstract: The BÖHLER maraging steel 1.2709 used in this study is a particle hardening steel that provides a good combination of strength and impact toughness through properly selected and conducted heat treatment. This work presents the results of influence of heat treatment on structure and mechanical properties of components manufactured by the SLM technique. The study showed that the tested material obtains the highest mechanical properties in the supersaturated and aged state.

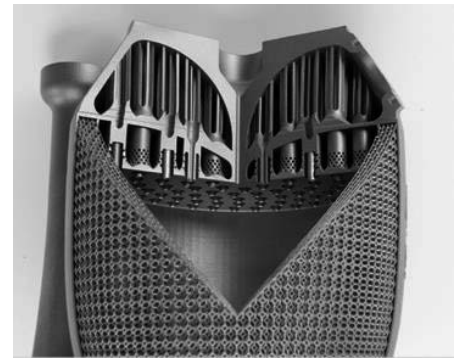
Słowa kluczowe: obróbka cieplna, technologia druku 3d, SLM, własności mechaniczne

1. WSTĘP

Wytwarzanie przyrostowe elementów z proszków metali daje szerokie możliwości uzyskania gotowych elementów lub wyrobów, wymagających w niewielkim zakresie dodatkowej obróbki wykańczającej, detali o złożonych i skomplikowanych kształtach, precyzyjnych i jednorodnych elementów niemożliwym do wykonania innymi metodami przy wykorzystaniu różnych materiałów inżynierskich, które to znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Jedną z technik wytwarzania przyrostowego, dzięki której można wytworzyć niemalże lite elementy metalowe jest metoda laserowego przetapiania proszków SLM (ang. Selective Laser Melting). Jest to technika, która posiada duży potencjał zastosowań w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym, stomatologicznym czy medycznym [1-3].

Przyrostowe wytwarzanie elementów metalowych polega na równomiernym nanoszeniu cienkich warstw sproszkowanego metalu na ruchomy stół maszyny, na którym powstaje detal. Stół obniża się o wartość grubości warstwy proszku, nakładanej każdorazowo przed oddziaływaniem wiązki lasera. Ta natomiast łączy cząstki metalu w obrębie pola reprezentującego płaski przekrój wytwarzanego detalu. Powstaje cienka, jednorodna metaliczna warstwa, co przypomina proces napawania. Procedura powtarza się warstwa po warstwie, aż do uzyskania całego elementu. Grubości pojedynczych warstw mogą być różne, zawierają się w przedziale od 20µm do 150µm. Wielkość ta jest ściśle związana z gradacją proszku. Możliwości zastosowania technologii przyrostowego wytwarzania laserowego są bardzo szerokie. Wytwarzanie bardzo skomplikowanych detali przy użyciu nowoczesnych stopów metali otwiera nowe możliwości dla wielu branż [4-5]. Typowe zastosowania to [6-7]:

- produkcja wysokiej jakości funkcjonalnych prototypów, w tym elementów narzędzi czy części maszyn (rysunek 1),
- wytwarzanie elementów biokompatybilnych lub o bardzo złożonych kształtach geometrycznych,
- małoseryjne wytwarzanie części metalowych o złożonych kształtach ze specjalnych materiałów,
- produkcja form wtryskowych i swoboda projektowania kształtów, umożliwiającą wykonanie wydajnego chłodzenia konformalnego podczas jednego procesu,
- wytwarzanie spersonalizowanych protez czy implantów, stosowanych zarówno w stomatologii, protetyce jak i innych zaawansowanych aplikacjach medycznych,
- cienkościenne, wysokosprawne wymienniki ciepła,
- elementy z metali szlachetnych wykorzystywanych w jubilerstwie.



Rysunek 1. Przykłady komponentów wytwarzanych techniką SLM [9]

Figure 1. Examples of components manufactured by SLM technique

Efektywne wykorzystanie technologii wytwarzania przyrostowego z proszków metali, wiąże się z odpowiednim dopasowaniem szeregu parametrów. Parametrami wytwarzania przyrostowego wpływającymi na właściwości fizyczne i mechaniczne wytwarzanych elementów są min.: moc lasera, szybkość skanowania, odległość między liniami skanowania, strategia skanowania, grubość warstwy, gradacja proszku metalicznego, atmosfera ochronna, temperatura platformy czy obróbka cieplna po właściwym procesie druku. Ich właściwy dobór jest kluczowym czynnikiem w otrzymaniu dobrej jakości elementów, spełniających założone wymagania jakościowe i własności mechaniczne.

Do badań z dostępnych na rynku stali narzędziowych, wybrano proszek stali 1.2709 oznaczonej jako W722 firmy BÖHLER, który zaliczany jest do grupy stali utwardzanych wydzieleniowo. Stal ta charakteryzuje się dobrym połączeniem wytrzymałości i udarności. Ze względu na własności, materiał ten może zostać użyty do budowy części maszyn i urządzeń od których wymaga się niezawodności jak i form wtryskowych do pracy na zimno czy form odlewniczych do pracy na gorąco. Po obróbce termicznej (przesycanie i starzenie) części wytwarzane z 1.2709 mogą uzyskać twardość rzędu 55 HRC [8]. W artykule przedstawiono wyniki badań własnych wpływu obróbki cieplnej na strukturę i własności stali 1.2709 stosowanej podczas wytwarzania techniką SLM.

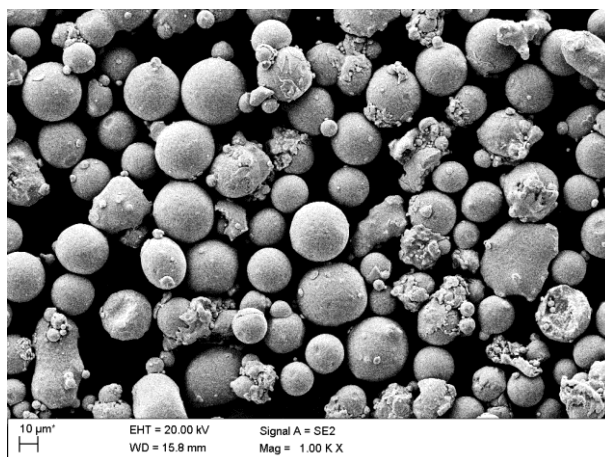
2. PRZEBIEG BADAŃ

Materiał do badań stanowił proszek stali 1.2709, której skład chemiczny przedstawiono w tabelicy 1. Średnia wielkość ziarna zastosowanego proszku mieściła się w zakresie 15 – 45 μm : D10 18 – 24, D50 29 – 35, D90 42 – 50 (rysunek 1). Do opracowania komponentów zastosowano urządzenie AM125 firmy Renishaw pracującej w technice selektywnego przetapiania proszku SLM.

| Tablica 1. Skład chemiczny zastosowanej stali 1.2709 wt. % <i>Table 1. Chemical composition of 1.2709 steel, wt. %</i> | | | |
|---|-------|------|------|
| Mo | Ni | Co | Ti |
| 4,90 | 18,00 | 9,30 | 1,10 |

Parametry druku w technice SLM przedstawiono w tabelicy 2. Elementy ze stali 1.2709 wytwarzane techniką SLM, w związku z tym, że charakteryzują się niskimi własnościami mechanicznymi po samym procesie SLM, w celu ich poprawy poddawane są obróbce cieplnej przesycania i starzenia. Schemat zastosowanej w eksperymencie obróbki cieplnej przedstawiono w tabelicy 3.

| Tablica 2. Parametry druku dla stali 1.2709 <i>Table 1. Printing parameters for 1.2709</i> | | | |
|---|---|-------------------------------|---|
| Moc, P [W] | Grubość warstwy osadzanego proszku, h [μm] | Szybkość skanowania, V [mm/s] | Odległość między liniami skanowania, h _d [μm] |
| 200 | 30 | 350 | 120 |



Rysunek 1. Morfologia proszku stali 1.2709

Figure 1. Morphology of 1.2709 powder steel

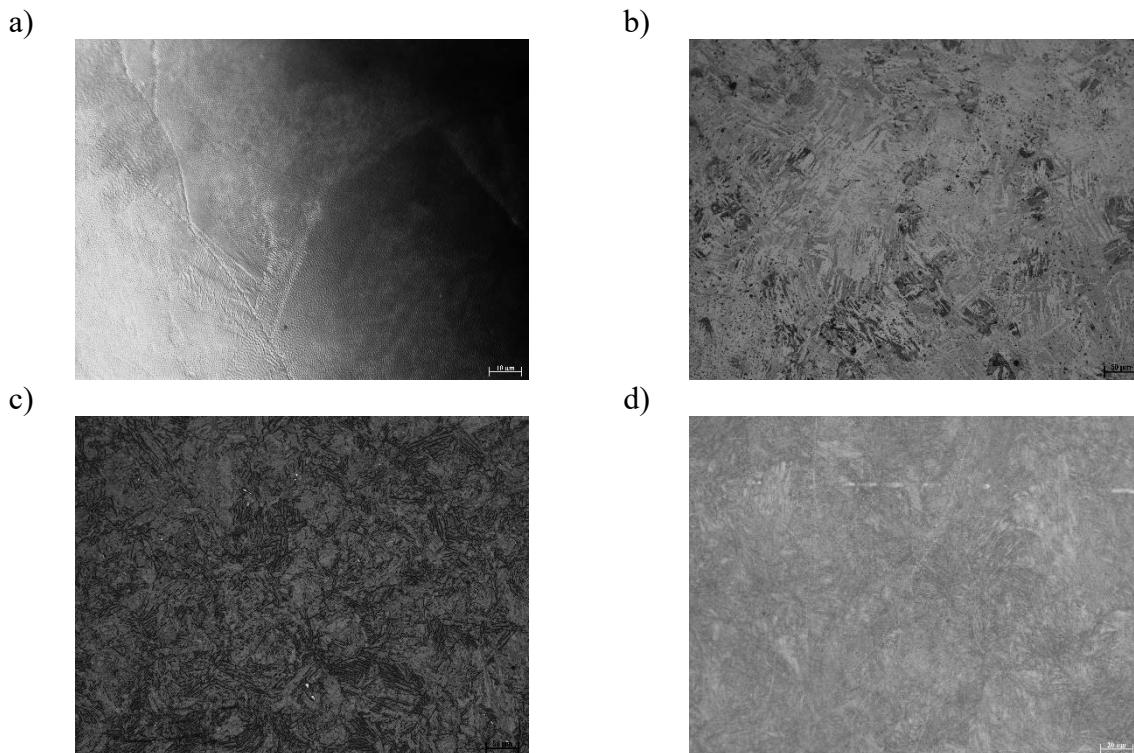
| Tablica 3. Schemat obróbki cieplnej <i>Table 3. Scheme of applied heat treatment</i> | | |
|---|--|--------------------|
| Przesycanie 820°C 1h | Przesycanie 820°C 1h, starzenie 490°C 6h | Starzenie 490°C 6h |

W celu określenia wpływu obróbki cieplnej na własności mechaniczne, analizowany materiał został poddany badaniom twardości metodą Rockwell'a w skali C oraz wytrzymałości na rozciąganie wg zgodnie z normą EN 10002 przeprowadzonej na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Zwick Z100.

3. WYNIKI

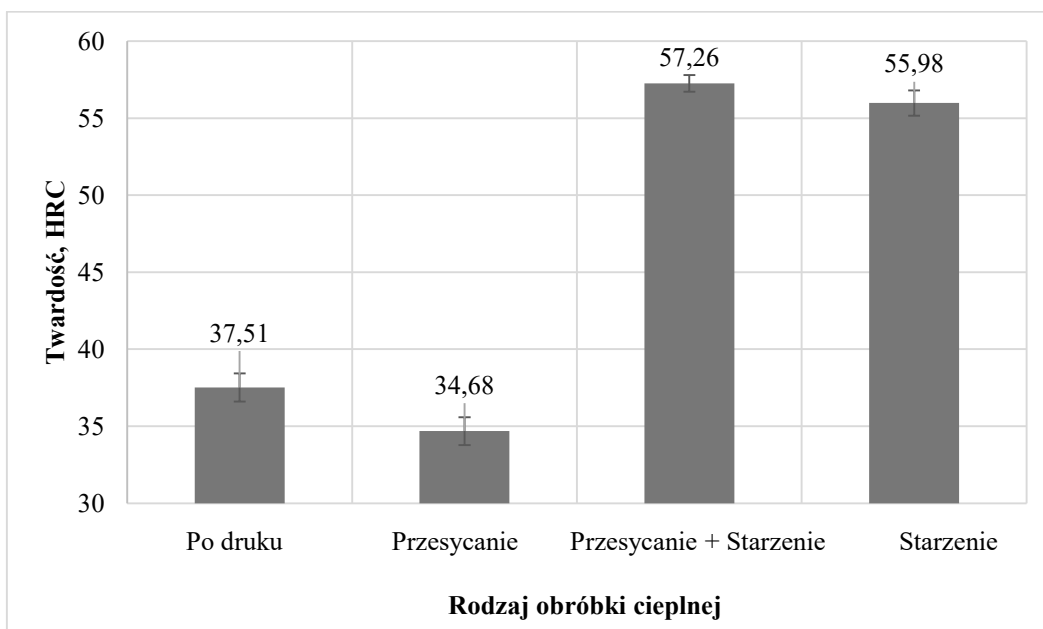
Na rysunku 2 przedstawiono typową strukturę stali 1.2709 po druku techniką SLM przed i po obróbce cieplnej. Na rysunku 2a można zaobserwować typową strukturę materiału po procesie SLM z widocznymi ścieżkami skanowania o morfologii komórkowej i kolumnowej. Powyższe cechy mikrostrukturalne są typowe dla procesu SLM, co można przypisać bardzo dużej szybkości chłodzenia (10^6 K/s) właściwej dla tego procesu. Nie stwierdzono w osnowie występowania porów (rysunek 2b). Mikrostrukturę stopu stali 1.2709 poddanego obróbce cieplnej przesycania i starzenia przedstawiono na rys. 2c. Komórkowa struktura dendrytyczna widoczna w stopie w stanie surowym jest całkowicie usunięta przez typową strukturę o strukturze martenzytycznej. W wyniku obróbki cieplnej uzyskano bardziej jednorodną i drobnoziarnistą strukturę. Należy zauważyć, że igły martenzytu stały się krótkie i ciemne, co przyczyniło do wzrostu twardości (rysunek 2d).

Na rysunku 3 przedstawiono wpływ obróbki cieplnej stali martenzytycznej 1.2709 na twardość. Komponenty bezpośrednio po procesie druku SLM charakteryzowały się twardością na poziomie 37 HRC. Najniższą wartość twardości odnotowano dla komponentów po obróbce cieplnej przesycania i wyniosła ok 34 HRC. Elementy po przesycaniu z bezpośrednim starzeniem jak i po samemu starzeniu charakteryzowały się najwyższymi wartościami twardości i wynosiły odpowiednio 57 i 55 HRC.



Rysunek 2. Mikrostruktura stali 1.2709 przed i po obróbce cieplnej: a) stan po SLM, b) przesycona w 820°C przez czas 1h, c) przesycona i starzona w 820°C przez czas 1h/490°C 6h, d) starzona w 490°C przez 6h

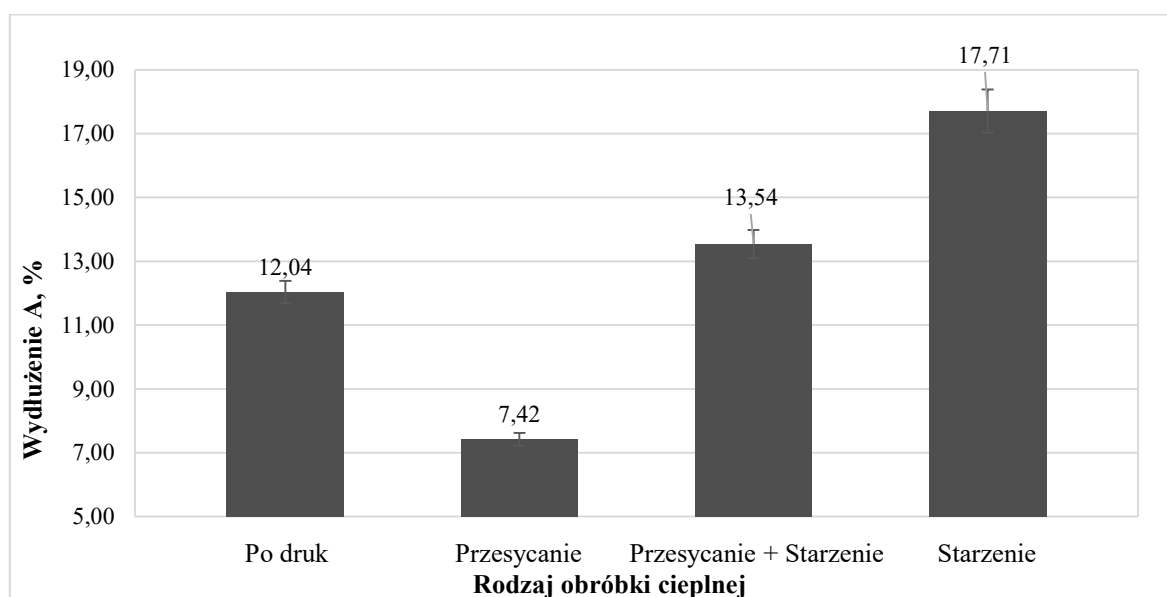
Figure 2. Microstructure of 1.2709 steel at: a) SLM, b) solution annealed 820°C in 1h, c) solution annealed and aging 820°C 1h/490°C 6h, d) aging 490°C przez 6h



Rysunek 3. Wyniki wpływu obróbki cieplnej na twardość obrabianych komponentów wytwarzanych techniką SLM

Figure 3. Influence of heat treatment on the hardness of component manufactured by SLM

Wyniki badania wytrzymałości na rozciąganie zostały przedstawione na rysunku 4 i 5. Materiał do badań ze stali martenzytycznej 1.2709 po druku charakteryzował się wydłużeniem na poziomie 12%. Najniższą wartość wydłużenia zarejestrowano dla próbek po przesycaaniu i wyniosła ok 7%. Próbki po przesycaaniu i starzeniu jak i samemu starzeniu charakteryzowały się najwyższymi wartościami wydłużenia i wynosiły odpowiednio 13 i 18%.



Rysunek 4. Wpływ obróbki cieplnej na wydłużenie % obrabianych komponentów wytwarzanych techniką SLM

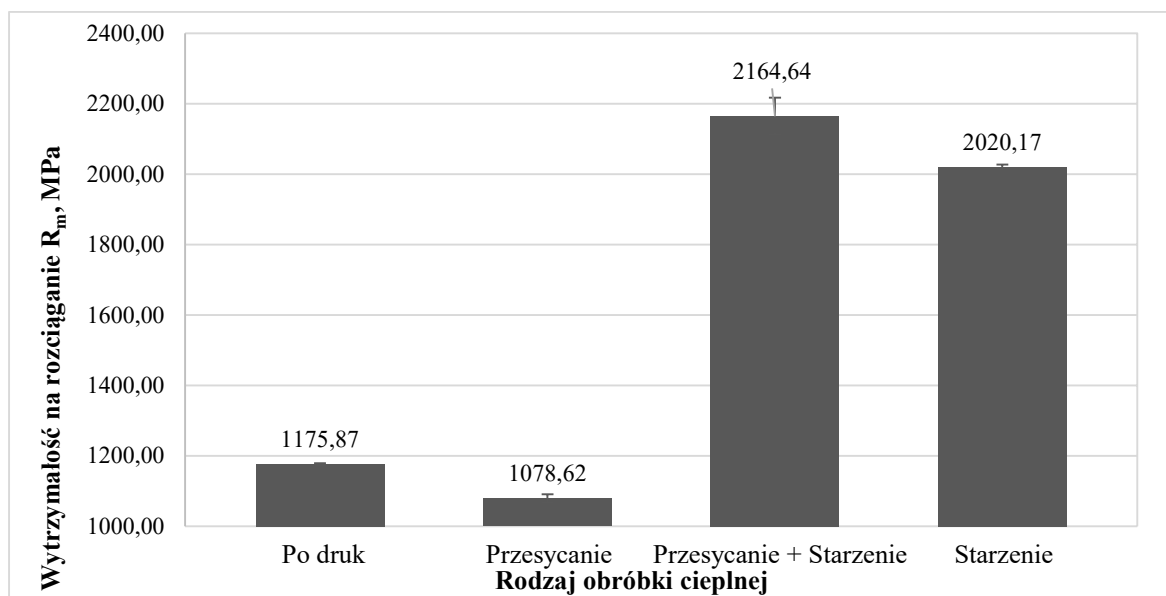
Figure 4. Influence of the heat treatment on the elongation of component manufactured by SLM

Na rysunku 5 przedstawiono wyniki wpływu obróbki cieplnej na wytrzymałość na rozciąganie stali 1.2709. Badania wykazały, że materiał do badań ze stali martenzytycznej po druku charakteryzował wytrzymałością na rozciąganie na poziomie 1200 MPa. Najniższą wartość naprężenia zarejestrowano dla próbek po przesycaaniu i wyniosła ok 1100 MPa. Próbki po przesycaaniu i starzeniu jak i samemu starzeniu charakteryzowały się najwyższymi wartościami wytrzymałości na rozciąganie i wyniosły odpowiednio 2200 i 2000 MPa.

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

- badania struktury wskazują na pojawienie się homogenicznej struktury martenzytycznej (z widocznym martenzytem listwowym) po poddaniu materiału obróbce cieplnej,
- najwyższą twardość otrzymano dla obróbki cieplnej przesycaanie + starzenie (ok. 57 HRC), jednakże dla samego starzenia twardość była zbliżona (wartość około 56 HRC),
- najwyższą wartość wydłużenia A (około 18%) otrzymano dla obróbki cieplnej starzenia, a najwyższą wartość wytrzymałości na rozciąganie R_m (około 2160 MPa) otrzymano materiału po przesycaaniu z bezpośrednim starzeniem.



Rysunek 5. Wpływ obróbki cieplnej na wytrzymałość na rozciąganie obrabianych komponentów wytwarzanych techniką SLM

Figure 5. Influence of the heat treatment on the tensile strength of component manufactured by SLM

LITERATURA

1. Frazier W.E. Metal additive manufacturing: A review. *J. Mater. Eng. Perform.* 2014;23:1917–1928.
2. Thompson S.M., Bian L., Shamsaei N., Yadollahi A. An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part I: Transport phenomena, modeling and diagnostics. *Addit. Manuf.* 2015;8:36–62.
3. Shamsaei N., Yadollahi A., Bian L., Thompson S.M. An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part II: Mechanical behavior, process parameter optimization and control. *Addit. Manuf.* 2015;8:12–35.
4. Hajnys J., Pagáč M., Mešicek J., Petru J., Król M. Influence of Scanning Strategy Parameters on Residual Stress in the SLM Process According to the Bridge Curvature Method for AISI 316L Stainless Steel. *Materials.* 2020;13:1659.
5. Bhardwaj T., Shukla M. Effect of laser scanning strategies on texture, physical and mechanical properties of laser sintered maraging steel. *Mater. Sci. Eng. A Struct.* 2018;734:102–109.
6. Mutua J., Nakata S., Onda T., Chen Z.C. Optimization of selective laser melting parameters and influence of post heat treatment on microstructure and mechanical properties of maraging steel. *Mater Design.* 2018;139:486–497.
7. Kempen K., Yasa E., Thijs L., Kruth J.P., Van Humbeeck J. Microstructure and mechanical properties of Selective Laser Melted 18Ni-300 steel. *Physcs. Proc.* 2011;12:255–263.
8. <https://www.bohler-edelstahl.com/>
9. <https://www.metal-am.com/>



28 stycznia 2022
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

MIĘDZYNARODOWA STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Otrzymywanie i charakterystyka adsorbentów do zastosowań w pozaustrojowym oczyszczaniu krwi

I. Biesiada^a, K. Malorna^a, J. Majewska^b.

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Inżynierii Biomedycznej

^b Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Biomedycznej

email: justyna.majewska@polsl.pl

Streszczenie: Niniejsza praca poświęcona jest otrzymywaniu i charakterystyce fizykochemicznej adsorbentów do potencjalnego zastosowania w oczyszczaniu krwi w krążeniu pozaustrojowym. Pierwszym etapem pracy było opracowanie procesu technologicznego otrzymywania adsorbentów z substancji pochodzenia naturalnego tj. drewna oraz biopolimerów. Następnie wykonano charakterystykę struktury porowatej otrzymanych materiałów, oznaczono powierzchnię właściwą oraz rozkład średnicy porów. Materiały zostały poddane badaniom densymetrycznym metodą piknometrii helowej oraz analizie powierzchniowych grup funkcyjnych z wykorzystaniem spektroskopii FTIR. Za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM obserwowano topografię otrzymanych materiałów.

Abstract: The aim of the study was the preparation and physicochemical characterization of the adsorbents for potential use in blood purification in extracorporeal circulation. The first stage of the work was to develop a technological process for obtaining adsorbents from substances of natural origin, i.e. wood and biopolymers. Then, the porous structure of the obtained materials was characterized, the specific surface area and pore diameter distribution were determined. The materials were subjected to densimetric tests using helium pycnometry and the analysis of surface functional groups using FTIR spectroscopy. The topography of the obtained materials was observed using the scanning electron microscope (SEM).

Słowa kluczowe: adsorpcja, adsorbent, biopolimer, bambus, powierzchnia właściwa.

1. WSTĘP

Współczesny świat musi stawić czoło codziennemu wzrostowi poziomu zanieczyszczeń w powietrzu. Postęp cywilizacji, a co za tym idzie rozwój industrialny, technologiczny, a szczególnie komunikacji i transportu oraz przemysłu, spowodował wzmożoną produkcję zanieczyszczeń. Zanieczyszczenia powietrza nie mają jedynie wpływu na zmiany środowiskowe, ale także oddziałują bezpośrednio na zdrowie człowieka. Degradacja biosfery jest czynnikiem osłabiającym układ immunologiczny, a to prowadzi do zwiększenia

liczby zachorowań na różnego rodzaju choroby autoimmunologiczne. Schorzenia te wynikają z reakcji systemu odpornościowego na obce antygeny, a w efekcie występują anomalie mechanizmów autotolerancji wobec komórek własnego organizmu. Układ odpornościowy przestaje rozróżniać, które antygeny są danego organizmu, a które są obce. Organizm zaczyna niszczyć komórki, a nawet całe tkanki. Lista chorób autoimmunologicznych wraz z postępem medycyny ciągle się poszerza, jednak do najbardziej znanych zalicza się chorobę tarczycy Hashimoto, stwardnienie rozsiane, reumatoidalne zapalenie stawów, cukrzycę, chorobę jelit Leśniewskiego-Crohna oraz twardzinę [1]. Dotykają one 3-8% ludzkości (z przewagą kobiet) i wykazują często skutek śmiertelny. Jednym ze sposobów leczenia omawianych schorzeń jest terapia z zastosowaniem sorbentów w krążeniu pozaustrojowym. Muszą one spełniać wiele wymagań, takich jak biokompatybilność, biozgodność, nietoksyczność, odporność chemiczną oraz mechaniczną, możliwość sterylizacji oraz dużej wydajności. Użyte sorbenty nie mogą wejść w reakcję chemiczną z osoczem lub krwią pacjenta i powinny posiadać zdolność do sorbowania jedynie wybranych w danym przypadku substancji szkodliwych [2]. Jednym z takich adsorbentów jest węgiel aktywny.

Węgiel aktywny towarzyszył człowiekowi już w starożytności, był on stosowany przez Hipokratesa oraz jego uczniów w medycznych zastosowaniach, np. aby usunąć zapach gnijących ran na ciele ludzkim posypywano je węglem. Znalazł również zastosowanie jako lek na wiele chorób [3] i jest powszechnie wykorzystywany we współczesnej medycynie. Sorbenty węglowe posiadają zdolność do adsorpcji różnorodnych substancji również z tak skomplikowanego, wieloskładnikowego roztworu jakim jest krew [4]. Sorbenty wykorzystywane są do wyeliminowania toksyn pochodzenia zewnętrznego bezpośrednio z krwioobiegu, np. w przypadku ostrych zatruc, spowodowanych przez przedawkowanie leków, substancje przemysłowe, toksyny roślinne itd., co więcej używane są również do usuwania substancji toksycznych produkowanych przez organizm, w przypadku niewydolności organów wewnętrznych tj. wątroba, nerki.

W pracy podjęto temat wytworzenia oraz charakterystyki monolitycznych adsorbentów otrzymanych na bazie węgla ze skarbonizowanego i aktywowanego bambusa oraz polimerów pochodzenia naturalnego takich jak alginian wapnia oraz chitozan. Wszystkie użyte materiały cechują się biodegradowalnością, biozgodnością, wysoką wytrzymałością, dużą pojemnością adsorpcyjną oraz w przypadku biopolimerów właściwościami antybakteryjnymi [5,6].

2. METODYKA BADAŃ

2.1. Otrzymywanie adsorbentów

Otrzymano cztery grupy adsorbentów. Dwie na bazie biopolimerów alginianu wapnia i chitozanu z dodatkiem węgla aktywnego oraz dwa rodzaje monolitycznego węgla aktywowanego otrzymanego z bambusa na drodze aktywacji fizycznej i chemicznej.

Przygotowano 1% roztwór alginianu sodu w wodzie i dodano do niego sproszkowany węgiel aktywny. Otrzymany roztwór wkraplano za pomocą pipety do 2% wodnego roztworu chlorku wapnia. Powstałe kuleczki z zaimmobilizowanym węglem aktywnym przemyto wodą destylowaną i suszono na powietrzu. W ten sposób otrzymano adsorbent AWWA.

Następnie przygotowano 2% roztwór chitozanu w 2% kwasie octowym, dodano do niego sproszkowany węgiel aktywny, po czym roztwór wylano na szalkę Petriego. Po odparowaniu rozpuszczalnika materiał sieciowano 0,1M roztworem aldehydu glutarowego przez 30 min. Po

tym czasie materiał przemyto wodą destylowaną i suszono na powietrzu, w rezultacie otrzymując adsorbent ChWA.

Węgłe aktywne otrzymano w formie monolitów z bambusa (*Dendrocalamus strictus*). Kształtki wycięte z łodygi rośliny podzielono na dwie części. Jedną część nasączono 1M roztworem NaOH. Następnie kształtki poddano karbonizacji w temperaturze 600°C w atmosferze azotu. Po karbonizacji próbki, które nie były nasączone roztworem NaOH poddano aktywacji fizycznej CO₂ w temperaturze 850°C uzyskując adsorbent BAF, natomiast nasączone uprzednio NaOH poddano dalszej aktywacji. Węgłe umieszczono na szalce oraz stopniowo zakrapiano 1M HCl za pomocą pipety. Następnie intensywnie wypłukano je wodą demineralizowaną oraz suszono w suszarce w temperaturze 60°C. Kolejnym etapem aktywacji było wymieszanie węgla z azotynem sodu (NaNO₂), 98% kwasem siarkowym (H₂SO₄) oraz nadmanganianem potasu (KMnO₄). Węgłe umieszczono w kolbie, następnie wsypało odważony NaNO₂. Kolbę umieszczono na mieszadle magnetycznym, zawartość naczynia mieszano, stopniowo wlewano kwas siarkowy i dodawano nadmanganian potasu. Próbki mieszano przez ok. 2 godziny w temperaturze 15°C. Po tym procesie otrzymane węgle BACH intensywnie obmyto wodą demineralizowaną.

2.2. Charakterystyka fizykochemiczna adsorbentów

W celu dokonania charakterystyki uzyskanych materiałów wyznaczono ich gęstość rzeczywistą za pomocą piknometrii helowej, a także powierzchnię właściwą oraz rozkład średnicy porów metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu. W celu określenia charakteru powierzchni oznaczono grupy funkcyjne za pomocą spektroskopii w podczerwieni FTIR, natomiast topografię uzyskanych adsorbentów obserwowano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego SEM.

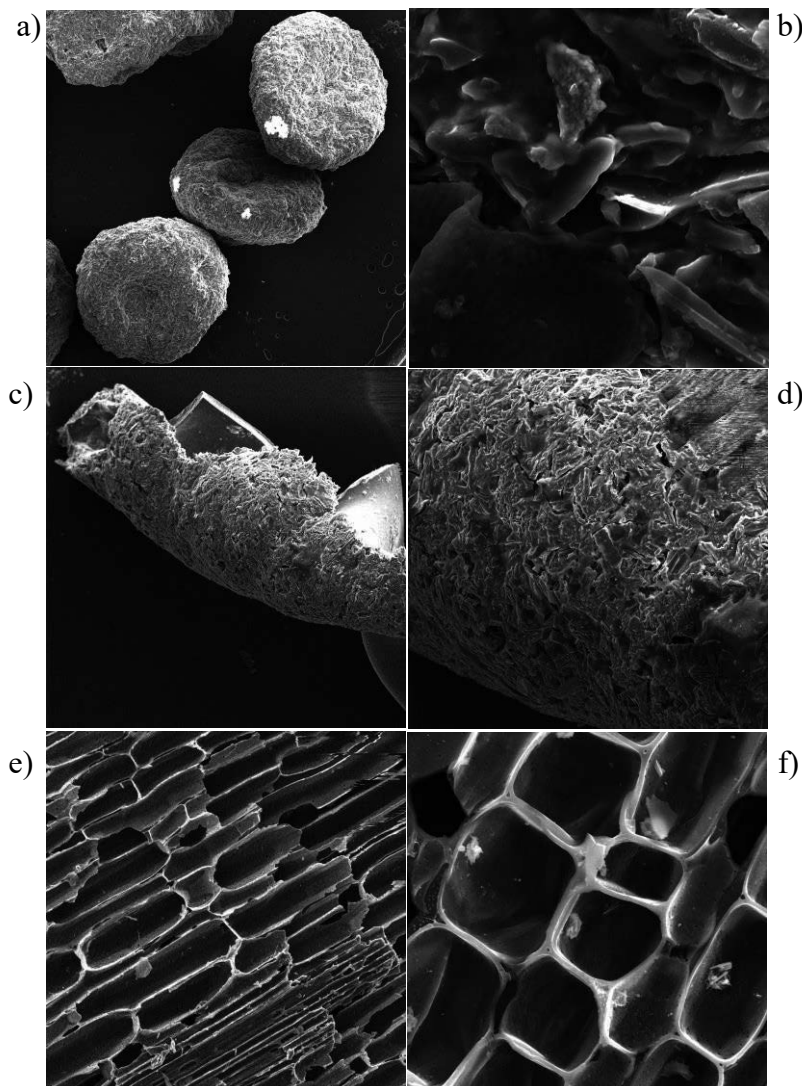
W celu zbadania właściwości adsorpcyjnych materiałów przeprowadzono proces adsorpcji białka. 0,1 g każdego z otrzymanych adsorbentów umieszczono na okres 2h w 10 ml wodnego roztworu albuminy (1 mg/ml). Po tym czasie pobrano 0,2 ml roztworu białka z nad próbek i dodano 5 ml odczynnika Bradforda. Tak otrzymane roztwory inkubowano w temperaturze pokojowej przez 20 min. Następnie za pomocą spektrofotometru VIS przy długości fali $\lambda = 595$ nm zmierzono absorbancję każdego z roztworów.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

3.1. Obserwacja topografii

Rysunek 1 przedstawia zdjęcia SEM wykonane dla adsorbentów otrzymanych na bazie biopolimerów i węgla aktywnego oraz monolitycznych węgli aktywnych uzyskanych z kształtek bambusa na drodze aktywacji fizycznej i chemicznej. Na Rysunku 1a) - 1d) widać, że immobilizacja sproszkowanego węgla aktywnego w matrycy biopolimerów alginianu wapnia i chitozanu pozwoliła uzyskać materiały niepyliste, które w trakcie potencjalnego oczyszczania pozaustrojowego nie powinny powodować przedostawania się węgla aktywnego do krwi pacjenta, która będzie zwracana do jego krwioobiegu. Na Rysunku 1e) i 1f) widoczna jest struktura węgli aktywnych otrzymanych z bambusa odpowiednio na drodze aktywacji fizycznej i chemicznej. Jak widać działanie substancji utleniających użytych w trakcie procesu

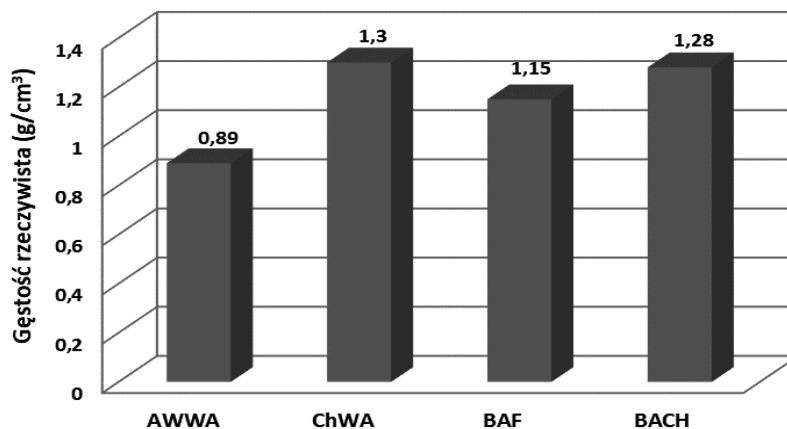
aktywacji nie uszkodziło struktury porowatej obecnej w surowym bambusie, a próbki cechują się hierarchicznym układem porów otwartych.



Rysunek 1. Zdjęcia SEM adsorbentów: a), b) AWWA, c), d) ChWA, e) BAF, f) BACH
Figure 1. SEM images of the adsorbents: a), b) AWWA, c), d) ChWA, e) BAF, f) BACH

3.2. Gęstość rzeczywista

Znajomość gęstości substancji pozwala na określenie objętości, jaką zajmie konkretna masa. Na jej podstawie można szacować np. wypełnienie kolumny złożem adsorbentu. Gęstość służy również do określenia porowatości otwartej, czyli wolnej przestrzeni wyrażonej w %, która może być wypełniona przez adsorbat. Z danych przedstawionych na Rysunku 2 widać, że najmniejszą gęstością rzeczywistą charakteryzuje się adsorbent otrzymany na bazie alginianu wapnia z zaimobilizowanym węglem aktywnym, największą zaś otrzymany na bazie chitozanu i węgla aktywnego.



Rysunek 2. Gęstość rzeczywista adsorbentów.

Figure 2. The true density of the adsorbents.

3.3. Powierzchnia właściwa i rozkład średnicy porów

Z punktu widzenia zastosowania adsorbentów w procesie usuwania substancji szkodliwych bardzo ważna jest wielkość powierzchni właściwej oraz rozmiar średnicy porów obecnych w materiale. Oba parametry wyznaczono przy użyciu niskotemperaturowej adsorpcji azotu przeprowadzonej w temperaturze 77K. Wyniki powierzchni właściwej zestawiono na Rysunku 3.

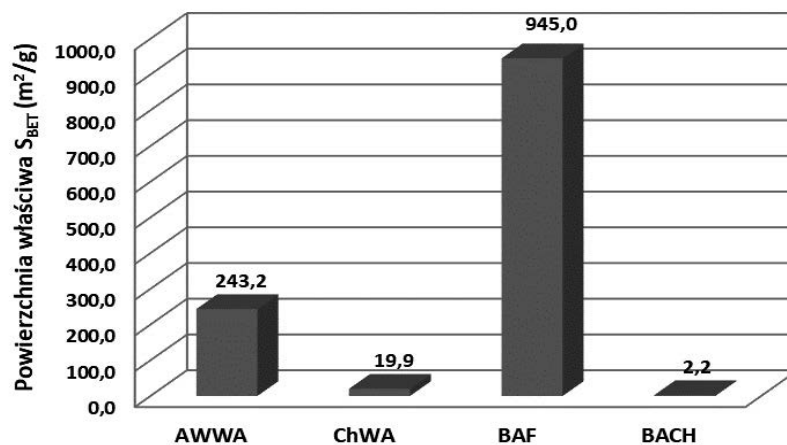
Rysunek 3. Powierzchnia właściwa S_{BET} adsorbentów.

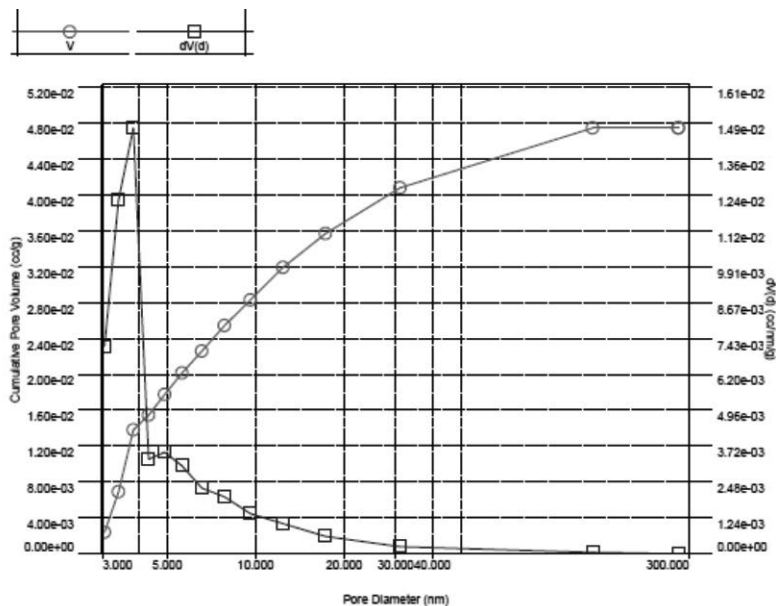
Figure 3. Surface area S_{BET} of the adsorbents.

Jak widać, największą powierzchnią właściwą charakteryzuje się adsorbent BAF otrzymany na drodze fizycznej aktywacji monolitycznych kształtek wyciętych z łądy bambusa. Widać również, że aktywacja chemiczna nie spowodowała rozwinięcia powierzchni właściwej i próbka BACH posiada bardzo małą powierzchnię rzędu 2 m²/g. Powodem tego może być fakt, że próbka była aktywowana w formie monolitu i prawdopodobnie substancje chemiczne mające na celu aktywację powierzchni nie wniknęły do jej wnętrza.

Dosyć dużą powierzchnią właściwą cechuje się również adsorbent AWWA. Oznacza to, że powierzchnia sproszkowanego węgla aktywnego zaimmobilizowanego w porowatej matrycy

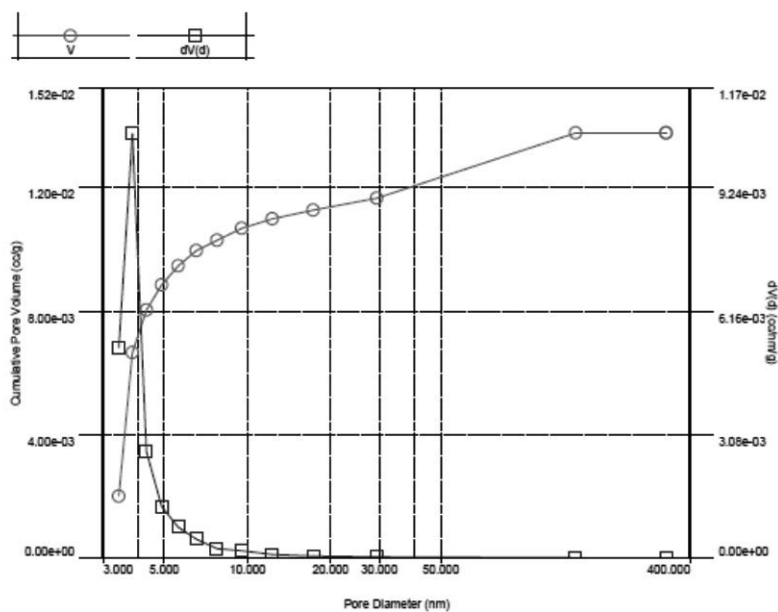
alginianu wapnia jest dostępna dla adsorbentu.

Rozkład średnic porów wyznaczono metodą Barretta Joynera Halendy, również przy wykorzystaniu niskotemperaturowej adsorpcji azotu. Wyniki analizy przedstawiono na rysunkach 4-7.



Rysunek 4. Rozkład średnic porów w adsorbencie AWWA.

Figure 4. Pore size distribution in the AWWA.

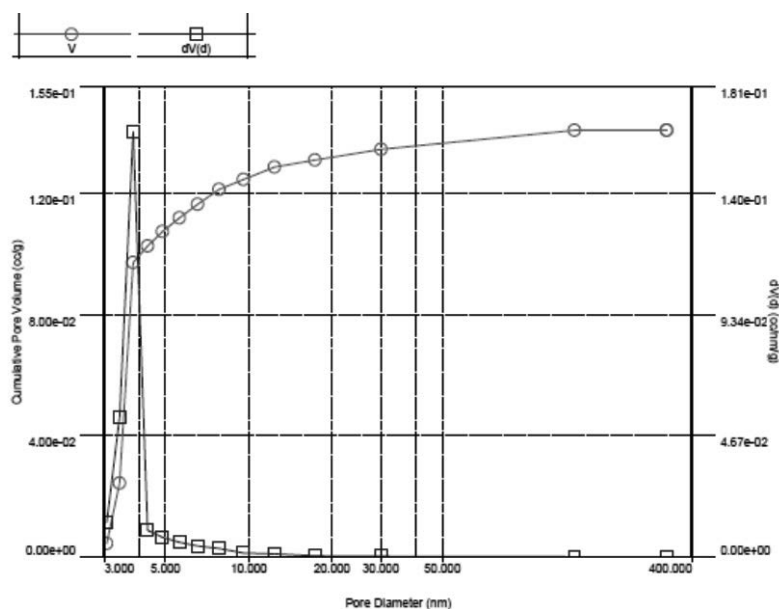


Rysunek 5. Rozkład średnic porów w adsorbencie ChWA.

Figure 5. Pore size distribution in the ChWA.

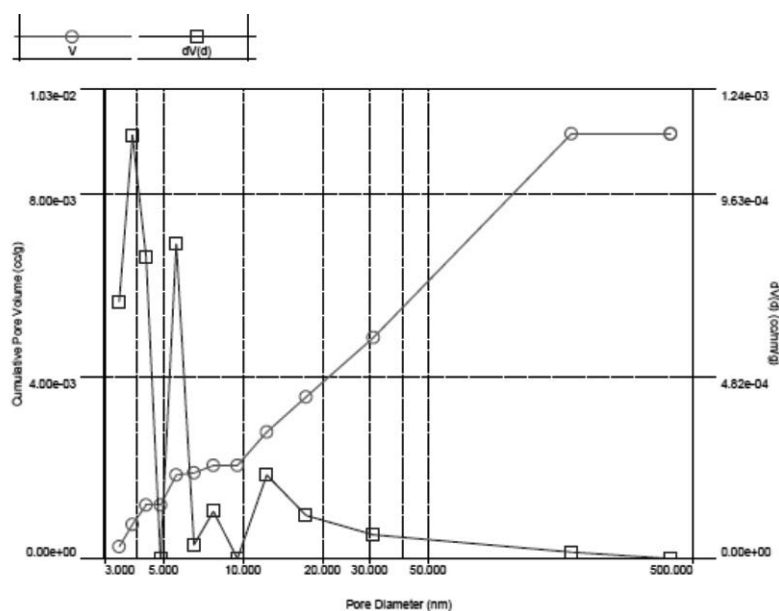
Jak widać z przedstawionych danych wszystkie uzyskane materiały są mezoporowate ze zdecydowaną przewagą porów o średnicach około 4 nm. Jedynie w przypadku adsorbentu BAF (Rysunek 6), ze względu na bardzo rozwiniętą powierzchnię właściwą można spodziewać się

obecności mikroporów w zakresie poniżej 2 nm, które nie zostały oznaczone w trakcie analizy. Widać również, że materiał ten charakteryzuje się największą objętością porów o najmniejszych średnicach, dlatego też posiada zdecydowanie największą ze wszystkich otrzymanych materiałów i dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą.



Rysunek 6. Rozkład średnicy porów w adsorbencie BAF.

Figure 6. Pore size distribution in the BAF.

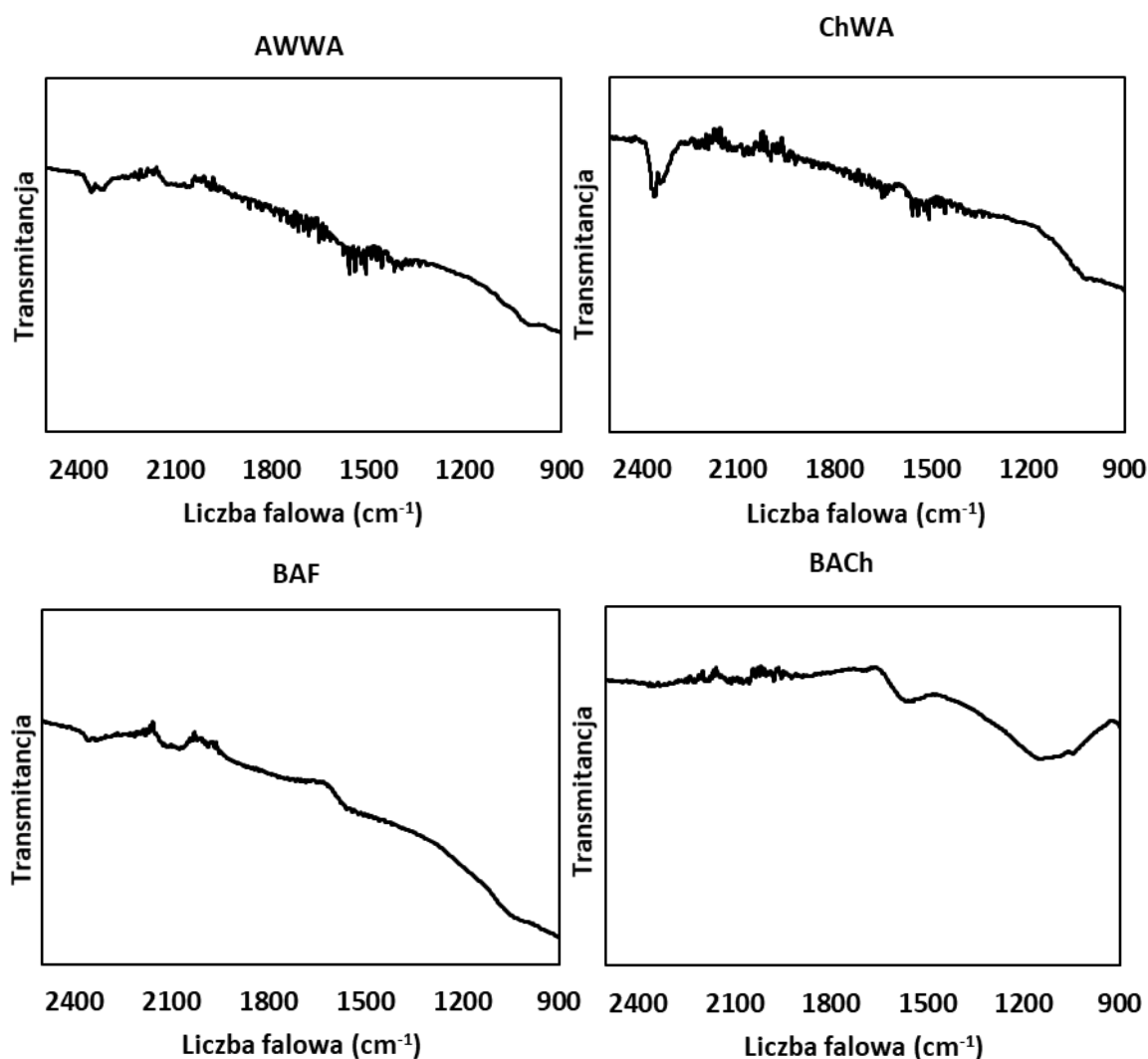


Rysunek 7 . Rozkład średnicy porów w adsorbencie BACH.

Figure 7. Pore size distribution in the BACH.

3.4. Analiza grup funkcyjnych na powierzchni adsorbentów

W celu dokonania charakterystyki powierzchniowych grup funkcyjnych w badanych materiałach wykonano analizę spektroskopową w podczerwieni FTIR, której wyniki przedstawiono na Rysunku 8.



Rysunek 8. Widma FTIR adsorbentów.

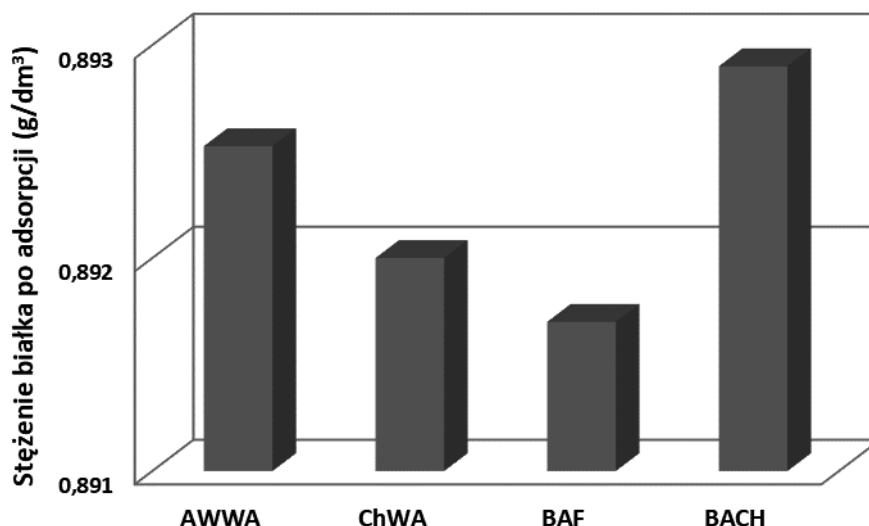
Figure 8. FTIR spectra of the adsorbents.

Z przeprowadzonej analizy wynika, że otrzymane adsorbenty nie charakteryzują się dużą ilością powierzchniowych grup funkcyjnych. Analiza spektroskopowa nie wykazała również hydrofilowego charakteru próbek. Na żadnym z widm nie ma widocznych pików w zakresie 4000 – 2500 cm⁻¹ charakterystycznym dla występowania hydrofilowych grup -OH oraz N-H. Na widmach wszystkich analizowanych próbek jest widoczne pasmo w około 2100 cm⁻¹ świadczące o obecności ugrupowań alifatycznych typu alkiny w próbkach. Na wykresach prezentujących węgle aktywne otrzymane na drodze fizycznej (BAF) oraz

chemicznej (BACH) aktywacji widać ponadto pik w około 1600 cm^{-1} świadczący o obecności grup -C=C- obecnych w pierścieniach aromatycznych struktury materiałów. Na widmie BACH widoczne jest dodatkowo szerokie pasmo w zakresie $1200 - 1000\text{ cm}^{-1}$ potwierdzające obecność grupy -C-O- pochodzącej prawdopodobnie od kwasu lub eteru.

3.4. Adsorpcja białka

W celu określenia skuteczności adsorbentów przeprowadzono proces adsorpcji białka na powierzchni otrzymanych materiałów. Do wykonania analizy użyto wodnego roztworu białka o stężeniu 1 g/dm^3 . Jak widać po umieszczeniu $0,1\text{ g}$ adsorbentu w roztworze stężenie białka po 2 godzinach spadło do około $0,89\text{ g/dm}^3$ (Rysunek 9). Wyniki były porównywalne dla każdego z użytych adsorbentów, a skuteczność adsorpcji nie zależała od wielkości powierzchni właściwej. Należy podkreślić, że eksperyment był prowadzony w temperaturze pokojowej, bez przepływu roztworu przez adsorbent, bez wytrząsania. Mimo to na wytworzonych adsorbentach udało się zaadsorbować około 11 mg białka w przeliczeniu na 1 g adsorbentu.



Rysunek 9. Stężenie albuminy po adsorpcji przy użyciu poszczególnych adsorbentów.
Figure 9. Albumin concentration after the adsorption process.

4. PODSUMOWANIE

W trakcie realizacji pracy udało się otrzymać cztery rodzaje adsorbentów z substancji pochodzenia naturalnego. Wszystkie otrzymane materiały są mezoporowate. Dwa adsorbenty BAF oraz AWWA cechują się rozwiniętą powierzchnią właściwą. Zaletą wszystkich materiałów jest ich monolityczna budowa i co za tym idzie, brak pylenia w trakcie zastosowania, co jest niezwykle ważne w ich potencjalnym zastosowaniu jako sorbenty do pozaustrojowego oczyszczania krwi. Materiały cechują się niewielką ilością powierzchniowych grup funkcyjnych, co jest ich wadą. Należy rozważyć funkcjonalizację ich powierzchni w kierunku zwiększenia ilości grup hydrofilowych, co przyczyni się do poprawy własności adsorpcyjnych np. białek.

LITERATURA

1. A. Hebzda, S. Wojtuń, „Choroby autoimmunizacyjne w praktyce lekarskiej”, *Pediatrics i Medycyna Rodzinna*, 2011.
2. M. Nałęcz, „Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna 2000”, Akademska Oficyna Wydawnictwa EXIT.
3. J. Choma, H., Jankowska, A., Świątkowski Węgiel aktywny, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1985.
4. T. Orłowski, Z. Wański, A. Weryński, *Sztuczne Narządy Tom 3*, Wydawnictwa komunikacji i Łączności, Warszawa, 1990.
5. F. Zheng, B.-K. Cui, X.-J. Wu, G. Meng, H.-X. Liu, J. Si, Immobilization of laccase onto chitosan beads to enhance its capability to degrade synthetic dyes, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 110 (2016) 69-78.
6. M. Krzesińska, J. Majewska, *Biomorficzne materiały węglowe i węglowo-polimerowe*, „Śląsk”, 2010.



28 stycznia 2022
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

MIĘDZYNARODOWA STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Mechanizm zużycia kawitacyjnego niskotarciowej powłoki kompozytowej CrN + WC/C nałożonej na generatory kawitacji ze stali P265GH i X2CrNi18-9 (304L)

W. Borek^a, T. Linek^b, T. Tański^a

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

^b Odlewnie Polskie S.A, ul. W. Rogowskiego 22, 27-200 Starachowice, Polska
email: wojciech.borek@polsl.pl

Streszczenie: Wychodząc naprzeciw oczekiwaniom ogólnoswiatowego przemysłu między innymi w obszarach: energetycznym, ciepłowniczym, lotniczym, samochodowym, kolejowym, chemicznym, petrochemicznym, naftowym, gazowym, rzeczny i morskim, w których to mogą zachodzić procesy zużycia materiałów na skutek przepływu wody, gazu i pary lub ich mieszanin o różnym stopniu nasycenia przy różnych ciśnieniach autorzy niniejszego artykułu przeprowadzili badania odporności na zużycie kawitacyjne niskotarciowej przeciwzużyciowej kompozytowej powłoki PVD w postaci azotku chromu i węgla wolframu (CrN+WC/C) osadzonej metodą fizyczną na powierzchni elementów konstrukcyjnych w postaci generatorów kawitacji pracujących w ekstremalnych warunkach zużycia kawitacyjnego.

Badaniom poddano elementy konstrukcyjne wykonane ze stali o strukturze ferrytyczno-perlitycznej w gatunku P2 oraz o strukturze austenitycznej chromowo-niklowej w gatunku X2 z naniesioną na ich powierzchnie ochronną kompozytową powłoką niskotarciową metodą fizycznego osadzania PVD przeznaczoną do eksploatacji w środowisku zużycia kawitacyjnego. W celu uzyskania wyników przeprowadzono badania ubytku masy i zmiany profilu chropowatości oraz wykonano analizę zmiany morfologii strukturalno-metalograficznych powierzchni elementów konstrukcyjnych z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego skaningowego przy napięciu przyspieszającym od 5 do 20kV z wykorzystaniem detekcji elektronów wtórnych. Przy pomocy mikroskopu cyfrowego pracującego w technologii 4K z progresywnym system skanowania uzyskano wyniki zużycia kawitacyjnego powierzchni elementów konstrukcyjnych.

Abstract: In order to meet the expectations of the global industry in areas such as: energy, heating, aviation, automotive, railway, chemical, petrochemical, oil, gas, river and marine sectors, where material wear processes may occur due to the flow of water gas and steam or their mixtures with various degree of saturation at different pressures, the authors of this article have conducted research on the resistance to cavitation wear of a low-friction composite anti-wear PVD coating in the form of chromium nitride and tungsten carbide (CrN+WC/C) deposited by a physical method on the surface of structural elements in the form of cavitation generators operating in extreme conditions of cavitation wear.

Structural elements were examined made of steel with the ferritic-perlitic structure of the P265GH grade and with the austenitic chromium-nickel structure of the X2CrNi18-9 (304L) grade with a protective composite low-friction coating applied onto their surfaces by the Physical Vapour Deposition (PVD) technique, intended for operation in the cavitation wear environment. In order to obtain the results, the investigations of mass loss and roughness profile changes were conducted and the analysis of structural-metallographic morphology changes on the surfaces of structural elements was performed using a scanning electron microscope at voltages accelerating from 5 to 20kV using secondary electrons detection. The results of cavitation wear on the surface of structural elements were obtained using a digital microscope operating in 4K technology with a progressive scanning system.

Słowa kluczowe: kawitacja, zużycie kawitacyjne, PVD, generator kawitacji, powłoki,

1. WSTĘP

Przemysłowe korporacje o zasięgu międzynarodowym jak i zależne lub niezależne od nich naukowo – przemysłowe ośrodki badawczo – rozwojowe na całym świecie zabiegają o wykreowanie nowych ultra/multi funkcjonalnych materiałów inżynierskich o nieznanych dotychczas własnościach, a co za tym idzie „świat nauki” oraz „świat przemysłu” współpracuje ze sobą w osiągnięciu celu jakim jest zainicjowanie i wytworzenie nowych procesów technologicznych wraz ze stworzeniem nowych ultra/multi funkcjonalnych materiałów inżynierskich oraz niekonwencjonalnych tworzyw konstrukcyjnych poddawanych cyklicznie – zmęczeniowej eksploatacji w mocno inwazyjnym – korozyjnym – zużyciowym środowisku pracy. Od momentu kiedy inżynierowie pracujący czy to w ośrodkach badawczo – rozwojowych czy to w szeroko pojętym „świecie przemysłu” świadomie zaczęli implementować materiały inżynierskie, zgodnie z ich możliwymi aplikacjami, w tym samym również czasie zidentyfikowano pierwsze problemy związane z zagadnieniami trwałości i niezawodności elementów konstrukcyjnych wykonanych z tychże ultra/multi funkcjonalnych nowych materiałów. Taka świadomość powinna towarzyszyć każdemu współczesnemu inżynierowi w jego codziennej pracy, w której podejmując wyzwania i projektując wskazane rozwiązanie konstrukcyjne oraz dobierając do niego odpowiedni materiał z dedykowanymi własnościami, musi jednocześnie zakładać i przewidywać, niejednokrotnie złożone mechanizmy niszczenia wraz z ich konsekwencjami, na jakie będzie narażony konstruowany element, podzespół, komponent lub całe urządzenie i im skutecznie zapobiegać. Dlatego też równoległe z rozwojem innowacyjnych rozwiązań w zakresie wytwarzania i technologii obróbki materiałów inżynierskich rozwijano wiedzę w zakresie mechanizmów ich niszczenia i zużycia, zarówno na powierzchni jak i w ich rdzeniu stanowiący niejednokrotnie podłoże. Charakter powierzchni często ma bezpośredni wpływ na proces wytwarzania wyrobu, a o jego własnościach funkcjonalnych w dużej liczbie przypadków decyduje właśnie jakość powierzchni, w tym również geometria i struktura kształtu, chropowatość i topografia, skład chemiczny, morfologia struktury czy też ogólny wygląd zewnętrzny. Inżynierowie winni więc pamiętać, że wymagania stawiane wewnątrz wyrobu stanowiące podłoże lub rdzeń są zazwyczaj odmienne od tych stawianych powierzchni zewnętrznej danego elementu konstrukcyjnego narażonych na bezpośrednie działanie i kontakt ze środowiskiem pracy często uciążliwym, nieprzyjaznym i mocno wymagającym. Zjawisko kawitacji jak i nierozdzielnie związane z nim zużycie kawitacyjne jest zagadnieniem wymagającym dalszych wyężonych badań na styku świata nauki i przemysłu przeprowadzanych wspólnie w ośrodkach badawczo – rozwojowych jak i w

środowisku codziennej wyťažonej eksploatacji w środowisku przemysłowym oraz implementując poszczególne rozwiązania techniczne w gospodarce światowej, w celu pełnej i kompleksowej analizie opisującej charakterystykę problemu oraz zrozumienia mechanizmów niepożądanego zagadnienia jakim jest zużycie kawitacyjne oraz towarzyszące temu zjawisku degradacji eksploatowanych powierzchni tworzyw inżynierskich. Dlatego też w niniejszej publikacji zostaną poruszone kwestie ultra/multi funkcjonalnego materiału inżynierskiego i jego własności stanowiącego podłoże dla elementu konstrukcyjnego jakim jest generator kawitacji, na którego powierzchni zaimplementowano niskotarciową kompozytową powłokę naniesioną technologią PVD (fizycznego osadzania fazy gazowej) w celu znaczącego nowatorskiego zwiększenia odporności na zużycie powierzchni elementu konstrukcyjnego eksploatowanego w środowisku kawitacyjnym w czasie 500 motogodzin w ruchu ciągłym w cyklu zamkniętym w autorskim zaprojektowanym i wytworzonym urządzeniu strumieniowo – przepływowym generującym środowisko kawitacyjne na potrzeby przeprowadzenia badań i eksperymentów dla poszczególnego generatora kawitacji. Generatory kawitacji poddano również wcześniejszej procesowej analizie wraz z parametryzowaniem wymiaru i kształt dzięki zastosowaniu oprogramowania SOLID ADGE jak również decydującego narzędzia informatycznego jakim jest numeryczna symulacja komputerowa CFD przeprowadzonej za pomocą oprogramowania ANSYS FLUENT [1-6].

Innowacyjne i ultra/multi funkcjonalne materiały poddane obróbce powierzchniowej metodą osadzania fazy gazowej PVD charakteryzują się podwyższonymi parametrami mechanicznymi i wytrzymałościowymi stanowiąc całość lub tylko część elementu konstrukcyjnego. Takie nowoczesne technologie z zakresu inżynierii powierzchni pozwalają na dedykowanie materiału metalowego, który ówczasie nie był brany pod uwagę w kontekście zastosowania jako element konstrukcyjny ze względu na jego obniżone własności użytkowe. Niskotarciowe przeciwzużyciowe kompozytowe powłoki PVD znacząco podwyższają wytrzymałość mechaniczno – cykliczno – udarowo – zmęczeniową odporność na niszczenie i zużycie kawitacyjne. Jednakże wadą twardych powłok jest łatwość pęknięcia w trybie kruchym i łamliwym podczas eksploatacji w środowiskach ekstremalnych. Zachowanie mechaniczne powłok zależy od tego, który mechanizm degradacji przeważa podczas odkształcania i niszczenia w danym środowisku eksploatacyjnym. Mechanizm degradacji związany jest ze strukturą powłoki PVD a mianowicie: morfologią, składem fazowym, liczbą składników powłoki oraz liczbą warstw, grubością poszczególnych warstw oraz grubości całej powłoki. Ponadto mechanizm degradacji powłoki PVD determinowany jest własnościami mechanicznymi takimi jak: moduł Younga, twardość i przyczepność, a także własnościami podłoża (rdzenia) oraz częstotliwością zewnętrznych oddziaływań powiązanych bezpośrednio z wymagającym ekstremalnym środowiskiem pracy jakim jest kawitacja [5-7, 9-10].

2. MATERIAŁ DO BADAŃ I METODYKA BADAWCZA

Do analizy wpływu parametrów rzeczywistego środowiska generującego zjawisko zużycia kawitacyjnego wytypowano dwie stale konstrukcyjne charakteryzujące się inną strukturą i odpornością na korozję oraz o zróżnicowanej cenie rynkowej. Pierwsza z nich to stal konstrukcyjna charakteryzująca się strukturą ferrytyczno-perlityczną z gatunku P265GH. Jest to stal powszechnie stosowana na różnego rodzaju urządzenia ciśnieniowe do pracy w podwyższonych temperaturach. Stal tą wykorzystują się przede wszystkim do budowy urządzeń i elementów konstrukcyjnych w branży ciepłowniczej i grzewczej jak również na mniej odpowiedzialne części i podzespoły konstrukcyjne w przemyśle ciężkim. Istotna cecha

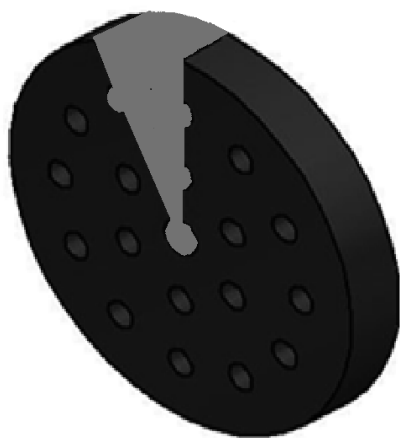
dla tego gatunku stali jest niska cena rynkowa oraz nieograniczoną dostępność. Natomiast drugą stal wybrano z grupy materiałów odpornych na korozję - stal austenityczną chromowo – niklową X2CrNi18-9 (304L). Stal austenityczna konstrukcyjna X2CrNi18-9 (304L), która jest ponad pięciokrotnie droższa niż stal P265GH, używana jest do produkcji urządzeń, aparatury i armatury w przemyśle petrochemicznym, energetycznym, spożywczym i chemicznym oraz na elementy konstrukcyjne w przemyśle lotniczym, okrętowym i wielu innych. Skład chemiczny wybranych stali konstrukcyjnych które zostały poddane działaniu środowiska kawitacyjnego przedstawiono w tabelicy 1. Z wybranych stali konstrukcyjnych P265GH i X2CrNi18-9 (304L) wykonano generatory kawitacji (Rys. 1) o kształcie i wymiarach zoptymalizowanych z wykorzystaniem oprogramowania SOLID EDGE i ANSYS FLUENT. Wyniki symulacji numerycznych wykonanych w programie ANSYS FLUENT mających na celu optymalizację kształtu i wymiarów generatorów kawitacji przedstawiono w poprzednich współautorskich publikacjach naukowych [1-3].

Tablica 1. Skład chemiczny stali konstrukcyjnych testowanych w warunkach zużycia kawitacyjnego: P265GH wg PN-EN 10028:2010; X2CrNi18-9 wg PN-EN 10088 [udział masowy, %]

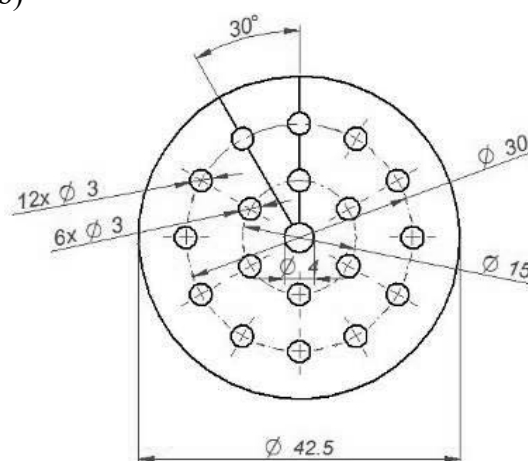
Table 1. Chemical composition of the structural steels tested in the conditions of cavitation wear: P265GH by PN-EN 10028:2010; X2CrNi18-9 by PN-EN 10088 [mass fraction, %]

| Skład chemiczny | | C | Mn | Si | Al | Cr | Ni | Cu | Ti | N | S | P |
|-------------------|-----|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|---------|---------|
| | | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] |
| P265GH | max | - | - | 0,4 | - | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,03 | 0,012 | - | - |
| | | 0,16 | 0,99 | 0,23 | 0,047 | 0,027 | 0,013 | 0,026 | 0,001 | 0,003 | 0,008 | 0,019 |
| X2CrNi18-9 (304L) | min | | | | | 17,50 | 8,00 | | | | | |
| | max | < 0,03 | < 2,0 | < 1,0 | - | 19,50 | 10,50 | - | - | < 0,11 | < 0,045 | < 0,015 |

a)

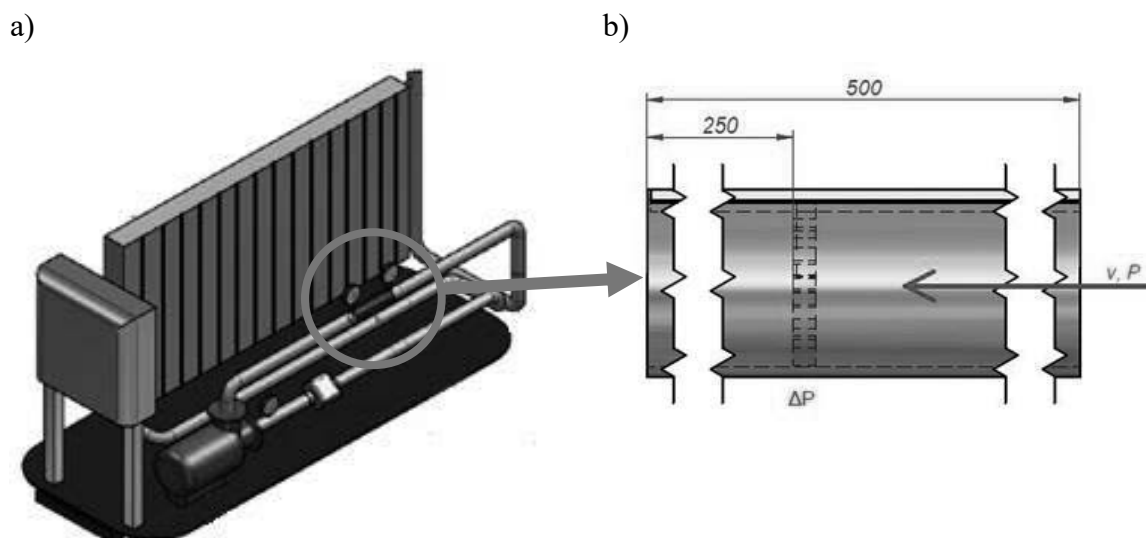


b)



Rys. 1. Kształt i wymiary modelu elementu konstrukcyjnego w postaci generatora kawitacji dobrany na podstawie analizy wyników symulacji numerycznych w programie ANSYS FLUENT; grubość generatora kawitacji 5[mm], prześwit względny $P_p=11,1$ [%] [1-3]

Fig. 1. Cavitation generator model's dimensions and shape selected based on the analysis of results of numerical simulations in ANSYS FLUENT software; cavitation generator thickness of 5mm, relative clearance of $P_p=11.1$ [%] [1-3]



Rys. 2. Model urządzenia strumieniowo – przepływowego generującego środowisko kawitacyjne w ruchu ciągłym w cyklu zamkniętym; a) schemat izometryczny urządzenia układ badawczo – pomiarowy; b) uproszczony model komputerowy usytuowania elementu konstrukcyjnego w postaci generatora kawitacji wraz z zaznaczonym kierunkiem przepływu medium (wody) [1-3]

Fig. 2. Model of a stream and flow device generating a cavitation environment; a) isometric diagram of the device, testing and measuring system; b) simplified computer model of the cavitation generator location with the medium (water) flow direction marked red arrow [1-3]

W kolejnym kroku na generatory kawitacji wytworzone ze stali P265GH i X2CrNi18-9 (304L) nałożono specjalną kompozytową niskotarciową powłokę składającą się z azotku chromu i węgla wolframu ($\text{CrN}+\text{WC}/\text{C}$) naniesiona metodą PVD (Physical Vapour Deposition). Celem tej pracy było zbadanie wpływu zastosowanej kompozytowej powłoki ochronnej $\text{CrN}+\text{WC}/\text{C}$ jak i materiału podłoża o zróżnicowanej cenie rynkowej eksploatowanych w środowisku kawitacyjnym na uszkodzenia zastosowanej powłoki ochronnej a tym samym zużycia stref elementów konstrukcyjnych generatora kawitacji najbardziej narażonych na działanie medium o wysokim ciśnieniu. Generatory kawitacji eksploatowano w środowisku kawitacyjnym w czasie 500 mth w samodzielnie zaprojektowanym i wykonanym autorskim urządzeniu strumieniowo-przepływowym (Rys. 2). W celu określenia stopnia zużycia generatorów kawitacji z naniesioną kompozytową powłoką $\text{CrN}+\text{WC}/\text{C}$ dokonano pomiarów masy, chropowatości powierzchni jak również szczegółowych badań mikroskopowych przed i po eksploatacji w urządzeniu strumieniowo-przepływowym w ruchu ciągłym w cyklu zamkniętym (Rys. 2).

Grubości poszczególnych powłok $\text{CrN}+\text{WC}/\text{C}$ wyznaczono na podstawie analizy obrazu przelomów generatorów kawitacji wykonanych z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SUPRA 35. Badania wykonano w kilku miejscach i na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono średnią grubość poszczególnych powłok i całej powłoki. Wyniki pomiarów grubości powłok dla obu wybranych stali konstrukcyjnych przedstawiono w tabelicy 2.

Tablica 2. Reprezentatywna grubość niskotarciowych kompozytowych powłok CrN+WC/C naniesionych metodą PVD w zależności od zastosowanego podłoża elementu konstrukcyjnego w postaci generatora kawitacji

Table 2. Representative thickness of anti-wear and low-friction CrN+WC/C coatings applied by PVD method depending on the applied substrate of the structural element as a cavitation generator

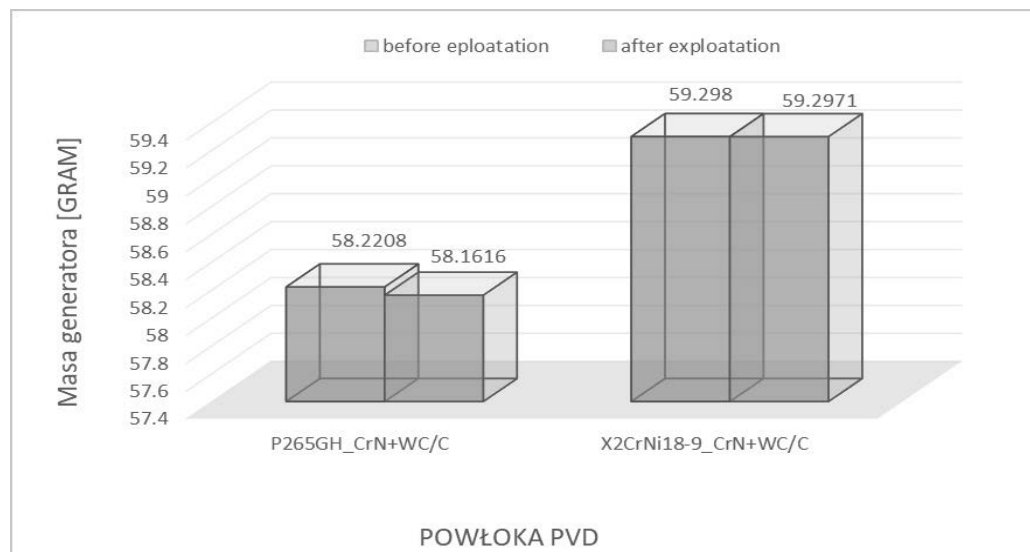
| | Materiał podłoża | Rodzaj powłoki PVD | Grubość warstwy CrN | Grubość warstwy WC/C | Grubość całkowita powłoki |
|--------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| L. p. | | | [μm] | [μm] | [μm] |
| 1 | P265GH | CrN+WC/C | 1,40 $\pm 0,02$ | 1,38 $\pm 0,02$ | 2,78 $\pm 0,04$ |
| 2 | X2CrNi18-9 (304L) | | 1,12 $\pm 0,03$ | 0,90 $\pm 0,03$ | 2,02 $\pm 0,06$ |

Generatory kawitacji z powłoką PVD przed i po eksploatacji w czasie 500 mth w urządzeniu strumieniowo-przepływowym generującym środowisko kawitacyjne w ruchu ciągłym w cyklu zamkniętym po uprzednim oczyszczeniu w płuczce ultradźwiękowej podano pomiarom ubytku masy wadze analitycznej AS/X firmy RADWAG. Korzystając z nowoczesnych dostępnych technologii badań powierzchni materiałów przeprowadzono dokładną analizę skutków zużycia powierzchni elementów konstrukcyjnych, wykonanych ze stali P265GH i X2CrNi18-9 (304L) wraz z osadzoną kompozytową powłoką CrN+WC/C osadzoną metodą PVD po eksploatacji w urządzeniu strumieniowo-przepływowym w ruchu ciągłym w cyklu zamkniętym w czasie 500 mth. Nowoczesne techniki badań powierzchni polegały na bezkontaktowej analizie obrazu części generatorów kawitacji profilometrem optycznym firmy Filmetrics typu Profil3D. To innowacyjne urządzenie pomiarowe służące między innymi do badania profilu topografii i chropowatości powierzchni materiału badanego oraz pomiaru grubości powłoki na zasadzie porównania warstwy niepokrytego podłoża z wysokością danej powłoki z dokładnością do 1 nm [8]. W celu potwierdzenia wyników uzyskanych przy użyciu bezkontaktowego profilometru optycznego firmy Filmetrics typu Profil3D zastosowano super efektywną technikę obrazowania z wykorzystaniem mikroskopu konfokalnego. Mikroskopia konfokalna wykorzystywana jest między innymi do badań: topografii powierzchni materiałów, ujawnienia wad mikrostruktury i powierzchni materiału oraz precyzyjnych pomiarów o zwiększonej jakości obrazowania. Mikroskopia konfokalna jest modyfikacją mikroskopii świetlnej polegającą na zwiększonym kontraście, większej głębi ostrości i zdolności rozdzielczej, gdzie wykorzystuje się wąskie źródło światła w postaci wiązki promieni lasera, dzięki któremu uzyskuje się obraz o dużej mocy skupionej w danym punkcie badawczym. Zaletą tej techniki pomiarowej jest: wizualizacja badanych próbek, rekonstrukcja obrazów 3D i 4D, rejestracja serii przekrojów optycznych na różnych głębokościach preparatu oraz wysoka rozdzielczość obrazu [9].

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Generator kawitacji o strukturze podłoża ferrytyczno – perlitycznej oznaczony jako P265GH_CrN+WC/C z naniesioną kompozytową powłoką CrN+WC/C przed eksploatacją w środowisku kawitacyjnym charakteryzował się wagą 58,2208 gramów. W wyniku eksploatacji

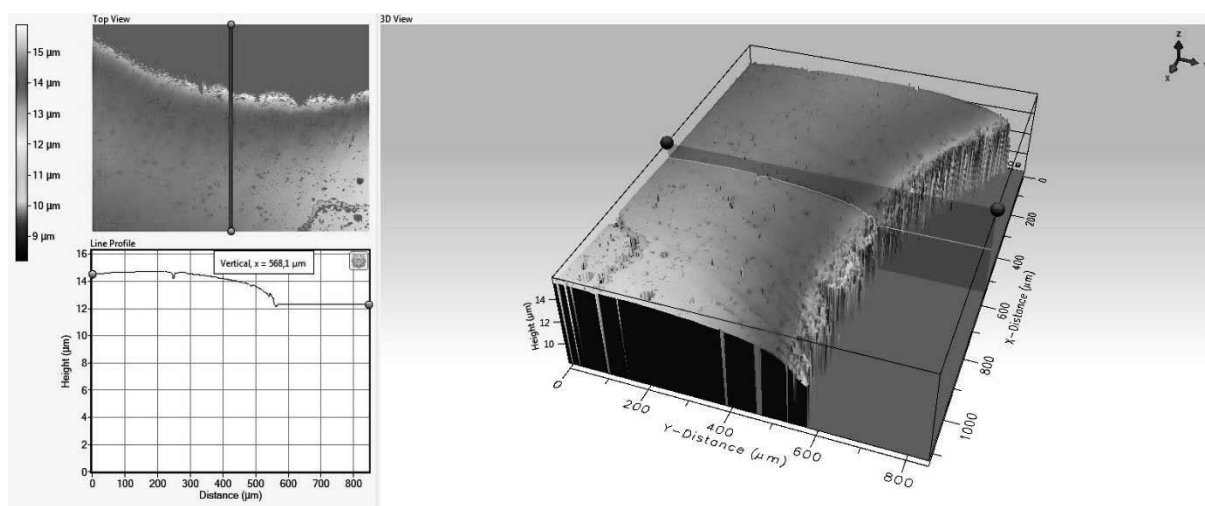
w czasie 500 mth stwierdzono ubytek masy o około 0,06 grama (60 miligramów). Drugi generator kawitacji o austenitycznej strukturze podłoża oznaczony jako X2CrNi18-9_CrN+WC/C z naniesioną kompozytową powłoką CrN+WC/C poddany eksploatacji w urządzeniu strumieniowo-przepływowym charakteryzował się wagą 59,2980 gramów zużywając się jedynie około 0,001 grama (1 miligram) w trakcie procesu eksploatacji w środowisku kawitacyjnym w czasie 500 mth (Rys. 3).



Rys. 3. Ubytek masy generatorów kawitacji wykonanych ze stali P265GH i X2CrNi18-9 (304L) z powłoką CrN+WC/C naniesioną metodą PVD przed i po eksploatacji w warunkach zużycia kawitacyjnego w urządzeniu strumieniowo-przepływowym w ruchu ciągłym w cyklu zamkniętym w czasie 500 mth

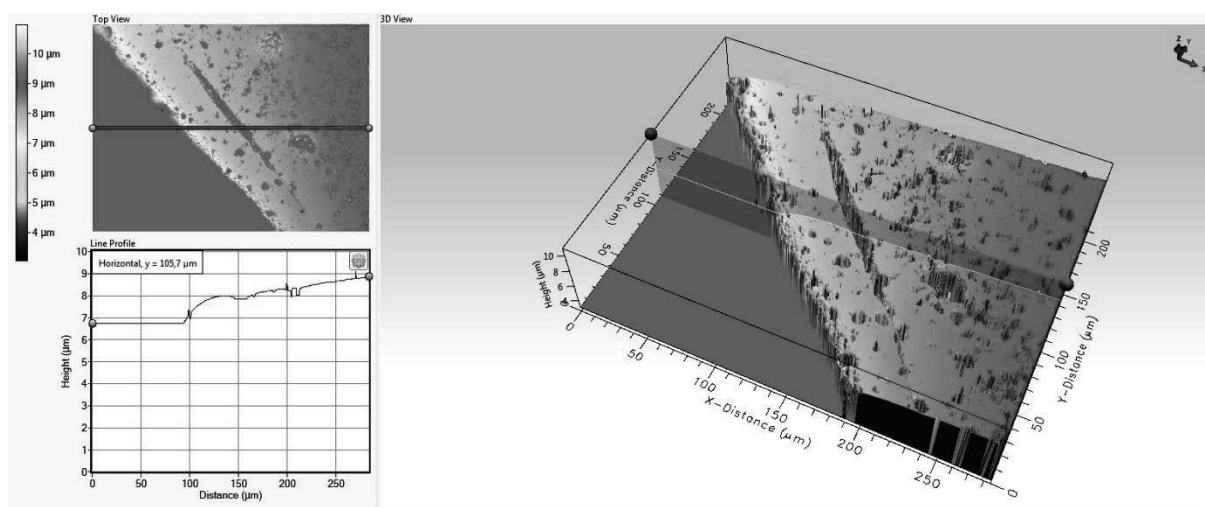
Fig. 3. Mass loss of cavitation generators made of P265GH and X2CrNi18-9 (304L) steels with protective CrN+WC/C coating applied by PVD method before and after operation under cavitation wear conditions in a stream and flow device in continuous operation in a closed cycle during 500 PMHs

Wyniki bezkontaktowych badań profilometrem polegające na wyznaczeniu profilu topografii dla części powierzchni elementu konstrukcyjnego pracującego w środowisku zużycia kawitacyjnego w czasie 500 mth przedstawiono na rysunkach 4 i 5. Generator kawitacji z powłoką PVD o strukturze ferrytyczno-perlitycznej podłoża oznaczony jako P265GH_CrN+WC/C charakteryzował się widoczną różnicą w wysokości profilu powierzchni rzędu $\sim 2,2$ [um] spowodowaną zużyciem kawitacyjnym na dystansie pomiarowym 850 [um] przy fizycznej odległości pomiarowej ~ 560 [um], gdzie zauważono łagodne, równomierne soczewkowo-płaskie zużycie kawitacyjne wymuszone przepływającą kwitującą wodą w kierunku do wewnątrz otworu roboczego, które było zakończone widocznym punktowym oderwaniem i postrzępieniem materiału konstrukcyjnego po obwodzie otworu roboczego. Ponadto zaobserwowano niewielkie zespoły kraterów i wżerów kawitacyjnych tworzących smugę/linię na części badanej powierzchni elementu konstrukcyjnego pokrytego powłoką CrN+WC/C oraz pojedyncze miejscowe jamy kawitacyjne na całej badanej powierzchni wynikające z bardzo intensywnego oddziaływania środowiska kawitacyjnego (Rys. 4)



Rys. 4. Profil topografii zużycia kawitacyjnego części powierzchni i otworu roboczego generatora kawitacji PVD oznaczonego jako P265GH_CrN+WC/C po eksploatacji w wytworzonym środowisku kawitacyjnym w czasie 500 mth

Fig. 4. Topography profile of cavitation wear of part of the surface and working opening of the P265GH cavitation generator with protective CrN+WC/C coating after operation for 500 PMHs



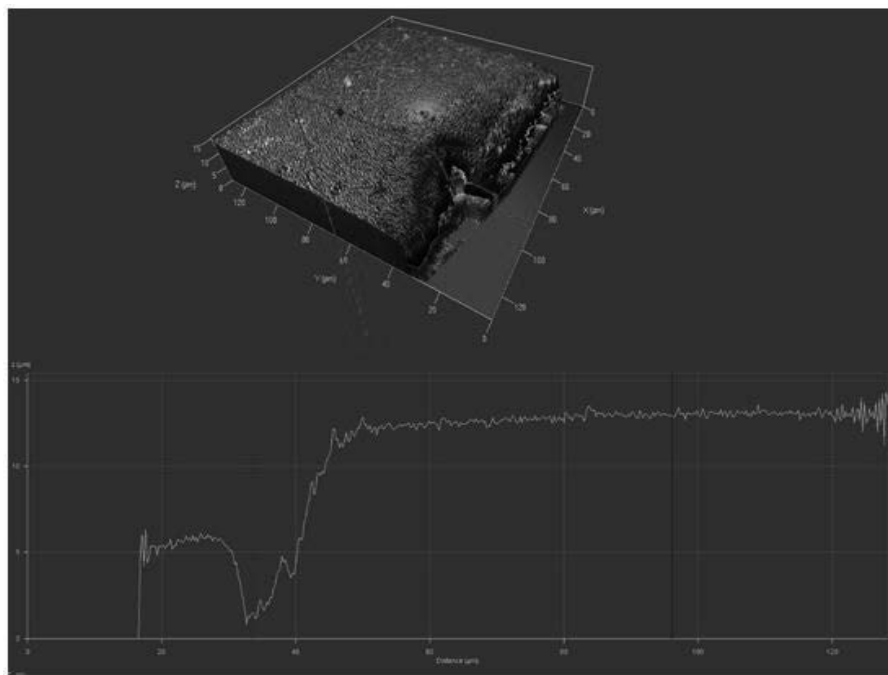
Rys. 5. Profil topografii zużycia kawitacyjnego części powierzchni i otworu roboczego generatora kawitacji PVD oznaczonego jako X2CrNi18-9_CrN+WC/C po eksploatacji w wytworzonym środowisku kawitacyjnym w czasie 500mth

Fig. 5. Topography profile of cavitation wear of part of the surface and working opening of the X2CrNi18-9 cavitation generator with protective CrN+WC/C coating after operation for 500 PMHs

Drugim przebadanym elementem konstrukcyjnym pokrytym powłoką PVD o strukturze austenicznej podłoża był generator kawitacji oznaczony jako X2CrNi18-9_CrN+WC/C, który charakteryzował się nierównomiernym zużyciem części powierzchni roboczej, na której zaobserwowano pochyle i uskokowe zużycie materiału zgodnie z kierunkiem przepływającej wody oraz znaczącą bruzdę na płaszczyźnie roboczej powłoki kompozytowej CrN+WC/C. Zaobserwowano łagodny profil zużycia przy różnicy wysokości profilu powierzchni rzędu ~ 2

[μm] na dystansie pomiarowym 300 [μm] przy fizycznej odległości pomiarowej ~ 210 [μm]. Ponadto zauważono mocno wyróżniające się bardzo liczne, nierównomierne, quasi poligonalne i głębokie o różnej objętości ogniska zużycia kawitacyjnego w postaci skupisk wżerów/jam i kraterów na objętej pomiarem powierzchni generatora oznaczonego jako X2CrNi18-9_CrN+WC/C wynikające z bardzo intensywnego oddziaływania środowiska kawitacyjnego (Rys. 5).

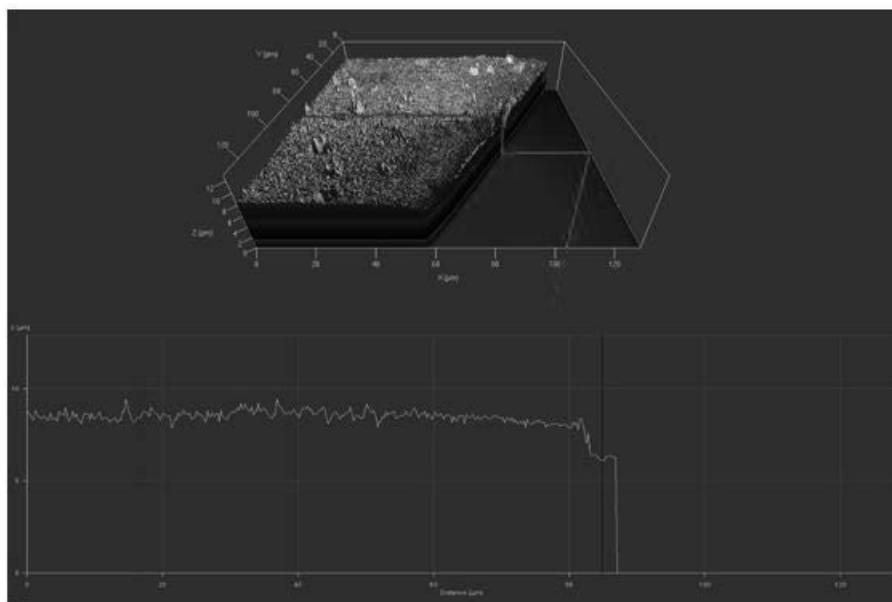
Argumentem do przeprowadzenia badań z wykorzystaniem mikroskopu konfokalnego w technologii CLSM było wyznaczenie i potwierdzenia profilu topografii dla części powierzchni elementu konstrukcyjnego pracującego w środowisku zużycia kawitacyjnego w czasie 500 mth. Element konstrukcyjny w postaci generatora kawitacji z niskotarciową kompozytową powłoką PVD o strukturze ferrytyczno-perlitycznej podłoża oznaczony jako P265GH_CrN+WC/C charakteryzował się widoczną i znaczącą różnicą w wysokości profilu z poziomu 13 [μm] do 11,5 [μm] na dystansie pomiarowym 130 [μm] przy fizycznej odległości pomiarowej ~ 93 [μm], gdzie zauważono liczne obwodowe zniszczenie krawędzi roboczej otworu w postaci objętościowej wyrwy materiału spowodowanej bardzo intensywnym zużyciem w środowisku kawitacyjnym wygenerowanym dzięki przepływającej wodzie w kierunku do wewnątrz otworu w autorskim urządzeniu strumieniowo-przepływowym. Dodatkowo zaobserwowano liczne miejsca zużycia w postaci oderwania/ubytku i postrzępienia krawędzi materiału po obwodzie badanego wycinka otworu roboczego. Ponadto na badanej części powierzchni elementu konstrukcyjnego z naniesioną kompozytową powłoką CrN+WC/C nie stwierdzono nadmiernego zużycia wynikającego z eksploatacji w środowisku kawitacyjnym czego dowodem jest stały parametr chropowatości i linearny przebieg topografii powierzchni (Rys. 6)



Rys. 6. Profil topografii zużycia kawitacyjnego części powierzchni i otworu roboczego generatora kawitacji PVD oznaczonego jako P265GH_CrN+WC/C po eksploatacji w wytworzonym środowisku kawitacyjnym w czasie 500 mth

Fig. 6. Topography profile of cavitation wear of part of the surface and working opening of the P265GH cavitation generator with protective CrN+WC/C coating after operation for 500 PMHs

Drugim przebadanym elementem konstrukcyjnym pokrytym niskotarciową kompozytową powłoką PVD o strukturze austenitycznej podłoża był generator kawitacji oznaczony jako X2CrNi18-9_CrN+WC/C, który charakteryzował się mocniej intensywnym ale linearnym i równomiernym zużyciem części badanej powierzchni roboczej, na której zaobserwowano nagłe zmniejszenie parametru chropowatości od punktu 55 [um] pomiaru w kierunku krawędzi otworu zgodnie z koncentracją strumienia i kierunkiem przepływającej wody. Zaobserwowano bardzo łagodny profil zużycia przy niewielkiej różnicy wysokości profilu powierzchni rzędu ~2,3 [um] na dystansie pomiarowym 130 [um] przy fizycznej odległości pomiarowej ~87 [um]. Ponadto zauważono odosobniony, ale bardzo znaczący objętościowy ubytek materiału krawędzi otworu roboczego w postaci wyrwy materiału wynikającej z bardzo intensywnego oddziaływania środowiska kawitacyjnego przy wcześniejszej powierzchniowej linearnej chropowatości części powierzchni roboczej generatora kawitacji z osadzoną powłoką azotku chromu i węgla wolframu (rys.7).



Rys. 7. Profil topografii zużycia kawitacyjnego części powierzchni i otworu roboczego generatora kawitacji PVD oznaczonego jako X2CrNi18-9_CrN+WC/C po eksploatacji w wytworzonym środowisku kawitacyjnym w czasie 500 mth

Fig. 7. Topography profile of cavitation wear of part of the surface and working opening of the X2CrNi18-9 cavitation generator with protective CrN+WC/C coating after operation for 500 PMHs

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów w autorskim urządzeniu strumieniowo-przepływowym generującym środowisko kawitacyjne w ruchu ciągłym w cyklu zamkniętym w czasie 500 mth (motogodzin) i wykonanych badań powierzchni generatorów kawitacji z osadzoną kompozytową niskotarciową powłoką PVD składającą się z azotku chromu i węgla wolframu (CrN+WC/C) sformułowano następujące wnioski:

1. Niskotarciowa kompozytowa powłoka CrN+WC/C osadzona na powierzchnię generatora kawitacji wytworzonego ze stali ferrytyczno-perlitycznej P265GH posiadała o 1/3 (27,3%)

- grubszą powłokę niż nałożona powłoka na stal austenityczną chromowo-niklową X2CrNi18-9 (304L) w tym samym procesie technologicznym.
2. Największym ubytkiem masy charakteryzował się element konstrukcyjny z osadzoną powłoką PVD oznaczony jako P265GH_CrN+WC/C.
 3. Wyniki badań topografii powierzchni elementów konstrukcyjnych, przy wykorzystaniu nowoczesnego bezkontaktowego profilometru 3D, na które naniesiono kompozytową powłokę CrN+WC/C wykazały znaczące zużycie kawitacyjne w szczególności powierzchni generatora kawitacji wykonanego ze stali austenitycznej X2CrNi18-9 (304L) przy porównywalnym profilu zużycia dla obu stali wynoszącym ok. 2 [um].
 4. Badania powierzchni niskotarciowej kompozytowej powłoki CrN+WC/C mikroskopem konfokalnym wykorzystującym technikę CLSM uwidoczniły znaczące zużycie powierzchni badanej części powłoki PVD osadzonej na podłożu generatora kawitacji oznaczonego jako X2CrNi18-9_CrN+WC/C. Zauważono również bardzo poważne uszkodzenie powłoki PVD na analizowanej części krawędzi otworu roboczego elementu konstrukcyjnego oznaczonego jako P265GH_CrN+WC/C.

LITERATURA

1. T. Linek, T. Tański, W. Borek, Numerical analysis of the cavitation effect occurring on the surface of steel constructional elements, Archives of Materials Science and Engineering. 85(1) (2017) 24-34.
2. T. Linek, T. Tański, W. Borek, Influence of surface roughness on the cavitation wear of P265GH and X2CrNi18-9 steel cavitation generators. Communications. 20 (2018), 48-54.
3. T. Linek, Effects of Applying WC/C Protective Coating on Structural Elements Working in Cavitation Environment. Cavitation, Intech Book (2018) 7-27.
4. T. Tański, Investigation of the structure and properties of PVD and PACVD-coated magnesium die cast alloys. Chapter INTECH. [ftp://dx.dpi.org/10.5772/48165](http://dx.dpi.org/10.5772/48165)
5. T. Linek, T. Tański, W. Borek, Comparison of wear of applied CrN+WC/C and WC/C and protective coatings operating under cavitation environment. 24th Conference PhD SEMDOK 29.01-01.02.2019 in UNIZA Zilina on Slovakia 2019.
6. W. Borek, T. Linek, T. Tański, M. Staszuk, M. Pancielejko, Mechanical and Functional Properties of Cavitation Generators with PVD Functional Coatings Intended for Use in the Cavitation Environment, Key Engineering Materials, (2019) 813.
7. A. Krella, Cavitation erosion of TiN and CrN coatings deposited on different substrates, Wear 297, (2013) 992-997.
8. www.filmetrics.com - Profilm 3D optical profiler, Filmetrics Inc. USA 2018
9. P. Snopiński, P. Jarka, M. Bilewicz, Mikroskopia świetlana i konfokalna, Dwumiesięcznik: LAB - Laboratoria Aparatura Badania, rok 22 nr 6/2017 str.18-22.
10. A. Krella, The new parameter to assess cavitation erosion resistance of hard PVD coatings, Engineering Failure Analysis 18(3), (2011) 855-867.

Koncepcja i znaczenie czwartej rewolucji przemysłowej

K. Broy^a, L. Drużyńska^a, A. Kiljan^b, E. Jonda^b

^a Studentka, Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych.

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

email: anna.kiljan@polsl.pl

Streszczenie: W artykule opisano historię przemysłu 4.0. Przedstawiono również jego ideę, sklasyfikowano technologie, które wchodzi w jego skład oraz scharakteryzowano sylwetkę inżyniera 4.0. Ponadto przeanalizowano wpływ rewolucji przemysłowej na pracownika, model pracy, nowe rozwiązania oraz stanowiska pracy. Finalnie opisano zalety i wady przemysłu 4.0.

Abstract: The article describes the history of industry 4.0. Its idea was also presented, the technologies included in its composition were classified and the profile of an engineer 4.0 was characterized. In addition, the impact of the industrial revolution on the employee, work model, new solutions and workplaces was analyzed. Finally, the advantages and disadvantages of industry 4.0 are described.

Słowa kluczowe: przemysł 4.0, inżynier 4.0, technologie przemysłu 4.0, model pracy, nowe rozwiązania.

1. WSTĘP

Wraz z rozwojem technologii w przemyśle można zauważyć pojawiające się zmiany, które składają się na tzw. rewolucje przemysłowe. Obecnie trwa czas czwartej rewolucji przemysłowej, która zbliża się wielkimi krokami i nie ma sposobu na to, by się przed tym faktem uchronić. W celu utrzymania się na rynku i zyskania przewagi nad konkurencją przedsiębiorcy zmuszeni są do digitalizacji procesów w obrębie swojej działalności.

W artykule opisano historię i filary przemysłu 4.0, omówiono wpływ na poszczególne segmenty oraz zaprezentowano nowoczesne rozwiązania wchodzące w skład czwartej rewolucji przemysłowej.

2. PRZEMYSŁ 4.0

Postęp technologiczny zmienia się nieustannie na przestrzeni lat. Sposób, w jaki ludzie produkują rzeczy jest definiowany poprzez przełomowe osiągnięcia technologiczne

tw. rewolucje przemysłowe. Technologia produkcji aktualnie różni się znacznie od technologii, które były kiedyś. Nowe technologie produkcji zmieniły totalnie sposób, w jaki ludzie żyją i pracują. Chcąc zwiększyć zyski, należało zwiększyć produkcję w taki sposób, aby była szybsza i tańsza, a jednocześnie redukowała wysiłek, którego wymaga poprawne przeprowadzanie procesu technologicznego [1,2].

2.1. Historia przemysłu 4.0

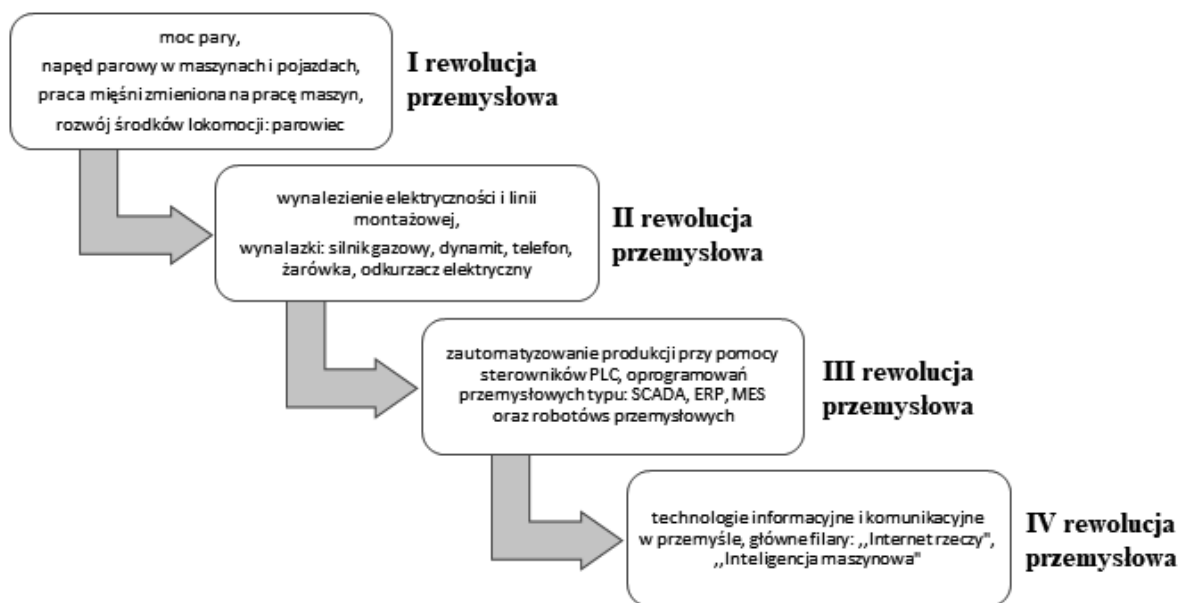
Pierwsza rewolucja przemysłowa miała miejsce w 1784 roku i obejmowała mechanizację przemysłu. Poznano wówczas moc pary. Punktem wyjścia było spopularyzowanie napędu parowego w pojazdach oraz maszynach. Napęd parowy przyczynił się do zwiększenia wydajności produkcji. Ludzie już nie używali siły własnych mięśni, ponieważ uciążliwe prace były wykonywane przez maszyny. Rozwój środków lokomocji rozwinął się w znacznym stopniu. Dzięki takiemu wynalazkowi jak parowiec, umożliwiony został transport towarów na znaczne odległości w krótszym czasie [1,2].

Druga rewolucja przemysłowa pojawiła się w roku 1870 i obejmowała elektryfikację przemysłu. Została wynaleziona elektryczność oraz linia montażowa. Linia przetwórstwa mięsnego w Cincinnati jest uważana za pierwszą linię przetwórstwa. Henry Ford zaczerpnął pomysł masowej produkcji rzeźni z Chicago. Na przenośniku zawieszono tusze świń, a każdy z pracowników wykonywał jedno konkretne zadanie. Podobną organizację pracy zastosował również w linii montażowej samochodów. Wcześniej pojazdy były składane tylko na jednym stanowisku, a Henry wprowadził produkcję etapami na przenośniku. Miało to pozytywny wpływ na cenę, jakość oraz powtarzalność produktów. Zakłady, które poszły w ślady Forda, w późniejszym czasie zostały potentatami w swoich branżach. Podczas drugiej rewolucji wynaleziono również takie wynalazki, jak silnik gazowy, karabin maszynowy, dynamit, telefon, żarówka, a także odkurzacz elektryczny [1,2].

Trzecia rewolucja wystąpiła w 1969 roku i obejmowała cyfryzację przemysłu. Zautomatyzowano produkcję przy pomocy sterowników PLC, oprogramowań przemysłowych takich jak SCADA (z ang. Supervisory Control And Data Acquisition), ERP (z ang. Enterprise Resources Planning), MES (z ang. Manufacturing Execution System), a także robotów przemysłowych. Trzecia rewolucja wystąpiła w latach 70 - tych XX wieku – 1969r. Jest to rewolucja naukowo – techniczna, obejmująca cyfryzację przemysłu. Zautomatyzowano produkcję przy pomocy sterowników PLC, oprogramowań przemysłowych takich jak SCADA, ERP, MES, a także robotów przemysłowych. Przebieg produkcji odbywał się pod pełną kontrolą, a produkcja stała się transparentna. Dzięki elastycznym systemom produkcyjnym uzyskano największą do tej pory wydajność. Wynaleziono zostały także okręgi zwane technopoliami. Ich lokalizacja nie jest uzależniona od źródeł energii czy rozmieszczenia surowców, ale od środowiska, bliskości szkół wyższych, a także wykwalifikowanej kadry [2].

Obecnie trwa czwarta rewolucja przemysłowa – przemysł 4.0, która obejmuje integrację systemów i tworzenie sieci. Są tutaj wykorzystywane technologie informacyjne i komunikacyjne w przemyśle [4,5].

Charakterystykę oraz najważniejsze wynalazki poszczególnych rewolucji przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Rozwój rewolucji przemysłowych [opracowanie własne na podstawie [1,2]].

Figure 1. Development of the industrial revolutions [own study based on [1,2]].

Przemysł 4.0 (z ang. Industry 4.0) obejmuje powiązanie inteligentnych maszyn oraz systemów, z czego przydatne rozwiązania zostają wykorzystane w procesach produkcyjnych. Wpływa to korzystnie na zmiany w procesie, które przyczyniają się między innymi do zwiększenia poziomu wydajności w procesie produkcji. Zadaniem czwartej rewolucji przemysłowej jest integracja ludzi oraz inteligentnych maszyn z Internetem oraz technologiami IT (Information Technology). Podczas procesu produkcji wymieniają oni między sobą wszelkie informacje. Proces ten zachodzi automatycznie i dotyczy zarówno przedsiębiorstwa,

jak i obecnych w nim systemów IT. Dzięki technologiom wykorzystywanym w ramach tej rewolucji przemysłowej pracownik ma swobodny dostęp do wielu informacji dotyczących przedsiębiorstwa. Posiadając wgląd do danych zapisanych np. w chmurze można wykorzystać je w każdym momencie niezależnie od miejsca i czasu. Do zadań przemysłu 4.0 zaliczyć należy bliską kooperację z systemami back-end (np. ERP). Zaletą tej współpracy jest znaczne podwyższenie poziomu jasności procesów oraz usprawnienie systemu ich nadzoru [4,5].

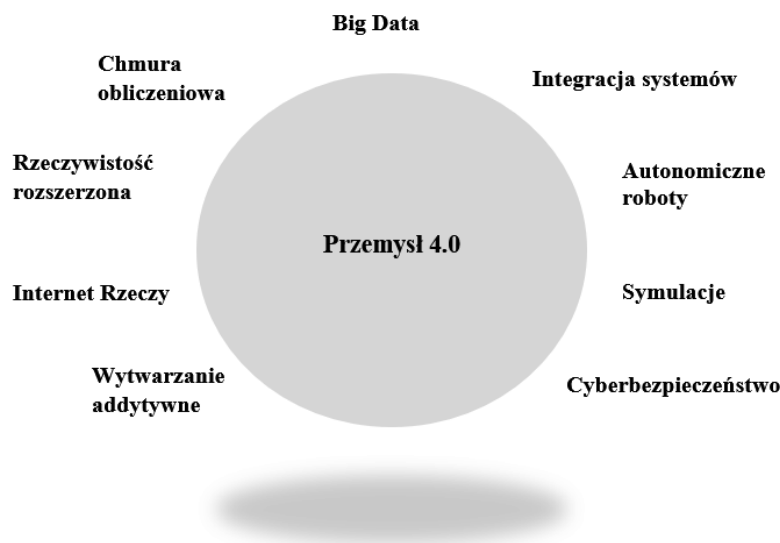
Przemysł 4.0 zajmuje się całością łańcucha wartości i obejmuje szereg procesów począwszy od złożenia zamówienia na komponenty niezbędne do rozpoczęcia produkcji, aż po usługi serwisowe po sprzedaży wyprodukowanego dobra [5,6].

Czwarta rewolucja przemysłowa jest tak naprawdę podstawą cyfrowej transformacji każdej firmy. Przedsiębiorstwo, które wprowadziło w obrębie swojej działalności założenia przemysłu 4.0 zdobywa znaczną przewagę nad firmami, które jeszcze tego nie zrobiły [6].

Skomputeryzowane systemy produkcji wyposażane są w łącza sieciowe. Dodatkowo tworzy się ich cyfrowe systemy bliźniacze, dzięki którym ułatwiona jest komunikacja z innym obiektami, a także przekazywane są informacje o samych urządzeniach [1,2].

2.2. Technologie przemysłu 4.0

Przemysł 4.0 opiera się na dziewięciu głównych technologiach (Rys. 2.). Niektóre z tych technologii są już użytkowane przez przedsiębiorstwa, jednak pełnię możliwości, jakie daje przemysł 4.0 można zaobserwować, gdy zostaną zastosowane wspólnie [6].



Rysunek 2. Technologie przemysłu 4.0 [opracowanie własne na podstawie [6]].
 Figure 2. Technologies in industry 4.0 [own study based on [6]].

Big Data i analityka AI

Jest to zbiór danych, który pozyskuje informacje z wielu źródeł. Mogą być one pobierane z maszyn i urządzeń IoT, z systemów takich jak ERP lub CRM i wielu innych. Pozyskane dane muszą zostać w odpowiedni sposób przeanalizowane. Do tego celu wykorzystywane są badania, działające na podstawie sztucznej inteligencji (AI). Znając ich wyniki można doprowadzić do usprawnienia podejmowania decyzji i wprowadzania zmian w zakresie całego łańcucha dostaw [6,7].

Integracja pozioma i pionowa

W przemyśle 4.0 ważną rolę odgrywa integracja pozioma i pionowa. W skład integracji poziomej wchodzi procesy, które są ze sobą połączone w obszarze jednej płaszczyzny (hali produkcyjnej). Może odbywać się to zarówno na terenie zakładu produkcyjnego, zbioru zakładów bądź łańcucha dostaw. Zadaniem integracji pionowej jest natomiast powiązanie warstw, jakie występują w przedsiębiorstwie. Przyczynia się to do nieograniczonego przepływu informacji między działami zarządzania zakładu. Można przyjąć, że następuje scalenie produkcji z procesami biznesowymi [5].

Przetwarzanie w chmurze

Jest to narzędzie niezbędne w czasach czwartej rewolucji przemysłowej. Nie tylko magazynuje dane, co jest znaczną oszczędnością i ułatwieniem dla przedsiębiorstwa, lecz jest także fundamentem pracy znacznie bardziej zaawansowanych technologii.

Mowa tu o uczących się maszynach i sztucznej inteligencji. Wraz z Internetem rzeczy umożliwiają one prace nad nowymi innowacyjnymi rozwiązaniami dla firmy [5,6].

Rzeczywistość rozszerzona (AR)

Dzięki systemowi AR istnieje możliwość uzyskania obrazu złożonego z elementów realnego świata oraz detali wytworzonych komputerowo. W odróżnieniu od symulacji trójwymiarowej, która działa poza obszarem faktycznym, rzeczywistość rozszerzona jest realizowana w sposób ukazujący jedność tych dwóch światów. Technologia ta jest pomocna w wizualizacji m.in. otrzymanych cyfrowo detali bądź procesu montażu, co można osiągnąć dzięki np. okularom AR [6,7].

Przemysłowy Internet rzeczy (IIoT): Internet rzeczy (IoT)

Kolejnym ważnym elementem przemysłu 4.0 jest Internet rzeczy. W kontekście przemysłu nazywany jest Przemysłowym Internetem Rzeczy (z ang. Industrial Internet of Things) (IIoT). Składa się on z technologii, które dają możliwość połączenia z Internetem wybranego sprzętu. Umożliwia to dostęp do urządzenia w formie zdalnej, niezależnie od miejsca, pod warunkiem dostępu do sieci. W myśl (przemysłowego) Internetu rzeczy wchodzi wszelkie urządzenia, maszyny i sprzęty, które przesyłają informacje na temat swojego stanu (co robią, gdzie, na jakim etapie pracy są, jakie uzyskują wyniki, wydajności). Wyposażone są one w specjalne czujniki w celu przekazywania realnych danych. Pozwala to na sprawne działania w obrębie łańcucha dostaw oraz poszczególnych elementów procesu produkcji (m.in. minimalizowanie przestojów, kontrolowanie stanu produkcji czy stanu zapasów). Pojawia się również możliwość szybkiego reagowania na zmiany i wprowadzanie modyfikacji produktu. Dzięki technologii Internetu rzeczy przedsiębiorstwa, które posiadają swoje oddziały w wielu miejscach na świecie, mają do nich dostęp dzięki połączeniu się z Internetem [2,6,19].

Drukowanie przestrzenne / 3D (wytwarzanie addytywne)

Drukowanie przestrzenne polega na wytwarzaniu trójwymiarowych elementów z użyciem specjalnego sprzętu – drukarki 3D. Do wykonania zadania w odróżnieniu od zwykłych drukarek wykorzystywane są filamenty [3]. Z biegiem czasu druk 3D znalazł szerokie zastosowanie w przemyśle 4.0. Dzięki niemu istnieje możliwość np. zaprojektowania produktu zgodnie z indywidualnymi preferencjami klienta. Technologia ta umożliwia także przechowywanie wielu projektów w formie plików na urządzeniach IT.

Autonomiczne roboty

Wraz z nową rewolucją przemysłową pojawia się nowa generacja robotów. Założeniem takich robotów jest maksymalizacja ich samodzielnej pracy jednocześnie minimalizując potrzebę pracy człowieka. Autonomiczne roboty mogą mieć szereg zastosowań, ze względu na różnorodność ich budowy i możliwość przypisania im dużej ilości zadań. Z pomocą choćby wielu czujników, czy innowacyjnego oprogramowania roboty mogą wykonywać naprawdę skomplikowane zadania wymagające dużej dokładności [6].

Cyfrowy bliźniak (symulacje)

Cyfrowy bliźniak to technologia, która daje możliwość cyfrowego odwzorowania fizycznego obiektu. Proces ten wspomaga ciągłe przetwarzanie danych, na podstawie których można dokonać symulacji. Rozwiązanie to jest użyteczne w symulacji konkretnych działań

na modelu, dzięki czemu można zobaczyć, jaki skutek przyniesie dane działanie zanim wykonane zostanie w rzeczywistości [13].

Cyberbezpieczeństwo

Zapewnienie bezpieczeństwa w dobie technologii informatycznych jest bardzo ważną częścią czwartej rewolucji przemysłowej. Ze względu na dostęp do Internetu i stale powiększające się ilości gromadzonych danych konieczne jest wprowadzenie zabezpieczeń chroniących przed atakami cyberprzestępców [13].

3. INŻYNIER 4.0.

Przez wiele lat kompetencje inżyniera opierały się na solidnej wiedzy technicznej. Jednak w dobie ciągłego postępu nowoczesnych technologii już to nie wystarcza. Pojawiły się nowe specjalizacje, co przyczyniło się do zmian sposobu produkcji, więc tym samym do zmian kwalifikacji inżynierów [10].

Kompetencje to zbiór wiedzy i doświadczenia, a także odpowiednich umiejętności i postaw osobistych, dzięki którym można pełnić przypisane funkcje. Ukazują związek przyczynowo skutkowy z efektywnością pracy oraz jej wynikami, które są osiągnane w trakcie realizacji konkretnego zadania, czy też sytuacji. Do cech wyróżniających i charakteryzujących kompetencje danej osoby zalicza się między innymi: postrzeganie samego siebie, wiedzę, praktyczne umiejętności, cechy charakteru, nastawienie, schematy myślowe [8].

Inżynier przemysłu 3.0 jest osobą systematyczną, logiczną oraz analityczną, która działa według procedur. Poprawnie wykonuje zadania i koncentruje się na zagadnieniach, a nie na ludziach. Nie lubi zmian i nowych sytuacji, a współpracować potrafi tylko z osobami, które zna. Inżynier pracuje od początku do końca spokojnie oraz rozważnie. Bez problemu doprowadza rozpoczęte zadania do końca. Posiada takie cechy charakteru jak: uważność, zorganizowanie, uprzejmość, metodyczność, przewidywalność [9].

Inżynier przemysłu 4.0 jest osobą otwartą i aktywną, która nie lubi monotonii. Gdy prezentuje w sposób entuzjastyczny swoje idee techniczne oraz dokładne informacje wzbudza u słuchaczy pozytywne odczucia. Jest perfekcjonistą przywiązującym dużą uwagę do szczegółów. Przestrzega norm, zasad, procedur oraz zapewnia wysoką jakość wykonywanych zadań. Nie koncentruje się wyłącznie na swojej wąskiej specjalizacji, tylko rozumie pojęcia i koncepcje z innych dziedzin [9,10]. Na rysunku 3 przedstawiono różnice między inżynierami 3.0 oraz 4.0.

Szybkość działania, otwartość na zmiany oraz elastyczność wobec zmian to podstawowa różnica pomiędzy inżynierami. Inżynier 4.0 posiada świadomość kompetencji „miękkich”, które umożliwiają współpracę i ułatwiają przechodzenie przez proces zmian.

Podobieństwami obu inżynierów natomiast są: wykonywanie pracy w sposób perfekcyjny od początku do końca, przestrzeganie norm, zasad, procedur oraz wykonywanie usług wysokiej jakości.

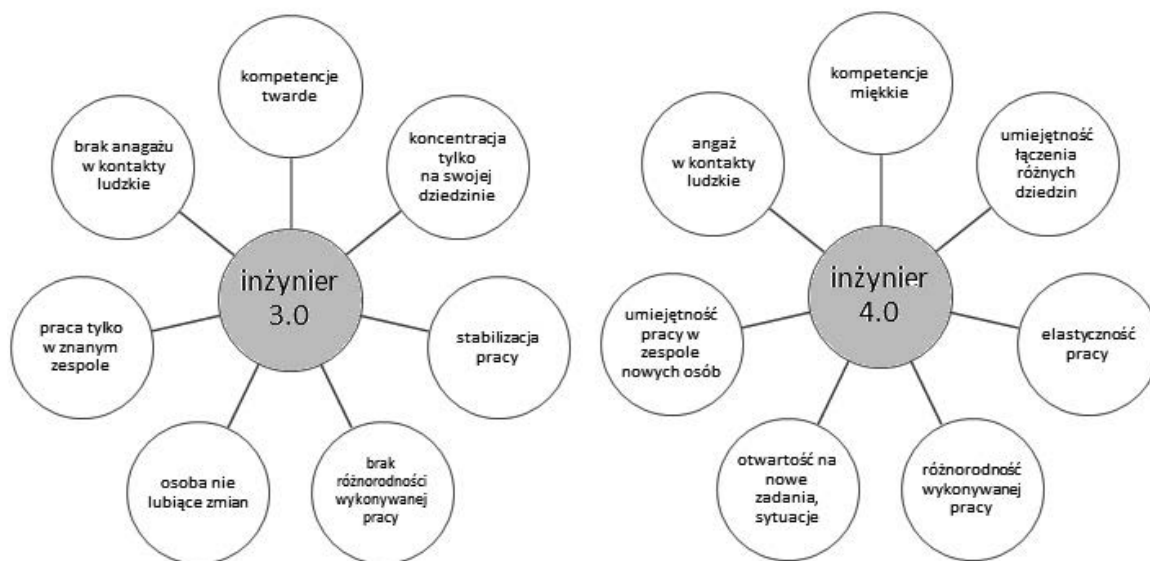
4. WPŁYW PRZEMYSŁU

4.1. Wpływ na pracownika

Przemysł 4.0 zainicjował pojawienie się zupełnie nowych obszarów technologicznych, które skutkują rozwojem zupełnie nowych umiejętności. Przykładami są: integracja systemów

cyberfizycznych, zaawansowana robotyzacja oraz aplikacja algorytmów sztucznej inteligencji [2].

Inżynier 4.0 musi nadążyć za postępem nowej technologii, a także poruszać się na różnych płaszczyznach, niezwiązanych z jego dziedziną, ale ściśle z nią współpracującą. Nie może się już skupiać tylko i wyłącznie na płaszczyźnie technicznej. Potrzebuje kompetencji miękkich, jakimi są na przykład: zaangażowanie i motywacja, otwartość, kreatywność, relacja z współpracownikami, zdolność do funkcjonowania w grupie [2, 11].



Rysunek 3. Różnice między inżynierami 3.0 oraz 4.0 [opracowanie własne na podstawie [9,10].
 Figure 3. Differences between engineers 3.0 and 4.0 [own study based on [9,10].

Inżynier 4.0 płynnie porusza się na płaszczyznach: „cyber” oraz „fizycznej”. Pracownicy potrzebują umiejętności łączenia wiedzy procesu, na przykład: praca z robotami, przebrojenie urządzenia, z wiedzą z działu IT. Kiedyś analityk danych zajmował się tylko przetwarzaniem danych produkcyjnych, dzisiaj dodatkowo jest zaangażowany w projekty, które mają na celu optymalizację procesów produkcji, a także satysfakcję klientów. Pracownicy muszą znać podstawowe programy np. arkusz kalkulacyjny, a także zaawansowane technologie programowania i analizy [13,11].

Firmy zajmujące się przemysłem 4.0 poszukują pracowników, którzy będą wykwalifikowani, a także posiadają kompetencje miękkie. Pierwsze wdrożenia pracowników są trudne, ponieważ powstały nowe dziedziny informatyki, algorytmów czy samokształcenia. Skutkuje to tworzeniem nowych programów nauczania w szkolnictwie wyższym. Osoby pracujące wiele lat potrzebują nowych szkoleń i podwyższenia kompetencji, aby nadążyć za postępem nauki i rozwojem nowych technologii [13].

4.2. Wpływ przemysłu 4.0 na model pracy

Wraz z zmianami, jakie wywołuje przemysł 4.0 zauważalne są także zmiany dotyczące modelu pracy. Dzięki technologiom umożliwiającym zdalny dostęp do danych i urządzeń pojawiła się szansa na elastyczną pracę, w tym w formie zdalnej. Wprowadzenie tego rozwiązania jest sporym udogodnieniem dla pracowników, którzy mogą

pracować nie wychodząc z domu. Biorąc pod uwagę taki tryb pracy można zatrudnić wykwalifikowanego pracownika z każdego miejsca na świecie, bez konieczności jego przeprowadzki. Generuje to szereg oszczędności dla pracodawcy [13,18].

Możliwości modelu pracy, który udało się uzyskać dzięki technologiom czwartej rewolucji przemysłowej znacząco wpływają na warunki pracy człowieka. Założenia elastycznej pracy znacząco dbają o komfort pracownika, jednocześnie korzystając z pełni jego potencjału.

4.3. Wpływ przemysłu 4.0 na nowe rozwiązania

Czwarta rewolucja przemysłowa opiera się w głównej mierze na wykorzystaniu sprzętu komputerowego i oprogramowania, a także sieci internetowej. Łączy je w taki sposób, gdzie wirtualne i fizyczne systemy produkcji współpracują ze sobą elastycznie, globalnie [13, 14].

Zmiany związane są ze zjawiskami i wynalazkami, do których zalicza się: nielimitowany dostęp do Internetu, powstanie mobilnych urządzeń elektronicznych oraz „inteligentnych” czujników, obniżenie kosztów przechowywania danych, rozwój odnawialnych źródeł energii, a także badania nad sztuczną inteligencją, w tym uczenie maszynowe [2,13].

Przemysł 4.0 charakteryzuje się szerokością, szybkością, skalą oraz wpływem oddziaływania na inne systemy. Zdecydowanie różni się od poprzednich rewolucji, ponieważ żadna z poprzednich nie integrowała jednocześnie w sfery fizyczne, biologiczne, a także cyfrowe [14].

Dzięki przemysłowi 4.0 rozwinęło się społeczeństwo komunikacyjne. Wiele osób nie wychodzi z domu do pracy, tylko za pośrednictwem sieci łączy się z firmą i może pracować zdalnie z miejsca zamieszkania. Internet nie przyczynił się tylko do dotychczasowych form pracy, ale wpłynął na sposób komunikowania, przyswajanie wiedzy pochodzącej z mediów, język potoczny oraz procesy uczenia się. Dzięki niemu pracownicy czy partnerzy biznesowi łatwiej budują relacje zawodowe. Ludzie tworzą grupy na komunikatorach internetowych np. Facebook, gdzie wymieniają się doświadczeniami [14].

Rewolucja ma wpływ nie tylko na komunikację międzyludzką, ale także na integralność systemów. Internet rzeczy zawiera w sobie technologie, które umożliwiają podłączanie dowolnego urządzenia do Internetu oraz zdalny dostęp do nich, a także możliwość zarządzania nimi z miejsc posiadających dostęp do Internetu. Mowa jest zarówno o sprzętach wykorzystywanych w domu, telefonach, a także maszynach działających w fabrykach. Internet rzeczy umożliwia globalne działanie firmom posiadającym zaawansowane technologie. Mają możliwość prowadzenia tradycyjnej sprzedaży przy jednoczesnej możliwości monitorowania, modyfikowania, a także serwisowania w czasie rzeczywistym urządzeń zainstalowanych na całym świecie [2].

Przemysł 4.0 znalazł zastosowanie również w cyberbezpieczeństwie. Firmy oraz osoby prywatne obawiają się cyberataków. Hakerzy są w stanie wykraść np. pieniądze z konta bankowego. Dlatego dostawcy usług internetowych robią wszystko co w ich mocy, aby usługi były nie tylko funkcjonalne, a także posiadały odpowiednie zabezpieczenia chroniące przed atakami cyfrowymi. Często poza wdrożeniem produktów inwestują w różne usługi testowe. Dzięki temu usługodawcy są w stanie sprawdzić, jak działają w praktyce użyte zabezpieczenia [15].

Osoby budujące dom często decydują się na technologię „smart home”. W tej technologii wykorzystywany jest Internet danych. Budynki nazywane są inteligentnymi,

ponieważ np. ogrzewaniem i/lub oświetleniem można sterować zdalnie. Jest to bardzo wygodne, np. kiedy ktoś wyjeżdża w zimie na długi okres czasu i nie chce wydawać dużo pieniędzy na opłaty grzewcze, a jednocześnie, chce mieć ciepło po powrocie. Wyjeżdżając wyłącza funkcję grzania, a np. dzień wcześniej z dowolnego miejsca uruchamia zdalnie ogrzewanie. Przebywając poza domem, istnieje obawa, że ktoś może się włamać, jednak stosując nowe technologie jest możliwy podgląd domu przy pomocy kamer bezpieczeństwa dzięki zintegrowanemu systemowi bezpieczeństwa [13].

Przemysł 4.0 wpłynął na komunikację międzyludzką (możliwość pracy z domu, wymienianie się doświadczeniami na forach internetowych), integralność systemów (możliwość podłączania dowolnego urządzenia do Internetu, zdalny dostęp do nich, a także zarządzanie z dowolnego miejsca), Internet usług (funkcjonalność usług oraz odpowiednie zabezpieczenia przed cyberatakami), inteligentny dom (możliwość sterowania różnymi funkcjami, np. elektryka, ogrzewanie, z dowolnego miejsca na świecie). Nowoczesne rozwiązania przemysłu 4.0 przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Nowoczesne rozwiązania przemysłu 4.0 [opracowanie własne na podstawie [13]].

Figure 4. Modern solutions of industry 4.0 [own study based on [13]].

4.4. Wpływ przemysłu 4.0 na stanowiska pracy

Przedsiębiorstwom zależy na dużej efektywności procesów oraz niskich kosztach produkcji. Oczekują jak największych zysków w krótkim czasie. Wiele badań naukowych opiera się na organizacji i środowisku pracy dotyczącym nowych form współdziałania na linii człowiek, organizacja, technologia oraz związki z systemami socjotechnicznymi [15].

W firmach coraz częściej pracownicy zastępowani są odpowiednio zaprogramowanymi maszynami. Automatyzacja procesów zajmuje się zagadnieniami sterowania różnymi procesami. Celem procesów technologicznych oraz przemysłowych jest ograniczenie lub zastąpienie pracy umysłowej i fizycznej przez pracę maszyn. Automatyzacja stanowi podstawę koncepcji modelu przemysłu 4.0. Łączy ze sobą ludzi oraz sterowane cyfrowo maszyny przy użyciu technologii informatycznych i sieciowych [13,14].

Klasyczne stanowiska pracy tracą na znaczeniu poprzez rozległą dostępność informacji. Podejmowanie decyzji często odbywa się za pośrednictwem systemu komputerowego. Może ono przebiegać na miejscu jak też i zdalnie [16].

Na zautomatyzowanych stanowiskach pracy, aktywność zawodowa człowieka została ograniczona do minimum. Dzięki temu wyeliminowane są żmudne i powtarzające się czynności,

a pracownicy wykonują bardziej kreatywną i twórczą pracę. Tylko trudne do zautomatyzowania lub nieergonomiczne zadania wykonywane są poprzez ludzi [14].

Dzięki automatyzacji stanowisk pracy zwiększa się wydajność i efektywność procesów, eliminuje się straty czasowe, przyczynia się do uzyskania przewagi konkurencyjnej, a jakość wykonywanych usług i produktów jest lepsza, co zasadniczo sprzyja zwiększeniu szybkości obsługi klienta przyczyniając się do większej jego satysfakcji [14].

5. WADY I ZALETY CZWARTEJ REWOLUCJI

5.1. Zalety przemysłu 4.0

Przemysł 4.0 jest nieodzownym elementem rozwijającego się świata. W obecnych czasach, w obliczu czwartej rewolucji przemysłowej istnieje wiele możliwości zastosowania nowych technologii, których wykorzystanie niesie za sobą szereg szans rozwojowych i korzyści.

Zaletą wykorzystania cyfrowych technologii jest uzyskanie lepszej jakości produktu, dzięki możliwości nadzoru jakości wyrobu w czasie procesu. Do korzyści zaliczyć należy też zwiększenie wydajności i produktywności, co jest efektem wprowadzenia założeń przemysłu 4.0.

Do plusów należy redukcja kosztów produkcji, którą można osiągnąć w firmie dzięki automatyzacji procesów produkcji. Pomaga to skrócić czas produkcji oraz poprawia jej wydajność, co wpływa korzystnie na koszty wytwarzania znacząco je minimalizując. Wprowadzenie zautomatyzowanej produkcji przyczynia się także do minimalizacji wyprodukowanych braków. Mimo, iż wprowadzanie pewnych narzędzi w przedsiębiorstwie jest dość kosztowne, jest to inwestycja w przyszłość [18].

Dzięki zoptymalizowaniu produkcji firma może zapewnić sobie konkurencyjność cenową na rynku.

Wprowadzenie nowych technologii pozwala także w dużej mierze poprawić warunki pracy człowieka. Automatyzacja produkcji, inteligentne maszyny działające w obrębie IoT, zdalny dostęp do danych – to tylko niektóre z założeń wpływających na usprawnienie pracy ludzkiej.

Niewątpliwą korzyścią przemysłu 4.0 jest Internet Rzeczy. Przy wykorzystaniu tej technologii można pozyskiwać dane w czasie rzeczywistym i mieć do nich dostęp niezależnie od miejsca i czasu (pod warunkiem możliwości dostępu do sieci internetowej). Jedną z zalet związaną z IoT jest możliwość wczesnego wykrycia awarii i sprawne jej usunięcie. Dostęp online dodatkowo skraca czas naprawy czy wprowadzania zmian minimalizując jednocześnie okresy przestoju związanych z oczekiwaniem na serwis. Zdarza się, że dzięki informacjom zebranych z poszczególnych urządzeń można zapobiec wystąpieniu awarii. Dodatkowym udogodnieniem jest możliwość nadzoru poziomu zasobów w czasie rzeczywistym [18,19].

Jedną z korzyści jakie niesie za sobą wprowadzenie technologii przemysłu 4.0 jest także możliwość dopasowania produktu do indywidualnych preferencji klienta. W obecnych czasach ważnym jest, aby zapewnić klientowi szeroki wybór usług i być elastycznym w stosunku do zmieniających się trendów. Szybkie wprowadzanie zmian jest istotne dla pozyskania i utrzymania klientów. Wybór specjalnych funkcji produktu, jego unikatowych cech, czy choćby koloru to już norma w wielu firmach. Dostosowanie wyrobu finalnego do wymagań stawianych przez klienta jest możliwe do osiągnięcia poprzez zastosowanie inteligentnych maszyn. Dzięki odpowiedniemu ich zaprogramowaniu na zmienne

warunki potrafią one tak dostosowywać wykonywane czynności, aby osiągnąć założony cel [4,5,8].

Kolejnym aspektem zachęcającym do wdrożenia cyfrowych technologii jest przechowywanie danych w tzw. chmurze. W przypadku chęci wdrożenia czwartej rewolucji przemysłowej w obrębie swojej działalności koniecznym jest posiadanie miejsca służącego archiwizacji danych, a ponieważ sprzęty do tego służące, dla części firm stanowią dość duży wydatek, korzystanie z takiego rozwiązania stanowi dogodną alternatywę [18].

Kolejną korzyścią, o której należy wspomnieć są inteligentne fabryki. Z wykorzystaniem nowoczesnych technologii cyfrowych możliwe jest funkcjonowanie przedsiębiorstwa, które jest niemal w pełni zarządzane bez udziału człowieka [2,12].

5.2. Wady przemysłu 4.0

Pomimo wielu zalet i korzyści jakie niesie za sobą czwarta rewolucja przemysłowa nie można pominąć związanych z nią zagrożeń.

Jedną z wad gromadzenia i przechowywania danych w narzędziach opartych o technologie Internetu jest ich zabezpieczenie przed cyber-zagrożeniami. Koniecznym jest, aby tak zabezpieczyć dane, by zminimalizować możliwość ingerencji osoby niepożądaney. Włamanie do bazy danych przedsiębiorstwa niesie za sobą wiele niebezpieczeństw. Dane mogą zostać skradzione, udostępnione osobą niepożądanym (np. konkurencji), bądź zostać całkowicie usunięte z urządzenia [17,18].

Jako zagrożenie można uznać również współpracę człowieka z urządzeniami automatyzującymi działania ludzi, potocznie nazywanymi robotami. O ile praca takiej maszyny w zamkniętej celi nie niesie za sobą bezpośrednich niebezpieczeństw dla człowieka, to należy uwzględnić tutaj linie produkcyjne, gdzie praca ludzi z robotami odbywa się w sposób bezpośredni. Ważnym jest odpowiednie zabezpieczenie stanowiska pracy robota, aby błędnie wykonany ruch operatora nie spowodował kolizji z pracującym robotem. Należy wprowadzić w firmie stosowne procedury obowiązujące na stanowisku zrobotyzowanym. Dodatkowym aspektem jest należyte przeszkolenie pracownika do tego rodzaju pracy.

Docelowo najbardziej wymagające prace mają być wykonywane jedynie przez roboty. Człowiek nie będzie brał czynnego udziału w procesie, jego zadaniem będzie nadzorować pracę urządzenia. Do zadań operatora będzie należeć także programowanie robotów. Specjaliści, którzy mogliby się tym zajmować będą musieli posiadać odpowiednie kompetencje, co może stanowić problem, ponieważ nie jest łatwo znaleźć pracowników posiadających wymagane umiejętności, a zapewnienie innym pracownikom szkolenia z zakresu programowania robotów jest dość kosztowne [18].

Do wad zaliczyć należy także wysokie koszty, zarówno wprowadzenia nowych rozwiązań jak i dostosowania do nich obecnego stanu produkcji. Nie można zapomnieć także o kosztach wynikających z konieczności przeszkolenia pracowników.

6. PODSUMOWANIE

W niniejszym opracowaniu przedstawiono i scharakteryzowano koncepcję przemysłu 4.0., który obecnie stanowi nieodzowny element dynamicznie rozwijającego się świata. Zainicjowanie czwartej rewolucji przemysłowej stworzyło możliwość powstania oraz implementacji wielu nowoczesnych technologii.

Przemysł 4.0 wpływa na pracowników, modele oraz stanowiska pracy, sposób produkcji, a także daje możliwość powstania wielu nowoczesnych rozwiązań, m.in. połączenia działania inteligentnych maszyn i systemów.

Korzyściami wynikającymi z czwartej rewolucji przemysłowej są: redukcja kosztów produkcji, automatyzacja linii produkcyjnej, większa konkurencyjność na rynku, możliwość przechowywania danych w chmurze, świadczenie pracy w sposób zdalny z dowolnego miejsca na świecie, a także powstanie i rozwój inteligentnych fabryk.

Jednak przemysł 4.0 stanowi także powód do niepokoju dla wielu firm, ze względu na wizję poniesienia dużych kosztów przeorganizowania logistycznego i włożonej pracy ludzkiej. Dodatkowo istnieje realna obawa przed cyber - atakami. W celu ich uniknięcia należy odpowiednio zabezpieczyć funkcjonowanie programów, co z kolei wpływa na wzrost kosztów związanych z testowaniem aplikacji.

LITERATURA

1. Desoutter, *Rewolucja przemysłowa – od Przemysłu 1.0 do Przemysłu 4.0*.
<https://www.desouttertools.pl/przemysl-4-0/wiadomosci/606/rewolucja-przemyslowa-od-przemyslu-1-0-do-przemyslu-4-0> dostęp z dnia 08/11/2021
2. Astor, *Przemysł 4.0. Rewolucja już tu jest. Co o niej wiesz?* 2016
https://www.astor.com.pl/images/Industry_4-0_Przemysl_4-0/ASTOR_przemysl4_whitepaper.pdf dostęp z dnia 08/11/2021
3. Marek Regner, *Jak to działa? Nowe technologie.*, wydawnictwo SBM, Warszawa, 2019
4. *Przemysł 4.0 w organizacjach. Wyzwania i szanse dla mikro, małych i średnich przedsiębiorstw*, wydawnictwo CeDeWu, Warszawa 2020
5. *Industy 4.0, Portal Nowoczesnego Przemysłu. Czym jest przemysł 4.0?*
<https://przemysl-40.pl/index.php/2017/03/22/czym-jest-przemysl-4-0/> dostęp z dnia 09/11/2021
6. SAP Insights, *Czym jest czwarta rewolucja przemysłowa?*
<https://www.sap.com/poland/insights/what-is-industry-4-0.html> dostęp z dnia 09/11/2021
7. Modele organizacyjne w warunkach rewolucji 4.0 monografia. Lublin, Wydział Ekonomiczny Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej, 2021, Artykuł pt.: „Czas na czwartą rewolucję przemysłową i inżyniera przemysłu 4.0”, Iga Kujawińska, Patrycja Górecka, Anna Kiljan, Ewa Jonda, Monika Spilka
8. J. Gracel, M. Makowiec, *Kluczowe kompetencje menadżera w dobie czwartej rewolucji przemysłowej – przemysłu 4.0*, dostęp z dnia: 12/11/2021
https://apcz.umk.pl/AUNC_ZARZ/article/download/AUNC_ZARZ.2017.054/13803 -
9. Astor, *Inżynierowie Przemysłu 4.0 (Nie)gotowi do zmian?* 2017, Dostęp z dnia: 12/11/2021
https://www.astor.com.pl/images/Industry_4-0_Przemysl_4-0/ASTOR_Inzynierowie_4.0_whitepaper.pdf
10. M. Stoch, J. Gracel, *Inżynierowie przemysłu 4.0: jak ich rozwijać?* Dostęp z dnia 12/11/2021
<https://www.ican.pl/b/inzynierowie-przemyslu-40-jak-ich-rozwijac/1A0LUxCGY>
11. A. Benešová, J. Tupa, *Requirements for Education and Qualification of People in Industry 4.0*, dostęp z dnia: 13/11/2021
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2351978917305747/pdf?md5=ba0e5326fc08151ee959af4d4288c965&pid=1-s2.0-S2351978917305747-main.pdf>
12. *Przemysł 4.0, Pojęcie i zalety przemysłu 4.0*.
<https://przemysl40.co.pl/czwarta-generacja/pojecie-zalety-przemyslu-4-0/> dostęp z dnia 23/11/2021

13. *Przedsiębiorstwo 4.0, 360 °. Rekomendacje dobrych praktyk*, Rozdział 6.3, Polsko-Niemiecka Izba Przemysłowa-Handlowa, Warszawa, 2021
14. https://cdn.fsbx.com/v/t59.2708-21/249027608_1294082357671496_1150049983234073262_n.pdf/przemysl-4.0-literatura.pdf?_nc_cat=109&ccb=1-5&_nc_sid=0cab14&_nc_ohc=DuMU-XE9CrIAX9AUEIS&_nc_oc=AQnU-PtvERyO79pR3vaUQOitHenrm4yjuhwGj6pyg3HtbHqDI9zJDTvxMg5jpkDf96lqELsL_UcFx7N5suvbvI_a&_nc_ht=cdn.fsbx.com&oh=118f044bd4604a2a8fb7a8d55a073e7c&oe=61B0D240&dl=1 dostęp z dnia 14/11/2021
15. J. Bendkowski, *Zmiany w pracy produkcyjnej w perspektywie koncepcji „Przemysł 4.0”*, dostęp z dnia 15/11/2021
http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-02e3754a-33a3-4262-8691-7b2d31ae63b3/c/ZNOiZ_2017_z.112_Bendkowski.pdf
16. K. Nowacki, *Rola człowieka w innowacyjnym przedsiębiorstwie z wykorzystaniem koncepcji przemysłu 4.0 – studium przypadku*. Dostęp z dnia 15/11/2021
http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.desklight-4da3c3e9-6ee8-4cbf-a9ed80f40b921591/c/5166_Nowacki_Rola_czlowieka_w_innowacyjnym_przedsiębiorstwie_z_wykorzystaniem.pdf
17. *Inżynieria zarządzania. Cyfryzacja produkcji. Aktualności badawcze 3*, Redakcja naukowa Ryszard Knosol. Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa, 2021
18. automatykaonline.pl, Piotr Andrzejewski, *Przemysł 4.0 – szanse i zagrożenia*.
<https://automatykaonline.pl/Z-branzy/Przemysl-4.0-szanse-i-zagrozenia> dostęp z dnia 01/12/2021
19. [kierunekchemia.pl](https://www.kierunekchemia.pl), *Moneta ma dwie strony. IV rewolucja przemysłowa to także zagrożenia*.
<https://www.kierunekchemia.pl/artukul,51129,moneta-ma-dwie-strony-iv-rewolucja-przemyslowa-to-takze-zagrozenia.html> dostęp z dnia 28/12/2021

Súčasn  trendy systémov plánovania podnikov ch zdrojov

P. Chobot^{a*}, M. Martinkovi ^b, L. Kucharikov ^a, E. Tillov ^a, M. Bonek^c

^a  ilinsk  univerzita v  iline, Strojnicka fakulta, Katedra materiálového in inierstva, Univerzitná 8215/1, 010 26  ilina, Slovak Republic, *email: chobot9@stud.uniza.sk

^b  ilinsk  univerzita v Žiline, Strojnicka fakulta, Katedra priemyselného inžinierstva, Univerzitn  8215/1, 010 26 Žilina, Slovak Republic

^c Politechnika  l ska, Wydzia  Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materi l w In ynierskich i Biomedycznych

Abstrakt: Článok sa zaoberá súčasnými trendmi, ktor  aktuálne prevládajú v systémoch plánovania podnikových zdrojov (Enterprise Resource Planning - ERP). Popisane s  poznatky z oblasti informačných systémov s akcentom na podnikov  informa n  systémy, ERP systémy a tiež analýza súčasných trendov v ERP systémoch a ich vyu ivanie v praxi.

Kl čov  slová: podnikov  informa n  systém, ERP systém, trendy ERP, cloudov  ERP

1.  vod

Správa informácií je dnes pre mnohé podniky veľkou výzvou. Sledovanie údajov vo viacerých systémoch často vedie ku problémom, duplikátom a chybám. Plánovanie podnikových zdrojov (ERP) je proces, ktorý podniky pou ivaj  na správu a integráciu dôležitých  ast  ich podnikania. Mnoho softvérových aplikácií ERP je pre podniky dôležitých, pretože im pomáhajú implementovať plánovanie zdrojov integráciou všetkých procesov potrebných na chod ich podniku do jedného systému. Softv rov  systém ERP môže tiež integrovať plánovanie, nákup zásob, predaj, marketing, financie, l dsk  zdroje a d l ie. Tento systém si je možné predstaviť ako lepidlo, ktor  spája ve k  skupinu r znou po ita ov ch systémov pre ve k  organizáciu. Bez aplikácie ERP by malo ka d  oddelenie svoj systém optimalizovan  pre svoje konkrétne úlohy. Vd aka softvéru ERP m  ka d  oddelenie stále svoj systém, ale ku všetkým systémom je možné pristupovať prostredníctvom jednej aplikácie s jedným rozhraním. To zvyšuje presnosť, konzistenciu a bezpečnosť obchodných údajov.

2. Dáta a informácie

Mnoho l d  pou iva pojmy "dáta" a "informácie" ako synonymá, ale tieto dva pojmy sú v skutočnosti veľmi odli n . *Dáta* - tiež naz van  aj údaje, sú hrubým a neorganizovan m faktom, ktor  je potrebn  spracovať, aby sa stali zmyslupn mi. Dáta vo všeobecnosti zahr njaj  fakty, pozorovania, vnímanie  isiel, znakov, symbolov, obrázkov atd . Samotn  dáta nemajú

žiadnu úžitkovú hodnotu. Dáta obsahujú čísla, výpisy a znaky v surovej podobe. Transformácia dát na informácie sa dosahuje v procese spracovania dát [1].

Informácie - sú súbory dát, ktoré sa zmysluplným spôsobom spracovávajú podľa danej požiadavky. Informácie sú spracovávané, štruktúrované alebo prezentované v danom kontexte, aby boli zmysluplné a užitočné. Informácie zahŕňajú údaje, ktoré majú kontext, relevanciu a účel. Informácie priradujú význam a zvyšujú spoľahlivosť údajov. Pomáhajú zabezpečiť nežiadúci účinok a znižujú neistotu. Preto, keď sa údaje transformujú na informácie, nikdy nemajú zbytočné podrobnosti [1].

Dáta a informácie sú vzájomne prepojené. Hlavný rozdiel medzi dátami a informáciami je, že dáta sa zvyčajne skladajú zo surových faktov alebo čísel, ktoré neboli usporiadané, analyzované a spracované, zatiaľ čo informácie a sú usporiadané, analyzované a spracované vo forme surových faktov alebo čísel. Na obrázku (obr. 1) je možné vidieť jednoduchú schému transformácie dát.



Obrázok 1. Schéma transformácie dát na informácie [2]

Figure 1. Scheme of the data transformation to information [2]

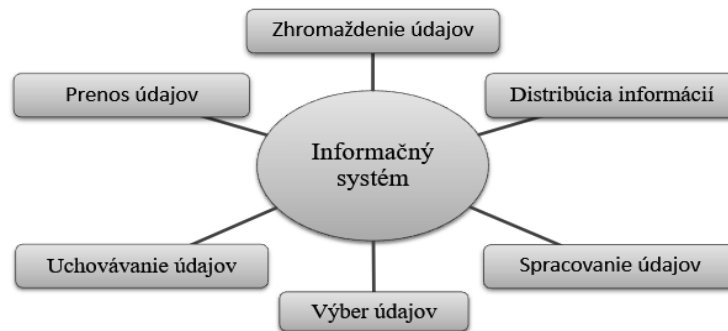
Informácie sú dodané alebo prijaté vedomosti, týkajúce sa konkrétnej reality alebo situácie. Informácie sa skladajú z prehľadnej postupnosti symbolov alebo znakov, ktoré je možné vyhodnotiť, aby poskytli informácie o konkrétnej záležitosti. Dáta pozostávajú zo štatistík, písmen alebo abecedy. Väčšina dát sa získava pomocou merania. Keď sú dáta spracované alebo vypočítané, môžu byť znázornené vo forme štruktúry. Táto štruktúra môže byť tabuľka, graf alebo dátový strom [2].

3. Informačný systém

Informačný systém (obr. 2) je systém, ktorý zabezpečuje zber, udržiavanie, spracovanie a poskytovanie informácií pre potreby riadiaceho subjektu. Tieto systémy tvoria základ systémov riadenia. Informačné systémy sú navrhované tak, aby zabezpečili informácie vtedy keď sú potrebné, s akýmkoľvek špecifickými podmienkami a v periodickom čase intervale [3].

Informačný systém je často chápaný ako [3]:

- Komplex ľudí, technických prostriedkov a metód zabezpečujúci zber, prenos, spracovanie a uschovanie dát pre prezentáciu informácií pre svojich konečných používateľov.
- Usporiadanie vzťahov medzi ľuďmi, dátovými zdrojmi, procesmi ich spracovania aj vrátane netechnologických prostriedkov. Súčasťou počítačovo podporovaných informačných systémov je tiež softvérové a hardvérové vybavenie.
- Systém zaisťujúci informácie, ktoré sú potrebné na výkonné a riadiace činnosti, spájajúci dané prvky organizácie do spoločného celku.



Obrázok 2. Informačný systém [4]

Figure 2. Information system [4]

3.1 Podnikový informačný systém

Podnikové informačné systémy možno definovať ako softvérové systémy pre riadenie podniku, ktoré zahŕňajú moduly podporujúce funkčné oblasti organizácie, ako je plánovanie, výroba, predaj, marketing, distribúcia, účtovníctvo, financie, riadenie ľudských zdrojov, riadenie projektov, riadenie zásob, servis a údržba, preprava a e - business. Tieto systémy sú vytvorené z počítačov, softvéru, ľudí, procesov a údajov [5].

Základom pre fungovanie podnikového informačného systému je efektívne spracovanie informácií a budovanie znalostnej bázy. Kľúčovou technológiou k dosiahnutiu takéhoto cieľa predstavuje podnikový informačný systém. Podnikový informačný systém je vytváraný ľuďmi, ktorý pomocou dostupných technologických prostriedkov a stanovených postupov spracovávajú podnikové údaje a vytvárajú z nich informačnú a znalostnú bázu celej organizácie, ktorá slúži k riadeniu podnikových činností, manažérskeho rozhodovaniu a v neposlednom rade aj k správe podnikovej agendy. Poslanie podnikového informačného systému v modernej sieťovej učiacej sa organizácii je možné zhrnúť do troch hlavných bodov s nasledujúcimi definíciami [6]:

- Podnikový informačný systém má byť integrujúcou platformou, ktorá spája podnikové procesy, informačné toky a komunikáciu ako vonku, tak aj vo vnútri samotnej organizácie. Jeho integračná úloha v rámci reťazca je potom základným predpokladom pre vytváranie hodnoty v sieťovej štruktúre.
- Podnikový informačný systém by mal spĺňať úlohu nositeľa štandardizácie, ktorá pozitívne ovplyvní spracovanie bežnej podnikovej agendy v rámci podnikových procesov, správanie užívateľov a ich zmeny v pracovných návykoch.
- Podnikový informačný systém, ktorý sa skladá z akýchkoľvek častí a je rozvíjaný akýmkoľvek spôsobom, by mal poskytovať celkový pohľad na fungovanie organizácie a zabezpečiť spracovanie informácií potrebných k manažérskeho rozhodovaniu.

Podnikové informačné systémy sú rozdelené do niekoľkých kategórií, pričom každá z nich zaberá miesto v produkčnom životnom cykle podniku a vykonáva potrebné funkcie. Na obrázku (obr. 3) je možné vidieť moduly, z ktorých sa skladá podnikový informačný systém [7]. Význam pojmov z (obr. 3) je možné vysvetliť nasledovne [7] (FossLook, 2021):

- ERP (Enterprise Resource Planning - Plánovanie podnikových zdrojov) - systém na plánovanie podnikových zdrojov. Tento systém bude podrobnejšie popísaný v ďalšej podkapitole.



Obrázok 3. Moduly podnikového informačného systému [7]

Figure 3. Enterprise information system modules [7]

- CRM (Customer Relationship Management - Riadenie vzťahov so zákazníkmi) - ide o systém organizácie práce spoločnosti s orientáciou na potreby zákazníkov, aktívnejšiu a plodnejšiu prácu s klientmi. Cieľom CRM je skôr zlepšiť predaj tovaru, služieb ako zvyšovať rýchlosť výroby.).
- ECM (Enterprise Content Management - Správa podnikového obsahu) - predstavuje základnú infraštruktúru a technickú architektúru na podporu životného cyklu neusporiadaných informácií rôznych typov a formátov. Používa sa hlavne pre zber, správu, ukladanie, uchovávanie a doručovanie obsahu. ECM pozostávajú z aplikácií, ktoré môžu vzájomne spolupracovať, ale taktiež sa dajú použiť a kúpiť ako samostatné produkty.).
- CPM (Corporate Performance Management - Riadenie podnikového výkonu) - systém CPM je súbor metodík, priemyselných modelov, metrík, procesov na monitorovanie a riadenie výkonnosti podniku. Myšlienka CPM predstavuje rozšírenie koncepcie informačno - analytického komplexu, ktoré dopĺňa o funkcie analýzy, o konsolidáciu, rozpočtovanie, strategické plánovanie a predpovedanie.).
- HRM (Human Resource Management - Riadenie ľudských zdrojov) - je automatizovaný integrovaný systém personálneho riadenia. Tento modul v sebe zahŕňa okrem účtovného systému, správy financií a modulov, ktoré toto všetko spracovávajú aj modul HR na hodnotenie kvality práce zamestnancov.).
- EAM (Enterprise Asset Management - Správa podnikových aktív) - je informačný systém, určený predovšetkým na automatizáciu procesov spojených s údržbou zariadenia, jeho opravami a popredajným servisom. Tento systém je možné predovšetkým použiť v podnikoch s vysokými výrobnými kapacitami, ale tiež aj v podnikoch, ktoré vyžadujú spoľahlivú a bezproblémovú prevádzku svojich zariadení. Použitie systémov EAM pomáha znižovať náklady spojené s opravami a údržbou zariadení, čo výrazne ovplyvňuje problematiku neprerušovanej výroby, znižovanie prestojov a tým pomáha zvyšovať výrobné zisky podniku.).
- EDMS (Elektronic Document Management System - Elektronická správa dokumentov) - informačný systém na správu podnikových dokumentov. Jedná sa o softvérový komplex založený na počítačových programoch používaných na sledovanie, správu a archiváciu dokumentov v jednej databáze, aby sa potrebné informácie nestratili v pracovných tokoch

kancelárie. Tieto systémy sú optimalizované na rýchle vyhľadávanie uložených informácií s cieľom zvýšiť rýchlosť spracovania údajov. Taktiež systémy EDMS poskytujú kontrolu rôznych verzií dokumentov, úroveň prístupu pre používateľov, replikáciu do iných databáz a podobných systémov. Zvyčajne má systém EDMS architektúru klient-server.

4. ERP Systém

Systémy plánovania podnikových zdrojov (Enterprise Resource Planning) sú podnikové systémy, ktoré integrujú a usmerňujú údaje v celej spoločnosti do jedného úplného systému, ktorý podporuje potreby celého podniku. Systémy ERP sú navrhnuté tak, aby vylepšili všetky aspekty kľúčových operácií, ako je nákup, účtovníctvo, výroba a predaj, prevzatím procesov a funkcií, ktoré predtým spolu neboli súvislé a boli podporované rôznymi starými systémami, alebo staršími, samostatnými rozdielnymi podnikovými systémami, ktoré je ľahko integrovať a koordinovať. Základom systému ERP je dobre štruktúrovaná databáza, ktorá slúži na prevádzkové a rozhodovacie potreby celého podniku [8].

Plánovanie podnikových zdrojov je pojem, ktorý bol vytvorený v nadväznosti na staršie termíny plánovania materiálových požiadaviek (MRP) a plánovania výrobných zdrojov (MRP II). Zatiaľ čo sa plánovanie výrobných zdrojov zameriava na zdroje potrebné na výrobu, oblasťou plánovania podnikových zdrojov je zväziť všetky zdroje potrebné na úspešnú činnosť podniku [9].

Rozvoj plánovania podnikových zdrojov riadili dva prístupy. Prvým je to, že spoločnosti vykonávajú väčšinu svojej práce v rámci obchodných procesov, ktoré zahŕňajú mnoho obchodných funkcií. Vo výrobnej spoločnosti súvisia niektoré z obchodných funkcií s výrobou, zatiaľ čo iné sa zaoberajú ľudskými zdrojmi, marketingom alebo kontrolou. Podnik bude úspešný, iba ak budú všetky zdroje efektívne pracovať. Čo sa týka informačných systémov, znamená to, že podpora IT pre „výrobné“ plánovanie zdrojov sa musela rozšíriť tak, aby podporovala podnikové plánovanie zdrojov [9].

Druhým prístupom, ktorý viedol k rozvoju ERP, bola potreba efektívnych informačných systémov nielen vo výrobe, ale aj v iných priemyselných odvetviach. Väčšina funkcií, ktoré výrobným spoločnostiam pomáhajú, je prospešná aj pre iné spoločnosti. Napríklad servisné spoločnosti tiež požadujú účtovníctvo, controlling, marketing, finančné plánovanie atď., ale ich potreby v oblasti plánovania a kontroly sa líšia od potrieb výrobných spoločností [9].

ERP systémy sa zaoberajú predovšetkým internými procesmi v podniku. K týmto kľúčovým interným procesom patrí [9]:

- Výroba.
- Nákupná, predajná, výrobná logistika.
- Ľudské zdroje.
- Ekonomika.

ERP systémy sa potom delia podľa schopnosti pokryť a integrovať všetky štyri spomenuté interné procesy. Systémy, ktoré to dokážu, sa označujú ako All-in-One. Do tejto kategórie patria tiež niektoré univerzálne ERP riešenia (najčastejšie zahraničná produkcia), ktorá však nepokrýva jeden z kľúčových procesov a tým je riadenie ľudských zdrojov. Voľba All-in-One systému pre podnik znamená voľbu len jedného projektu. Segment All-in-One ERP systémov zahrňuje zástupcov, ktorých počet implementácií respektíve podiel na trhu je možné porovnávať. Hlavnými predstaviteľmi v tejto kategórii sú Helios Green, Microsoft Dynamics NAV a mnoho ďalších. Výhodou týchto systémov je vysoká úroveň integrácie, ktorá postačuje

pre väčšinu organizácií. Nevýhodou je nižšia detailná funkcionálna a vysoké finančné náklady na prispôsobenie tohto systému [6].

Do kategórie ERP systémov sa zaraďujú aj také informačné systémy, ktoré nemusia nutne pokrývať a integrovať všetky štyri interné procesy. Tieto systémy vedú zákazníkov buď poskytnúť detailnú špičkovú funkcionálnu, alebo sú orientované len na určité odbory podnikania. Tieto takzvané Best-of-Breed systémy (jedinci so špičkovými vlastnosťami), sú potom v praxi používané buď samostatne (hlavne odborové Best-of-Breed) alebo vytvárajú súčasť podnikovej ERP koncepcie (procesne orientované Best-of-Breed) spoločne s inými informačnými systémami. Táto kategória systémov sa vie presne vymedziť, no nevie sa spoľahlivo merať. Medzi ich výhody patria špecifické odborové riešenia a medzi nevýhody patrí ťažšia koordinácia procesov, nesúdržnosť v informáciách a nutnosť riešenia viacerých IT projektov [6].

Lite ERP predstavujú špecifickú ponuku, určenú pre trh malých a stredne veľkých podnikov (SME - Small and Medium - sized Enterprises), ktoré sa vyznačujú nižšou cenou a najrôznejšími obmedzeniami. Výhodou týchto systémov je nižšia cena a orientácia na rýchlu implementáciu. Za nevýhody je považované obmedzenie vo funkcionálnosti, možnosti rozšírenia, počet užívateľov a podobné [6].

Špecifickú kategóriu tvoria ERP systémy lídrov svetového trhu - SAP Business Suite a Oracle E-Business Suite. Tieto riešenia sú charakteristické širokým a zároveň detailným pokrytím podnikových procesov, komplexnou ponukou odborových riešení a špičkovými osvedčenými postupmi naprieč všetkými odvetvami. Formálne tieto systémy zaraďujeme medzi All-in-One systémy pretože medzi prioritnými požiadavkami na ERP je integrácia podnikových procesov [6].

Podniková prax si postupom času žiadala prepojenie interných procesov s [6]:

- externými procesmi, u ktorých nie je presne určený vlastník a ich efektívne riadenie nemá manažment podniku úplne pod kontrolou (oblasť riadenia dodávateľského reťazca a riadenia vzťahov so zákazníkmi);
- procesy podporujúce manažérske rozhodovanie (reporting manažérskych informácií, tvorba analýz, využitie nástrojov výkonu manažmentu spoločnosti).

4.1 Analýza súčasných trendov v ERP systémoch

Veľa malých a stredných podnikov sa pri veľkom množstve dopytov na ich výroby rozhodne zainvestovať do ERP systémov, pretože stav v ktorom sa ocitnú je len ťažko zvládnuteľný. Podniky, v ktorých už sú zavedené ERP systémy, možno práve premýšľajú nad nahradením súčasného systému, ktorý im už procesne alebo funkčnosťou pre ich rozvoj nevyhovuje. Väčšina spoločností dnes uvažuje aspoň nad digitálnou transformáciou [10].

Spoločnosti opisujú ako najdôležitejšie dôvody zavedenia ERP systému zlepšenie hospodárskych výsledkov (17 % spoločností), uľahčenie práce zamestnancov (14 %), jednoduchšie dodržiavanie regulácií (14 %), či spojenie (13 %) alebo nahradenie systémov (9 %). Tento segment informačných technológií na trhu sa ďalej rozvíja podľa možností technológií a aj podľa požiadaviek kladených na biznis [11].

Funkcie ERP systémov v roku 2020/2021 formulujú nasledovné trendy:

- Cloudové riešenie - ERP systémy už nie sú systémy len pre veľké spoločnosti a za veľké peniaze. Je obdobie, kedy cloudové riešenia sú z hľadiska investície výhodnejšie ako nákup nového hardvéru, príslušenstva s ohľadom na jeho výmenu po určitom čase, jeho správou a pod. Na cloudovom riešení sa dokáže vytvoriť celá strategická sieť spoločnosti.

Medzi obavy pre spoločnosti patrí bezpečnosť dát, nepovolený prístup a napadnutia. So vznikom cloud computingu čoraz viac a viac predajcov ponúka možnosti hostované v cloude, vďaka ktorým sú ERP riešenia prístupnejšie pre malé a stredné podniky. Vďaka týmto systémom sa už používatelia nemusia obávať nákladnej údržby a upgradov systému. Okrem toho sa môžu rozhodnúť, že využijú iba tie moduly, ktoré požadujú, čím získajú väčšiu kontrolu nad svojimi rozpočtami. Tento typ systému kombinuje silné stránky miestneho a cloudového ERP a súčasne pokrýva aj slabé stránky ostatných systémov. Vo výsledku sa stal ideálnym pre podniky, ktorých zameranie spočíva v produktoch a aktivitách. Tiež je do tejto kategórie možné zaradiť spoločnosti v oblasti digitálnych médií a priemyslu obchodných služieb [12].

- Pokročilá automatizácia a umelá inteligencia (AI) - množstvo dát, ktoré každá spoločnosť spracováva, sa stále zvyšuje a tieto dáta sa ukladajú do ERP softvérov. Ich analýzu dovoľujú pokročilé technológie umelej inteligencie (AI). Jej integrácia vo forme "machine learning" alebo aj spracovania prirodzeného jazyka dokáže všetky tieto informácie automaticky spracovať. Tento softvér vďaka tomu šetrí čas, schopnosti človeka a asistuje strategickému rozhodovaniu, čo umožňujú pokročilé dátové analýzy. Preto tento softvér sa oproti pôvodnej funkcii podnikových systémov stáva inteligentným ERP softvérom, lebo znásobuje efektivitu [11].
- Dáta a ich prepojenie z viacerých platforiem - dáta sú spomínané stále a všade. Základom je ich zber a to zo všetkých smerov pre ich využitie do budúcnosti. Dôležitou súčasťou systémov ale musí byť správny zber týchto dát, analýza, vyhodnocovanie a hlavne ich využitie. Trendom býva zameranie sa na zber dát z rôznych spoločností, ktoré priamo nesúvisia s ERP systémom, ale môžu pochádzať z rôznych platforiem. Strategickým krokom je dať súvis týmto dátam a zobrazovať ich pre potreby osobitných pozícií - technológ, vedúci výroby, manažér a podobne.
- Bezpečnosť - dnes zo všetkých strán je neustále počuť o útokoch so zámerom získavania citlivých dát. Ochrana citlivých údajov je dôležitým faktorom pri výbere ERP systému, pretože tento systém musí ponúkať taktiež ovládacie prvky na zabezpečovanie ochrany. Citlivé dáta je potrebné chrániť aj s ohľadom na všeobecné nariadenie o ochrane údajov [10].
- Personalizácia ERP riešení - využitie inteligentných technológií súvisí aj s prispôbením ERP softvérov požiadavkám rôznych odvetví. Nie každá spoločnosť potrebuje napr. rozpoznávanie hovoreného jazyka. Novou normou je ponúkať softvér, ktorý obsahuje hneď niekoľko vzájomne prepojených modulov, ktoré si môžu spoločnosti zvoliť a prispôbiť podľa svojich potrieb. Vďaka personalizáciám budú ERP riešenia schopné zvládnuť masívny rast technológií ako AI a IoT. Tento trend "softvér na mieru" sa v budúcnosti bude len rozširovať [11].
- ERP s údajmi v reálnom čase - prístup k údajom v reálnom čase poskytuje podnikom mnoho výhod. Inteligentné obchodné rozhodnutie sa spolieha na včasné a presné informácie. ERP systémy preto venujú väčšiu pozornosť poskytovaniu prostriedkov podnikom na získavanie spoľahlivých informácií v reálnom čase. Vďaka tomu sa zviditeľnia manažmentu údaje z rôznych zdrojov a oddelení. ERP s údajmi v reálnom čase tiež pomáha zlepšovať zákaznícke služby organizáciám. To je ďalšia významná výhoda, pretože oddelenie zákazníckych služieb má všetky potrebné informácie o jednotlivých zákazníkoch. Tento systém tiež vie v reálnom čase pomôcť pri udržiavaní bezproblémovej obchodnej prevádzky a to z toho dôvodu, že systémy ERP vedia komunikovať s obchodnými údajmi naprieč rôznymi oddeleniami v organizácii [12].

- Mobilná aplikácia - časy, keď mobilita bola výnimočnou funkciou, sú preč. V dnešnom svete je to štandard. Systémy ERP musia mať ako základnú funkcionálnu podporu mobilných telefónov a okrem prístupu k dátam na cestách majú aj ďalšie výhody. Jednou z najzrejmějších je schopnosť vykonávať obchodné operácie kedykoľvek a kdekoľvek. Mobilné zariadenia, ako sú smartfóny a tablety, teda poskytujú front-end aj back-end aktivity. To pomáha zvyšovať celkovú produktivitu. Vďaka tomu je proces zachytávania údajov pohodlnejší a presnejší. Zvyšuje komunikáciu a tým znižuje riziko oneskorenia výroby. Tieto výhody môžu pomôcť zvýšiť efektivitu, urobiť rýchlejšie rozhodnutia a vylepšiť pracovný tok. Mobilné platformy ERP zlepšujú komunikačné procesy a nakoniec minimalizujú následky výrobných oneskorení [13].
- Digitálny marketing - keď sa povie ERP systém, takmer nikto si to nebude spájať s digitálnym marketingom. Pre získanie popularity podniku prostredníctvom digitálneho marketingu je výhodné, aby bol integrovaný do systému ERP. Digitálny marketing nemusí vždy znamenať vytváranie atraktívnych a pútavých kampaní. Pri meraní jeho úspešnosti na trhu by sa mal používať nástroj. Takýmto nástrojom je Analytics, ktorý pomáha určiť, či je kampaň úspešná alebo nie. So správnymi údajmi tiež dokáže nájsť správny rozsah trhu. To je miesto, kde je systém ERP nápomocný a prospešný. Ak marketingová kampaň, nedostáva informácie poskytované systémom ERP, je možné, že vypočítaná metrika nie je relevantná. Výhodným riešením by bolo, keby digitálni marketingoví pracovníci používali na výpočet presných metrik systém ERP s CRM a inými dostupnými prostriedkami. V takom prípade podnikatelia začnú prepájať svoj digitálny marketing s možnými riešeniami ERP [14].
- Ďalším súvisiacim trendom integrácie digitálneho marketingu do systému ERP je využívanie rôznych sociálnych médií. Nemožno poprieť, že viac ako polovica celkovej populácie využíva rôzne platformy sociálnych médií. To dáva väčšine podnikateľov možnosť, ako rozšíriť svoj trh. Sociálne médiá pomôžu formovať budúcnosť aspektu digitálneho marketingu riešení ERP [14].
- Integrácia IoT - kombinácia ERP a internetu vecí (IoT) môže otvoriť množstvo možností. IoT ponúka plynulé pripojenie ku každému senzoru alebo fyzickému zariadeniu v sieti bez nutnosti ľudského zásahu. Príchod s väčším zameraním na zákazníka zameraného na podnikanie je len jeden zo spôsobov, ako môžu ERP využiť túto inováciu. Vďaka IoT a ERP budú spoločnosti schopné zhromažďovať, analyzovať a spracovávať obrovské množstvo informácií prostredníctvom senzorov. To znamená získanie údajov o výkone stroja v reálnom čase a dôkladnejšie sledovanie výrobného procesu. Znamená to tiež, že operácie budú automatizované a bude sa menej spoliehať na technických pracovníkov. Integráciou IoT a ERP je možné získať veľké množstvo výhod. Tento trend je najvýraznejší vo výrobnom, logistickom a transformačnom procese. Očakáva sa, že spoločnosti v nasledujúcich rokoch zvýšia využívanie internetu vecí. To bude mať za následok vyšší dopyt po ERP systémoch kompatibilných s IoT a nakoniec úplnú implementáciu IoT pre operácie ERP [12].

5. Záver

V budúcnosti budú formovať ERP systémy hlavne technologické trendy, ako napríklad umelá inteligencia (AI) a internet vecí (IoT). Z krátkodobého hľadiska môžu ERP systémy využívať výhody strojového učenia - podmnožiny umelej inteligencie, kde sa systém učí identifikovať vzory v dátach a vyvodzovať závery - na elimináciu manuálnych úloh

a predpovedanie budúcich obchodných trendov. Strojové učenie asimiluje nové údaje a spätnú väzbu, aby boli časom inteligentnejšie a efektívnejšie [15].

Vznik umelej inteligencie, porovnateľnej s úrovňou človeka v podnikových systémoch je podmienený dopytom po týchto produktoch, existenciou úloh, ktoré môžu byť zverené umelej inteligencii tejto úrovne, ako aj pripravenosťou trhu v dôsledku hromadnej implementácie jednoduchších produktov umelej inteligencie. Súčasnú generáciu systémov ERP III nahradí nová generácia systém ERP IV, ktorý sa bude vyvíjať od roku 2020 do roku 2030. V systéme ERP IV sa však ešte nepočíta s využitím umelej inteligencie (umelá inteligencia porovnateľná s úrovňou človeka). Pri ERP systémoch sa počíta s desaťročným cyklom generačnej zmeny. Na začiatku generačného obdobia je vznik koncepcie. Koncepcie v čase svojho vzniku ešte nemajú potrebné kritické množstvo inovácií a neobsahujú všetky hlavné prvky nasledujúcej generácie, sú však dôležitou etapou pri formovaní novej vízie. Po vyhlásení novej vízie tiež nejde o konečnú verziu a preto počas projektových prác a vývoja skutočných systémov, ich je možné dopĺňať aj niekoľko rokov. Na konci prvého desaťročia získajú úplnú funkčnosť a začnú sa masívne implementovať. V systémoch objavujúcich sa na konci každého obdobia sa tiež objavujú ďalšie vlastnosti, ktoré idú nad rámec deklarovaného konceptu. Nové príležitosti a nápady vytvárajú pozadie pre vznik budúcej generácie systémov. Doposiaľ všetky predtým považované generácie systémov ERP, vrátane ERP III, vyrástli z MRP [16].

Súčasný ERP systémy, ani tie najpokročilejšie nevedia odpovedať na otázky typu, čo a kde nakupovať, čo je lepšie nakupovať, čo a kde stavať, čo je efektívnejšie, najatť nových zamestnancov alebo preškoliť tých súčasných, kto a kedy pôjde do dôchodku, čo a ako je treba zmodernizovať. Vzhľad nových a špičkových regulačných obvodov pre správu aktív a zamestnancov v systéme ERP IV umožní odpovedať na tieto otázky v dôsledku vývoja kognitívnych služieb a technológií spracovania veľkých dát. Aktíva možno chápať pomerne široko a zahŕňajú nielen hmotný majetok (budovy, stroje, vybavenie), ale aj nehmotný majetok (softvér, patenty, databázy, know-how, atď.). Využitie umelej inteligencie pri ERP systémoch je predpokladané až pri ďalšej generácii ERP V (od roku 2030 do roku 2040), poprípade až pri ERP VI (od roku 2050 do roku 2060) (obr. 4). Umelá inteligencia by v budúcnosti mala prekračovať intelektuálne schopnosti človeka [16].

Ďalším aspektom, ktorý ovplyvňuje výskyt umelej inteligencie na úrovni človeka v podnikových systémoch je čas učenia. Aj keď štruktúra potrebnej neurónovej siete je úplne jasná, načítanie vedomostí zodpovedajúcich stredoškolským, bakalárskym a inžinierskym / magisterským stupňom vo vybranej špecializácii, ako aj praktické skúsenosti so skutočnou prácou môžu trvať dlho [16].

Mnoho autorov sa pri pohľade do budúcnosti zhoduje na tom, že vývoj ERP bude prebiehať v cloude, vďaka čomu budú informácie dostupnejšie a v konečnom dôsledku užitočnejšie pre viac ľudí [17].



Obrázok 4. Predpokladaný vývoj ERP systémov [16]

Figure 4. Expected development of ERP systems [16]

Pod'akovanie

Článok bol riešený ako súčasť projektu KEGA 016ŽU-4/2020 s názvom „Zvýšenie kvality a inovácia vzdelávania v bakalárskych študijných programoch na Sjf UNIZA“. Dielo vzniklo ako súčasť projektovo orientovaného vzdelávania - PBL, v súťaži V v rámci programu Iniciatíva excelentnosti – Politechnika Śląska, Gliwice.

LITERATÚRA

1. Guru99, 2021. Difference between Information and Data. [online] <https://www.guru99.com/difference-information-data.html>
2. R. Khan, 2018. Difference Between data and information. [online] <https://sciencrack.com/difference-between-data-and-information/amp/>
3. Bubeník, P., 2016. Manažérske informačné systémy. Žilina: EDIS. 137 s.
4. Truni, 2020. Informačné systémy. [online]. <https://pdf.truni.sk/eucebnice/usi/data/ee05a857-f240-4287-895c-703b1619e708.html?ownapi=1s>
5. P. Bubeník, E. Bubeníková, P. Korbel, P. Nagy, Informačné technológie pre podnikovú prax. 1.vyd., Žilina : Žilinská univerzita 2004.
6. P. Sodomka, H. Klčová, Informační systémy v podnikové praxi. Brno: Computer Press 2010. 504 s. ISBN 978-80-251-2878-7
7. FossLooK, 2021. Enterprise Information Systems Definition. [online]. <https://fosslook.com/articles/enterprise-information-systems>
8. M. Bradford, Modern ERP Select Implement Use Today's Advanced Business Systems. Morrisville : Lulu. 284 s. 2015 ISBN-13: 978-1312665989
9. K.E. Kurbel, Enterprise Resource Planning and Supply Chain Management. Springer. 371 s. 2013 ISBN-13: 978-3642315725
10. R. Benkovský, 2019. Súčasný trendy ERP systémov, ktoré pomôžu na ceste k digitálnej transformácii. [online] <https://cito.sk/sucasne-trendy-erp-systemov-ktore-pomozu-na-cestek-digitalnej-transformacii/>
11. R. Malachovská, 2020. 5 súčasných trendov vo svete ERP systémov. [online] <http://www.ekonomickysoftver-dynamicsnav.sk/5-sucasnych-trendov-vo-svete-podnikovych-systemov/>
12. A. Jay, 2021. 10 New ERP Trends and Forecasts for 2021/2022 - A look Into What's Next. [online] <https://financesonline.com/erp-trends/>
13. J. Peterson, 2021. Top 7 ERP Trends For 2021. [online] <https://erpnews.com/top-7-erp-trends-for-2021/>
14. T. Pinto, 2020. 2020/2021 ERP Trends and Forecasts. [online] <https://tweakyourbiz.com/business/software/enterprise-resource-planning>
15. I. McCue, 2020. The History of ERP. [online] <https://www.netsuite.com/portal/resource/articles/erp/erp-history.shtml>
16. A. Sukhobokov, 2018. Business analytics and AGI in corporate management systems. Researchgate. [online] https://www.researchgate.net/publication/329574244_Business_analytics_and_AGI_in_corporate_management_systems
17. B. Seidor, 2019. What Does the Future Look Like for ERP systems? [online]. <https://news.sap.com/africa/2019/12/what-does-the-future-look-like-for-erp-systems/>



Biodegradowalne polimery do zastosowań medycznych

K. Cholewa^a, N. Jaskółka^b, W. Smok^c

^a Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Biomedycznej, Inżynieria Wyrobów Medycznych,
email: klaucho789@student.polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Biomedycznej, Inżynieria Wyrobów Medycznych,
email: natajas373@student.polsl.pl

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich
i Biomedycznych
email: weronika.smok@polsl.pl

Streszczenie: W artykule na podstawie przeglądu literaturowego opisano biodegradowalne polimery do zastosowań medycznych, metody ich wytwarzania, cele modyfikacji. Dokonano podziału polimerów biodegradowalnych na polimery pochodzenia naturalnego oraz polimery syntetyczne. Opisano również proces biodegradacji polimerów, oraz obszary ich zastosowania w medycynie.

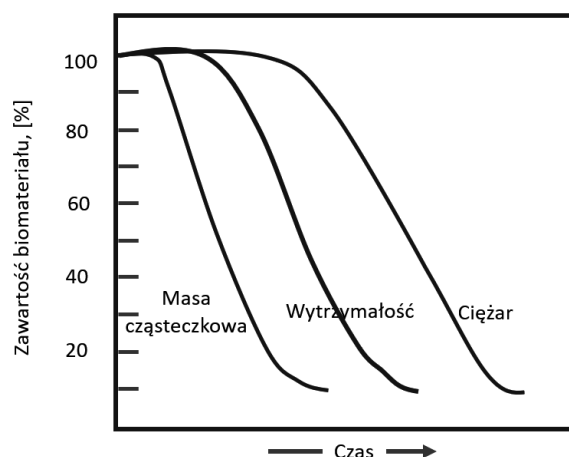
Abstract: The article describes biodegradable polymers for medical applications, methods of their production, purposes of modification, the division of biodegradable polymers into polymers of natural origin and synthetic polymers. The process of biodegradation of polymers and the areas of their application in medicine are also described.

Słowa kluczowe: polimery biodegradowalne, biodegradacja, medycyna, wyroby medyczne, środowisko

1. WSTĘP

Według podstawowej definicji polimery to związki składające się z wielu powtarzających się elementów (merów). Polimery są obecne w praktycznie każdej dziedzinie współczesnego świata. Są wykorzystywane w codziennym życiu jako jedna z najliczniejszych grup materiałów. Nie przewodzą prądu, co pozwala na wykorzystanie ich m.in. jako materiały elektroizolacyjne. W tym artykule wyszczególniono głównie polimery, które są zdolne do degradacji, czyli polimery biodegradowalne. Polimery biodegradowalne używane są obecnie m.in. w branży motoryzacyjnej, farmacji, rolnictwie, w produkcji opakowań, elektronice. Stają się coraz popularniejsze w medycynie dzięki swoim niezwykłym właściwościom. Z powodzeniem wykorzystywane są w inżynierii tkankowej lub implantologii. Polimery biodegradowalne degradują w środowisku biologicznie czynnym do produktów ubocznych, które są nieszkodliwe dla organizmu. Polimer, a także jego późniejsze produkty uboczne nie może wywoływać reakcji alergicznych, uczuleniowych oraz stanu zapalnego. Występują dwie główne grupy polimerów

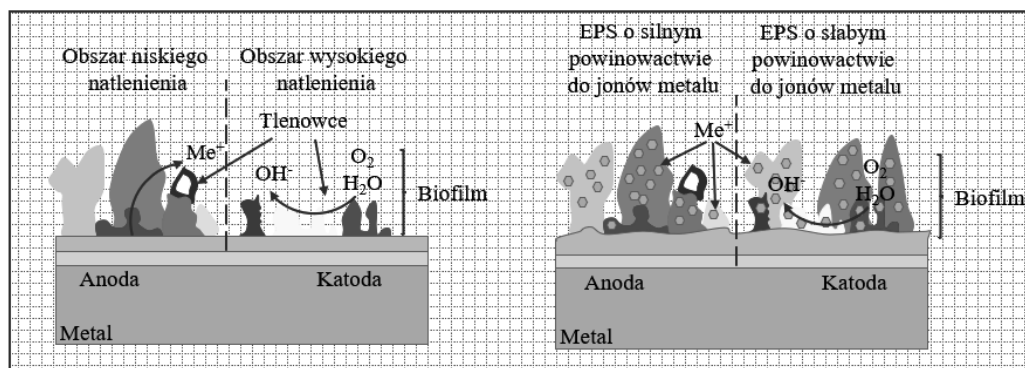
biodegradowalnych – naturalne oraz syntetyczne. Polimery biodegradowalne muszą spełnić szereg wymagań, by mogły być wykorzystane. Najważniejszymi czynnikami są biogodność oraz biokompatybilność polimeru z organizmem. Czas rozkładu danego polimeru musi być dostosowany do czasu pełnego zregenerowania tkanki. Należy również odpowiednio dobrać właściwości chemiczne, fizyczne i mechaniczne materiału, by wyrób spełniał swoje funkcje.



Rysunek 1. Degradacja biopolimerów w funkcji czasu,
Figure 1. Polimers degradation as a time function.

1.1. Biodegradowalność polimerów

Polimery mogą degradować z powodu działania czynników chemicznych, fizycznych, biologicznych. Czynnikiem biologicznym są mikroorganizmy – bakterie, grzyby, glony, przy pomocy których zachodzi tlenowy lub beztlenowy proces rozkładu na prostsze związki chemiczne (Rysunek 2). Czynnikiem chemicznym, który oddziałuje na polimery biodegradowalne są płyny ustrojowe, składające się w głównej mierze z wody, która „penetrując materiał zmienia gradient stężeń wody pomiędzy powierzchnią a częścią wewnętrzną materiału, w wyniku czego oddziaływania cząsteczek wody i polimeru prowadzą do jego erozji na powierzchni lub w całej objętości”[1]. Enzymy również oddziałują na polimery, wpływając na ich degradację. Szybkość degradacji zależy od kilku czynników. Najważniejszym parametrem determinującym czas i szybkość degradacji jest chemiczna stabilność grup wrażliwych na degradację hydrolityczną, czyli budowa chemiczna polimeru. Ważnym czynnikiem jest również zdolność do absorpcji wody przez polimer, a także jej przenikanie wewnątrz materiału. Istotnym aspektem jest również w jakich warunkach następuje degradacja [2]. Biodegradacja polimerów następuje w dwóch krokach. Na początku, za pomocą reakcji abiotycznych lub biotycznych następuje fragmentacja polimeru na cząsteczki mające mniejszą masę cząsteczkową. Po fragmentacji zachodzi proces bioasymilacji fragmentów polimeru przez mikroorganizmy, a następnie mineralizacja [2].



Rysunek 2. Mechanizm biologicznej degradacji.
Figure 2. Mechanism of biological degradation.

1.2 Podział polimerów biodegradowalnych

Polimery biodegradowalne dzielimy na polimery pochodzenia naturalnego, oraz polimery syntetyczne. W poniższym tekście rozwinięto szczególnie temat biodegradowalnych polimerów, które są stosowane w medycynie. Biodegradowalne polimery pochodzenia naturalnego uzyskiwane są z organizmów, które występują w przyrodzie. Polimery syntetyczne wytwarzane są ze związków chemicznych, które cechują się małą masą cząsteczkową.

1.2.1 Biodegradowalne polimery pochodzenia naturalnego [3]:

- kwas hialuronowy
- kolagen
- celuloza bakteryjna
- chityna
- chitozan
- alginiany

Kwas hialuronowy to bioresorbowalny polisacharyd, posiada właściwości wiązania i zatrzymywania wody. Wykorzystywany jest w operacjach usuwania zaćmy oraz w przeszczepach rogówki oka, do wytwarzania implantów w celu powiększenia piersi, a także ma on szerokie zastosowanie w medycynie estetycznej, m.in. do wypełniania zmarszczek oraz modelowania ust. Może być on również stosowany w formie zastrzyków podawanych bezpośrednio we wnętrza stawów (wiskosuplementacja).

Kolagen to białko, które tworzy układy sieciowe lub zorganizowane włókna kolagenowe. Wykorzystywany jest m.in. w inżynierii tkankowej. Jest on jednym ze składników hydrożeli, wykorzystywanych np. do regeneracji skóry po poparzeniu. Wykorzystuje się go również do wypełnienia ubytków kostnych oraz ubytków tkanki miękkiej.

Celuloza bakteryjna jest biokompatybilna, produkowana przez bakterie grupy *Glukonocetobacter xylinus*. Stosowana jest do leczenia rozległych oparzeń i do przeszczepów skóry, ponieważ jest stosowana jako jej zamiennik [4].

Chityna jest biodegradowalnym polimerem, wykazującym działanie antybakteryjne. Wykorzystywana jest w nośnikach substancji czynnych, np. leków, a także w opatrunkach aktywnych oraz w inżynierii tkankowej do tworzenia rusztowań komórkowych. Chitozan jest jedną z pochodnych chityny, wytworzony poprzez deacetylację [5]. Chityna oraz chitozan są nierozpuszczalne w wodzie. Wykorzystywane są jako protezy naczyniowe, gąbki do tamowania

krwi. W okulistyce służą jako powłoka soczewek kontaktowych oraz mogą być wykorzystywane jako ciecz wodnista oka.

Alginiany to polisacharydy bioresorbowalne, otrzymywane są z brązowych alg morskich. Wykorzystywane są do konstrukcji sztucznej trzustki, a także jako opatrunki do ran skóry. Używane są również w inżynierii tkankowej [5].

1.2.2 Polimery syntetyczne – biodegradowalne

W tabeli (Tabela 1) zostały przedstawione najpopularniejsze polimery biodegradowalne, które znajdują swoje zastosowanie w medycynie. Dodatkowo opisane zostały ich monomery oraz produkty ich degradacji [3].

Tablica 1. Polimery biodegradowalne stosowane w medycynie [3].

Table 1. Biodegradable polymers used in medical application [3].

| Polimer | Monomer | Produkt degradacji |
|---|--|--------------------------------|
| Polilaktyd (PLA): PLLA/PDLA PDLA poli(d-laktyd) PLLA poli(l-laktyd) PDLLA poli(d,l-laktyd) | L-laktyd D-laktyd L-laktyd+D-laktyd | Kwas mlekowy |
| Poli(laktydo-ko-glikolid) (PGLA) | L-laktyd/D-laktyd/D,Llaktyd + α -glikolid | Kwas glikolowy Kwas mlekowy |
| Polidioxanon (PDS) | p-dioxanon | Kwas gliksalowy |
| Poli(β-hydroksymaślan) (PHB) | kwasy hydroksymasłowe | Kwas hydroksymasłowy |
| Poliglikolid (PGA) | α -glikolid | Kwas glikolowy |
| Poli(węglan trójmetylenu) (PTMC) | węglan trimetylenu | Węglan trimetylenu |
| Poli(ϵ-kaprolakton) (PCL) | ϵ -kaprolakton (otrzymywany z cykloheksanonu i kwasu nadoctowego) | Kwas kapronowy |

1.3 Charakterystyka polimerów biodegradowalnych

- **Polimery na bazie kwasu mlekowego**

Polimery biodegradowalne oparte na kwasie mlekowym dzielą się na dwie grupy ze względu na sposób polimeryzacji:

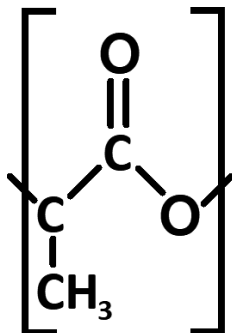
- polikwasy mlekowe

Powstają w procesie polikondensacji cyklicznych estrów kwasu mlekowego. Otrzymane substancje charakteryzują się niskimi właściwościami mechanicznymi i niską masą cząsteczkową wynoszącą około $1,6 \times 10^4$ Da.

- polilaktydy

Polilaktydy ze względu na swoją budowę chemiczną zaliczane są do grupy poliestrów

alifatycznych. Ich łańcuch zawiera te same powtarzalne jednostki (Rysunek 3):



Rysunek 3. Budowa powtarzalnej jednostki PLA.
Figure 3. Repeat unit of the chemical structure of PLA.

Do wytworzenia tych polimerów potrzebne są laktydy bądź dwulaktydy, które poddawane są polimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia. W wyniku tego procesu uzyskuje się wyższe masy cząsteczkowe mieszczące się w granicach 2×10^4 - $6,8 \times 10^5$ Da, a powstający polimer różni się od monomeru wyłącznie wielkością cząsteczki. Występują trzy odmiany polilaktydów. W zależności od zastosowanej odmiany laktydu można uzyskać poli(D-laktyd) wytworzony z D-laktydu, poli(L-laktyd) z L-laktydu, a także amorficzny poli(D,L)laktyd, który otrzymuje się z laktydu o równej ilości cząsteczek L i D [3].

Degradacja polilaktydu następuje w wyniku rozpadu wiązania estrowego, a powstający kwas mlekowy zostaje włączony do naturalnego szlaku przemian metabolicznych, które zachodzą głównie w tkance mięśniowej [1]m

Polilaktydy cechują się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi. Ich forma wysokokrystaliczna ma wytrzymałość na rozciąganie wynoszącą 100 MPa, wytrzymałość na zginanie 145 MPa, moduł sprężystości osiągający 4,8 GPa. Na wytrzymałość oraz moduł sprężystości wpływają zastosowane składniki polimeru. Ich wzrost następuje wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej. Dodatkowo polimer ten charakteryzuje się wysoką biogodnością oraz biokompatybilnością. Posiada dobrą plastyczność termiczną. PLA będąc nośnikiem ważnych substancji w organizmie nie wywołuje żadnych niekorzystnych reakcji ze strony układu immunologicznego organizmu, dzięki czemu substancja biologicznie czynna bez większego problemu może zostać dostarczona do komórki i nie ulegnie zniszczeniu przez układ odpornościowy [3].

- **Polimery na bazie kwasu glikolowego**

Poliglikolidy (PGA) stanowią polimery kwasu glikolowego, który naturalnie występuje w trzcinie cukrowej. W wyniku procesu polikondensacji kwas ten tworzy α -glikolid, który w kolejnym etapie poddawany jest procesowi polimeryzacji.

Poliglikolidy, które nie zawierają w swoim składzie domieszek zaliczane są do polimerów średnio oraz wysoko krystalicznych. Ich charakterystyczną cechą jest ciasne upakowanie łańcuchów, przez co posiadają dobre właściwości mechaniczne. Forma wysokokrystaliczna posiada moduł sprężystości wynoszący 6,8 – 12,5 GPa, a wytrzymałość równą 70 – 140 MPa. Materiał ten zaliczany jest do grupy materiałów o największej wytrzymałości i sztywności wśród biodegradowalnych polihydroksykwasów. Jest bardziej kruchy niż PLA.

PGA cechuje się dużą wrażliwością na degradację hydrolityczną. Jego utrata właściwości mechanicznych następuje już po 1 – 2 miesiącach, a całkowita degradacja po 6 – 12 miesiącach. Produkty rozpadu polimeru są metabolizowane w organizmie człowieka [3].

- **Poli(e-kaprolakton)**

Poli(e-kaprolakton) inaczej PCL jest biodegradowalnym poliestrem alifatycznym, który jest gumopodobny, średniokrystaliczny oraz plastyczny. Otrzymywany podczas polimeryzacji monomerów ϵ - kaprolaktonu.

PCL posiada niewielką wytrzymałość wynoszącą około 20 MPa, moduł sprężystości podczas ściskania przyjmuje około 300 MPa, a odkształcalność sięga nawet do 700 %

Czysty polimer charakteryzuje się bardzo dobrymi możliwościami przetwórczymi oraz największą elastycznością spośród wszystkich polimerów biodegradowalnych. Bardzo dobrze może tworzyć mieszanki z lekami, bądź innymi polimerami, dzięki czemu można otrzymać różnorodne właściwości polimeru. Dodanie poliglikolidu do PCL zwiększa właściwości mechaniczne kompozytu. Natomiast kopolimeryzacja z polilaktydami skutkuje uzyskaniem materiału, który ulega szybszemu procesowi degradacji.

Proces degradacji poli(e-kaprolakton) jest najwolniejszy wśród wszystkich polimerów. Wynosi około 34 miesiące. Produktem degradacji jest kwas kapronowy, który jest całkowicie nietoksyczny [3].

1.4 Modyfikacje polimerów na przykładzie PLA

Modyfikacje polimerów mają m.in. na celu poprawę lub zmianę ich własności mechanicznych. Zostaną one przedstawione na przykładzie najczęściej wykorzystywanego biodegradowalnego polimeru – Polilaktydu (PLA) [5]:

a. Spienianie polimeru

Jedną z modyfikacji przeprowadzanych w celu zmiany własności technologicznych jest proces spieniania polimeru. Celem modyfikacji jest zwiększenie elastyczności, zmniejszenie masy wyrobu poprzez uzyskanie materiałów o strukturze mikrokomórkowej. Proces może być przeprowadzany za pomocą poroforów chemicznych lub fizycznych[5]. Porofory są źródłem gazu, który rozpuszcza się w polimerze i powodują wzrost porów w matrycy polimerowej.

b. Sieciowanie polimeru

Kolejną modyfikacją PLA jest sieciowanie przeprowadzane za pomocą nadtlenu. Powodują one wytworzenie się wolnych rodników w matrycy polimerowej, co z kolei prowadzi do tworzenia rozgałęzień oraz sieciowania. Modyfikacja ta ma na celu zmianę własności materiału, m.in. jego lepkości, udurości czy krystaliczności.

c. Napelnianie polimeru

Popularną modyfikacją jest łączenie PLA z innymi polimerami: PCL, PHB, PVA oraz PMMA, a także innymi substancjami mającymi wpływ na zmianę właściwości wyrobu. Przykładem modyfikacji było dodanie do PLA substancji aktywnej, która zawierała miedź i węgiel (>3% wagowo), co pozwoliło na wytworzenie przeciwbakteryjnego materiału węglowego. Wykazywał on właściwości przeciwbakteryjne w stosunku do wybranych drobnoustrojów. Materiał ten zachował odporność mechaniczną oraz

wykazał dobrą wytrzymałość na rozciąganie. Kolejnym przykładem napełniania jest dołączenie do PLA włókien szklanych. Dzięki tej modyfikacji uzyskano lepszą sprężystość materiału, a wartości wytrzymałości na zginanie oraz udarność nie uległy zmianie.

1.5. Zastosowanie polimerów biodegradowalnych w medycynie

Polimery biodegradowalne znajdują szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach medycyny. Wykorzystywane są do produkcji implantów biodegradowalnych o wysokiej wytrzymałości oraz odpowiedniej sztywności. Implanty te zmniejszają ryzyko pojawienia się powikłań po operacjach, które związane są bezpośrednio ze stosowaniem zbyt sztywnych zespołań kości. Biodegradowalność implantów niweluje także konieczność wykonywania reoperacji, której celem jest usunięcie zbędnego zespolenia po zakończonym zabiegu rekonwalescencji [1].

Polimery biodegradowalne w medycynie wykorzystywane są również do wytwarzania wielu aplikacji medycznych. W zależności od wytwarzanego produktu można stosować czyste polimery, ale także kopolimery lub konformacje czystych polimerów. Do produkcji nici chirurgicznych wykorzystuje się często poliglikolid, polikaprolakton oraz polilaktyd, jako czyste polimery, ale także swoje zastosowanie znajduje kopolimer poliglikolid-ko-poli-L-laktyd. Poliglikolid, polihydromaślan, polilaktyd, polikaprolakton stosowane są do wytwarzania stentów i graftów naczyniowych. Do produkcji płytek do zespołań twarzoczaszki można wykorzystywać czyste polimery, jak np.: węglan trimetylenu lub polilaktyd [1].

Głównym polimerem biodegradowalnym wykorzystywanym w zakresie medycyny jest polilaktyd. Swoje zastosowanie znajduje w kilku medycznych obszarach, które obejmują: diagnostykę medyczną, inżynierię tkankową, farmację oraz medycynę rekonstrukcyjną. PLA w diagnostyce medycznej stosowany jest jako ultrasonograficzny środek kontrastowy podczas analizy USG. Polilaktyd w inżynierii tkankowej uważany jest za jeden z najważniejszych materiałów tej dziedziny. Wykorzystywany jest jako budulec na podłoża tkankowe o odpowiednich właściwościach mechanicznych oraz architekturze dla hodowli danego typu komórek np. tkanki kostnej. Ich prawidłowy rozwój wspomagany jest przez odpowiednie substancje pomocnicze. Otrzymane substytuty tkankowe wszczepia się bezpośrednio w miejsca ich ubytku. W farmacji PLA wykorzystywany jest jako nośnik dla wielu substancji, jak kwasy nukleinowe, białka. Stosuje się go także w systemach kontrolowanego dozowania leków. Umożliwia wytworzenie leków w taki sposób, żeby substancja aktywna mogła być uwalniana stopniowo. Polimer ten również znajduje zastosowanie w produkcji różnego rodzaju wyrobów medycznych. Dzięki swoim dobrym właściwościom mechanicznym stosowany jest w wytwarzaniu klipsów, klamr oraz szwów chirurgicznych [3].

Poliglikolidy w medycynie znajdują swoje zastosowanie w wytwarzaniu szwów chirurgicznych. Dodatkowo cechują się doskonałą możliwością tworzenia włókien posiadających dobre właściwości mechaniczne. W ortopedii stosowane są podczas unieruchamiania kości długich, a w neurochirurgii spełniają swoją rolę w regeneracji oraz zespłaniu tkanek.

Poli(e-kaprolakton) przez najwolniejszy czas degradacji wykorzystywany jest w produkcji degradowalnych wyrobów medycznych takich jak: opatrunki, zszywki. Co więcej, przez swoją dobrą biogodność jest idealny do dostarczania leków, scaffoldów oraz w inżynierii tkankowej. Posiada również zdolność do obniżania modułu sprężystości, dlatego stosowany jest jako plastyfikator.

LITERATURA

1. Andrzejewska_6_2015.pdf T. Suntola, J. Anlson, U.S. Patent 4,058.430, 1977
2. I. Vroman, L. Tighzert. Biodegradable Polymers, <https://www.mdpi.com/1996-1944/2/2/307/htm> , 2009
3. M. Bartkowiak-Jowska, Badania degradacji biomateriałów w sztucznym środowisku biologicznym
4. A. Krystynowicz, Celuloza bakteryjna — biosynteza i zastosowanie, Instytut Biochemii Technicznej, Politechnika Łódzka, Łódź, 1995
5. S. Błażewicz, L. Stoch, Biomateriały, Tom 4, Polska Akademia Nauk, 2003
6. K. Janczak, A. Raszkowska-Kaczor, G. B. Dąbrowska, Wybrane modyfikacje polilaktydu (PLA) ze szczególnym uwzględnieniem procesu parowania, 2016

Podnikateľské riziká a spôsoby ich znižovania

V. Chvalníková^{a*}, E. Bigošová^b, L. Kuchariková^a, M. Bonek^c

^a Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra materialového inžinierstva, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovak Republic, * email: chvalnikova4@stud.uniza.sk

^b Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra priemyselného inžinierstva, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovak Republic

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

Abstrakt: Cieľom tohto článku je analyzovať podnikateľské riziká a identifikovať spôsoby ich znižovania. Preto obsahuje základné definície a informácie o podnikoch a vysvetlenie pojmov ako: cieľ podniku, členenie podniku a pod. Popisuje druhy, základné kategórie, klasifikáciu jednotlivých podnikateľských rizík a najčastejšie sa vyskytujúce podnikateľské riziká ohrozujúce všetky typy podnikov. Na záver definuje odporúčania, ktoré môžu podniky použiť na znižovanie rizík, ako činnosti, ktoré nie sú pre podniky finančne náročné.

Kľúčové slová: podnik, podnikateľské riziko, cyklus, riadenie rizika

1. Úvod

Téma podnikateľské riziká sa rozoberá v každom fungujúcom podniku alebo spoločnosti. Ak chce byť podnikateľský subjekt flexibilný a pripravený na riziká, je dôležité naštudovanie potrebných informácií v oblasti podnikateľských rizík a uvedenie si rizika vo všeobecnosti. Podnikateľské riziko je stav, ktorý je zvyčajne v protiklade s definovaním podnikateľského cieľa, a je neoddeliteľnou súčasťou podnikania. Preto sa všetky odborné publikácie zameriavajú na rôzne riziká a ich elimináciu. Pri riešení krízových situácií je neoddeliteľnou súčasťou správna identifikácia rizík a samozrejmosťou by malo byť stanovenie priorít pri riadení rizika. Negatívne dopady krízy je možné znižovať preventívnymi opatreniami a rôznymi spôsobmi a nástrojmi. V každom podniku sa podnikateľský subjekt stretáva s inými problémami a riešeniami. Nie je možné použiť rovnaký spôsob pre rôzne podniky s rôznymi vstupnými údajmi. Ak je potrebné vyriešiť problém v podniku, treba celý podnik a jeho okolie preskúmať čo najdetailnejšie. Významnými krokmi v danej oblasti je preto určovanie hrozieb a navrhovanie možných riešení už pred vznikom rizika.

2. Podnik

Podnik je systém, podnikateľská jednotka, ktorá medzi sebou a okolím produkuje činnosti vytvárajúce vstupy a výstupy zaistujúce potreby a požiadavky spotrebiteľov a za ich realizáciu

odmeňuje investorov produkcie. Cieľom každého podniku je uspokojenie potrieb zákazníkov požadovanými výrobkami a službami a hlavnou otázkou je, akým spôsobom organizácia dosiahne svoje ciele. Vzťahy s okolím sú súčasťou existencie podniku a môžeme ich označiť ako aktívne alebo pasívne. Ak nastanú zmeny na trhu vstupov (pracovnej sily, materiálu, energie, peňazí, technológií, atď.), alebo sa mení legislatíva, na trh prichádzajú alebo odchádzajú nové firmy a konkurencia prichádza s novými výrobkami, v okolí podniku dochádza k neustálym zmenám [1].

Krízy, ktoré vznikajú z aktívnej interakcie, sú výsledkom konfliktov a záujmov podniku a jeho zákazníkov na strane vstupov a konfliktov a záujmov podniku a dodávateľov na strane výstupov. Kríza v podniku môže nastať z dôvodu nevhodnej reakcie na tieto zmeny alebo z neschopnosti podniku na zmeny akokoľvek reagovať [1].

Podnikateľské prostredie je označované ako chaotické, turbulentné, nesúvislé či dynamické. Chaos v podniku nie je neporiadok ale neschopnosť predvídať budúci vývoj na základe vývoja, ktorý prebehol doteraz. Existuje množina faktorov, ktoré sú neznáme a nemôžeme ich predvídať, takže je nemožné definovať vývoj použitím lineárnych nástrojov [1].

Podľa platnej právnej normy sa definícia podniku uvádza v obchodnom zákonníku (§ 5 Zákon č. 513/1991 Zb. Obchodný zákonník v. z. n. p.). Podnikom sa na účely tohto zákona rozumie súbor hmotných, ako aj osobných a nehmotných zložiek podnikania. K podniku patria veci, práva a iné majetkové hodnoty, ktoré patria podnikateľovi a slúžia na prevádzkovanie podniku vzhľadom na svoju povahu majú tomuto účelu slúžiť [1-2].

Podnik predstavuje ekonomicko-sociálny systém. Zhodnotenie vloženého kapitálu je zo strany fungovania podniku akceptovaný ekonomickým systémom. Sociálny systém určuje mieru podmieneného splnenia cieľov pri zohľadnení preferencií a záujmov ľudského činiteľa. Pre dosahovanie cieľov je dôležité prijať správne technicko-ekonomické opatrenia a pre zvýšenie výkonnosti či motivácie zamestnancov zvoliť vhodné sociálne opatrenia [1].

Typy podnikov je možné deliť rôznymi spôsobmi podľa viacerých kritérií [3]:

a) Podľa formy vlastníctva:

- súkromné - podniky sú základom trhového hospodárstva, vlastníkom je súkromná osoba alebo podnikateľ,
- verejné - sú štátne podniky, vlastníkom je štát, (obec, kraj),
- zmiešané - tvorí ich kombinácia verejných a súkromných podnikov, kde majetok je rozdelený medzi súkromných vlastníkov a štát.

b) Podľa zdrojov financovania:

- ziskové - podniky, ktoré sú prevažne v súkromnom vlastníctve, odvádzajú daň zo zisku, ktorý používajú na chod podniku,
- neziskové - poskytujú služby (zdravotné, sociálne, vzdelávacie) pre občanov štátu, sú vo verejnom vlastníctve a nevytvárajú zisk. Patria sem rozpočtové, príspevkové organizácie obce, občianske združenia, politické strany a hnutia, cirkevné spoločnosti, nadácie a iné.

c) Podniky podľa veľkosti:

- Mikro podniky - podniky, ktoré podnikajú v oblasti remesiel, obchodu alebo služieb. Takéto podniky majú do 9 zamestnancov.
- Malé podniky - podniky, ktoré podnikajú v oblasti remesiel, obchodu, služieb a v priemysle okrem veľkovýroby. Takéto podniky majú do 49 zamestnancov.

- Stredné podniky - podnikajú v odvetviach ako malé podniky a v spracovateľskom priemysle. Takéto podniky majú do 249 zamestnancov.
- Veľké podniky - podnikajú v strojárstve, hutníctve, energetike, ťažbe surovín, spracovaní surovín, výrobe polovýrobov a hotových výrobkov. Takéto podniky majú 250 a viac zamestnancov.

d) Podľa právnej formy podnikania

- podnik jednotlivca – podniky živnostníkov, jednotlivcov, tlmočníci, poľnohospodári,
- obchodné spoločnosti – akciové spoločnosti, spoločnosti s ručením obmedzeným, verejno-obchodné spoločnosti, komanditné spoločnosti,
- družstvá,
- osobitné formy podnikania – tiché spoločenstvá, združenia osôb,
- zahraničné osoby – európske spoločnosti, družstvá, fyzické alebo právnické osoby so sídlom mimo územia Slovenskej republiky.

e) Podľa charakteru výkonov

- výrobné podniky:
 - ťažobné,
 - poľnohospodárske,
 - energetické,
 - stavebné,
 - strojárské.
- nevýrobné podniky
 - obchodné podniky - nákup a predaj tovarov a služieb,
 - banky,
 - poisťovne,
 - dopravné podniky,
 - cestovné kancelárie.

Existenciu a riadenie podniku ovplyvňuje najmä vnútorné prostredie podniku. Interné prostredie vytvára vnútorné podmienky podniku, v ktorých dochádza k premene zdrojov na výrobky a služby. Východisková situácia podniku závisí od úrovne manažmentu, organizačnej štruktúry, vykonávaných procesov, fyzického prostredia a zamestnávateľských vzťahov.

Východiskovým bodom by mala byť identifikácia slabých a silných stránok podniku a zhodnotenie ich dôležitosti. Interné prostredie tvorí mnoho faktorov, ktoré ho stanovujú a je potrebné používať tieto aspekty pre jeho určenie a poznanie. Jedným z aspektov je podniková stratégia, ktorá určuje smerovanie podniku a je výsledkom strategického myslenia. Pri vytváraní stratégie sa používajú výsledky zo SWOT analýzy, z ktorej zisťujeme príležitosti, hrozby okolia podniku či silné a slabé stránky podniku. Analýza určuje strategické zameranie. Podniková kultúra je ďalším z aspektov interného prostredia. Je súhrnom názorov, hodnôt, pravidiel a noriem správania sa, ktoré ovplyvňujú vzťahy pracovníkov pri plnení pracovných činností v podniku. Organizácia práce v podnikoch a ich organizačné štruktúry tiež vymedzujú a ovplyvňujú vzťahy v podniku, delenie práce pre plnenie pracovného poriadku s vyšším stupňom koordinácie úloh zdokonaľovaním a dosiahnutím cieľov. Podnikové procesy, ktoré v podniku prebiehajú tiež patria do interného prostredia. Základným činiteľom úspešnosti zlepšovania procesov je ich spätná väzba. Každý efektívny proces musí byť naplánovaný, zrealizovaný a v neposlednom rade kontrolovaný. Aby riadenie systému fungovalo je

nevyhnutné kontrolovať každý proces, pretože je potrebná neustála regulácie pre zníženie vývoja konkurencie alebo zhoršenia výkonnosti procesu. Jednotlivé procesy sú vzájomne prepojené čo znamená, že výstupy z určitých procesov môžu byť výstupmi iných procesov a naopak. Podnik má k dispozícii zdroje, ktoré využíva alebo ich má k dispozícii a vie ich v budúcnosti využiť, sú teda nevyhnutné pre začiatok fungovania činnosti podniku či tvorby hodnôt v podniku. Pri hodnotení zdrojov podniku je potrebné zohľadniť skutočnú hodnotu majetku a aj výnosový potenciál a perspektívu budúceho rozvoja podniku. Výsledok hospodárenia, výnosy a rentabilita sú v hodnotovom vyjadrení výsledky podniku a sú neoddeliteľnou súčasťou interného prostredia podniku [4].

Externé prostredie podniku, predstavuje všetky vonkajšie podmienky, v ktorých podnik realizuje svoje ciele. Okolie podniku je tvorené zo špecifického okolia tvoreného dodávateľmi, odberateľmi, konkurenciou, finančnými inštitúciami či verejnosťou. Špecifické okolie zahŕňa faktory, ktoré vplyvajú na podnik v konkrétnom čase a oblasti jeho pôsobenia. Podnik vytvára so špecifickým okolím väzby, ktoré vznikajú na základe obchodných a partnerských zmlúv alebo si podnik vytvorí konkurenčné vzťahy. Pre každý podnik je špecifické okolie osobitné a je možné vychádzať z prvkov všeobecného okolia [4].

Všeobecné okolie je jednotné pre podniky pôsobiace v určitej krajine, v ktorej majú do istej miery mocenský charakter. Všeobecné okolie predstavuje štát, mestá, finančné inštitúcie a verejnosť. Do externého prostredia podniku radíme aj svetové okolie, do ktorého zahŕňame prostredia sociálno-kultúrne, ekonomické, vedecko-technické, politicko-právne, ekologické či demografické [4].

3. Podnikateľské riziká

V podniku často nastávajú stavy, ktoré sú v protiklade s definovaním podnikateľského cieľa. Riziko je stav nedokonalosti, neistota, nebezpečenstvo chybného rozhodnutia riadiaceho subjektu. Existuje mnoho definícií, ktorými môžeme pojem riziko vymedziť. Tento stav považujeme za kľúčový atribút, neoddeliteľnú súčasť ľudských ale najmä podnikateľských činností. Riziko môžeme spájať s nádejou na dosiahnutie dobrých hospodárskych výsledkov ale v opačnom prípade je sprevádzané nebezpečenstvom v podobe podnikateľského neúspechu. Všetky definície rizika majú spoločné tri prvky a to časový rámec, v ktorom sa o riziku uvažuje, pravdepodobnosť výskytu udalosti a mieru závažnosti dôsledkov [5-6].

Stanovenie cieľov je pre vybudovanie manažmentu rizika kľúčové. Základnými cieľmi manažmentu rizika je znižovať nebezpečenstvá a zvyšovať pravdepodobnosť úspechu, a celkovú stabilitu firmy. Manažment rizika zohľadňuje typy, činnosti alebo aj veľkosť podnikov a realizuje proces manažmentu na základe dostupných štandardov a noriem. Tento proces je zväčša založený podľa spôsobu uplatňovania riadiacej politiky či postupov pri posudzovaní a riadení rizík. Etapy v štruktúre manažmentu rizika nadväzujú na seba a majú opakujúci sa charakter. Samotný proces a použité metódy, nástroje a postupy sú v každej organizácii odlišné v závislosti od charakteristických podmienok. Vo všeobecnosti je každý proces špecifický a riadi sa Demingovým cyklom, ktorý zaručuje správnu integráciu posúdenia rizík a následného efektívneho riadenia rizika. Demingov cyklus je cyklus neustáleho zlepšovania, zložený z plánovania, vykonávania plánov, kontrolovania, a reagovania na danú problematiku. Sú to fázy nekončiaceho sa procesu. V prípade, že niektoré riziká predstavujú reálnu hrozbu, podnik musí postupovať tak aby sa pred rizikom chránil možným odstránením príčin rizika tak, aby ho eliminoval. Pri využití prístupov na zníženie nepriaznivých dôsledkov rizík na prijateľnejšiu mieru je väčšia pravdepodobnosť úplnej eliminácie.

3.1 Delenie podnikateľských rizík

Podľa Porterovho modelu ohrozenia podniku (mikroprostredie) je podnik ohrozovaný [5-6]:

- konkurentami pôsobiacimi v rovnakom odvetví,
- podnikmi, ktoré sa snažia do tohoto odvetvia vstúpiť, pretože je atraktívne,
- vyjednávacou silou dodávateľov a odberateľov,
- výrobcami nových a vylepšených substitúcií (posun z gramofónov na CD prehrávače, drôtových telefónov na mobilné a pod.).

Zmeny v okolí podniku môžu byť takisto rizikovým faktorom (napr. nepripravenosť potravinárskych podnikov pri vstupe do Európskej únie na zvýšené hygienické požiadavky a pod.), preto flexibilita a predvídateľnosť zmien v predstihu znamená elimináciu rizika a vzniku krízy. Treba brať do úvahy aktivity, ktoré zákazník nemusí akceptovať, ak prídu na trh v nevhodnú dobu alebo prídu na trh, ktorý nie je vhodný pre takéto aktivity. Nebezpečnou činnosťou v snahe o zmenu, ktorá je dopytom okolia býva zvýšené marketingové úsilie alebo znižovanie cien, ktoré nakoniec vedie k deštrukcii podniku. Dôležité zmeny podnikov majú globálny charakter, teda napríklad kultúrne vplyvy, ktoré menia nákupné zvyklosti a s tým súvisiacu štruktúru výdavkov zákazníkov [5-6].

Čo sa týka rizík vo vnútri podniku, tie môžu vzniknúť už pri vývoji nákladov, prístupe k finančným zdrojom, platovej morálke, dôležitá je solventnosť obchodných partnerov, makroekonomická stabilita, náklady a ich efektívnosť, výnosnosť investícií, vývoj kurzov a prípadná inflácia. Veľký dôraz by sa mal klásť na každé rozhodovanie v podnikaní a celkový podnikateľský plán. Jedným z účinných rozhodnutí pred vznikom rizika je poistenie samotného podnikateľského plánu.

Základné kategórie rizika [5-6]:

- systematické a nesystematické,
- vnútorné a vonkajšie,
- primárne a sekundárne,
- ovplyvniteľné a neovplyvniteľné,
- podnikateľské a čisté,
- vecné hľadisko,
- vzhľadom na fázu realizácie podnikového zámeru.

Základné delenie podnikateľských rizík z vecného hľadiska [5-6]:

- Finančné riziká - zahŕňajú spôsob financovania aktivít z vlastných či cudzích zdrojov, dostupnosti zdrojov financovania, schopnosť splácať svoje záväzky, sú spojené s nepriaznivými zmenami úrokových sadzieb či zmenami menových kurzov.
- Vnútorné a vonkajšie ekonomické riziká - k týmto rizikám radíme tie, ktoré sú z externých oblastí, tým pádom ich podnik môže ovplyvniť len predvídaním a prispôbením niektorých rizikových faktorov a do určitej výšky sa poistiť. Pri vzniku globálnej makroekonomickej krízy sa stáva podnik pasívnou obeťou. Ďalším príkladom týchto rizík je inflácia, zmena menových kurzov či zvýšenie nákladových rizík, ktoré sú vyvolávané rastom cien surovín, materiálu, energií, služieb a iných nákladov.

- Technicko-technologické riziká - ovplyvňujú vedecko-technický rozvoj, vedú k neúspechu vývoja nových výrobkov, technológií, nevládnutie technologického procesu a pokles výrobnnej kapacity.
- Výrobné riziká - sú spájané s nedostatkom zdrojov, ktoré sú nevyhnutnou súčasťou vo výrobnom procese. Ohrozujú chod výroby a jeho výsledky. Súvisia s technickým rizikom a s možnými stratami výrobného procesu. Nedostatok ľudských zdrojov, surovín, materiálu či energie sú externými rizikami. K interným výrobným rizikám zaraďujeme napríklad organizačné činitele. Návrh výrobkov, ktoré nemajú určité technické parametre, sú vyrábané zastaranou technológiu alebo sú výsledkom neúspešného výskumu sa dá uviesť ako výrobné riziko. Pri nedostatku surovín, materiálu, energie, pracovných síl dochádza k obmedzenosti či pozastaveniu procesu výroby.
- Dodávateľské alebo odberateľské riziká - vplývajú z väzby na ďalšie podnikateľské subjekty. Vyplývajú napríklad z nechoty či neschopnosti protistrany plniť svoje záväzky v danom čase v požadovanej výške alebo neschopnosť dodávateľov dodávať požadované výrobky včas.
- Informačné riziká - vyplývajú najmä zo zlyhania informačných systémov podniku, a to dátových, softvérových alebo hardvérových. Ich nedostatočnou ochranou môže viesť k zneužitiu zo strany interných alebo externých subjektov.
- Sociálno-pracovné riziká - ide o vzťah zamestnanca a zamestnávateľa a všeobecný pohľad obyvateľstva na podnik. Ľudský faktor predstavuje skupinu rizík, ktoré sú dané skúsenosťami, kompetenciami, zručnosťami subjektov a celkového manažmentu podniku.
- Trhové riziká - ide o podnikateľské činnosti smerované k okoliu, na ktoré zákazníci zle reagujú, a teda trh sa vyvíja inak ako podnik očakával. Sú teda spájané s úspešnosťou predaja výrobkov a služieb na domácich ale aj zahraničných trhoch. Kľúčové je tiež správanie konkurentov v cenovej a produktovej politike. Na hospodársky výsledok vplývajú trhové aj ekonomické riziká, a preto patria medzi najvýznamnejšie.
- Riziká zo zmeny vlastníkov - môže sa stať, že nový vlastník nezvládne riadenie podniku alebo podnik stratí svoju identitu tým, že ho prevezme väčší podnik.
- Politické riziká - sú dané zmenou politických systémov. Napríklad v dôsledku zhoršených politických vzťahov s inou krajinou klesá záujem o výrobky z týchto krajín. Môžu byť vyvolané národnostnými a rasovými nepokojmi, štrajkami, vojnou a inými mimoriadnymi udalosťami, ktoré sú zdrojom politickej nestability a zmenou v politických systémoch.
- Legislatívne riziká - snahou podnikateľských subjektov je ovplyvniť legislatívne zmeny vlády tak, aby mali čo najmenší dopad na ich podnik, prípadne aby sa zamerali na konkurenciu. Takéto riziká sa týkajú hospodárskej a legislatívnej politiky štátu ako napríklad zmena daňových zákonov, zákonov na ochranu životného prostredia, protimonopolných zákonov či iných zmien v rozpočtovej a investičnej politike.
- Živelné riziká - vyplývajú z prírodných katastrof, ako sú požiare, zemetrasenia, záplavy a podobne. Sú to nepredvídateľné, neodvratiteľné udalosti, spôsobujúce škodu. V prevažnej miere súvisia s vynaložením nákladov na spôsobené škody.
- Ďalšie riziká ako napríklad úmrtie vlastníka sú tiež často nepredvídateľné.

3.2 Posudzovanie rizika

Posudzovanie rizík je proces skúmania, sledovania a zvažovania závažností a vývoju rizika. Podniky v súčasnej dobe ovplyvňuje celý rad faktorov, ktoré môžu ohroziť podnikateľské aktivity a ich hospodárske výsledky. Posudzovanie rizika má za úlohu identifikovať, analyzovať, hodnotiť, riešiť a monitorovať riziká, ktoré sú pre podniky hrozbou [4].

Dôležitou fázou posudzovania rizika je správna identifikácia rizík a určenie dôležitosti rizík. Dôslednou identifikáciou smeruje manažment rizika k úspechu. Určovanie zdrojov a rizikových faktorov z interného a externého prostredia napomáha podniku odhaliť slabé miesta a ohrozenia. Podnik v tejto fáze môže vytvoriť takzvaný katalóg rizík, kde budú uvedené všetky potenciálne riziká na všetkých riadiacich úrovniach, ktoré môžu ovplyvňovať činnosti dosahujúce ciele podniku [4].

Analýza je fáza pre posudzovanie podstaty rizík a určovanie úrovne rizika. Analýzou stanovujeme pravdepodobnosť vzniku krízových javov, alebo veľkosť nežiadúcich následkov. V tejto fáze podnik skúma a posudzuje charakter zdroja rizika s charakterom možného ohrozenia. Podnik touto fázou rozdeľuje možné zdroje rizika na základe pravdepodobnosti výskytu a závažnosti následkov. Analýza je východiskom pre hodnotenie rizík [4].

Na identifikáciu rizík a stanovenie ich významnosti je možné použiť rôzne metódy a nástroje napr. analýzu citlivosti či expertné hodnotenie. Analýza citlivosti využíva číselnú kvantifikáciu rizika, vďaka ktorej sa modelujú zmeny vybranej veličiny, napríklad ekonomickej alebo finančnej, a kedy sa akceptujú premenné, ktoré nepredstavujú ohrozenie. Expertné hodnotenie používa rôzne matice a stupnice [4].

Meranie rizika spočíva v množstve jeho hodnoty, kde sa charakteristiky a veľkosť rizika vyjadruje číselne pomocou charakteristiky polohy, variability a tvaru prípadne ak nie je možné určiť rozdelenie jednotlivých kritérií sa používa slovné hodnotenie z určitej škály [4].

Hodnotenie rizika a výber vhodných variantov sa stanovujú pomocou výsledkov analýzy, na základe ktorých sa dá posúdiť závažnosť a spojenie rizika s určitým objektom alebo akceptovanie rizika. Cieľom je zistiť, či je riziko akceptovateľné, alebo aké opatrenia je potrebné zaviesť. Je to proces, ktorý porovnáva zistené faktory o možnom riziku a kritériá, podľa ktorých sa zisťuje akceptovateľnosť na základe stanovených hraníc. Na základe zhodnotenia pravdepodobností rizík sa môžu určovať ekonomické, časové, obchodné a iné následky; stanoviť stupeň tolerovania rizika a prijať opatrenia bez prípravy alebo určiť priority pre riziká tak, aby sa dalo včas zareagovať na nežiadúce javy, prípadne aby k nim nedošlo [4].

Monitorovaním rizika podnik overuje, či boli zavedené opatrenia účinné. Skúma sa, či boli efektívne využité postupy a finančné prostriedky. Komunikovanie a konzultácie sa dá nazvať ako proces, ktorým sa odovzdávajú a prijímajú informácie od manažérov, pracovníkov výroby alebo externými a internými stranami. Všetky tieto zainteresované osoby rozoberajú skutočnosti súvisiace s rizikami, ich príčiny a následky, prijaté opatrenia a návrhy na budúce riešenia. Monitorovanie a konzultácia výsledkov v manažmente rizík prinesie podniku novú perspektívu pre nasledovné riadenie podniku a ďalších predpokladaných rizík. Rozhodovanie o rizikách ovplyvňuje riziková kapacita, ktorá predstavuje najväčšiu finančnú stratu a tolerované riziko. Čím má podnik väčší celkový kapitál a je schopný získať dostatočné finančné prostriedky, je schopný zvládať väčšie finančné straty. Tolerované riziko predstavuje veľkosť straty, ktorú podnik toleruje a je ochotný k nej pristúpiť [4].

Eliminácia a minimalizovanie rôznych druhov rizík na akceptovateľnú formu je tiež prednostným cieľom manažerstva rizík. Pri procese posudzovania rizík je potrebné pristupovať k rizikám zjednotene. Vytvoriť organizačné zdroje alebo optimálny časový program je veľmi

náročné no potrebné pre riadenie, prijímanie a implementovanie opatrení. Posudzovanie rizík má veľký význam pre všetky nasledujúce úkony v riešení problému. Pracovník, ktorý rozhoduje o význame rizika by mal poznať interné prostredie podniku. Pracovník, ktorý riziko analyzuje by mal byť z externého prostredia, aby bolo analyzovanie nestranné. V prípade ak podnik zamestnáva analytika, je to výhodnejšie najmä z finančnej stránky [4].

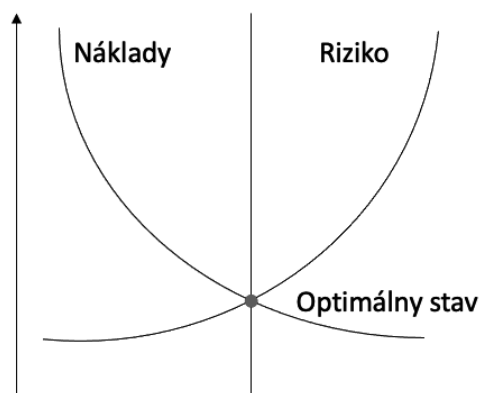
3.3 Riadenie rizika

Rozdiel medzi manažérstvom rizika a riadením rizika je veľmi malý. Manažérstvo rizika predstavuje zásady a procesy vo všeobecnosti, zatiaľ čo riadenie rizika využívame pri konkrétnom definovanom riziku. Riadenie rizika nasleduje po posudzovaní rizika. Vyjadruje realizáciu konkrétnych riadiacich činností a aktívnych zásahov. Posudzuje riziko, plánuje ako sa bude s daným rizikom zaobchádzať. Snaha každého podniku je predísť riziku s cieľom zvládať stanovené úlohy. Pri riadení rizika sa cieľavedome predchádza vzniku rizík a obmedzeniu veľkému rozsahu škôd [7-8].

Počas prípravy cieľov a vytvárania rozhodnutí je potrebné pri riadení rizík postupovať nasledujúcimi krokmi [7-8]:

- identifikácia nebezpečenstva,
- určenie závažnosti rizika,
- vyhodnotenie a realizácia rozhodnutí,
- sledovanie vývoja a realizácia podnikových zmien.

Zvládaním nebezpečných situácií dosahujú podniky stanovené ciele, zvyšujú svoje výnosy i svoje postavenie na trhu. Základom pri riadení je potrebné vyčíslit' náklady súvisiace so zavedením opatrení (obr. 1). Ak podnik uvažuje o tom, či je potrebné realizovať opatrenia, mal by odhadnúť predpokladané straty a tak zistiť, čo bude potrebné v nasledujúcich krokoch. Úplná eliminácia rizika je často finančne náročná. Mnoho podnikov investuje do vyriešenia rizík toľko financií, koľko je nutné pre zníženie hrozby na prijateľnú úroveň. V teórii chcú podniky dosahovať vyvážený stav medzi výškou rizika a nákladmi potrebnými na jeho zníženie. Tento vzájomný stav však nie je v praxi rovnomerný [7-9].



Obrázok 1. Vzájomný vzťah nákladov na odstránenie rizika a úrovne rizika [9]
 Figure 1. The relationship between risk elimination costs and risk levels [9]

4. Záver

Krízy, ktoré vznikajú v podniku majú zvyčajne náhly a prudký priebeh. Väčšia časť kríz sa dá ovplyvniť viacerými spôsobmi a malá časť kríz vedie k úplnému zániku podniku. Problémy, ktoré majú pomalší priebeh a sú nečitateľné a z väčšej časti skryté, sú omnoho nebezpečnejšie [7-8]. Podľa vytýčenia a zanalyzovania fázy dokážeme identifikovať, či je podnik ďalej životaschopný a na základe toho sa príjme ďalší postup. Úspešnosť riešenia krízy závisí od jej včasného zachytenia ešte predtým, ako zasiahne finančný sektor natolko, že sa podnik stane finančne neschopný. Zachytenie rizík v latentnej fáze identifikuje systém včasného varovania na základe určitých symptómov, impulzov. Treba mať na mysli, že podnik sa nedostáva do krízy len pôsobením zmien, ale aj odmietnutím istých príležitostí (napríklad odchod konkurenta z trhu) [7-8].

Cieľom vytvorenia systému včasného varovania je [7-8]:

- včasná registrácia zmien v okolí a vo vnútri podniku,
- rýchly prenos informácií smerom k osobe, ktorá sa má problémom zaoberať,
- identifikovať, analyzovať a vyhodnotiť zmeny z hľadiska ich ďalšieho vývoja,
- zaviesť opatrenia.

Vznikajúce krízy v podniku priamo súvisia so všetkými záujmovými skupinami a ohrozujú aj ich existenciu. Z vlastného záujmu by mal každý partner informovať podnik o nedostatkoch a negatívnych vplyvoch z hľadiska verejnosti, zákazky či kvality ohrozujúcich celý chod podniku súvisiaci s partnerským podnikom [7-8].

Cieľom systému by malo byť zaradenie informácií o konkurentoch do systému pre zvýšenie komplexnosti a rozšírenie záberu. Informácie o príprave nových výrobkov a služieb alebo o cenách, investíciách, zmenách stratégie či dokonca informácia z tlače o zmene manažerskej osobnosti je pre podnik dôležitým zdrojom. Pre štát je dôležitá prosperita podnikov a v legislatíve vytvára podnikateľské pravidlá a poskytuje podnikateľom informácie podporujúce ich aktivity prípadne existujú prípady kedy poskytuje pomoc na záchranu podniku postihnutého krízou. Podniky znižujú nezamestnanosť, zvyšujú kúpnu silu a zároveň prispievajú do štátneho rozpočtu [7-8].

Pod'akovanie

Článok bol riešený ako súčasť projektu KEGA 016ŽU-4/2020 s názvom „Zvýšenie kvality a inovácia vzdelávania v bakalárskych študijných programoch na SjF UNIZA“. Dielo vzniklo ako súčasť projektovo orientovaného vzdelávania - PBL, v súťaži V v rámci programu Iniciatíva excelentnosti – Politechnika Śląska, Gliwice.

LITERATÚRA

1. J. Kľučka, Podnik, podnikateľské riziká a krízový manažment. Žilina, 2011, ISBN 978-80-554-0352-6.
2. § 5 Zákon č. 513/1991 Zb. Obchodný zákonník v. z. n. p.
3. D. Bujnová, A. Vargová, Podnikanie v malých a stredných podnikoch, Praktikum. Bratislava – vydavateľstvo EKONÓM, 2006, ISBN 80-225-2254-6.
4. J. Kádaroová, J. Janeková, Riadenie a ekonomika podnikov – Podnikateľské prostredie. Ostrava, 2019, ISBN 978-80-4252-3.
5. K. Valášková, A. Siekelová, Podnikateľské riziko, Praktikum. Žilina, ISBN 978-80-554-1690-8.

6. K. Valášková, M. Kováčová, P. Kubala, Podnikatelské riziko. Žilina, 2019, ISBN 978-80-554-1541-3.
7. R. Zuzák, Z podnikových krizí k vítězství. Praha: Alfa Nakladatelství, 2008, ISBN 978-80-87197-01-1.
8. R. Zuzák, M. Königová, Krizové řízení podniku, 2., aktualizované a roušírené vydání. Praha, 2009, ISBN 978-80-247-2156-8
9. V. Smejkal, K. Rais, Řízení rizik ve firmách a jiných organizacích. Praha: Grada, 2013, ISBN 978-80-247-3051-6.

Porównanie mikrostruktury oraz twardości napoin wytworzonych w procesie PPTAW z proszków wzmacnianych WC

N. Ciemała^a, Ł. Wantuch^a, Ł. Szostek^a, M. Adamiak^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny,

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Badania Materiałów

email: marcin.adamiak@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań napawania plazmowego proszkowego PPTAW (Powder Plasma Transferred Arc Welding) stali konstrukcyjnej niestopowej dwoma proszkami metalicznymi, których osnowy to stopy Ni-Si-B i Ni-Cr-Si-B, natomiast faza wzmacniająca to kruszony i odlewany węgiel wolframu. Dokonano oceny mikrostruktury napoiny oraz wykonano badania twardości w zależności od zmiennego parametru procesu jakim było natężenie prądu dla oby dwóch proszków. Ponadto artykuł zawiera opis metody napawania plazmowego proszkowego PPTAW.

Abstract: The article presents the results of the research of Powder Plasma Transfer Arc Welding of non-alloy structural steel with two metallic powders, the matrix of which is Ni-Si-B and Ni-Cr-Si-B alloys, while the reinforcing phase is crushed and cast tungsten carbide. The microstructure of the padding weld was assessed, and the hardness was tested depending on the variable process parameter, which was the current intensity for both powders. In addition, the article contains a description of the PPTAW plasma surfacing method.

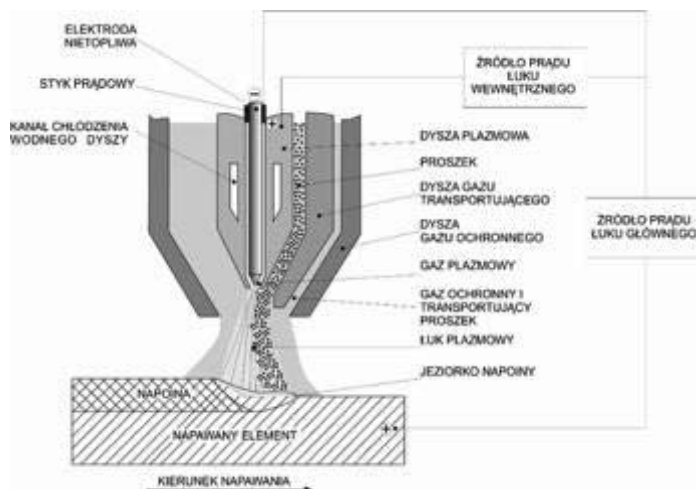
Słowa kluczowe: PPTAW, napoina, węgiel wolframu, twardość, mikroskopia, mikrostruktura,

1. WSTĘP

Napawanie plazmowe proszkowe, znane również jako PPTAW (ang. Powder Plasma Transferred Arc Welding) to nowoczesna metoda powlekania termicznego, która coraz częściej wykorzystywana jest we współczesnych gałęziach przemysłu. Ta technologia stosowana jest głównie do tworzenia warstw powierzchniowych odpornych na zużycie ściernie i korozję. PPTAW jest jedną z metod często stosowanych w modyfikacji powierzchni lub regeneracji w przemyśle części maszynowych. Proces ten wyróżnia się elastycznością w doborze surowców oraz wydajnością i automatyzacją procesów. Zaletami tego procesu są wysokotemperaturowy łuk plazmowy, doskonała stabilność łuku i duża szybkość natapiania. Zalety tej technologii pozwalają na wykorzystanie metody napawania PTA w przemyśle motoryzacyjnym, metalurgicznym, energetycznym, lotniczym oraz w wielu innych sektorach przemysłu. [1-2]

Metoda napawania plazmowego wykorzystuje energię łuku plazmowego w celu uzyskania temperatury rzędu $15000 \div 20000^{\circ}\text{C}$, aby w tej temperaturze stopić wprowadzany bezpośrednio materiał w strumieniu plazmy, który jest następnie transportowany w postaci ciekłego metalu do napoiny. [3-4]

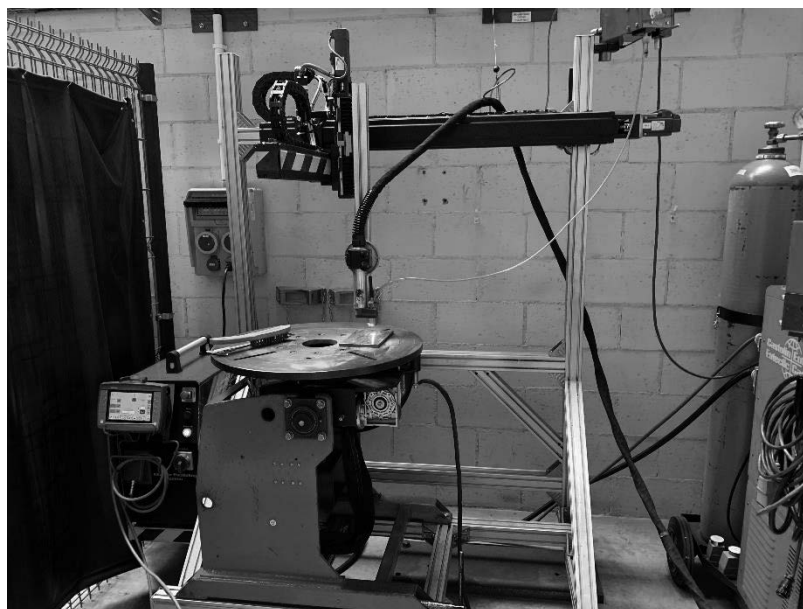
Napawanie proszkowe jest najpowszechniejszą metodą napawania plazmowego, w którym wykorzystuje się proszki metaliczne i ceramiczne. W zależności od pożądanych właściwości użytkowych uzyskanych w procesie napawania wykorzystuje się proszki o różnym składzie i o zróżnicowanej wielkości granulatu o ziarnistości $0,06 \div 0,3$ mm. Sprawność stapiania proszku zależy od składu chemicznego i wynosi od 90 do 95%. Grubość powłok wykonanych w jednym przejściu procesu wynosi od 0,25 do 0,7 mm. Technologia napawania proszkowego ze względu na małą ilość wprowadzanego ciepła umożliwia napawanie drobnych elementów, nawet o grubości $3 \div 5$ mm lub średnicy $20 \div 50$ mm. Najczęściej stosowanymi proszkami są proszki na bazie niklu, z dodatkiem węgliku wolframu. W celu zabezpieczenia ciekłego metalu przed czynnikami zewnętrznymi oraz jako nośnik wykorzystywanego proszku wykorzystuje się gazy osłonowe, najczęściej używane to argon, hel lub mieszaniny argonu z helem oraz argonu z wodorem. [5-8]



Rysunek 1. Schemat procesu napawania plazmowego proszkowego
Figure 1. Scheme of the plasma powder surfacing process

2. MATERIAŁ DO BADAŃ I METODYKA

W ramach badań przeprowadzono proces napawania plazmowego stali konstrukcyjnej niestopowej. W procesie napawania zastosowano dwa proszki ceramiczne WC na osnowie stopu Ni-Si-B o udziale procentowym 45% WC i stopu Ni-Cr-Si-B o udziale procentowym 60% WC. Gazem plazmowym zastosowanym podczas napawania był argon. Wszystkie próbki zostały wykonane na stanowisku w firmie Castolin sp. z o.o. w Gliwicach. Parametry procesu napawania zamieszczono w tabeli 1.



Rysunek 2. Stanowisko do zautomatyzowanego procesu napawania plazmowego
Figure 2. Workstation for the automated plasma surfacing process

Tablica 1. Parametry procesu napawania

Table 1. Parametres of the process of hardfacing

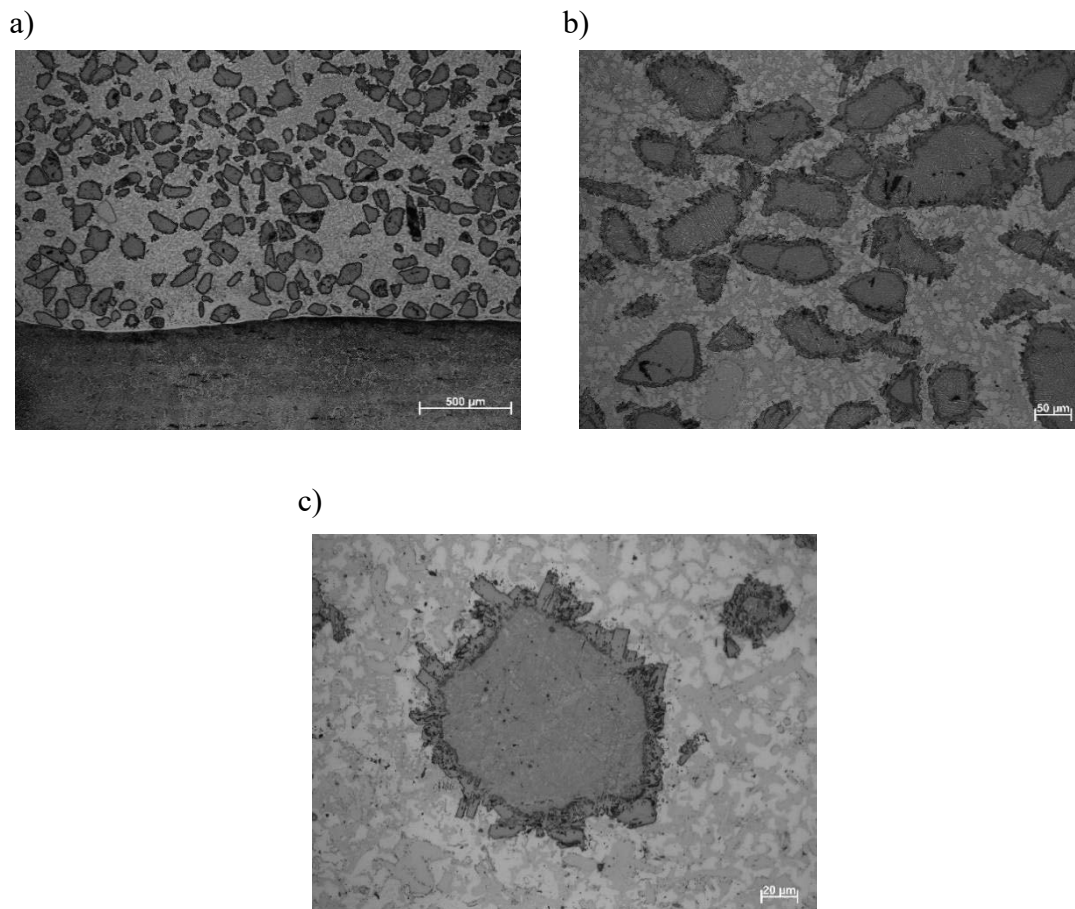
| Próbka | Nr użytego proszku | Skład proszku | Natężenie prądu napawania[A] | Prędkość napawania [mm/s] |
|--------|--------------------|--------------------|------------------------------|---------------------------|
| 1 | 6503 | Ni-Si-B + 60%WC | 110 | 1,3 |
| 2 | 6503 | Ni-Si-B + 60%WC | 150 | 1,3 |
| 3 | 8214 | Ni-Cr-Si-B + 45%WC | 110 | 1,3 |
| 4 | 8214 | Ni-Cr-Si-B + 45%WC | 150 | 1,3 |

W ramach procesu napawania zastosowano dwa proszki, jeden to EuTroLoy PG6503 będący mieszaniną na osnowie stopu Ni-Si-B z węglikiem wolframu o udziale 60%, drugi proszek to EuTroLoy PE8214 będący mieszaniną na osnowie stopu Ni-Cr-Si-B z węglikiem wolframu o zawartości 45%. Proszki te są specjalnie zaprojektowane do użycia w napawaniu łukiem plazmowym w celu uzyskania napoin odpornych na zużycie ściernie. Pierwszym etapem w procesie przygotowania próbek do badań było wykonanie zglądów metalograficznych z próbek, które poprzednio zostały przecięte prostopadłe do kierunku napawania. Próbki zainkludowane na gorąco w termoutwardzalnej żywicy epoksydowej termoprzewodzącej następnie zostały szlifowane na papierach ściernych o zmniejszającej się gradacji oraz polerowaniu z wykorzystywaniem zawiesiny diamentowej i zawiesiny tlenku krzemu. W celu ujawnienia struktury próbki zostały wytrawione za pomocą wody królewskiej. [9-11

W ramach badań przeprowadzono badanie twardości metodą Vickersa przy obciążeniu 10N na twardościomierzu FUTURE-TECH FM-ARS 9000. Dokonano również obserwacji mikroskopowych z zastosowaniem mikroskopu świetlnego metalograficznego Axio Observer firmy Zeiss.

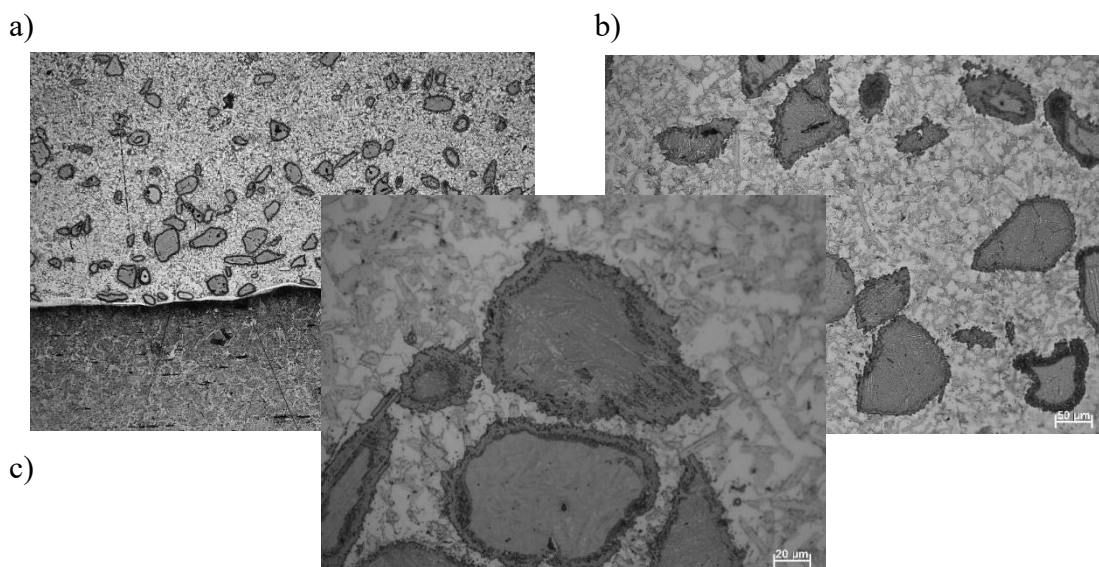
3. WYNIKI BADAŃ

Biorąc pod uwagę zmienne parametry: skład chemiczny i natężenie prądu, procesu napawania możemy stwierdzić różnicę w strukturze oraz właściwościach napoin. Porównując strukturę próbek 1 i 2 możemy stwierdzić, że próbka 1 wyróżnia się większą zawartością węglików, które są równomiernie rozłożone w osnowie. Natomiast próbka numer 2 charakteryzuje się ubogą w węgliki osnowę. W obu próbkach możemy zauważyć proces rozpuszczania się węglików w osnowie, lecz w próbce drugiej widać wyższy stopień rozpuszczenia węglików. W przypadku próbek 3 i 4 węgliki rozkładają się równomiernie w napoinie, a ich proces rozpuszczania w osnowie jest znacznie mniejszy niż w próbkach 1 i 2.



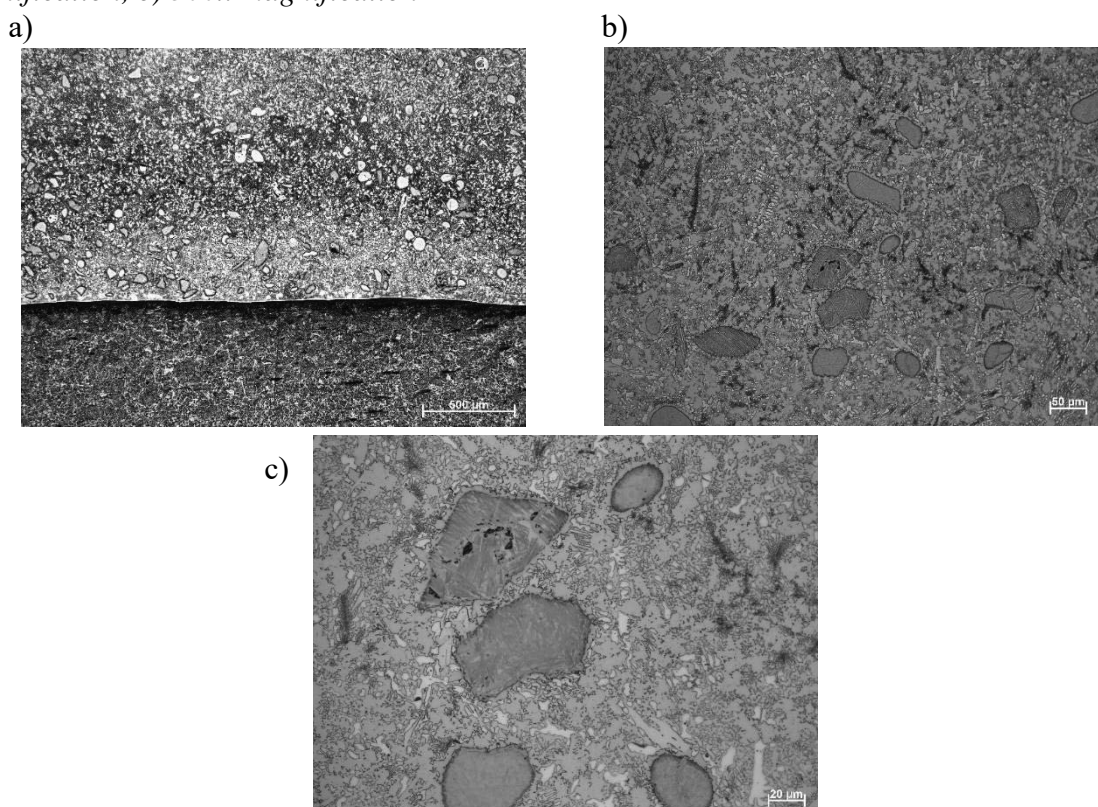
Rysunek 3. Obrazy mikroskopowe napoiny próbka 1 a) powiększenie 50x b) powiększenie 200x c) powiększenie 500x

Figure 3. Microscopic images of padding weld sample 1 a) magnification 50x, b) 200x magnification, c) 500x magnification



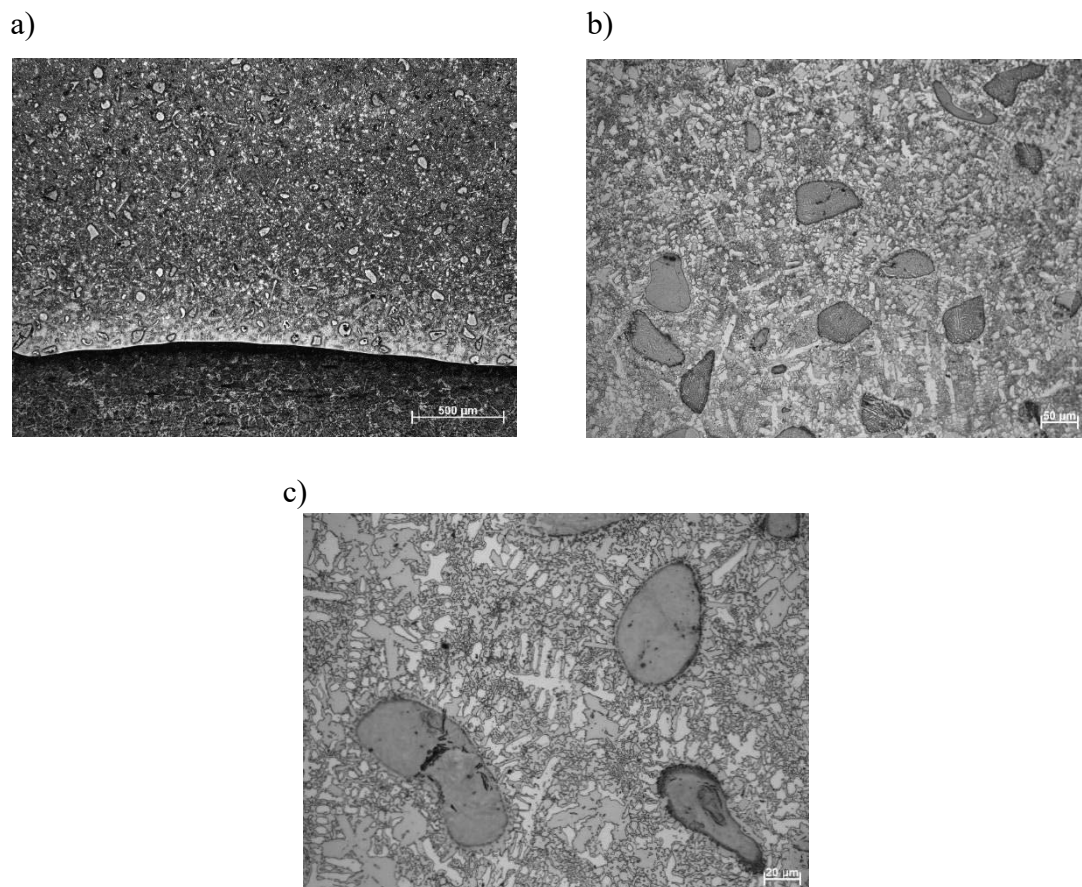
Rysunek 4. Obrazy mikroskopowe napoiny próbka 2 a) powiększenie 50x b) powiększenie 200x c) powiększenie 500x

Figure 4. Microscopic images of padding weld sample 2 a) magnification 50x b) 200x magnification, c) 500x magnification



Rysunek 5. Obrazy mikroskopowe napoiny próbka 3 a) powiększenie 50x b) powiększenie 200x c) powiększenie 500x

Figure 5. Microscopic images of padding weld sample 3 a) magnification 50x, b) 200x magnification, c) 500x magnification



Rysunek 6. Obrazy mikroskopowe napoiny próbka 4 a) powiększenie 50x b) powiększenie 200x c) powiększenie 500x

Figure 6. Microscopic images of padding weld sample 4 a) magnification 50x, b) 200x magnification, c) 500x magnification

Wyniki badań twardości zostały przedstawione w tablicy 2 i 3. Na ich podstawie możemy stwierdzić, że węgliki w wszystkich badanych próbkach wykazują dużo wyższe twardości niż osnowa. Ponadto możemy zaobserwować, że w przypadku wyników badań osnowy próbka nr 3 i 4 mają wyższą twardość niż próbka 1 i 2.

Tablica 2. Wyniki badań twardości węglików**Table 2.** Results of hardness examination test - carbides

| L.p. | Twardość [HV] | | | |
|----------------|---------------|----------|----------|----------|
| | Próbka 1 | Próbka 2 | Próbka 3 | Próbka 4 |
| 1. | 2420 | 2264 | 2341 | 2317 |
| 2. | 2520 | 2178 | 2115 | 2014 |
| 3. | 2470 | 2265 | 2204 | 2108 |
| 4. | 2400 | 2065 | 2015 | 2146 |
| 5. | 2423 | 1978 | 2314 | 2037 |
| 6. | 2610 | 2145 | 2114 | 2050 |
| 7. | 2230 | 2105 | 2297 | 2137 |
| 8. | 2350 | 2312 | 2465 | 2279 |
| 9. | 2574 | 2350 | 1974 | 2316 |
| 10. | 2250 | 2022 | 2204 | 2041 |
| ŚREDNIA | 2424,7 | 2168,4 | 2204,3 | 2144,5 |

Tablica 3. Wyniki badań twardości osnowy**Table 3.** Results of hardness examination test - matrix

| L.p. | Twardość [HV] | | | |
|----------------|---------------|----------|----------|----------|
| | Próbka 1 | Próbka 2 | Próbka 3 | Próbka 4 |
| 1. | 570 | 550 | 754 | 620 |
| 2. | 517 | 610 | 765 | 604 |
| 3. | 532 | 543 | 741 | 598 |
| 4. | 540 | 553 | 692 | 594 |
| 5. | 583 | 603 | 712 | 602 |
| 6. | 538 | 567 | 870 | 608 |
| 7. | 560 | 581 | 726 | 705 |
| 8. | 524 | 562 | 795 | 615 |
| 9. | 522 | 559 | 734 | 580 |
| 10. | 534 | 538 | 770 | 643 |
| ŚREDNIA | 542 | 566,6 | 755,9 | 616,9 |

4. WNIOSKI

Wyniki badań mikrostruktury przygotowanych napoin pokazują różnice w rozłożeniu węglików w osnowie. W próbkach nr 1 i 2 obserwujemy proces rozpuszczania się węglików w osnowie, dla próbki nr 2 o wyższym natężeniu prądu, proces ten zachodzi bardziej intensywnie. W próbce 1 cząstki ceramiczne rozłożone są równomiernie w przeciwieństwie do próbki nr 2, w której obserwuje się ich segregację, co powoduje ich nierównomierne rozłożenie w napoinie. Próbki 3 i 4 charakteryzują się znikomą rozpuszczalnością fazy wzmacniającej w osnowie. Ponadto na podstawie wykonanych badań można stwierdzić, że wszystkie napoiny wytworzone w tym procesie charakteryzują się wysoką twardością. Porównując otrzymane wyniki, próbki na osnowie Ni-Si-B wykazują niższą twardością niż próbki na osnowie Ni-Cr-Si-B. Różnice w twardości obserwujemy także porównując zmianę natężenia prądu w procesie. W przypadku próbek 1 i 2, wyższą twardość ma próbka, przy której zastosowano niższe natężenie prądu.

Natomiast porównując próbki 3 i 4, gdzie zastosowano inny proszek, wyższą twardość obserwujemy dla próbki wykonanej z wyższym natężeniem prądu napawani. Napawanie plazmowe proszkowe PPTAW jest metodą powlekania termicznego, która staje się coraz bardziej powszechną technologią wykorzystywaną we współczesnym przemyśle. Metoda ta stosowana jest do wytwarzania warstw powierzchniowych o dobrych właściwościach wytrzymałościowych i wysokiej twardości.

LITERATURA

1. Bober M. Composite coatings deposited by the plasma transferred arc—Characterization and coating formation. *Weld. Technol. Rev.* 2011, 83, 43–47.
2. Kulu P., Surzhenkov A., Tarbe R., Saarna M., Tarraste M., Viljus M. Hardfacings for Extreme Wear Applications. In *Pro-ceedings of the XXVIII International Conference on Surface Modification Technologies*, Tampere, Finland, 16–18 June 2014.
3. Klimpel A. *Napawanie i natryskiwanie cieplne Technologie*. WNT, Warszawa, 2000.
4. Górka J., Czupryński A., Kik T., Melcer M. Przemysłowe aplikacje napawania plazmowego proszkowego. *Przegląd Spawalnictwa – Weld. Technol. Rev.* 2011, 83, 9, 87–94.
5. Brezinová J., Viňáš J., Guzanová A., Živčák J., Brezina J., Sailer H., Vojtko M., Džupon M., Volkov A., Kolařík L., et al. Selected Properties of Hardfacing Layers Created by PTA Technology. *Metals* 2021, 11, 134, doi:10.3390/met11010134.
6. Cherepova T., Dmitrieva G., Tisov G., Dukhota O., Kindrachuk M. Research on the properties of Co-TiC and Ni-TiC HIP-sintered alloys. *Acta Mech. Autom.* 2019, 13, 57–67.
7. Sobolev A., Mirzoev A. Structure and stability of (Cr, Fe)₇C₃ ternary carbides in solid and liquid state. *J. Alloys Compd.* 2019, 804, 566–572.
8. Bober M., Senkara J. Study of the structure of composite coatings Ni-WC deposited by plasma transferred arc. *Weld. Tech-nol. Rev.* 2016, 88, 67–70.
9. Katsich C., Badisch E. Effect of carbide degradation in a Ni-based hardfacing under abrasive and combined impact/abrasive conditions. *Surf. Coat. Technol.* 2011, 206, 1062–1068.
10. Bober M., Senkara J. Formation of nickel-based weld overlays strengthened with transition metal carbides. *Inst. Weld. Bull.* 2010, 54, 103–107.
11. Poloczek T., Czupryński A., Żuk M., Chruściel M. Structure and tribological properties of wear-resistant layers produced in process of plasma powder surfacing. *Weld. Technol. Rev.* 2019, 91, 35–41.
12. Czupryński A., Adamiak M., Bayraktar E., Wyględacz B. Comparison of tribological properties and structure of coatings produced in powder flame spraying process on grey cast iron. *Weld. Technol. Rev.* 2020, 93, 3, 7–21.

Wpływ temperatury i czasu obróbki cieplnej na twardość stali jakościowej do ulepszenia cieplnego 1.0503 (C45)

Patryk Cincio^a, Paweł Pogorzelski^a, Jakub Gola^a, Maciej Otto^a, Sabina Lesz^b, Aleksandra Drygała^b, Adam Zarychta^b, Santina Topolska^c, Bartłomiej Hrapkowicz^b, Julia Popis^b.

^a Studenci Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny.

email: pawepog950@student.polsl.com

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

email: adam.zarychta@polsl.pl

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Spawalnictwa

Streszczenie: W artykule zestawiono wyniki badań, wpływu parametrów obróbki cieplnej na twardość stali do ulepszenia cieplnego 1.0503 (C45). Przy doborze parametrów brano pod uwagę temperaturę i czas wygrzewania oraz zastosowane medium chłodzące. Temperatury grzania zostały wybrane w zakresie od 740 do 940 °C. Czasy grzania zmieniono jedynie w zakresie temperatury zalecanej przez normy dotyczące tej stali. Wszystkie próbki zostały podzielone na chłodzone na powietrzu lub w wodzie. Po przeprowadzonej obróbce cieplnej wykonanej zgodnie z normą dotyczącej tej stali, dokonano pomiarów twardości próbek, uprzednio je przygotowując. Zmierzone twardości dla próbek chłodzonych w wodzie były zdecydowanie wyższe od tych chłodzonych na powietrzu. Otrzymane wyniki twardości zawierają się w zakresach twardości podanych w normie dla tej stali poddanej wyżarzaniu normalizującemu oraz hartowaniu.

Abstract: The article summarizes the results of research on the influence of heat treatment parameters on the hardness of 1.0503 (C45) steel for quenching and toughening. During selecting parameters of heat treatment, the temperature and heating time as well as the cooling medium used were considered. The heating temperatures were selected in the range of 740 to 940°C. Heating times were changed only within the temperature range recommended by the standards for this steel. All samples were split into air-cooled or water-cooled. After the heat treatment carried out in accordance with the standard for this steel, the hardness of the samples was measured. The results of hardness measurements for the samples cooled in water were significantly higher than those cooled in air. The obtained results are within the ranges included in the standard for this steel.

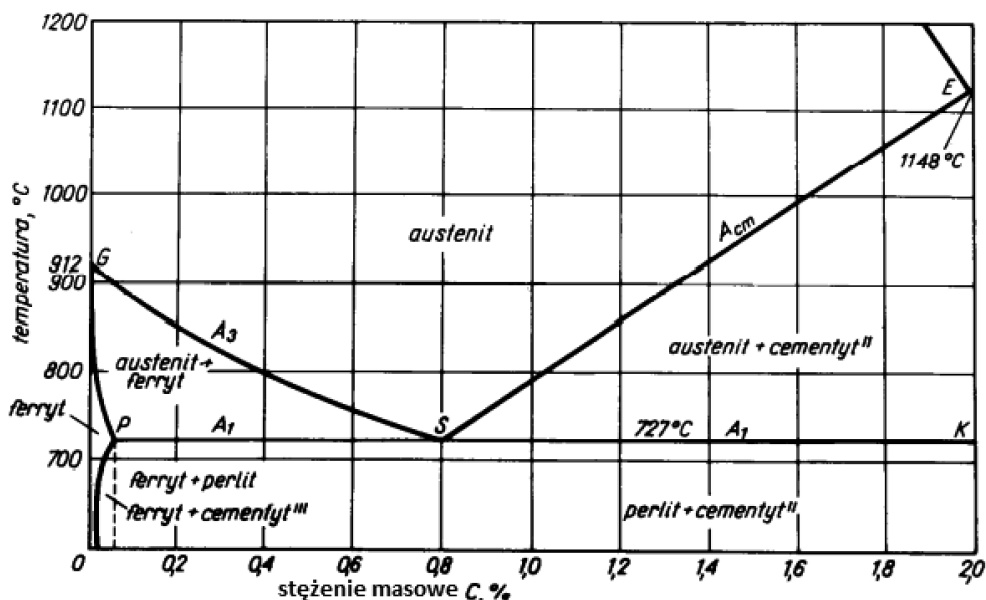
Słowa kluczowe: obróbka cieplna, stal konstrukcyjna, zmiana twardości, twardość stali

1. WSTĘP

Obróbka cieplna to dziedzina technologii, która ma na celu zmianę struktury w stanie stałym materiału poprzez wykonywanie zespołu zabiegów np. nagrzewania, wygrzewania, chłodzenia. Zabiegi te mają zapewnić poprawę właściwości metali i stopów za pomocą parametrów takich jak: temperatura, czas oraz medium chłodzące. Nagrzewaniem nazywamy ciągle bądź stopniowe podwyższanie temperatury wsadu, a wygrzewanie określamy jako wytrzymanie obrabianego materiału w stałej temperaturze docelowej lub pośredniej [1-5].

1.1. Przemiany w stali w czasie nagrzewania

Zabiegiem stosowanym w większości zabiegów obróbki cieplnej jest nagrzewanie stali do temperatury zapewniającej wystąpienie struktury austenitu. Nagrzanie stali do temperatury powyżej A_{c1} jest warunkiem rozpoczęcia procesu tworzenia się austenitu z mieszaniny ferrytu i cementytu (rys. 1). Po osiągnięciu tej temperatury, na granicach międzyfazowych ferrytu i cementytu zachodzi niejednorodne zarodkowanie austenitu. Rozrastające się zarodki tej fazy rozpuszczają zarówno cementyt, jak i ferryt, co świadczy o dyfuzyjnym charakterze przemiany. Powstające w pierwszej fazie procesu ziarna mają jednak bardzo zróżnicowane stężenie węgla. Tworzenie się austenitu z perlitu przyspiesza wraz ze zwiększeniem szybkości samego nagrzewania i zwiększeniem powierzchni ogólnej granic międzyfazowych cementyt – ferryt. Zarodkowanie austenitu jest utrudnione przez sferoidalną postać cementytu. Z tego powodu w stalach nadeutektoidalnych i podeutektoidalnych perlit szybciej przemienia się w austenit niż ferryt lub cementyt. W kolejnych etapach procesu następuje rozpuszczanie węglików i ujednorodnienie składu chemicznego austenitu. Z dużą szybkością przebiega przemiana ferrytu w austenit o małym stężeniu węgla. Rozpuszczanie się cementytu w austenicie zachodzi natomiast z niewielką szybkością z powodu dyfuzji węgla na znaczne odległości. Z tej przyczyny długotrwałym procesem jest ujednorodnienie austenitu, nawet przy dużym przegrzaniu stali powyżej temperatury A_{c1} [3,4].



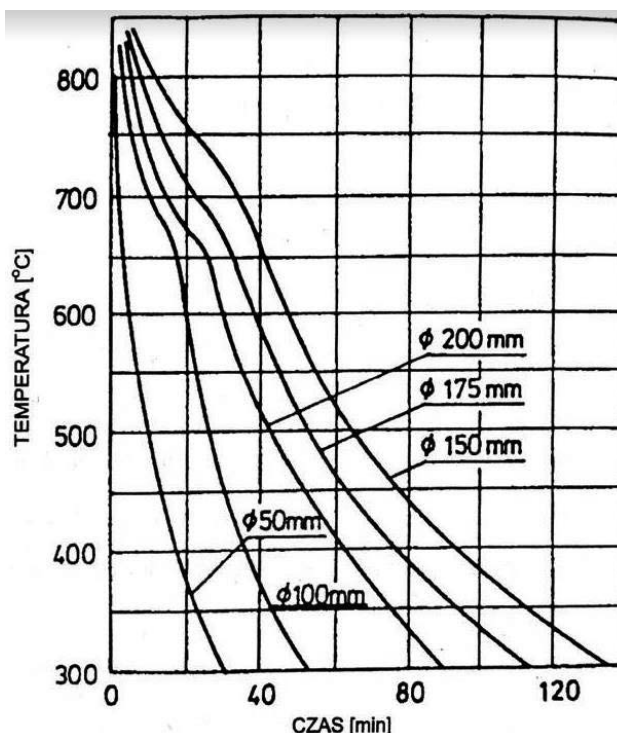
Rysunek 1. Fragment układu równowagi fazowej Fe-Fe₃C [5]

Figure 1. Fragment of the Fe-Fe₃C phase equilibrium diagram [5]

1.2 Przemiany w stali podczas chłodzenia

Podczas wolnego chłodzenia stali nagrzanej do temperatury austenitowania zachodzą przemiany zgodnie z układem równowagi fazowej żelazo-cementyt (rysunek 1).

Wyżarzanie normalizujące to operacja polegająca na nagraniu stali do temperatury $30\div 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ wyższej od linii A_{C3} w przypadku stali podoutektoidalnych lub A_{Cm} dla stali nadeutektoidalnych (rysunek 1), wytrzymaniu w tej temperaturze do momentu uzyskania struktury austenitycznej, a następnie chłodzeniu w spokojnym powietrzu. Wyżarzanie normalizujące ma na celu ujednorodnienie struktury i rozdrobnienie ziarna, a więc polepszenie własności mechanicznych stali. Dwukrotne przekrystalizowanie materiału, podczas grzania i chłodzenia prowadzi do rozdrobnienia ziarna. W zakresie przemian fazowych szybkość grzania jest nie mniejsza niż $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a szybkość chłodzenia jest mniejsza od szybkości krytycznej. Stosunek wielkości przekroju przedmiotu na szybkość chłodzenia prętów stalowych pokazano na rys. 2, z kolei wpływ wielkości przekroju na twardość stali C45 przedstawiono w (tablicy 2) normie [9]. Wyżarzanie normalizujące jest stosowane w przypadku struktur po pierwszej krystalizacji (złącza spawane, odlewy) [7].



Rysunek 2. Wpływ szybkości chłodzenia w spokojnym powietrzu rdzenia prętów stalowych w zależności od ich średnicy [7]

Figure 2. Influence of the cooling rate in calm air of the core of steel bars depending on their diameter [7]

Większe szybkości chłodzenia wpływają na przesunięcie przemian do niższych temperatur. W zależności od szybkości chłodzenia i temperatury przechłodzenia, podczas chłodzenia austenitu mogą zachodzić przemiany:

- martenzytyczna,
- bainityczna,
- perlityczna [3,4].

Martensyt jest to przesycony roztwór stały węgla w żelazie α . Powstaje przy bardzo dużych prędkościach chłodzenia poniżej temperatury ok. 200 °C, bez udziału dyfuzji [1, 3, 4].

Bainit jest to mieszanina ferrytu przesyconego częściowo węglem oraz cementytu o dużym stopniu dyspersji. Tworzy się on przy większych szybkościach chłodzenia austenitu poniżej 550 °C [1].

Perlitem nazywamy mieszaninę eutektoidalną ferrytu i cementytu, powstającą przy chłodzeniu poniżej temperatury A_1 [2].

Stosowane w obróbce cieplnej ośrodki chłodzące to:

- woda oraz roztwory wodne soli i zasad,
- kąpiele hartownicze,
- oleje hartownicze,
- powietrze i inne gazy,
- ośrodki sfluidyzowane [3, 4].

1.3 Hartowność

Ważną cechą stali określającą jej przydatność do obróbki cieplnej jest hartowność. Jest to podatność stali na hartowanie, wyrażana w zależności przyrostu twardości w wyniku hartowania od warunków austenitowania i szybkości chłodzenia.

Krytyczna szybkość hartowania lub średnica krytyczna D_k , tj. średnica pręta, w którym po procesie hartowania w ośrodku o ustalonej intensywności chłodzenia, w osi przekroju poprzecznego elementu obrabianego, otrzymuje się strukturę złożoną z co najmniej k% martensytu (k – udział martensytu w strukturze, np. D_{60}) Średnica D_{50} nazywana jest średnicą półmartensytyczną [3, 4].

1.4 Badania twardości

Twardość jest to opór materiału przeciw trwałym odkształceniom, które powstają w skutek wciskanie wgłębnika o wyznaczonym kształcie w badany materiał. Parametr ten nie należy jednak do stałych materiałowych. Próby twardości z racji istnienia powiązań między twardością, a własnościami mechanicznymi metali znalazły szerokie zastosowanie. Wytrzymałość na rozciąganie oraz własności plastyczne i sprężyste materiału można określić znając twardość danego materiału. W oparciu o wyniki pomiarów twardości, dane materiałowe oraz znajomość technologii obróbki cieplnej uzyskuje się informacje o prawidłowości, bądź nieprawidłowości przebiegu obróbki cieplnej. Można wyróżnić kilka metod pomiaru twardości, dla których są określone różne skale twardości. W zależności od metody badania mogą być statyczne, bądź dynamiczne i mogą być mniej lub bardziej inwazyjne dla badanej próbki [6].

Podstawowe metody badania twardości polegają na wciskaniu w badany materiał ściśle określonego wgłębnika z odpowiednią siłą i rejestrowaniu jej przebiegu w czasie. Możemy wyróżnić następujące podstawowe statyczne metody badań twardości: Brinella, Vickersa i Rockwella [6].

Metoda Rockwella polega na statycznym dwuetapowym wciskaniu w materiał kulki stalowej ulepszonej cieplnie o średnicy 1/8" lub 1/16" lub wgłębnika zakończonego diamentowym stożkiem o kącie rozwarcia 120°. Obciążenie dwuetapowe polega na wywarceniu obciążenia wstępnego F_0 o wartości 29,4÷98,07 N, a następnie obciążenia głównego F_1 , w celu otrzymania

całkowitego obciążenia F o wartości $147,1 \div 1471$ N. Czas działania ($t = 1 \div 15$ s) i wartość tego obciążenia zależą od grubości, rodzaju i twardości materiału. Po odciążeniu materiału mierzy się wartość trwałego przyrostu głębokości śladu e w mm od poziomu odniesienia określonego przez obciążenie wstępne. Twardość oblicza się w umownych jednostkach, przyjmując wartość stałej K w zależności od użytego wgłębnika i przelicznika w zależnego od skali twardości [6, 9].

$$HR_i = K - (e/w),$$

gdzie,

i – wskaźnik skali twardości, $i = A, B, C, D, E, F, G, H, K, N, T$,

K – wielkość stała, $K = 100$ dla stożka, $K = 130$ dla kulki $1/16''$ i $1/32''$,

w – przelicznik zagłębienia e w mm na umowne jednostki twardości.

Metoda Rockwella jest znormalizowana, a warunki stosowania poszczególnych skal i metodę pomiaru zestawiono w normie PN-EN ISO 6508-1:2016-10. Skale C i A stosuje się dla stali hartowanych. Skale B i F stosuje się dla stali niehartowanych i metali nieżelaznych. Skale N i T stosuje się, gdy badana próbka ma niewielkie rozmiary lub jest bardzo cienka [6].

Badania twardości metodą Vickersa polegają na zagłębieniu w materiał specjalnego wgłębnika. Wgłębnik jest wykonany z diamentu, przy czym jego kształt to ostrosłup foremny o kwadratowej podstawie, którego dwie przeciwległe ściany leżą do siebie pod kątem $\alpha = 136^\circ$. Wgłębnik jest obciążany równomierną siłą, której wartość zwiększa się stopniowo do wartości maksymalnej w czasie 15 s. Wartość siły jest utrzymywana przez $10 \div 15$ s, a w niektórych przypadkach czas może wynosić 30 s. Twardość Vickersa wyznaczamy ze wzoru, aby obliczyć wartość twardości należy zmierzyć długości przekątnych powstałego odcisku oraz wyznaczyć średnią przekątnych ze wzoru $d = (d_1 + d_2)/2$. Następnie liczymy pole powierzchni odcisku S .

$$S = \frac{d^2}{2 \cdot \sin 68^\circ}$$

Samą twardość oznaczamy HV oraz obliczamy z następującego wzoru:

$$HV = 0,102 \frac{F}{S}$$

gdzie,

F [N] – wartość siły użyta w pomiarze, zależna od właściwości badanego materiału;

S [mm²] – pole powierzchni odcisku [6, 8].

2. CZĘŚĆ BADAWCZA

Celem pracy jest zbadanie wpływu parametrów obróbki cieplnej na twardość stali konstrukcyjnej. Materiałem badawczym były pręty stalowe o wymiarach $\varnothing 25 \times 100$ mm z gatunku 1.0503 (C45). Ich skład chemiczny został przedstawiony w tabelicy 1. W tabelicy 2 zestawiono przewidywane twardości po hartowaniu, natomiast w tabelicy 3 przewidywane własności mechaniczne. Badania wykonano w laboratoriach Politechniki Śląskiej na wydziale Mechanicznym Technologicznym.

Tablica 1. Skład chemiczny stali konstrukcyjnej C45 wyrażony w procentach [%] [7]

Table 1. Chemical composition of structural steel defined in percentage [%] [7]

| C | Si | Mn | Cr | Ni | Mo | Cu | S | P | Cr+Mo+Ni |
|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|----------|
| 0,42 | 0,10 | 0,50 | max | max | max | max | max | max | max |
| 0,50 | 0,40 | 0,80 | 0,30 | 0,40 | 0,10 | 0,30 | 0,045 | 0,045 | 0,63 |

Tablica 2. Twardość dla gatunków stali o określonej hartowności [7]

Table 2. Hardness limits for steel grades with a specified hardenability [7]

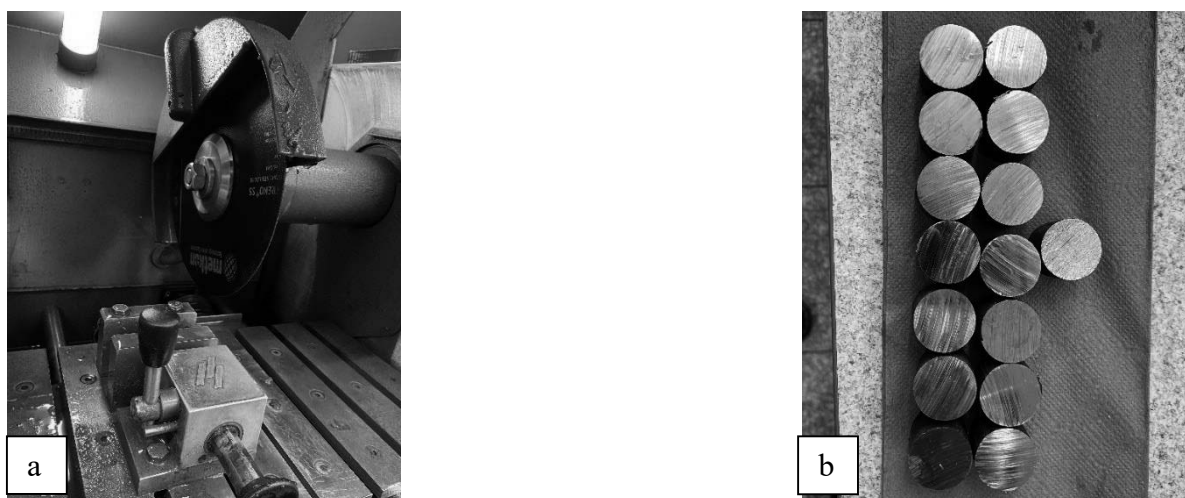
| Stal | Symbol | Gra- nice | Twardość HRC w odległości w mm od hartowanej powierzchni czołowej próbki | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|--------|--------------|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 13 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| C45E | +Q | max | 62 | 61 | 61 | 60 | 57 | 51 | 44 | 36 | 34 | 33 | 32 | 31 | 30 | 29 | 28 | 27 |
| C45R | | min | 55 | 51 | 37 | 30 | 28 | 27 | 26 | 25 | 24 | 23 | 22 | 21 | 20 | - | - | - |

Tablica 3. Właściwości mechaniczne po wyżarzaniu normalizującym [7]

Table 3. Mechanical properties for normalized condition [7]

| Oznaczenie stali | Dla materiałów o średnicy d lub grubości t 16 mm < d < 100 mm 16 mm < t < 100 mm | | |
|------------------|--|-----------------------------|--------------|
| | R _{eH} [MPa] min | R _m [MPa] min | A [%] min |
| C45 | 305 | 580 | 16 |

Do operacji cięcia użyto piły tarczowej Struers Discotom-6 (rys. 3. a), na której pocięto próbki na długości 25 mm (rys. 3. b). Na powierzchni każdej z otrzymanych 15 próbek wybito numery, które odpowiadają kombinacji parametrów obróbki cieplnej, przedstawionych w tablicy 4. Temperatura obróbki cieplnej mieści się w zakresie od 740÷940 °C, przy czym temperatura wyżarzania normalizującego dla badanego gatunku stali mieści się w zakresie od 840÷880 °C [9], a hartowania od 820÷860 °C [9]. Próbki z numerami nieparzystymi odnoszą się do próbek chłodzonych na powietrzu, a próbki z numerami parzystymi do chłodzonych w wodzie. Próbka oznaczona numerem 00 jest natomiast próbką bazową, dla której nie była przeprowadzana obróbka cieplna. Na wykresach ujmujących wyniki pomiarów twardości próbkę tę oznaczono 0 °C/0 min.



Rysunek 3. a) piła tarczowa do cięcia próbek, b) próbki po cięciu na pile
 Figure 3. a) circular saw for cutting samples, b) samples after sawing

Tablica 4. Dobór parametrów obróbki cieplnej (temperatura, czas, ośrodek chłodzący: powietrze, woda)
 Table 4. Selection of the heat treatment parameters (temperature, time, cooling medium: air, water)

| Temperatura | - | 740 °C | 790 °C | 840 °C | 840 °C | 840 °C | 890 °C | 940 °C |
|-------------|----|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|
| Czas | - | 25 min | 25 min | 3 min | 25 min | 130 min | 25 min | 25 min |
| Powietrze | 00 | 01 | 03 | 05 | 07 | 09 | 11 | 13 |
| Woda | | 02 | 04 | 06 | 08 | 10 | 12 | 14 |

Obróbkę cieplną wykonano używając pieca muflowego Nabotherm P330 (rys. 4). Po przeprowadzonej obróbce cieplnej badane próbki przecięto w połowie. Następnie pręty zainkludowano w urządzeniu marki Struers CitoPress-20. Dalsze przygotowanie próbek do badań twardości polegało na wyrównaniu przeciętej powierzchni za pomocą maszyny Struers Tegamin-25 przy użyciu papierów ściernych o następujących gradacjach ścierniwa: 220, 400, 600, 800 i 1200.



Rysunek 4. Obróbka cieplna w piecu mufowym Nabotherm P330

Figure 4. Heat treatment in a muffle furnace Nabotherm P330

Badania twardości badanych próbek wykonano stosując pomiar twardości metodą Rockwella. Użyto w tym celu twardościomierza marki Zwick/ZHR przedstawionego na rys. 5. Podczas badania zastosowano dwa rodzaje wgłębników. Był to stożek diamentowy o kącie rozwarcia 120° przy pomiarach w skali HRC oraz stalowa kulka hartowana o średnicy $1/16''$ dla skali HRB. Obciążenie całkowite wynosiło odpowiednio 1 471 kN dla stożka i 980 kN dla kulki [9]. Każda próbka została zbadana w pięciu miejscach w równych odległościach, począwszy od krawędzi do rdzenia próbki. Próbka nr 10 została natomiast zbadana w dziesięciu miejscach wzdłuż średnicy. Miejsca pomiarów twardości dla próbki nr 10 przedstawiono na rys. 6.

Przed przystąpieniem do badań właściwych sprawdzono prawidłowość działania twardościomierza na płycie wzorcowej, której twardość wynosiła 62,37 HRC. Wykonano pięć pomiarów, których wartości zawierały się w granicy błęd pomiarowego.



Rysunek 5. Twardościomierz Zwick/ZHR do badań twardości metodą Rockwella

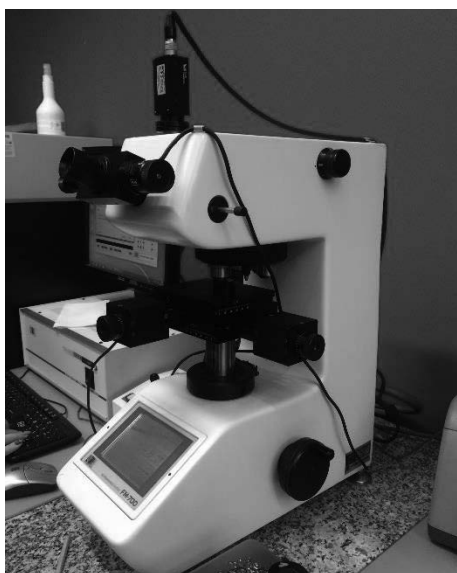
Figure 5. Hardness tester Zwick/ZHR for hardness test by Rockwell method



Rysunek 6. Miejsca pomiarów twardości a) dla próbki nr 10 wygrzanej w temperaturze 840°C przez 25 min, b) dla pozostałych próbek.

Figure 6. Hardness measurement locations a) for sample No. 10 heated at 840°C and 25 minutes b) for other samples.

Po zbadaniu twardości wszystkich próbek za pomocą metody Rockwella, część próbek została dodatkowo zbadana za pomocą metody Vickersa. Badanie to ma na celu porównanie wyników otrzymanych w obu przypadkach. Ponowne pomiary wykonano przy udziale mikrotwardościomierza Future-Tech FM-700 przedstawionego na rys. 7. Przykładowy wynik pomiarów przedstawiono na rys. 8. Wyniki wszystkich pomiarów twardości zostały ujednocione i zapisane w skali HV.



Rysunek 7. Mikrotwardościomierz Future-Tech FM-700,
Figure 7. Microhardness tester Future-Tech FM-700.

3. WYNIKI

Wyniki pomiarów twardości próbek chłodzonych w powietrzu oraz w wodzie przedstawiono odpowiednio na rys. 8, 9 i 10. Wykresy (rys. 9 i 10) przedstawiają twardość w funkcji odległości od rdzenia próbki.

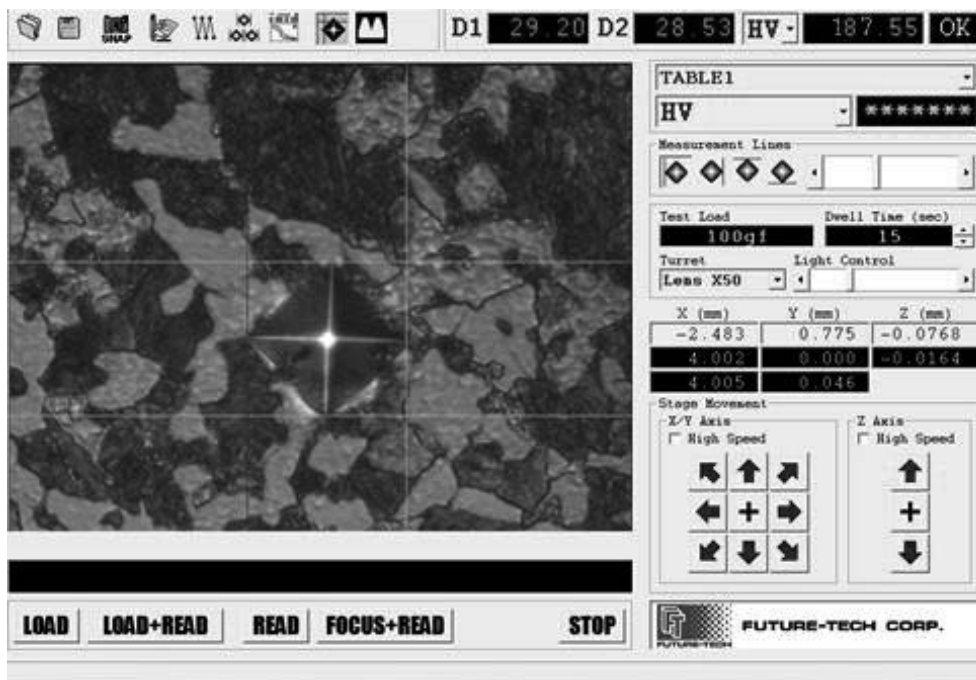
Twardość próbki bazowej (oznaczonej na rys. 9 jako 0 °C/0 min) wynosi od 202 do 205 HV. Próbka wyżarzana normalizująco w temp 840 °C i przez 25 min uzyskała twardość mieszczącą się w zakresie od 190 do 200 HV (rys.9). Próbka wygrzewana w temp. 840°C przez 25 min schłodzona w wodzie wykazuje największą twardość na brzegu spośród próbek (rys. 10). Przebieg twardości jest podobny do krzywych U¹. Twardość spada wraz z odległością od powierzchni próbki do wartości 370 HV w rdzeniu (rys. 10). Dokładny przebieg zmian twardości tej próbki w funkcji od odległości od rdzenia przedstawiono w postaci wykresu na rysunku 11. Próbka hartowana z temperatury 790°C wykazuje bardzo podobny przebieg krzywej, natomiast wartość twardości na powierzchni jest niższa i wynosi około 625 HV. Charakter przebiegu krzywej jest zbliżony do tego, który przedstawia krzywa próbki hartowanej z temperatury 840°C/ 25min (rys. 11). Kolejne próbki wykazują analogiczne właściwości.

Wyniki badań twardości próbek chłodzonych w wodzie odpowiadają wartościom stali hartowanej przedstawionej w tabelicy 2. Dla odległości 1 mm od krawędzi materiału jest to zakres 55÷65 HRC co odpowiada 590÷740 HV. Dla odległości 11 mm (próbka badana – pręt \varnothing 25) od krawędzi jest to natomiast zakres 22÷32 HRC, który odpowiada 250÷320 HV. Uzyskane wyniki pomiarów twardości poszczególnych próbek nie odbiegają od siebie znacznie.

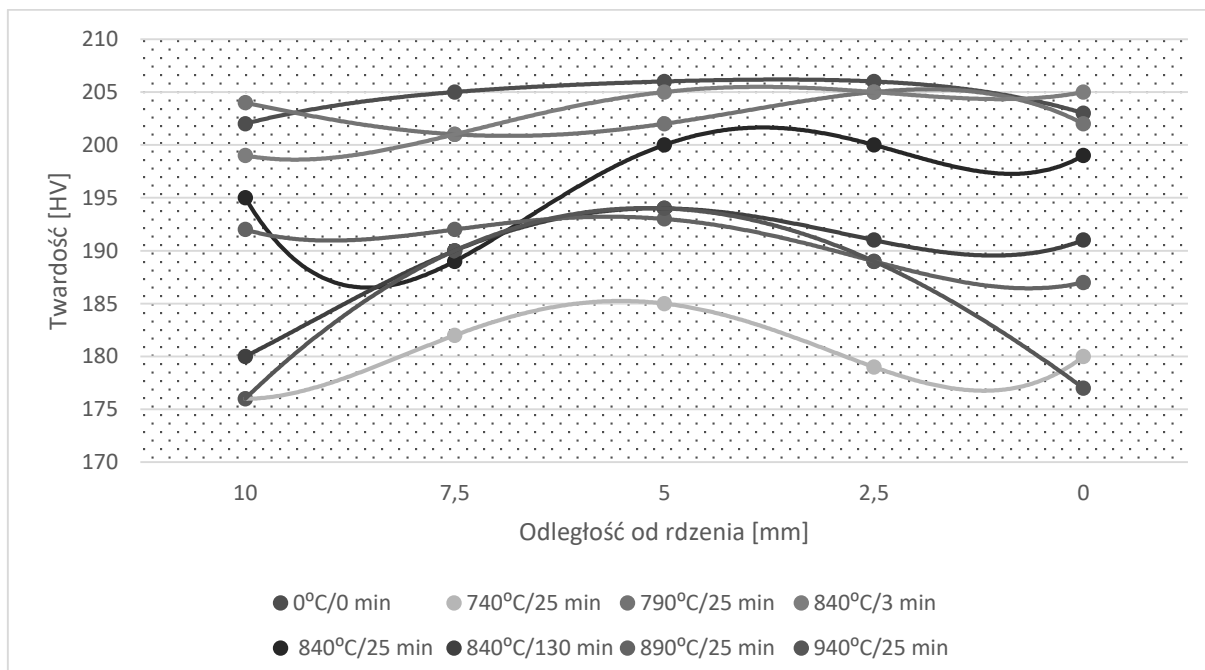
Poszczególne odstępstwa w uzyskanych wynikach są związane z miejscem pomiaru, gdzie przeważała struktura ferrytyczna lub perlityczna. Przykład tych struktur stali możemy zaobserwować na rysunku 8. Przedstawiony został zrzut ekranu wykonany podczas mierzenia twardości metodą Vickersa próbki wygrzanej w temp. 890°C przez 25 min, schłodzonej w powietrzu. Uzyskano wartość 188 HV, co możemy zaobserwować w prawym górnym rogu

¹ Nazwa Krzywe U jest związana z kształtem krzywych twardości wyznaczonych w metodzie badania hartowności opracowanej przez K. C. Baina i rozwiniętej przez M. A. Grossmana dla stali płytko i średnio hartujących się [8].

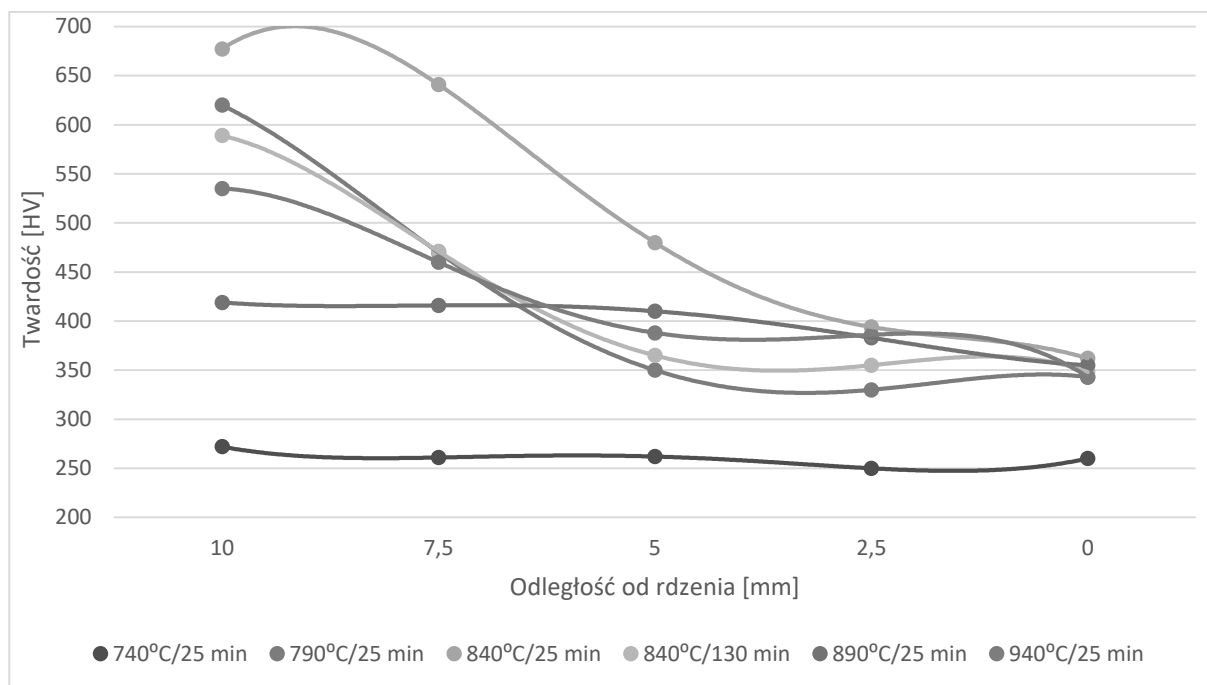
rysunku 8. Wyniki uzyskanych pomiarów twardości oscylują w zakresie 175÷225 HV, które po przeliczeniu na R_m wynoszą 558÷710 MPa i są zgodne z wartościami przedstawionymi w tabelicy 3, czyli są zgodne z normą PN-EN ISO 683-1:2018-09 dla stali jakościowej do ulepszenia cieplnego 1.0503 (C45) po wyżarzaniu normalizującym.



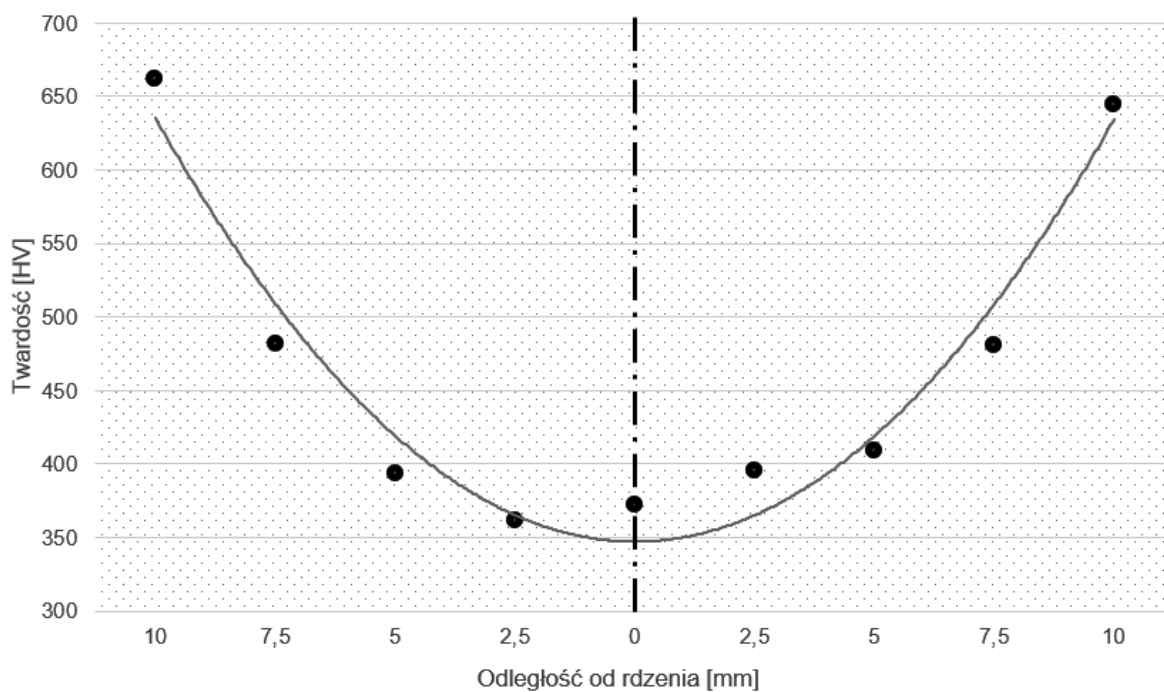
Rysunek 8. Twardość próbki grzanej w temperaturze 670°C / 25 min., chłodzonej na powietrzu, Figure 8. Hardness of the sample heated at the temperature of 670°C / 25 min, air cooled.



Rysunek 9. Twardość próbek chłodzonych na powietrzu w odległości od krawędzi do rdzenia. Figure 9. Hardness of the samples cooling on air at the distance from the edge to the core.



Rysunek 10. Twardość próbek chłodzonych w wodzie w odległości od krawędzi do rdzenia
 Figure 10. Hardness of the samples cooling in water at the distance from the edge to the core



Rysunek 11. Twardość próbki nr 10 o optymalnych parametrach obróbki cieplnej w odległości od rdzenia próbki
 Figure 11. Hardness of the sample no. 10 with optimal parameters of the heat treatment at the distance from the core

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można formować następujące wnioski:

- próbka bazowa, nie poddana obróbce cieplnej wykazuje twardość mieszczącą się w zakresie od 201 HV do 206 HV i jest zgodna z normą [9],
- twardość próbki wyżarzanej normalizująco w temperaturze 840°C przez 25 min mieści się w zakresie od 190 HV do 200 HV i nie zależy od miejsca pomiaru. Próbki wyżarzane normalizująco w temperaturze za niskiej wykazują twardość 176÷204 HV a za wysokiej 180÷192 HV,
- twardość próbki hartowanej w temperaturze 840 °C przez 25 min mieści się w zakresie od 370 HV do 670 HV i zależy od miejsca pomiaru. Najwyższa twardość występuje na krawędzi próbki i zmniejsza się w kierunku rdzenia próbki. Podobne zależności występują w próbkach hartowanych z temperatur 790 °C /25 min, 840 °C/130 min, 940 °C/25 min.

LITERATURA

1. Głowacka M., Metaloznawstwo, Wyd. Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 1996,
2. Hucińska J., Metaloznawstwo – materiały do ćwiczeń laboratoryjnych, Wyd. Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 1995,
3. Dobrzański L. A., Wprowadzenie do nauki o materiałach, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2007,
4. Dobrzański L. A., Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 2002,
5. Rudnik S., Metaloznawstwo, Wyd. III PWN Warszawa 1996,
6. Zawora J., Podstawy technologii maszyn, Wydawnictwo Szkole i Pedagogiczne, Warszawa 2013,
7. Szewieczek D., Ćwiczenia laboratoryjne z obróbki cieplnej stopów metali, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999,
8. Staub F., Metaloznawstwo, Śląskie Wyd. Techniczne, Katowice 1994.
9. PN-EN ISO 683-1:2018-09 Stale do obróbki cieplnej, stale stopowe i stale automatowe -- Część 1: Stale niestopowe do hartowania i odpuszczania,
10. PN-EN ISO 6507-1:2018-05 Metale -- Pomiar twardości sposobem Vickersa -- Część 1: Metoda badania,
11. PN-EN ISO 6508-1:2016-10 Metale -- Pomiar twardości sposobem Rockwella -- Część 1: Metoda badania.



Destruction of footwear and sewing materials by impact

V. Danylchuk^a, O. Polishchuk^b, T. Romanets^c, S. Lisevich^d, M. Bonek^e

Khmelnytskyi National University, Faculty of Engineering Mechanics, Khmelnytskyi, Ukraine
email: ^a nejmakvit@gmail.com, ^b opolishchuk71@gmail.com, ^c tromanec@gmail.com,
^d lisevichsv@gmail.com

^e Silesian University of Technology, Mechanical Engineering Faculty, Department of Engineering Materials and Biomaterials, Gliwice, Poland

Abstract: The issue destruction of footwear and sewing materials by impact is considered

Keywords: drummer, working tool, material, kick, of light industry operations

1. INTRODUCTION

The destruction of light industry materials by impact is due to the ability to transform the amount of movement of the drummer into a pulse of great force [1]. This explains the widespread use of percussion machines in various industries. Currently, the phenomenon of impact is used in percussion-mechanical equipment to perform various operations.

The garment, footwear and leather goods industries of light industry have specific technological operations that distinguish one industry from another, but are widely used operations similar to all industries and they are performed on equipment (presses) with reciprocating motion of the working bodies. Such operations include: cutting parts for shoes, clothes and leather goods; perforation on parts; punching holes for metal fittings. These operations involve the interaction of the working bodies of the press with materials that have different physical and mechanical properties. The interaction is shock. In this case, the executive body of the press must cut the material or make holes in it. In most cases, the process of destruction of the material is carried out by a single blow of the drummer on the working tool. The working tool (cutter, punch) is immersed in the material under the action of a voltage wave after hitting the working body of the press.

The impact effect when performing these operations is mainly achieved on equipment that uses pneumatic, hydraulic and electromechanical drives. An urgent issue is the destruction of materials during the impact of the above operations on the press equipment with linear electric motors (LEM) as a drive. The working body of the equipment with LEM moves at a speed an order of magnitude higher than the equipment with other drives [2]. Therefore, the issue of shock destruction of light industry materials in the performance of these operations is an urgent task.

2. ANALYSIS OF RECENT RESEARCH AND PUBLICATIONS

The impact phenomenon is widely used in technological operations in various industries. This explains the large number of scientific papers devoted to the study of various aspects of this issue, from the essence of the process of collision of solids and ending with the theory of interaction of working tools with materials and their impact destruction.

The study of impact processes is one of the most pressing problems of mechanics related to the evaluation of the behavior of working tools and materials under impulse loads. The works of Alabuzheva P.M, Alexandrova E.V, Manzhosova V.K, Manuesova V.K, Sarueva L.A, Tagaeva B.T, Shaposhnikova I.D are devoted to the destruction of materials by impact action and the study of longitudinal oscillations in impact machines. Simon R. and others [3].

3. TASKS SETTING

In recent years, there has been a lot of new information that expands the boundaries of knowledge of collision processes, energy transfer through intermediate elements, shock destruction of materials through the creation of more advanced experimental equipment. Methods for calculating impact systems consisting of several elements of different configurations and methods for their experimental verification have been developed. All this has significantly advanced the theory of impact destruction of various materials and allowed to solve a number of important practical problems related, in particular, the design of impact machines and working tools [1].

Therefore, the task is to generalize the experience gained, using their own, in order to create a unified applied theory of calculation of impact systems for light industry operations, as in the technical literature there is no information about their performance in shock mode.

It is necessary to consider the processes and phenomena that occur in the system percussion machine - working tool - material - base (cutting plate) and to investigate how the geometric dimensions of working tools, the properties of materials on the efficiency. the transfer of impact energy to the polymeric material during their impact destruction and which is a parameter for optimizing this process.

4. PRESENTATION OF THE MAIN MATERIAL

The process of destruction of footwear, clothing and leather goods by a single blow transmitted through an intermediate link to the working tool can be used in the shock performance of the above technological operations of light industry. To perform them, the working tool (cutter, punch) is immersed in the material under the action of a voltage wave after hitting the drummer (or together with the drummer) of the press with hydraulic, electromechanical or electromagnetic drive. Based on this, we can identify three initial positions of the working tool (Fig. 1).

1. At the time of the voltage wave, the working tool touches the material (Fig. 1, a).
2. At the time of receipt of the voltage wave, the working tool is at a short distance from the material, ie not close to it (Fig. 1, b).
3. The working tool is fixed on the drummer, ie there is no intermediate link (Fig. 1, c).

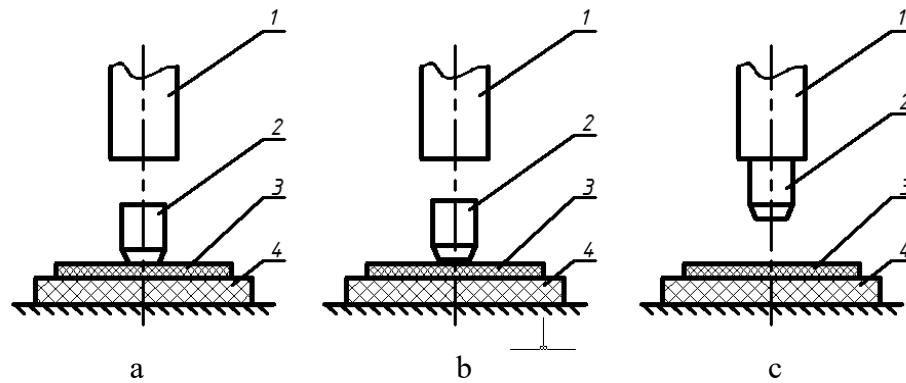


Figure 1. Scheme of energy transfer from the press drummer through the working tool of the material: 1-drummer; 2-working tool; 3-material; 4-base (cutting plate)

In the first case, the compression stress wave that has reached the contact surface begins to move this surface with the mass velocity of the parts in the wave u and with an average force:

$$F = \frac{m\upsilon}{t}, \quad (1)$$

where m - mass of the drummer; υ - pre-impact speed; t - impact time.

Assume that the cross section of the striker and the working tool is the same, the material has the same properties, and the force F remains constant throughout the impact period (rectangular shape of the stress wave).

Obviously, the actual stress depends on the strength properties of the material and the size of the contact area of the blade of the working tool. Thus, the compression stress wave causes a force exceeding the resistance of the material to immersion when moving the contact surface of the tool blade, resulting in its destruction with the formation of a leading crack.

In the second case, the compression stress wave that has reached the free surface is reflected from it in the form of a tensile wave, moving the end of the blade with twice the mass velocity of the parts in the wave u . The movement of the end of the blade will be twice as large as the contact surface of the end of the striker.

Reaching the end of the drummer, the tensile wave is reflected in the form of a compression wave and again reaches the working tool, moving it in the same direction as in the first case. This will continue until the surface of the blade is close to the material. Then the immersion is in the same way as in the first case. Experiments show that the energy losses in the voltage wave passing through the working tools are insignificant [1].

In the third case, the compression stress wave goes to the deformation of the material, almost without energy loss.

One of the main conditions of the correct technology of cutting, perforation, punching should be considered rebound compensation, ie the creation of such a force of the working tool to the material, which would ensure constant contact of the blade of the working tool with the material before each impact.

The rebound of the working tool with the drummer occurs when the resistance of the material to the immersion of the blade increases during the impact period so that it becomes greater (being related to the contact area) by the value of the stress in the wave passing along the drummer. In this case, the contact surface begins to reflect the compression wave, which causes a rebound. The maximum value of the voltage in the reflected wave in the limit case

may be equal to the voltage in the initial pulse. This occurs when the blade of the working tool ceases to sink, and the material behaves as a fixed boundary, without deforming under double force F .

Consider the process of interaction of a moving work tool (cutter, punch) with the material for case 3, as an ideal case of energy transfer. With this interaction, there is virtually no energy loss, and all stored energy goes to perform the technological operation.

The material is destroyed directly by impact with a hammer with a working tool attached to the cutter (Fig. 2). Subsequently, the blade of the cutter is immersed in the material, overcoming the resistance of the increasing material. Obviously, the resistance to immersion increases the faster the higher the fiber content of the material and the greater the contact area of the cutter blade. In plastic materials, all the energy of the working tool is spent on plastic deformation.

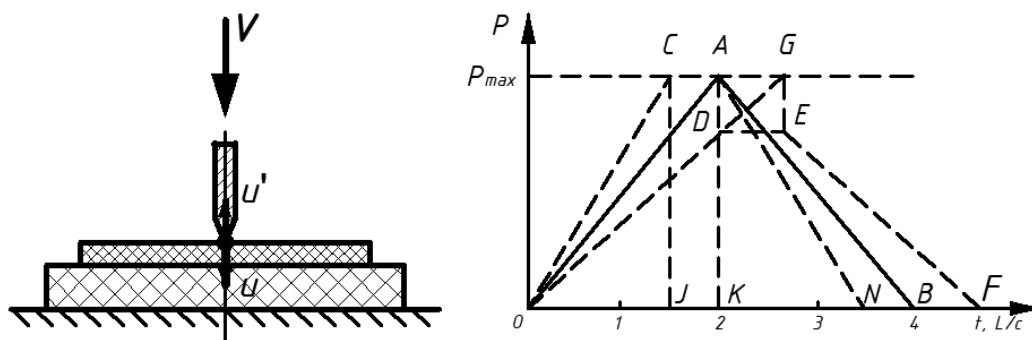


Figure 2. The scheme of the moving working body (cutter) and the schedule of a pulse of force $P(t)$ on a contact platform of a blade of a cutter: c - constant speed; L - length of the drummer

The process of destruction of light industry materials by a mobile working tool (cutter) has been studied by many scientists, including Yu.P. Zibin, V.P. Zibin, V.N. Garbaruk, M.M. Maisel, W.S. Lebedev, I.I. Arkhipov, I.A. Plevako, V.I. Tolochko, A.I. Komissarov, V.P. Kornilov, A.R. Molchanov, D.R. Amirkhanov, K.P. Vasiliev, V.E. Margolin, M.I. Chobitko, G.P. Bazyuk [4]. The interaction of the cutter blade with the material was considered from the standpoint of statics, ie did not take into account the nature of changes in force (impact force) over time and wave phenomena accompanying the impact of the striker with a working tool on the material. The main theoretical prerequisite is the condition of equality of kinetic energy of the working tool to the destruction of the material and the deformation of the impact part of the tool.

From the equation expressing this condition, a number of formulas were obtained that relate the depth of immersion of the cutter blade with the greatest impact force on the material, which served as a theoretical basis for calculating the impact cutting of parts from different materials. The magnitude of the maximum force using these formulas is determined approximately based on the value of the pulse equal to the amount of movement of the drummer at the time of contact with the surface of the material. It is impossible to determine the true force of impact on the material, as according to the formulas of classical mechanics (without the involvement of wave theory) it is impossible to calculate the time during which the impact lasts. It can be determined experimentally, but it is quite difficult with small thicknesses of shoe and garment materials used to make shoes and clothes. Such objective inaccuracies make known assumptions that reduce the value of the above formulas. In particular, these formulas do not sufficiently reveal the mechanism of interaction of the cutter blade with the

material during the immersion period and therefore cannot be used for theoretical justification of optimization of the felling process.

Consider the process of interaction between the blade of a moving cutter and the material from the standpoint of elementary wave theory. At the initial moment of immersion, the blade of the cutter does not feel much resistance of the material and its speed is little different from the impact speed. As it deepens, the resistance of the material to immersion increases, and the speed of movement of the blade decreases. This change in the speed of the lower part of the drummer can not propagate instantly over its length, it moves in the form of an elastic wave of compression stress. Reaching the upper end of the striker, the compression wave is reflected and begins to propagate back to the cutter as a tensile wave, reducing the speed of the striker by an amount equal to twice the mass velocity of the particles in the wave.

Since the compression stress wave occurs continuously when the cutter blade is immersed, its reflection from the opposite end of the striker is also continuous, reducing the speed of its movement. The blade of the movable cutter is immersed in the material at a rate that decreases due to increasing resistance of the material. The destruction of the material takes place by compressing and cutting. When the material is sufficiently elastic, compression stresses appear in it, the energy of which is spent on destruction. The stress on the blade of the movable cutter is equal to the stress in the compression wave propagating from the contact upwards.

The immersion of the movable cutter takes place until the compression wave reflected from the upper end of the striker does not extinguish the rate of fall. When the mass velocity of the particles in the compression stress wave u reaches $\frac{1}{2}$ of the value of the pre-impact velocity v , the upper end of the impactor will be the first to stop. Indeed, when the compression wave is reflected from the free surface and a tensile wave occurs, the mass velocity of the particles doubles. Thus, the upper (free) end gets a speed equal in value to the pre-shock, but in the opposite direction:

$$v_1 = -2u - 2\left(\frac{1}{2}\right)v = -v. \quad (2)$$

Adding the speeds gives zero speed, respectively, the upper end of the drummer stops. The voltage in the wave at this time is equal to:

$$\sigma = \frac{\rho cv}{2} \quad (3)$$

But the impact continues for some time, which is necessary in order to completely remove the wave-reflected pressure stretches at the contact of the cutter blade with the material.

We find on the basis of elementary wave theory qualitative relationships between the initial conditions of the collision: pre-impact velocity; the size of the percussion part of the drummer; material characteristics and impact characteristics. The latter include the depth of immersion of the cutter blade, the time of impact, the greatest impact force. The task is to use the energy of the moving drummer in an optimal way.

Let the moving drummer with the cutter hit the material with speed v (Fig. 2). The maximum force with which the contact area of the blade can act on the material is expressed by the formula:

$$P_{\max} = A\rho cv \quad (4)$$

where A - the cross-sectional area of the drummer; ρ - the density of the drummer material; c - speed of sound in the drummer.

Obviously, the same value can be achieved by the resistance of the material to the immersion of the cutter blade.

We will assume that the dependence of the resistance of the material to immersion on time and depth of the cutter blade is straightforward.

At the moment of contact with the blade of the cutter material up the drum begins to propagate a wave of compressive stress with a linearly increasing mass velocity of particles u . At the same time the cutter is immersed with speed u' . The values of these velocities are related to the pre-impact velocity ratio:

$$v = u + u' . \quad (5)$$

At shock interaction of a cutter with material three fundamentally different cases can take place.

1. Immunity resistance increases with such intensity that it reaches the value P_{\max} at the end of time $< 2L/c$ (Fig. 2, direct OC). During this period, the reflected tensile wave does not have time to reach the contact area of the blade and the force of action on it remains equal to P_{\max} for some time (segment CA), the immersion does not pass. From the moment of contact of the reflected tensile wave (point A) begins the decrease in force P_{\max} , which ends at the time of arrival of the wave with a velocity amplitude equal to v (point N). Since the tensile wave is a mirror image of the compression wave, then. $\angle ANK = \angle COJ$.

2. Immersion resistance reached its maximum value P_{\max} at time $2L/c$ (point A). At the same time, the contact area of the blade reached the reflected wave of tension.

In the following period there is a decrease in the force P acting on the contact along the line AB, which is a mirror image of the line OA. Obviously, from the moment of force P reduction (point A) the immersion of the blade ends, and the point B corresponds to the end of the blow.

3. Immersion resistance P has not reached its maximum value P_{\max} over time $2L/c$. The deepening of the blade could continue (segment DG), but the reflected tensile wave, which appeared with increasing amplitude of the same intensity as in the compression wave, at each new moment of time reduces the force acting on the contact by as much as it increases. Thus, from the moment of time $2L/c$ (point D) the immersion of the blade ends. The resistance P to immersion remains constant for some time until it is possible to reach the value P_{\max} (point E), and then decreases along the line EF, which is a mirror image of OD.

Analyzing the described cases of interaction of the movable cutter with the material, we can see that the optimal one is the second. Indeed, the work performed by the cutter when the cutter blade is immersed in the material is equal to the energy of the voltage wave generated in the drummer during the period of force increase, ie when the blade is deepened. For the second case, it is determined by the area of the triangle OAK:

$$W_0 \approx \int_0^{2L/c} P^2(t) dt \quad (6)$$

where W_0 - the work of the cutter when immersed in the material.

For the first and third cases, the operation of the cutter when immersed in the material is determined by the areas of the triangles OCJ and ODK, respectively, which when determining the wave energy give smaller values compared to the second case. Thus, the greatest work of destruction of the material can be done in the second case. As will be shown below, the

inclination of the line $P(t)$ to the time axis t depends on the change of the reduced contact area S with the depth of immersion h (Fig. 3), ie the angle of sharpening of the blade α :

$$S = 2lhtg\left(\frac{\alpha}{2}\right), \tag{7}$$

where l - blade length.

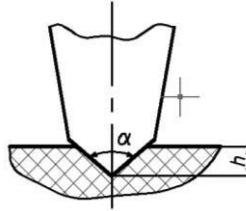


Figure 3. Profile of the cutter blade

In the optimal case, half of all energy can be spent on useful work (Fig. 2). The second half, corresponding to the triangle ABK, is spent on the elastic deformation of the striker and bounce. At once it is possible to notice, that in other cases the energy spent on these processes is more, than that is useful (CANJ and KDEF trapezoid).

Depth of immersion of a blade of a cutter:

$$h = \frac{P_{\max}}{2[\sigma_{\text{dyn}}]tg\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \tag{8}$$

where σ_{dyn} - dynamic hardness of the material, determined experimentally.

Substituting expression P_{\max} (4) into formula (8), we obtain:

$$h = \frac{A\rho cv}{2[\sigma_{\text{dyn}}]tg\left(\frac{\alpha}{2}\right)}. \tag{9}$$

Let's write down the work spent on destruction of material, in a kind:

$$W_0 = \frac{P_{\max}h}{2}. \tag{10}$$

Substituting expression (4) and (8) here, we obtain:

$$W_0 = \frac{A^2\rho^2c^2v^2}{4[\sigma_{\text{dyn}}]tg\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \tag{11}$$

Accordingly, other things being equal, the value W_0 is determined by the angle of sharpening of the blade α .

Energy of a moving cutter:

$$W = \frac{mv^2}{2} \tag{12}$$

where m – the mass of the cutter and the drummer is equal $Al\rho$.

Given that in the optimal case, 50% of energy can be used for useful work, we equate:

$$\frac{mv^2}{4} = W_0 \tag{13}$$

Substituting here W_0 instead of its expression (11) and replacing m with $Al\rho$, we obtain the formula for the angle α :

$$\operatorname{tg}\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{A\rho c^2}{[\sigma_{\text{dyn}}]lL} \quad (14)$$

Replacing ρc^2 with E , in the final version, write:

$$\alpha = 2\operatorname{arctg} \frac{AE}{[\sigma_{\text{dyn}}]lL} \quad (15)$$

where α - the angle of sharpening of the blade of the cutter, which determines the optimal process of impact cutting.

Substituting the value (15) in formula (9), we obtain the expression for the optimal depth of immersion of the blade in the material:

$$h_0 = \frac{\nu L}{2c}. \quad (16)$$

Determine the total impact time T_n of the cutter on the material for all cases of collision.

From Fig.2 it is obvious that in the optimal (second) case:

$$T_n = \frac{4L}{c} \quad (17)$$

On the basis of the accepted rectilinear dependence $P(t)$ and $P(h)$ we will make a proportion:

$$h_0 l : \left(\frac{2L}{c}\right) = h : t,$$

where:

$$t = \left(\frac{h}{h_0}\right) \left(\frac{2L}{c}\right).$$

In this case, it is more convenient to measure the time at intervals equal $\frac{L}{c}$ (the time of the sound wave of the distance equal to the length of the drummer), so the last expression is written as:

$$t' = \frac{2h}{h_0}. \quad (18)$$

Substituting expressions (9) and (16), we obtain:

$$t' = \frac{2AE}{[\sigma_{\text{dyn}}]lL \operatorname{tg}\left(\frac{\alpha}{2}\right)}. \quad (19)$$

In the first case of collision $t' < 2$ (Fig. 2, the segment OJ corresponds to time t'). The segment $JK = 2 - t'$, then follows from the geometric shape of the OCNA pulse:

$$T_n = 2 \left(\frac{2-t'}{2} + t' \right) \frac{L}{c} = \left[2 - \frac{2AE}{[\sigma_{\text{dyn}}]lL \operatorname{tg}\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \right] \frac{L}{c}. \quad (20)$$

In the third case $t' > 2$, thinking similarly, we find:

$$T_n = 2 \left(\frac{t' - 2}{2} + t' \right) \frac{L}{c} = \left[\frac{6AE}{[\sigma_{dun}] L l t g \left(\frac{\alpha}{2} \right)} - 2 \right] \frac{L}{c} \quad (21)$$

It is obvious that the time found by formulas (17), (20) and (21) has a normal dimension.

Thus, consideration of the process of interaction of the movable cutter with the material on the basis of elementary wave theory makes it possible to determine analytically the greatest value of force P_{\max} at the blade contact area, depth h of blade immersion, impact duration T_n and find their values corresponding to optimal cutting conditions.

We will analyze the boundary conditions in the solid material that occur in the area of contact with the working tool.

Under the boundary conditions at the contact of working tools with the material in the shock types of cutting, perforation, punching means such a stressful state, which leads to the destruction of the material under the contact area of the blade.

Most materials of footwear, clothing and leather goods are visco-elastic and visco-elastic-plastic materials [5]. The first are characterized by the absence of plastic deformations at the time of pre-destruction, their behavior under the action of external forces is subject to Hooke's law, ie the stress is proportional to the deformation to the moment of destruction. The second in some period of pre-destruction begin to show plastic properties, ie their deformation increases disproportionately to the acting stress. Obviously, this separation is to some extent conditional, as in its pure form, these properties are never manifested due to the heterogeneity of the properties of certain materials. However, the study of the behavior of some materials that have well-defined viscoelastic and viscoelastic-plastic properties, when exposed to different types of destructive loads helps to establish quantitative patterns of destruction of similar materials, which is important for the operation felling, and to improve the technology of felling and press equipment.

The analysis of scientific works on the study of shock cutting of materials of footwear, clothing and leather goods showed that they can be divided into two groups. The first includes the most numerous (almost all) studies, which are based on the premise of the analogy of immersion of the blade of the working tool under the action of impact to static immersion of the wedge. As a result of such a load under the action of impact force in the material develops a stress field, which causes the appearance of a leading crack, which further causes its destruction (cutting) and depends on the geometric dimensions of the blade and the temporary resistance of the material to cutting.

It is proposed to include in the second group the study of impact fracture of materials, which is based on the premise of the wave nature of the interaction of the working tool with the material. Such works on destruction of sewing and footwear materials were not carried out. This was probably due to the difficulty of conducting experimental research and the capabilities of measuring and recording equipment.

There are works to study the destruction of rocks materials. In these works, emphasizing the homogeneity of the stress state under the tool blade site under static and dynamic loading, the authors of these works pay much attention to the process of energy transfer by a voltage wave, as well as the destruction effect associated with internal reflection of the wave array. Similar indicators can be used to characterize the dynamic destruction of materials in the footwear, clothing and leather goods industries.

The influence and nature of the wave processes that take place during the transfer of impact energy and the interaction of the working tool with the material can be obtained through the use of modern research methods, as well as the latest electronic equipment and devices.

Consider the boundary conditions of the stress state of the material preceding the destruction and the process of immersion of the working tool. We present the surface of the material as a plane of an isotropic half-space with idealized elastic properties. Under the action of a concentrated force P in this space there is a stress field (Fig. 4); the isolines of the principal stresses in accordance with the solution of the Business's problem have in the vertical plane the form of circles tangent to the boundary of the half-space at the point of application of force P . In the case of action on the material of the blade length l , the force P is the load per unit length of the blade. Theoretical conclusions are confirmed by the results of experiments with photoelastic materials conducted by the author [1]. At the same time there is no fundamental difference in the structure of voltage fields under shock and static loads.

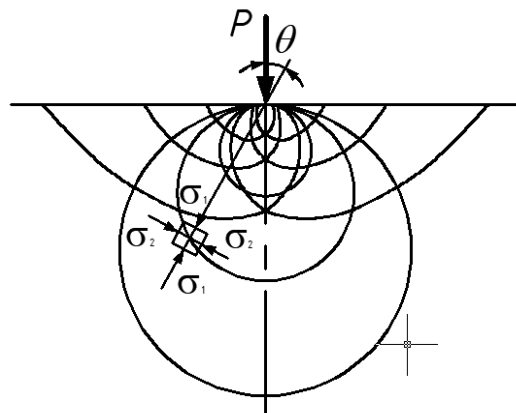


Figure 4. The stress field in an elastic half-space under the action of a concentrated force

It is obvious that the isolines of the stress field in an isotropic elastic half-space are isolines of the maximum tangential stresses determined:

$$\tau_{\max} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \quad (22)$$

where σ_1 i σ_2 - main stresses.

According to Mor's theory, the destruction of solids takes place when the maximum tangential stress τ_{\max} reaches the limit value, which is also called the shear limit stress. It is known from [1] that the stress τ_{\max} acts on sites inclined at an angle of 45° to the main stresses. Therefore, at each point of the isolines of the principal stresses, the maximum tangential stress acts on the elementary site, the angle of inclination of which to the radius-vector coinciding in the direction of the principal stress σ_1 is 45°

At the beginning of the destruction of the elastic half-space, the crack that originated in it begins to develop along the shear line, ie in the direction of stress τ_{\max} , and moves from one radius-vector to another, hitting a new isoline with a smaller value τ_{\max} . The curve along which the crack of the future beginning of the destruction (cutting) of the material develops must have a constant angle of inclination to the radius of the vector at any point in the half-space. This

property has a logarithmic spiral, which was first described by Descartes and later intensively studied by Bernoulli.

According to Business's formula, the radial stress (in Fig. 4) is determined by the formula:

$$\sigma_r = \frac{2P \cos \theta}{\pi r} \quad (23)$$

where P - the force related to the length of the blade of the working tool; θ - the angle between the radius vector and the vertical; r - the length of the radius vector.

According to form (23), the main stress at the point of force is equal to infinity, but the real contact area of the blade has a certain width and therefore $r \neq 0$.

Experiments with photoelastic materials and theoretical studies conducted in [1] show that the greatest stresses occur at some depth from the surface, which depends, in particular, on the width of the contact pad. Thus, if we take the width of the site equal $2a$, the greatest stresses occur at depth a . The same conclusion follows from the placement of the voltage at an angle of 45° to the main stresses.

As noted above, real materials of footwear and clothing production can only be conditionally attributed to isotropic elastic materials. Therefore, the shock destruction of materials by a working tool is similar to the theoretical process with the deviation of individual results in one direction or another while maintaining at the same time well-defined averages.

In the case of shock types of cutting, perforation, punching, immersion of the working tool in the material occurs from the very beginning of the impact - the receipt of the initial voltage wave. Under the blade, in the zone of greatest stresses, begins to grow the core of the compressed material (Fig. 5, a), which is followed by a smoother redistribution and transfer of shock pulse pressure to the surrounding material array. An increasing compression volume is formed in the array with a stress gradient that is constantly increasing toward the core of the seal. The increase in stress is due to the immersion of the blade and the growth of the seal core, and as a result of internal reflection in the depth of the array of wave energy emitted by the blade.

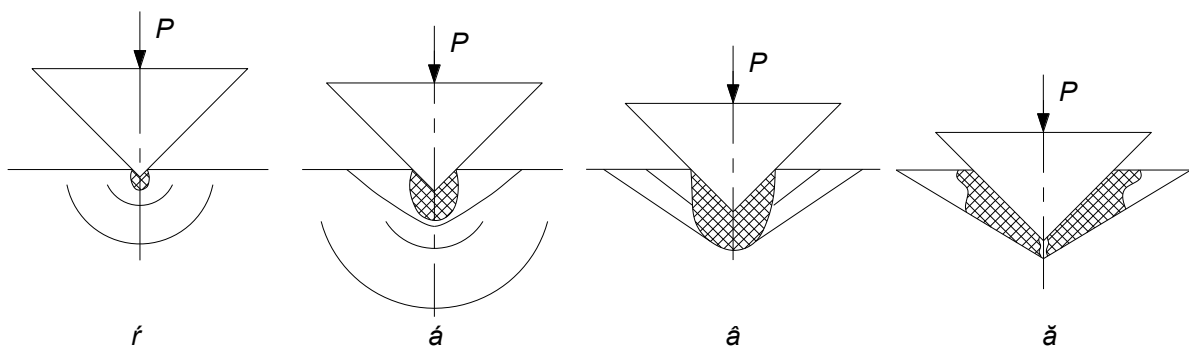


Figure 5. Scheme of impact fracture of polymeric material with a wedge-shaped tool

When the stress reaches the limit value for a certain material in the area adjacent to the core, cracks begin to emerge, which develop along the cut lines, releasing some elastic energy and cause rupture of the compression volume of a certain layer of material (Fig. 5, b).

Then the picture repeats itself. In the next layer adjacent to the core, the voltage reaches a critical value. There is the emergence of a crack, its development and cutting a new portion of material. (Fig. 5, c). Then the nucleus grows again, and so on until the resistance of the material to the immersion of the blade is not equal to the force of the pulse or the impact ends. At this

point, the stress on the contact surface drops, the pressure on the seal core decreases sharply, and the elastic energy accumulated in the intact volume of compression goes to cut and spread the remaining layers of material (Fig. 5, d).

To quantify the results of the destruction of the material by shock load, some researchers use the concept of "dynamic hardness of the material" [σ_{din}]. This value is the limiting value of the stress at the contact of the blade with the material at which the material is destroyed during the impact. When immersing the wedge-shaped blade, the contact area increases uniformly, which is accompanied, as experiments show, by a relatively uniform increase in the force of resistance to immersion.

The dynamic hardness of the same materials, especially anisotropic, can vary widely. These fluctuations are explained by the influence of those defects and inhomogeneities of properties, as a result of which, according to Griffiths' theory, the destruction of solids begins.

For the practical use of impact energy when performing operations of cutting, perforation, punching of the greatest interest is the optimal process of destruction of the material under the blade of the cutter. The criterion for such a process is the minimum energy consumption with the highest efficiency. energy transfer of the material. The energy intensity of the fracture can vary within certain limits depending on the geometric dimensions of the working tool and the impact parameters. But under the same conditions, the main role in optimizing the technological process is played by efficiency. impact energy transfer.

With each combination of the angle of sharpening of the blade of the cutter and the dynamic hardness of the material, the energy loss during impact will be different. Thus, with a small sharpening of the blade and low dynamic hardness of the material, the resistance to immersion increases more slowly and most of the energy is reflected in the form of a tensile wave. At a large angle of sharpening of the blade of the cutter (larger initial contact area) and a material with a higher coefficient of dynamic hardness of the material is also reflected most of the energy, but in the form of a compression wave. Accordingly, for each specific initial pulse there is an optimal ratio of the angle of sharpening of the cutter blade and the dynamic hardness of the material at which the efficiency maximum energy transfer.

5. CONCLUSIONS

1. The destruction of the material during the transfer of impact energy from the striker with the working tool attached to it, or from the striker through the working tool is accompanied by the appearance under the tool contact of a three-dimensional compression zone with a seal core and varying stress gradient; the appearance of a leading crack when the stress reaches the value of the dynamic hardness of the material and its subsequent destruction (cutting). At the same time immersion of a blade passes in most cases smoothly with gradual increase in resistance of immersion.

2. The impact energy is transmitted to the polymer material through the contact area similar to the energy transfer at the boundary of the two rods (working tool and polymer material). The second rod (polymeric material) can change the cross-sectional area in the duration of the impact from zero to infinity.

3. The dependence of the immersion resistance P on the depth of the recess h and the time t during which the blade is immersed can be approximated by a straight line in the case of linear dependence of the reduced contact area on the depth of the blade depth and linear change of voltage amplitude in the initial pulse.

4. The magnitude of the angle of sharpening of the blade, which determines the pattern of changes in the reduced contact area, affects the efficiency. the transfer of impact energy to the polymeric material and is a parameter for optimizing the process of impact execution of the cutting operation.

BIBLIOGRAPHY

1. Shelkovnikov I.G., Impact energy utilization in drilling processes, L, Nedra, 1977, 159 s.
2. Polishchuk O.S, The process of energy transferring while shock performance, Scientific Notes, 2018, Issue 63, S.163-171.
3. Zhukov I.A., Development of scientific and methodological foundations for the study and improvement of shock systems (on the example of machines used in the destruction of fragile media), Abstract dissert.... of the candidate of techn. Sciences, 01.02.06, Zhukov Ivan Alekseevich, Tomsk, 2010, 32 s.
4. Polishchuk O.S., Improving the efficiency of the use of press equipment in light industry, dissert.... of the candidate of techn. Sciences, 05.05.10, Polishchuk Oleh Stepanovich, K., 2001, 155s.
5. Polishchuk O.S., Karmalita A.K., Burmistenkov O.P., Polymeric materials for the production of light industry products and their physical and mechanical properties, Bulletin of Khmelnytskyi National University, 2018, №2, S. 134 – 140.



28 stycznia 2022
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

MIĘDZYNARODOWA STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Struktura i własności powłoki Ti(C,N) naniesionej na podłoże z węglików spiekanych

E. Dróżdż^a, D. Pakuła^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: daniel.pakuła@polsl.pl

Streszczenie: Celem pracy było zbadanie struktury i własności powłoki Ti(C,N) nałożonej metodą PVD CAE na płytkę wielostrzową wykonaną z węglików spiekanych typu H15X. W celu określenia wpływu powłoki na własności powierzchni przeprowadzone zostały badania: jakościowej i ilościowej analizy składu chemicznego, obserwacji mikroskopowych, mikrotwardości, chropowatości, adhezji powłoki do podłoża oraz odporności na zużycie ściernie.

Analiza wyników badań wykazała strukturę jednolitą kolumnową powłoki z niejednorodną powierzchnią pokrytą mikrocząsteczkami w postaci kropli. Zaobserwowano spadek chropowatości powierzchni, niemal dwukrotny wzrost mikrotwardości powłoki w porównaniu z podłożem oraz wzrost odporności na zużycie ściernie powłoki. Stwierdzono dobrą adhezję do podłoża. Na tej podstawie można wnioskować, że powłoka Ti(C,N) w znacznym stopniu wpływa na poprawę własności powierzchniowych, a zarazem trwałość narzędzia.

Abstract: The aim of the work was to investigate the structure and properties of the Ti(C,N) coating applied by the PVD CAE method on the indexable insert made of sintered carbides of the H15X type. In order to determine the influence of the coating on the surface properties, the following tests were carried out: qualitative and quantitative analysis of the chemical composition, microscopic observations, microhardness, roughness, abrasion resistance and adhesion of the coating to the substrate.

The analysis of the test results showed a uniform columnar structure of the coating with a heterogeneous surface covered with microparticles in the form of droplets. A decrease in surface roughness, an almost twofold increase in the microhardness of the coating compared to the substrate and an increase in the abrasion resistance of the coating was observed. Good adhesion to the substrate was found. On this basis, it can be concluded that the Ti(C,N) coating significantly improves the surface properties and tool life at the same time.

Słowa kluczowe: Powłoka Ti(C,N), PVD, Węglik spiekany, Materiały narzędziowe

1. WSTĘP

Kluczowym warunkiem stawianym materiałom narzędziowym jest ich trwałość, która bezpośrednio wpływa na wydajność procesu obróbki materiałów. Materiały narzędziowe mimo swoich dobrych własności jak duża twardość, odporność zmęczeniowa, niejednokrotnie samodzielnie już nie spełniają wymaganych warunków. Rozwijające się wciąż technologie obróbki skrawaniem wymagają coraz lepszych własności materiałów, z których wykonywane są narzędzia. Jest to wyjątkowo ciężkie do spełnienia ze względu na trudne warunki, w jakich pracują narzędzia skrawające, jak wysoka temperatura, czy duże naciski jednostkowe. Często stosowanym ze względu na jego efektywność zabiegiem poprawy trwałości narzędzi jest nanoszenie twardych powłok ochronnych, których głównym celem jest ograniczenie zużycia ostrza skrawającego. Proces nakładania powłok wykonywany jest wieloma opracowanymi metodami, które można dopasować do typu materiału podłoża oraz rodzaju powłoki.

Jedną z najbardziej powszechnych obecnie technik PVD z wykorzystaniem plazmy jest metoda katodowego naparowania łukowego CAE (*ang. Cathodic Arc Evaporation*). Jest to metoda, wykorzystująca wysoką energię osadzania jonów i atomów – 150 eV. Polega na otrzymaniu zjonizowanych par metalu za pomocą wyładowania łukowego zimną katodą. Łuk powstaje między elektrodami, gdzie anoda jest zewnętrzną elektrodą a katoda znajduje się w centrum i wykonana jest z odparowywanego materiału. Odparowany materiał skrapla się na podłożu tworząc cienki film na powierzchni wsadu. Proces przeprowadzany jest pod niskim ciśnieniem w atmosferze gazu reaktywnego [1-4].

Powłoki poprawiają wydajność procesu obróbki skrawaniem przez zapewnienie zmniejszenia wpływu warunków procesu na powierzchnię ostrza przez zwiększenie twardości, zmniejszenie tarcia i temperatury skrawania oraz ograniczenie dyfuzji. Powłoki wpływają na ułatwienie transportu wióra, zmniejszanie chropowatości obrabianych powierzchni. Jedną z powłok, która stwarza duże możliwości w zastosowaniu, jako powłoka przeciwozrywcowa na narzędzia skrawające jest powłoka Ti(C,N). Powłokę tę można nakładać na różnego rodzaju podłoża takie jak stal, węgliki spiekane czy ceramika narzędziowa. Powłoka Ti(C,N), wykazuje zwiększenie twardości, zmniejszenie zużycia ściernego oraz współczynnika tarcia, co bezpośrednio wpływa na trwałość a zarazem dłuższy czas użytkowania narzędzia. Powłoka ta stwarza możliwość zastosowania technik skrawaniem na sucho, co znacznie ograniczy zużycie szkodliwych materiałów eksploatacyjnych [5-10].

Powłoki ochronne zapewniające zwiększenie odporności na zużycie znajdują zastosowanie w produkcji już od ponad pół wieku i wciąż są szeroko stosowane a technologie nanoszenia ciągle się rozwijają.

2. MATERIAŁ DO BADAŃ

Badania przeprowadzone zostały na płycie wielostrzowej. Materiał do badań został dostarczony w postaci płytek wiolostrzowych trójkątnych ściętych z węglików spiekanych o oznaczeniu TPUN 160308 H15X. Część z dostarczonych płytek została pokryta powłoką Ti(C,N), metodą katodowego naparowania łukowego CAE.

3. METODYKA BADAŃ

Analizę składu fazowego podłoża jak i powłoki wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) na dyfraktometrze rentgenowskim X'Pert Pro firmy Panalytical.

Obserwacje powierzchni próbek po wykonanych badaniach adhezji oraz odporności na zużycie zostały przeprowadzone na mikroskopie świetlnym wysokiej rozdzielczości Leica DVM6. Mikroskop wyposażony jest w obiektywy dające możliwość powiększenia do 2350x.

Obserwacje w dużych powiększeniach, pozwalające określić strukturę nałożonej powłoki, zostały przeprowadzone na skaningowym mikroskopie elektronowym Zeiss HRSEM Supra 35. Mikroskop ten wyposażony w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS (ang. *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*), pozwolił także na wykonanie ilościowej, jak i jakościowej analizy składu chemicznego badanych próbek w wybranych mikroobszarach.

Twardość próbek została zmierzona mikrotwardościomierzem DUH 202 firmy Shimadzu. Metoda mikrotwardości cechuje się małym obciążeniem – poniżej 2N, wykorzystywanym do pomiarów. Pomiar mikrotwardości na otrzymanych próbkach dokonano metodą Vickersa, przy obciążeniu 0,4 N. Wykonanych zostało 10 pomiarów dla każdej próbki.

Badanie chropowatości powierzchni wykonane zostało na profilografometrze Surtronic 3+ firmy Taylor Hobson. Wykonanych zostało 10 pomiarów, dla każdej z próbek przy przyjętych parametrach:

- długość pomiarowa – $L_c=0,8$ mm,
- dokładność pomiaru $\pm 0,02$ μm ,

Adhezja powłoki do podłoża została zbadana przy pomocy badania scratch test, na urządzeniu CSM REVETEST. Test zarysowania przeprowadzono przez przesuwanie diamentowego wgłębnika Rockwell C po powierzchni próbki ze stałą prędkością 10 mm/min z liniowo rosnącą siłą obciążenia w zakresie 0-100 N, z szybkością wzrostu obciążenia 100 N/min. Czulość detektora emisji akustycznej wynosiła $AE=1$.

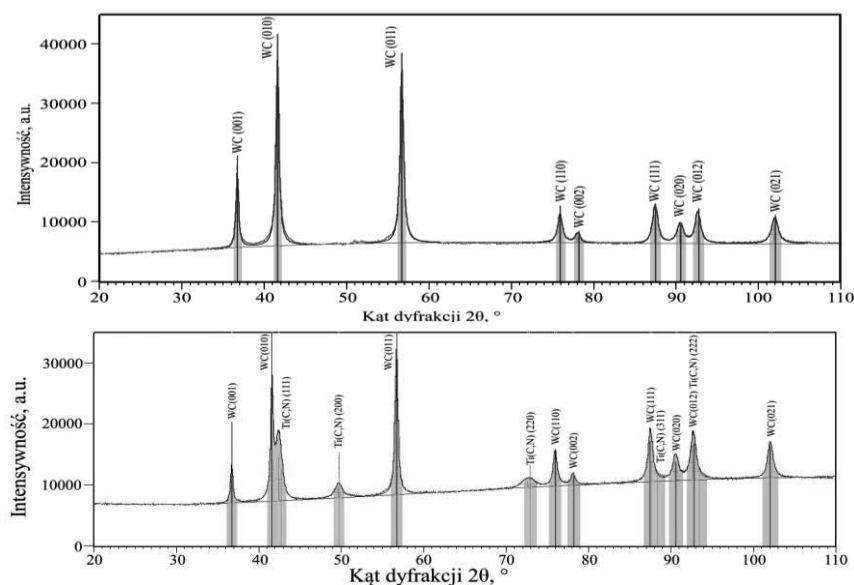
Badania odporności na zużycie metodą pin-on-disc zostały przeprowadzone na trybometrze CSM Instruments. Jako przeciwpróbkę zastosowano kulkę z Al_2O_3 o średnicy 6 mm. Badanie wykonano przy zadanych parametrach:

- promień wytarcia – 4 mm,
- prędkość – 10 cm/s,
- obciążenie – 5 N,
- dystans – 1000 m,
- częstotliwość pomiaru – 5,0 hz

4. OMÓWINIE WYNIKÓW BADAŃ

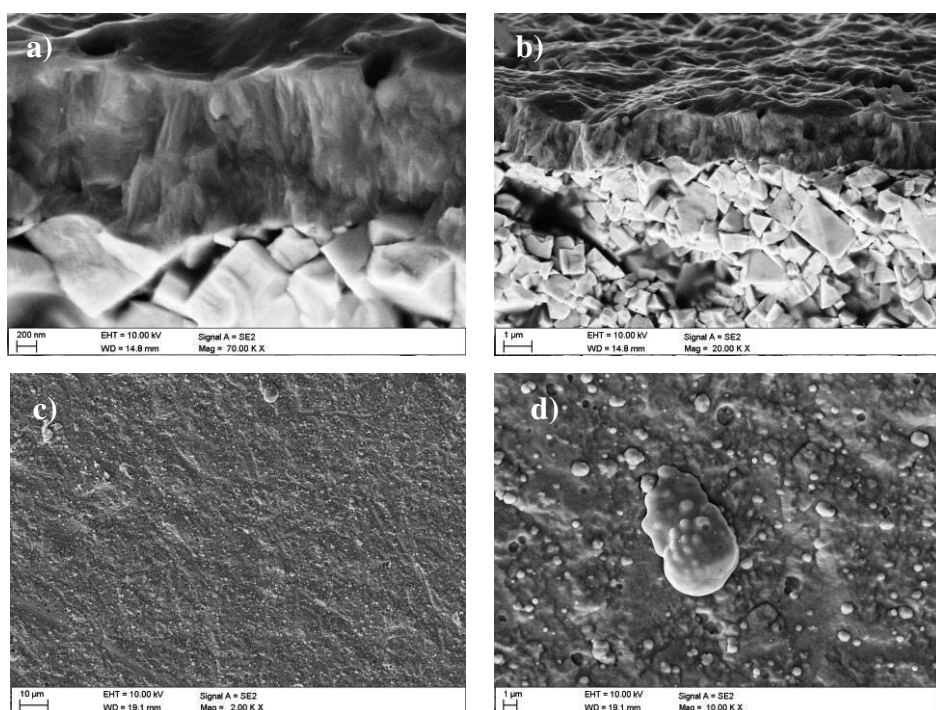
4.1. Badanie struktury i skład chemiczny

Analiza jakościowa składu fazowego realizowana metodą dyfrakcji rentgenowskiej została przeprowadzona dla podłoża oraz powłoki w celu określenia poprawności wykonania procesu osadzania powłoki. Analiza wyników dla podłoża wykazała występowanie fazy węgliku wolframu WC (Rys. 1a), co potwierdza skład chemiczny otrzymanych próbek. Badanie wykonane dla powłoki (Rys. 1b), wykazało, że na podłożu z węglików spiekanych występuje faza $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$, co potwierdza, że powłoka została nałożona zgodnie z założeniami procesu. Można również zauważyć refleksy faz WC pochodzące z podłoża, co spowodowane jest grubością powłoki, która jest mniejsza od głębokości wnikania promieni rentgenowskich w materiał.



Rysunek 1. Dyfraktogram rentgenowski próbki: a) z węglików spiekanych H15X, b) powłoki Ti(C,N)

Figure 1. X-ray diffraction pattern of the sample: a) from H15X cemented carbides, b) Ti(C,N) coatings



Rysunek 2. a), b) struktura przelomu, c), d) topografia powierzchni – powłoki Ti(C,N) nałożonej na podłoże z węglików spiekanych H15X

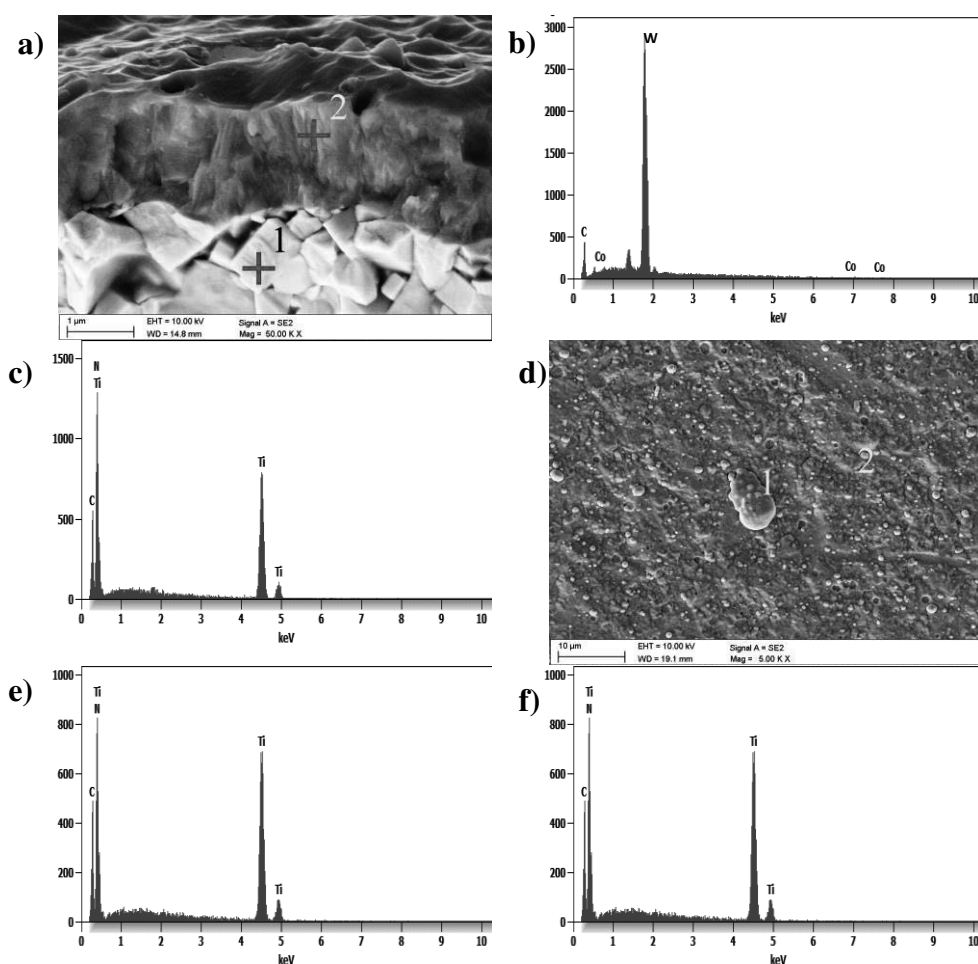
Figure 2. a), b) fracture structure, c), d) surface topography - Ti (C, N) coatings applied to the H15X cemented carbides substrate

Badania materiałograficzne wykazały, że powłoka Ti(C,N) wytworzona metodą PVD na węglkach spiekanych H15X, osiągnęła średnią grubość 1,573 μm . W wyniku obserwacji przelomu próbki można stwierdzić, że powłoka została nałożona równomiernie oraz ściśle

przylega do podłoża. Charakteryzuje się jednolitą strukturą kolumnową bez porów oraz pęknięć ze strefą II zgodnie z modelem Thorntona (Rys. 2a, 2b).

Morfologia powierzchni powłoki Ti(C,N) wykazuje niejednorodną strukturę spowodowaną obecnością licznych mikrocząsteczek w kształcie kropli (Rys. 2c, 2d.). Cząstki te osiągają rozmiary od dziesiątych części mikrometra nawet do kilkunastu mikrometrów. Większość mikrocząstek ma regularny kształt sferyczny, ale można zaobserwować mikrocząstki o nieco wydłużonym kształcie. Widoczne są również aglomeraty kropli o nieregularnych kształtach, powstałe w wyniku połączenia się kilku mikrocząstek. Zaobserwowano również wgłębienia powstałe przez oderwanie się kropelek z powierzchni powłoki po zakończeniu procesu PVD.

Analiza składu chemicznego przełomu w mikroobszarach potwierdziła zawartość pierwiastków odpowiednich dla podłoża oraz powłoki (Rys. 3a-c). Analiza mikroobszarów z powierzchni powłoki (Rys. 3d-e) wykazała, że krople składają się z tych samych pierwiastków, co powłoka, lecz wykazują większe stężenie tytanu (Tab. 1) [10, 11].



Rysunek 3. Wyniki badań EDS na mikroobszarach płytki wielostrzowej z węglików spiekanych H15X z nałożoną powłoką Ti(C,N): a) mikrostruktura przełomu (badanie 1) b) analiza EDS z obszaru 1.1, c) analiza EDS z obszaru 1.2, d) mikrostruktura powierzchni (badanie 2), e) analiza EDS z obszaru 2.1, f) analiza EDS z obszaru 2.2

Figure 3. The results of the EDS tests on the micro-areas of the H15X cemented carbides insert with the Ti(C,N) coating: a) fracture microstructure (test 1) b) EDS analysis from area 1.1, c) EDS analysis from 1.2 area, d) surface microstructure (test 2), e) EDS analysis from area 2.1, f) EDS analysis from area 2.2.

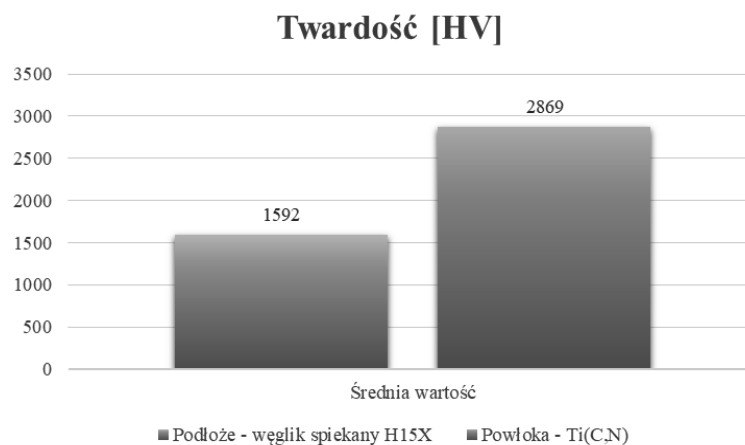
Tablica 1. Stężenie pierwiastków w mikroobszarach płytki wielostrzowej z węglików spiekanych H15X z nałożoną powłoką Ti(C,N)

Table 1. The concentration of elements in the micro-areas of the H15X cemented carbides insert with a Ti(C,N) coating

| Pierwiastek | Stężenie masowe [%] | | | | Stężenie atomowe [%] | | | |
|-------------|---------------------|------------|------------|------------|----------------------|------------|------------|------------|
| | Obszar 1.1 | Obszar 1.2 | Obszar 2.1 | Obszar 2.2 | Obszar 1.1 | Obszar 1.2 | Obszar 2.1 | Obszar 2.2 |
| C | 5,0 | 4,4 | 4,2 | 4,6 | 43,6 | 11,6 | 11,8 | 13,2 |
| N | - | 15,9 | 11,7 | 10,4 | - | 35,9 | 28,4 | 25,6 |
| Ti | - | 79,7 | 84,1 | 85,0 | - | 52,5 | 59,8 | 61,2 |
| Co | 1,6 | - | - | - | 2,8 | - | - | - |
| W | 93,5 | - | - | - | 53,6 | - | - | - |

4.2. Właściwości mechaniczne i trybologiczne

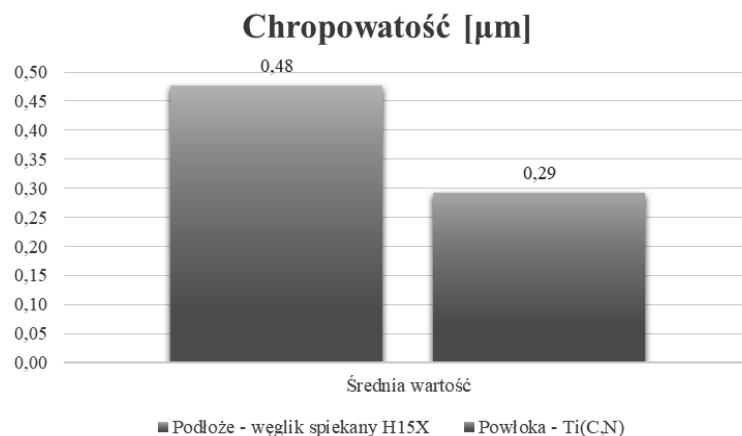
Badania twardości przeprowadzono na próbce bez powłoki oraz z nałożoną powłoką Ti(C,N). Analiza wyników twardości wykazała wysoką twardość obu materiałów. Dla węglików spiekanych H15X twardość wyniosła 1592 HV. Twardość powłoki natomiast osiągnęła niemal dwukrotnie większą wartość wynoszącą 2869 HV (Rys. 4). Wykazuje to, że proces nałożenia powłoki przebiegł poprawnie zwiększając niemal dwukrotnie twardość powierzchni płytki skrawającej.



Rysunek 4. Porównanie średnich wartości mikrohardności powierzchni płytki wielostrzowej z węglików spiekanych H15X bez powłoki oraz z nałożoną powłoką Ti(C,N)

Figure 4. Comparison of the average values of the microhardness of the surface of the H15X cemented carbides insert without coating and with the applied Ti(C,N) coating

Wyniki chropowatości powierzchni R_a płytek wielostrzowych z węglików spiekanych H15X, niepokrytych jak i pokrytych powłoką Ti(C,N), podane zostały zgodnie z normą PN-EN ISO 4287:1999. Na każdej próbce zostało wykonanych 10 pomiarów chropowatości, ze względu na to, że wartość parametru chropowatości R_a może zmieniać się zależnie od obszaru mierzonej powierzchni. Analizując wyniki badań można wywnioskować, że nałożenie powłoki znacznie obniżyło chropowatość z 0,48 μm dla podłoża do 0,29 μm zmierzone dla powłoki, co widoczne jest na Rys. 5 [5, 6, 11-13].

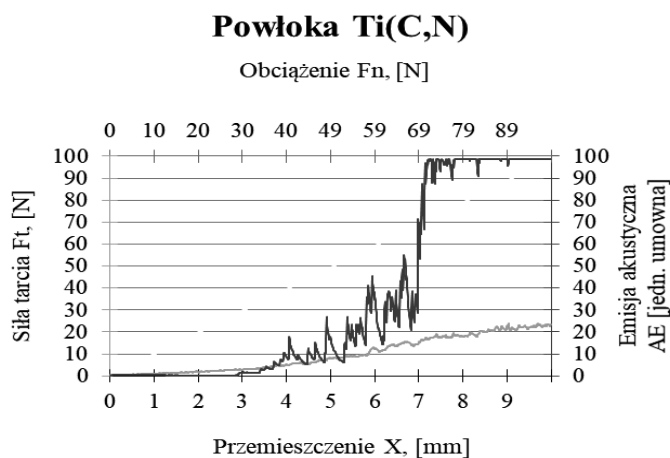


Rysunek 5. Porównanie średnich wartości chropowatości powierzchni płytki wieloostrzowej z węglików spiekanych H15X bez powłoki oraz z nałożoną powłoką Ti(C,N)

Figure 5. Comparison of the average roughness values of the surface of the H15X cemented carbides insert without coating and with an applied Ti(C,N) coating

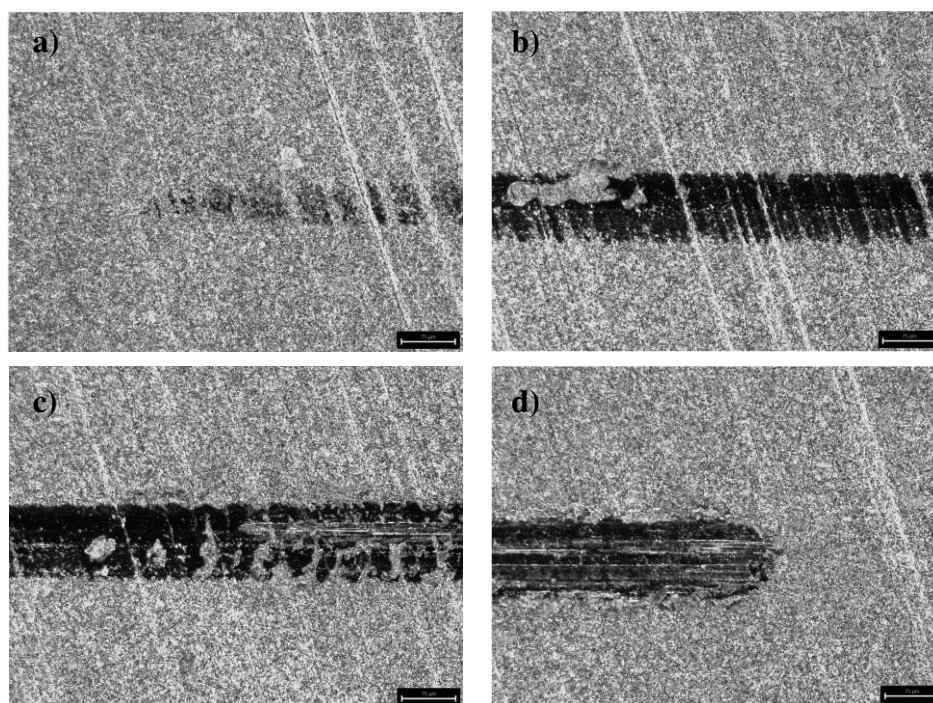
Adhezja powłoki Ti(C,N) do podłoża z węglików spiekanych H15X, została wyznaczona za pomocą testu zarysowania, przy liniowo rosnącym obciążeniu. Wyniki pomiaru zostały przedstawione na Rys. 6. Dla powłoki obciążenie krytyczne, przy którym penetrator zetknął się z podłożem, nastąpiło przy obciążeniu równym $L_{c3} = 70$ N, co zaobserwowano za pomocą obserwacji optycznych jak i zauważono gwałtowny skok emisji akustycznej.

Obserwacje mikroskopowe wykazały występowanie 4 typów uszkodzeń (Rys. 7). Pierwszym obserwowanym mechanizmem zniszczenia są pojedyncze uszkodzenia delaminacji częściowej na krawędzi wytarcia. Zwiększone obciążenie spowodowało pęknięcia konfokalne połączone ze złuszczeniem oraz licznymi odpryskami obustronnymi. Wykruszenie obustronne można zaobserwować dopiero pod koniec wytarcia [5].



Rysunek 6. Wyniki badania adhezji powłoki Ti(C,N) do podłoża, naniesionej metodą PVD CAE

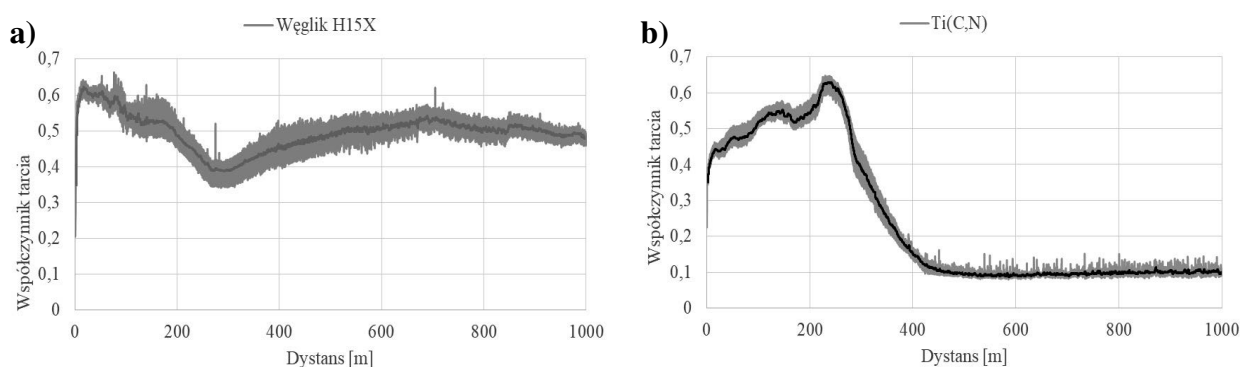
Figure 6. Results of the test of adhesion of the Ti(C,N) coating to the substrate, applied with the PVD CAE method



Rysunek 7. Ślad wytarcia badania adhezji powłoki Ti(C,N) naniesionej metodą PVD CAE do podłoża z węglików spiekanych H15X, w powiększeniu 600x: a) początek wytarcia, b) środek wytarcia, c) miejsce zniszczenia powłoki, d) koniec wytarcia

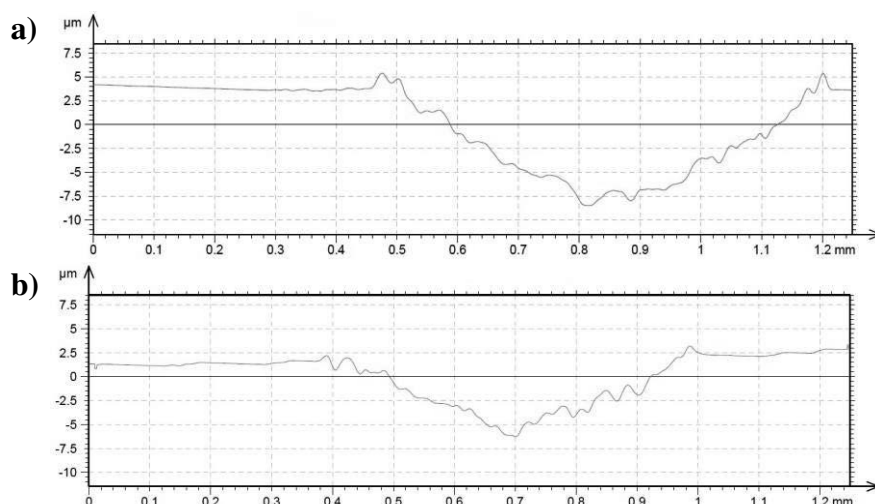
Figure 7. Abrasion trace of the adhesion test of the Ti(C,N) coating applied with the PVD CAE method to the H15X cemented carbides substrate, with a magnification of 600x: a) start of wear, b) center of abrasion, c) place of damage to the coating, d) end of abrasion

Analiza wyników badań odporności na zużycie ściernie, wykazała, że obie próbki w początkowym okresie trwania testu zmieniają wartość współczynnika tarcia, co świadczy o częściowym lub całkowitym uszkodzeniu powierzchni badanych próbek (Rysunek 8a, 8b). Po początkowych zmianach współczynnik tarcia stabilizuje się na poziomie 0,5 dla węglików spiekanych H15X oraz na poziomie 0,1 dla powłoki Ti(C,N).



Rysunek 8. Wykres współczynnika tarcia w zależności od dystansu tarcia podczas testu pin-on-disc dla: a) węglików spiekanych H15X, b) powłoki Ti(C,N)

Figure 8. Graph of the friction coefficient depending on the friction distance during the pin-on-disc test for: a) H15X cemented carbides, b) Ti(C,N) coating



Rysunek 9. Profil poprzeczny przekroju wytarcia dla: a) węglików spiekanych H15X, b) powłoki Ti(C,N)

Figure 9. Cross-sectional profile of the abrasion for: a) H15X cemented carbides, b) Ti(C,N) coating

Na Rys. 9a i 9b przedstawiona została geometria śladów wytarcia, gdzie można zauważyć różnicę w kształcie profilów wytarcia dla podłoża i powłoki. Głębokość wytarcia dla węglików wynosi 13,9 μm, a dla powłoki 9,6 μm. Wyznaczone średnie szerokości wytarc, wynoszą 611,88 μm dla próbki bez powłoki oraz niemal dwukrotnie mniejsza 334,61 μm dla próbki z powłoką. Wyliczona objętość usuniętego materiału dla węglików spiekanych wynosi 151,32 mm³, natomiast dla powłoki objętość ta jest czterokrotnie mniejsza i wynosi 37,67 mm³. Można zauważyć, że dla powłoki wytarcie jest płytsze i węższe, co wskazuje na mniejsze zużycie [11]. Wyniki badań jednoznacznie wskazują na poprawę odporności na zużycie ściernie próbki po nałożeniu powłoki Ti(C,N) w porównaniu do wyników bez nałożonej powłoki.

5. PODSUMOWANIE

Po przeprowadzonej analizie wyników można stwierdzić poniższe wnioski:

1. Metodami rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej potwierdzono fazę WC dla podłoża oraz fazę Ti(C,N) dla powłoki.
2. Struktura powłoki jest jednolita kolumnowa bez zauważalnych pęknięć. Na powierzchni powłoki występują liczne mikrocząstki w kształcie kropli o wielkości sięgających kilku mikrometrów. Na podstawie badań spektrometrem EDS stwierdzono, że krople posiadają zwiększone stężenie tytanu.
3. Twardość próbki wzrosła prawie dwukrotnie, a chropowatość powierzchni powłoki zmniejszyła się niemal dwa razy, w porównaniu do powierzchni podłoża.
4. Adhezja do podłoża jest dobra $L_c=70$ N, z charakterystycznymi rodzajami uszkodzeń (delaminacja, pęknięcia konfokalne, złuszczenie, wykruszanie obustronne) obserwowanymi dla powłoki Ti(C,N) nałożonej na węgliki spiekane.
5. Na podstawie wykonanych badań odporności na ścieranie stwierdzono, że powłoka Ti(C,N) wykazuje mniejsze zużycie niż podłoża, na co wskazuje: mniejszy współczynnik tarcia, czterokrotnie mniejsza objętość usuniętego materiału, oraz węższy i płytszy ślad wytarcia.

LITERATURA

1. Dobrzański L.A., Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa, 2006.
2. Kula P., Inżynieria warstwy wierzchniej, Monografie, Łódź, 2000;
3. Lévy F., Film Growth and epitaxy: Methods, Encyclopedia of Condensed Matter Physics, 2005, Pages 210-222.
4. Sung-Yong C., Sang-Jin L., Chung-Hyo L., Akiyoshi C., Nanometer-ranged metallic coatings by noble pulsed cathodic arc Deposition, Proceedings of the International Symposium on Novel Materials Processing by Advanced Electromagnetic Energy Sources March 19–22, 2004, Osaka, Japan 2005, Pages 83-86.
5. Dobrzański L.A., Staszuk M., PVD and CVD gradient coatings on sintered carbides and sialon tool ceramics, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, vol. 43 issue 2, 2010; p. 552-576.
6. Pakuła D, Staszuk M., Gołombek K., Śliwa A., Mikuła J., Structure and properties of the tool ceramics with hard wear resistant coatings, Arch. Metall. Mater., Vol. 61 (2016), No 3, p. 1265–1270.
7. Żukowska L., Mikuła J., Staszuk M., Musztyfaga-Staszuk M., Struktura i własności powłok PVD naniesionych na podłoże z cermetali, Archives of metallurgy and materials, vol. 60, issue 2, 2015, p. 727-733.
8. Banaszek K., Pietnicki K., Klimek L., Wpływ zawartości węgla i azotu w powłokach Ti(C,N) na ich wybrane właściwości mechaniczne, Obróbka Plastyczna Metali vol. XXVI nr 1 (2015), s. 33–46.
9. Madej M., Ozimina D., Kowalczyk J., Pawelec K., Właściwości powłok TiCN wytwarzanych techniką PVD, Obróbka metalu, nr 4/2017, s. 9-13.
10. Sun H., Billard A., Luo H., Zheng W., Zheng X., Dai M., Lin S., Shi Q., Sanchette F., Influence of carbon content on the mechanical properties of TiCN–Cu nanocomposite coatings prepared by multi-arc ion plating, Vacuum 187, 2021, p. 1-9.
11. Pakuła D, Forming of the surface structure and properties of tool's ceramic inserts with improved abrasion resistance, Archives of Material Science and Engineering, vol. 64, issue 2, 2013, p. 55-96.
12. Siwak P., Garbiec D., Peta K., Effect of TaC–NbC additive on durability of WC–Co cutting edges. Inżynieria Materiałowa 4 (224) (2018) p. 153-157.
13. Shugurov A., Kazachenok M., Mechanical properties and tribological behavior of magnetron sputtered TiAlN/TiAl multilayer coatings, Surface & Coatings Technology 353 (2018), s. 254–262.

Struktura i własności kompozytów polimerowo-ceramicznych

J. Dziduch^a, K. Gołombek^b G. Matula^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych,
email: joandzi206@student.polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Badania Materiałów,
email: klaudiusz.golombek@polsl.pl

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

Streszczenie: Celem badań było wytworzenie kompozytu polimerowo-ceramicznego i zbadanie jego własności oraz struktury w zależności od zawartości popiołu. Przygotowanie próbek do badań opierało się na przesianiu popiołu lotnego na frakcję poniżej 25 μm , a następnie wytworzeniu mieszaniny z samej żywicy epoksydowej i utwardzacza, jak również z dodatkiem 0,5%, 1%, 2% i 5% zawartości popiołu lotnego. Próbki poddano badaniu udarności, statycznej próbie trójpunktowego zginania, a następnie analizie struktury z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego. Na podstawie uzyskanych wyników badań wykazano, że najlepszymi własnościami wytrzymałościowymi charakteryzują się kompozyty z 1% zawartością popiołu.

Abstract: The aim of the research was to produce a polymer-ceramic composite and then to study its properties and structure depending on contents of fly ash. The preparation of the samples for the study was based on sieving the fly ash to a fraction below 25 μm and then producing the mixture from epoxy resin and hardener alone, as well as with the addition of 0.5%, 1%, 2% and 5% fly ash content. The samples were subjected to impact test, static three-point bending test, and then structure analysis using scanning electron microscope. On the basis of the obtained results it was shown that polymer composites with 1% content of fly ash are characterized by the best strength properties.

Słowa kluczowe: kompozyty, polimery, popiół lotny

1. WSTĘP

Korzystniejsza cena zarówno kompozytów, jak i polimerów w stosunku do pozostałych materiałów inżynierskich dostępnych na rynku, a także ich zdolność modyfikacji oraz wysokie własności, przyczyniają się do coraz bardziej powszechnego wykorzystania ich w wielu gałęziach przemysłu [1].

Przez wiele lat popiół lotny uzyskiwany ze spalania biomasy, węgla kamiennego czy brunatnego był składowany, a jego ilość stopniowo się namnażała. Spowodowane to było nieznaną sposobu radzenia sobie z jego utylizacją, ze względu na możliwość występowania w jego składzie metali ciężkich, które stanowią zagrożenie dla naturalnego środowiska. Dopiero zastosowanie strategii gospodarki obiegu zamkniętego pozwoliło na zminimalizowanie tego problemu. Głównym założeniem gospodarki cyrkularnej jest zasada, że odpady w całości lub częściowo stają się na nowo surowcem, który można ponownie użyć do wytworzenia produktu. Coraz częściej przeprowadzane badania zastosowania popiołu lotnego w kompozytach, a szczególnie w kompozytach polimerowych, dają nadzieję na odnalezienie nowego źródła wykorzystania tego ubocznego produktu spalania [2-6].

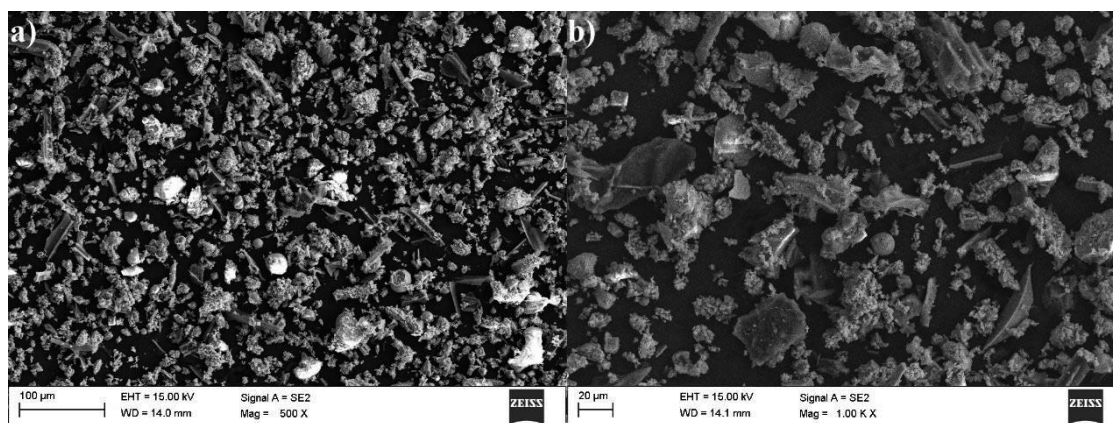
Poprzez zastosowanie w kompozytach polimerowych zbrojenia w postaci cząsteczek popiołu lotnego, jak również ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , TiC , SiO_2 , czy SiC , uzyskane zostają lepsze własności produktu. Podwyższona zostaje jego odporność na ścieranie, korozję oraz pękanie, jak również twardość i wytrzymałość w podwyższonej temperaturze [7-9].

W niniejszej pracy zbadano wpływ dodatku popiołu lotnego o różnym udziale masowym na strukturę i własności wytrzymałościowe kompozytów o osnowie żywicy epoksydowej, w porównaniu do czystego polimeru.

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Kompozyty polimerowo-ceramiczne wytworzono na bazie trzech składników:

- A. żywicy epoksydowej Epidian 5 firmy Cedar[®], która pełni rolę osnowy w kompozytach. Przed utwardzeniem występuje jako plastyczne tworzywo, którego lepkość maleje przy jednoczesnym wzroście temperatury. Może ona również ulegać krystalizacji w ujemnych temperaturach z uwagi na swoją stosunkowo dużą czystość, jednakże wraz ze wzrostem temperatury krystalizacja ta zanika [10].
- B. utwardzacza Z-1 firmy Cedar[®] dodawanego w celu usieciowania żywicy epoksydowej. Zastosowanie odpowiedniego rodzaju utwardzacza jest odpowiedzialne za zmianę własności utwardzanego wyrobu. W przypadku wykonywanych próbek z żywicy epoksydowej Epidian 5 oraz dodatku utwardzacza Z-1, dochodzi do powstania twardego tworzywa odznaczającego się wysoką wytrzymałością na zginanie oraz ściskanie, a także niską udarnością [10, 11].
- C. ceramicznych cząstek pochodzących z popiołu lotnego, wykorzystanych jako wzmocnienie w kompozytach. Popiół poddano analizie sitowej w celu jego separacji na frakcję poniżej 25 μm . Analizę przeprowadzono w wytrząsarce do sit testowych EML digital plus firmy HAVER&BOECKE, przy następujących ustawieniach: czas przesiewania 10 minut, interwał, czyli przerwa w trakcie cyklu wibracyjnego wynosząca 8 oraz amplituda mierząca 1.4. Na Rysunku 1 przedstawiono morfologię cząstek popiołu charakteryzującego się wielkością poniżej 25 μm .



Rysunek 1. Zdjęcia SEM popiołu lotnego, a) powiększenie 500x, b) powiększenie 1000x
 Figure 1. SEM pictures of fly ash, a) magnification 500x, b) magnification 1000x

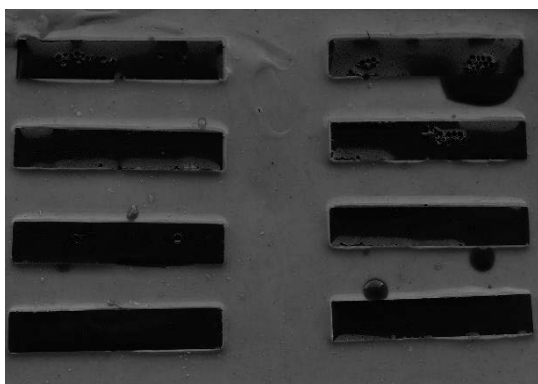
2.1. Przygotowanie próbek do badań

Wykonano próbki z czystego polimeru oraz kompozytów o zawartości 0,5%, 1%, 2% oraz 5% popiołu lotnego. W pierwszym etapie wytwarzania próbek odmierzone na wadze laboratoryjnej AS 310/X firmy Radwag 70 g żywicy epoksydowej Epidian 5 do każdego z przygotowanych pojemników. Następnie do odmierzonej żywicy chemoutwardzalnej dodano popiół lotny. Uzyskaną mieszaninę mieszano powolnym, jednostajnym ruchem przez kilka minut, w celu całkowitego wymieszania cząstek popiołu lotnego z Epidianem 5 przy jak najmniejszej liczbie tworzących się pęcherzyków powietrza. Następnie do każdego z pojemników z mieszaniną żywicy i odpowiedniej zawartości popiołu, dodano utwardzacz Z-1. Zastosowaną ilość utwardzacza obliczono na podstawie stosunku 100 części wagowych Epidianu 5 do 10 części wagowych utwardzacza Z-1. Obliczoną ilość utwardzacza dodano do każdego z pojemników wykorzystując wagę laboratoryjną. Następnie wszystkie trzy składniki mieszano ze sobą przez kilkanaście minut, ze względu na czas żelowania utwardzacza. Mieszanie odbywało się z użyciem powolnego, jednostajnego ruchu. Po upływie 10 minut, zawartość każdego z pojemników wiano do uprzednio przygotowanych silikonowych form na próbki. Zalane formy odstawił na minimum 24 h w celu usieciowania utwardzacza, co doprowadziło do zastygnięcia próbek. Na Rysunku 2 widoczna jest przykładowa forma zalana mieszaniną Epidianu 5 z 2% zawartością popiołu lotnego oraz Utwardzacza Z-1 po upływie 24 h. Natomiast na Rysunku 3 zestawiono uzyskane próbki kompozytów każdej z frakcji popiołu lotnego. W analogiczny sposób wykonano również próbki polimerowe z samej żywicy Epidian 5 i utwardzacza Z-1, z pominięciem etapu dodania popiołu lotnego.

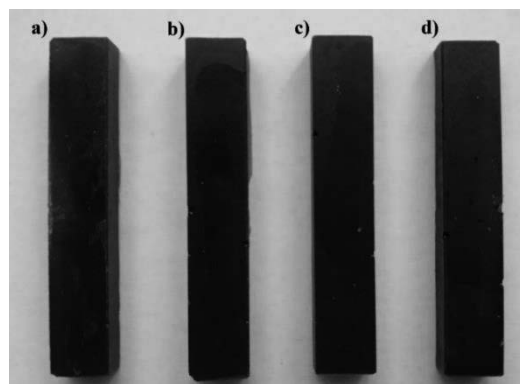
Przyjęte oznaczenia próbek przedstawiono w Tabeli 1.

2.2. Badanie udarności młotem Charpy'ego

Badanie udarności metodą Charpy'ego przeprowadzono z wykorzystaniem młota wahadłowego HIT25P firmy Zwick/Roell (Rysunek 4) wg normy ISO 179. W przypadku badań pracy łamania (udarności) młotem Charpy'ego otrzymanych kompozytów, rozstaw podpór ustawiono na szerokość 40 mm. Odpowiednio wytworzone próbki bez karbu zamocowano w urządzeniu, a następnie poddano badaniu, wykorzystując wahadło o energii wynoszącej 1 J. Wykonano po trzy próby udarności dla każdej z grup.



Rysunek 2. Zalana forma na próbki kompozytowe z żywicy epoksydowej, 2% popiołu lotnego
 Figure 2. Flooded mold for composite samples of epoxy resin, 2% fly ash

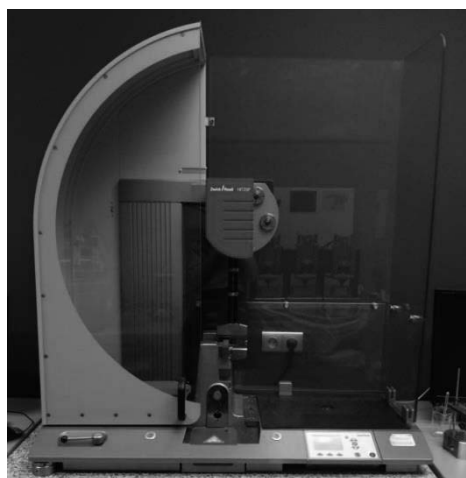


Rysunek 3. Wytworzone kompozyty polimerowo-ceramiczne, z popiołem o zawartości: a) 0,5%, b) 1%, c) 2%, d) 5%
 Figure 3. Manufactured polymer-ceramic composites, with ash content: a) 0,5%, b) 1%, c) 2%, d) 5%

Tabela 1. Oznaczenie próbek do badań

Table 1. Designation of samples for testing

| | | Próbki z udziałem objętościowym popiołu lotnego | | | | |
|--------------------------|--------------------------|---|---------|-------|-------|-------|
| | | 0% | 0,5% | 1% | 2% | 5% |
| Badania wytrzymałościowe | Wytrzymałość Udarność | U0-1 | U0,5-1 | U1-1 | U2-1 | U5-1 |
| | | U0-2 | U0,5-2 | U1-2 | U2-2 | U5-2 |
| | | U0-3 | U0,5-3 | U1-3 | U2-3 | U5-3 |
| | Wytrzymałość na zginanie | WZ0-1 | WZ0,5-1 | WZ1-1 | WZ2-1 | WZ5-1 |
| | | WZ0-2 | WZ0,5-2 | WZ1-2 | WZ2-2 | WZ5-2 |
| | | WZ0-3 | WZ0,5-3 | WZ1-3 | WZ2-3 | WZ5-3 |
| | | | | WZ1-4 | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |



Rysunek 4. Młot wahadłowy do prób udarnościowych HIT25P

Figure 4. Single-blow impact testing machine HIT25P

2.3. Statyczna próba trójpunktowego zginania

Statyczną próbę trójpunktowego zginania przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej ZWICK Z020 firmy Zwick/Roell, którą przedstawiono na Rysunku 5. Wykonano po trzy lub cztery próby trójpunktowego zginania dla każdej z grup próbek. Zastosowano 40 milimetrową odległość podpór, a prędkość modułu zginania wyniosła 2 mm/min. Przed zainstalowaniem próbki w maszynie, każdorazowo mierzono jej grubość oraz szerokość, którą zapisywano w oprogramowaniu. Następnie zamontowane próbki poddawano zginaniu aż do złamania, ze stałą szybkością w temperaturze pokojowej. Badania wykonywano zgodnie z normą PN-EN ISO 14125.



Rysunek 5. Uniwersalna maszyna wytrzymałościowa ZWICK Z020

Figure 5. ZWICK Z020 universal testing machine

2.4. Skaningowa mikroskopia elektronowa

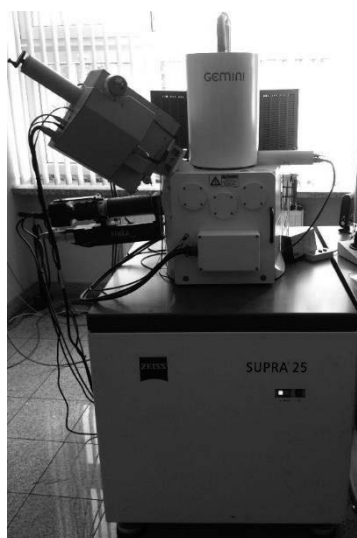
Wykonano badania strukturalne w wysokorozdzielczym skaningowym mikroskopie elektronowym SUPRA 35 firmy ZEISS (Rysunek 6). Do badania w SEM wykorzystano wybrane przełomy po próbie udarności oraz po trójpunktowym zginaniu. W pierwszym etapie, próbki zamocowano za pomocą taśmy węglowej na stoliku, po czym umieszczono je w urządzeniu do napyłania SCD 050 Sputter Coater firmy BalTec, gdzie zostały pokryte cienką warstwą przewodzącą – powłoką AuPd (80%/20%), przy parametrach przedstawionych w Tabeli 2.

Tabela 2. Parametry nanoszenia powłoki AuPd

Table 2. Application parameters of AuPd coating

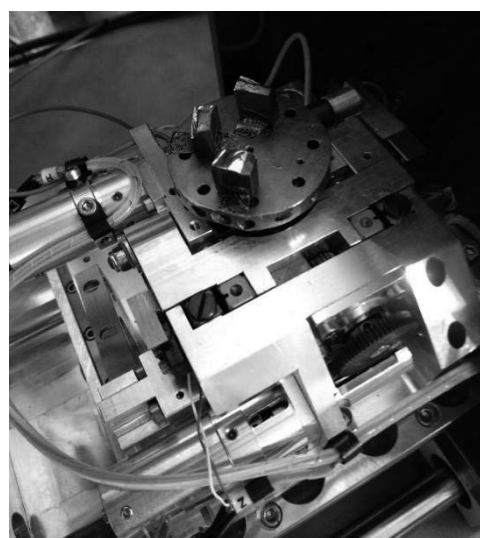
| | |
|---------------------|-------|
| Natężenie prądu | 40 mA |
| Napięcie | 510 V |
| Temperatura stolika | 23°C |
| Czas napyłania | 90 s |

Uzyskane próbki z powłoką AuPd umieszczono w komorze skaningowego mikroskopu elektronowego (Rysunek 7). Do badań strukturalnych zastosowano detektor elektronów wtórnych SE. Wykonano również analizę składu chemicznego w mikroobszarach z wykorzystaniem detektora EDS – energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego.



Rysunek 6. Wysokorozdzielczy skaningowy mikroskop elektronowy SUPRA 35

Figure 6. SUPRA 35 high resolution scanning electron microscope



Rysunek 7. Napyłone próbki U0-1, U1-2 oraz U5-2

Figure 7. Sputtered samples U0-1, U1-2 and U5-2

3. WYNIKI BADAŃ

3.2 Wyniki badania udarności młotem Charpy'ego

Wyniki badań udarności metodą Charpy'ego wytworzonych polimerów oraz kompozytów polimerowo-ceramicznych zestawiono w Tabeli 3.

Najmniejszą średnią wartością pracy łamania charakteryzują się próbki składające się z samej żywicy Epidianu 5 i utwardzacza Z-1, których średnia udarność wyniosła 0,015 J. Wraz ze zwiększającą się zawartością popiołu lotnego w kompozytach, widoczna jest tendencja wzrostowa udarności w badanych materiałach. Jednak najwyższą wartość pracy łamania wynoszącą 0,100 J wykazują próbki z zawartością popiołu lotnego wynoszącą 1%. Spowodowane to jest najprawdopodobniej równomiernym rozłożeniem się cząstek popiołu lotnego w tych kompozytach, małą ilością porów w strukturze oraz optymalną zawartością cząstek ceramicznych.

3.2. Wyniki trójpunktowej próby zginania

Wyniki trójpunktowej próby zginania przeprowadzonej na próbkach bez popiołu i z popiołem zestawiono w Tabeli 4.

Najmniejszą wytrzymałością na zginanie cechują się polimery zawierające żywicę epoksydową oraz utwardzacz, których średnia wartość wyniosła 7,2 MPa. Kolejno dla próbek z 0,5% zawartością popiołu średnia stanowi 37,7 MPa, 1% – 46,9 MPa, 2% – 40,4 MPa, a dla 5% – 30,1 MPa. Dość niski wynik próbek 5% może być spowodowany nierównomierną powierzchnią i/lub dużą ilością występujących porów w strukturze, które przyczyniają się do obniżenia własności mechanicznych kompozytu. Natomiast najwyższy wynik dla próbek z 1% zawartością popiołu może wynikać z optymalnej zawartości ceramicznych cząstek wzmacniających, równomiernego rozmieszczenia cząstek popiołu lotnego w kompozycie czy małej ilości pęcherzy powietrza w strukturze. Zbiorczy wykres próby zginania przedstawiono na Rysunku 8.

Tabela 3. Wyniki z badania udarności metodą Charpy'ego

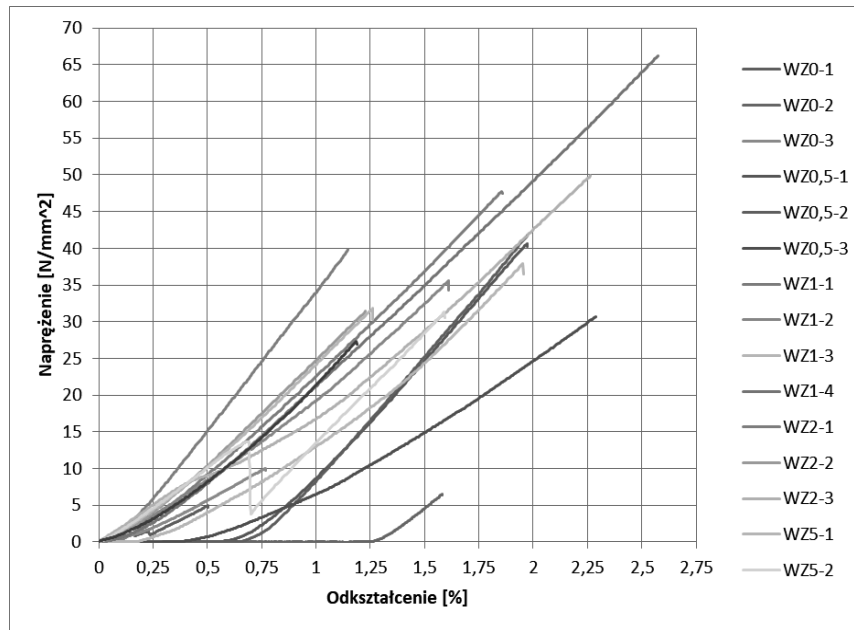
Table 3. Charpy impact test results

| | | Praca łamania [J] | Średnia udarność [J] |
|---------------------------------------|--------|-------------------|----------------------|
| Próbki z Epidianu 5 i utwardzacza Z-1 | U0-1 | 0,015 | 0,015 |
| | U0-2 | 0,015 | |
| | U0-3 | 0,016 | |
| Próbki z 0,5% zawartością popiołu | U0,5-1 | 0,035 | 0,032 |
| | U0,5-2 | 0,025 | |
| | U0,5-3 | 0,036 | |
| Próbki z 1% zawartością popiołu | U1-1 | 0,102 | 0,100 |
| | U1-2 | 0,106 | |
| | U1-3 | 0,093 | |
| Próbki z 2% zawartością popiołu | U2-1 | 0,037 | 0,037 |
| | U2-2 | 0,045 | |
| | U2-3 | 0,030 | |
| Próbki z 5% zawartością popiołu | U5-1 | 0,065 | 0,062 |
| | U5-2 | 0,063 | |
| | U5-3 | 0,058 | |

Tabela 4. Wyniki z próby trójpunktowego zginania próbek

Table 4. Results from three-point bending flexure test of specimens

| | | σ_{fM} [MPa] | Średnia σ_{fM} [MPa] |
|---------------------------------------|---------|---------------------|-----------------------------|
| Próbki z Epidianu 5 i utwardzacza Z-1 | WZ0-1 | 5,0 | 7,2 |
| | WZ0-2 | 6,5 | |
| | WZ0-3 | 10,0 | |
| Próbki z 0,5% zawartością popiołu | WZ0,5-1 | 40,6 | 37,7 |
| | WZ0,5-2 | 41,7 | |
| | WZ0,5-3 | 30,7 | |
| Próbki z 1% zawartością popiołu | WZ1-1 | 47,8 | 46,9 |
| | WZ1-2 | 35,6 | |
| | WZ1-3 | 38,0 | |
| | WZ1-4 | 66,2 | |
| Próbki z 2% zawartością popiołu | WZ2-1 | 39,8 | 40,4 |
| | WZ2-2 | 31,4 | |
| | WZ2-3 | 49,9 | |
| Próbki z 5% zawartością popiołu | WZ5-1 | 31,8 | 30,1 |
| | WZ5-2 | 31,3 | |
| | WZ5-3 | 27,3 | |



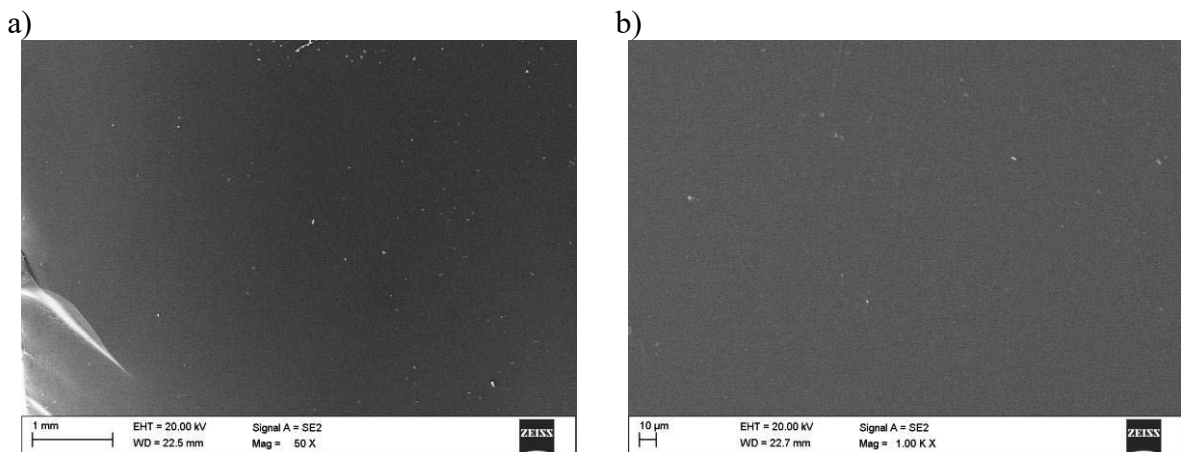
Rysunek 8. Wykres przedstawiający zależność odkształcenia od naprężenia dla próbek poddanych próbie zginania

Figure 8. Plot of strain versus stress for specimens subjected to bending test

3.3. Wyniki badań strukturalnych w SEM

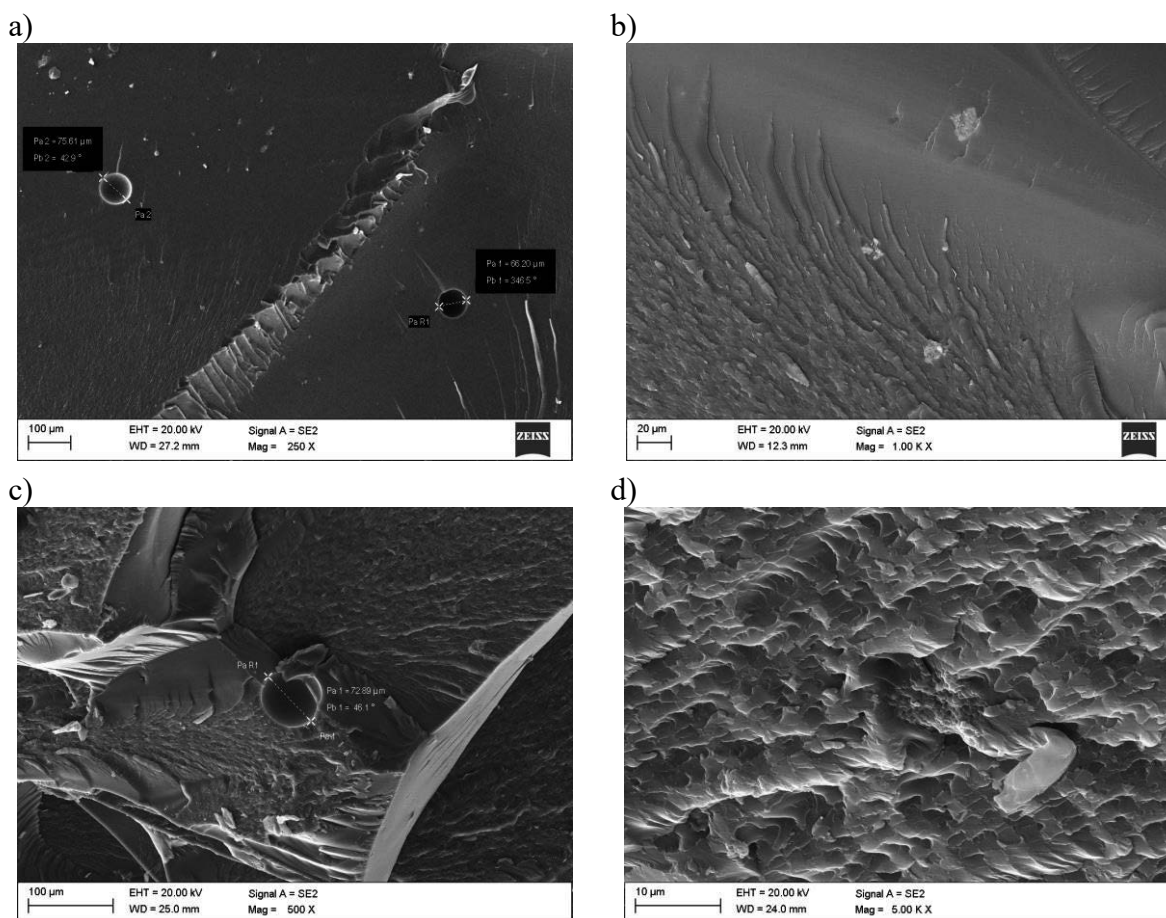
Do obserwacji przełomów próbek o najniższych i najwyższych własnościach mechanicznych stwierdzonych w badaniu udarności oraz wytrzymałości na zginanie wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy SUPRA 35. Na Rysunkach 9 – 11 znajdują się zdjęcia SEM uzyskanych przełomów.

W morfologii próbki U0-1 nie występują żadne pęcherze powietrza, widoczne są jednak śladowe ilości zanieczyszczeń powstałych najprawdopodobniej podczas wytwarzania. Do obserwacji zastosowano powiększenie 50x oraz 1000x (Rysunek 9a i b).



Rysunek 9. Zdjęcia SEM próbki U0-1
Figure 9. SEM images of sample U0-1

Na Rysunku 10 przedstawiono analizowane obrazy SEM próbki U1-2 oraz WZ1-4. Powierzchnia przełomu po uderzeniu młota widoczna jest na Rysunku 10a i b, a powierzchnia po trójpunktowej próbie zginania na Rysunku 10c. Zaobserwowano występowanie nielicznych porów w strukturach obu kompozytów. Na Rysunku 10a przy powiększeniu 250x znajdują się pory o wielkości 66,20 μm oraz 75,61 μm . Na Rysunku 10c przy powiększeniu 500x widoczny jest por o wielkości 72,89 μm , który pod względem rozmiaru jest porównywalny do porów, które zaobserwowano w próbce U1-2. Na podstawie tego można wywnioskować, że kompozyty te charakteryzują się dość niską porowatością. Występujące cząstki popiołu lotnego w morfologii analizowanego kompozytu WZ1-4 przedstawiono przy większym powiększeniu 5000x (Rysunek 10d).

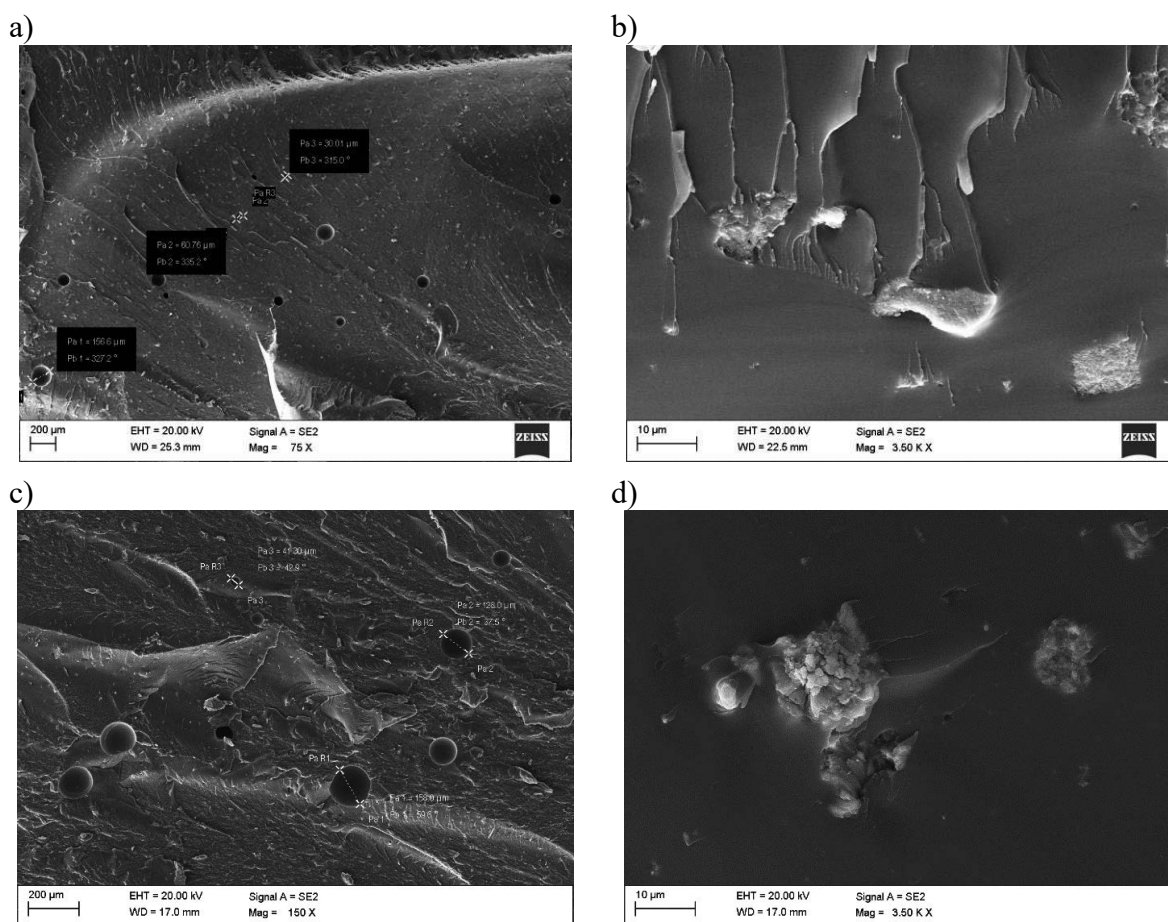


Rysunek 10. Zdjęcia SEM a,b) próbki U1-2 oraz c,d) próbki WZ1-4

Figure 10. SEM images a,b) sample U1-2 and c,d) sample WZ1-4

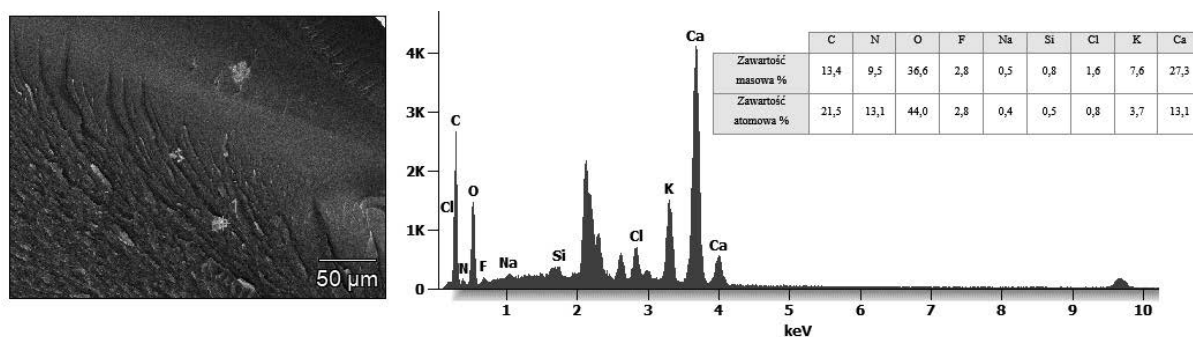
Zdjęcia SEM próbki U5-2 oraz WZ5-3 ukazano na Rysunku 11. Na Rysunku 11a i b można zauważyć efekt rozchodzącej się energii uderzenia w postaci pęknięć, powstałych podczas badania udarności, a na Rysunku 11c widoczna jest powierzchnia przełomu po przeprowadzonym badaniu wytrzymałości na zginanie. W przeciwieństwie do wyżej omawianych próbek, w próbce U5-2 i WZ5-3 występuje znaczna ilość pęcherzy powietrza w strukturze. Porowatość ta związana jest z technologią wytwarzania. Na Rysunku 11a znajdują się pory o wielkości 156,60 μm , 60,76 μm oraz 30,01 μm , a na Rysunku 11c - 158,00 μm ,

128,00 μm oraz 41,30 μm . Niektóre z nich są nawet dwa razy większe w porównaniu do pęcherzy powietrza z próbki U1-2 i WZ1-4. Przy powiększeniu 3500x widoczne są cząstki popiołu lotnego z kompozytu WZ5-3 (Rysunek 11d). Zaobserwowano, że nie wszystkie cząstki szczelnie połączyły się z osnową polimerową, ponieważ część z nich lokalizuje się na powierzchni próbki. Świadczy to o gorszym połączeniu popiołu z żywicą. Na Rysunku 11c przy powiększeniu 150x widoczne jest przykładowe miejsce w strukturze, z którego wypadła cząstka popiołu lotnego, w wyniku niestabilnego połączenia z polimerem.



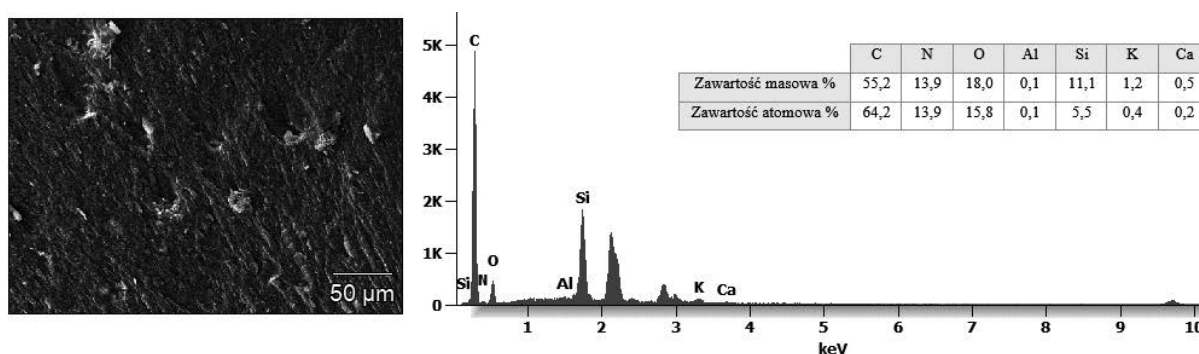
Rysunek 11. Zdjęcia SEM a,b) próbki U5-2 oraz c,d) próbki WZ5-3
 Figure 11. SEM images a,b) sample U5-2 and c,d) WZ5-3

Na Rysunkach 12 i 13 przedstawiono analizę chemiczną EDS wybranych cząstek popiołu lotnego. Stwierdzono występowanie w kompozytach cząstek popiołu, zawierających takie pierwiastki jak: C, N, O, F, Na, Si, Cl, K i Ca. Piki, które nie zostały oznaczone pochodzą natomiast z powłoki przewodzącej AuPd, naniesionej w celu odprowadzenia ładunków z powierzchni próbek (wartość energii dla złota wynosi 2,123 keV oraz 9,713 keV, a dla palladu 2,503 keV i 2,990 keV). W cząstkach, w których stwierdzono w przeważającej ilości wapń, zaobserwowano dobre połączenie cząstek popiołu z osnową kompozytów.



Rysunek 12. Widmo energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla próbki U1-2, wraz z zaznaczonym punktem na obrazie SEM

Figure 12. Scattered X-ray energy spectrum for sample U1-2, along with the highlighted point on the SEM image



Rysunek 13. Widmo energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla próbki U5-2, wraz z zaznaczonym punktem na obrazie SEM

Figure 13. Scattered X-ray energy spectrum for sample U5-2, along with the highlighted point on the SEM image

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonej analizy wyników badań udarnośći, wytrzymałości na zginanie oraz obserwacji mikroskopowych przełomów próbek z czystego polimeru i kompozytów polimerowo-ceramicznych z 0,5%, 1%, 2%, a także 5% zawartością popiołu lotnego, można wyciągnąć następujące wnioski:

- Jednorodność struktury zależy od optymalnego udziału masowego cząstek wzmacniających i procesu wytwarzania, a najlepszą charakteryzują się kompozyty o udziale 1 i 2% popiołu lotnego o frakcji poniżej 25 µm.
- Najlepszymi własnościami mechanicznymi charakteryzują się kompozyty polimerowo-ceramiczne z 1% zawartością popiołu lotnego. Za dobre własności mechaniczne odpowiedzialne jest niewielka ilość małych porów i równomierne rozmieszczenie cząstek wzmacniających.
- Cząstki popiołu lotnego zawierające wapń dobrze łączą się z osnową polimerową kompozytów.
- Uwzględniając aspekty ekologiczne, ochrony środowiska oraz recyklingu przeprowadzone badania potwierdziły, że możliwe jest wykorzystywanie materiału takiego jak popiół lotny do powtórnego zastosowania w kompozytach na bazie polimerów.

LITERATURA

1. Praca zbiorowa pod redakcją Wróbel G., Polimery i kompozyty konstrukcyjne, Wydawnictwo Logos Press, Cieszyn, 2009.
2. Poluszyńska J., Słezak E., Charakterystyka popiołów ze spalania biomasy i ocena możliwości ich wykorzystania w celach przyrodniczych, Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych R. 8 nr 23, 2015, s. 71-78.
3. Sobieraj J., Lis M., Użyteczność odpadów - Propozycja waloryzacji ubocznych produktów spalania, <https://www.ccfpolsl.com/projekt-ups-plus>, 2019.
4. Pikoń K., Gospodarka obiegu zamkniętego w pojęciu holistycznym, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2018.
5. Werle S., Termiczne przetwarzanie biomasy odpadowej jako element gospodarki obiegu zamkniętego, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2021.
6. Połuszny K., Uwarunkowania rozwoju gospodarki obiegu zamkniętego w obszarze tworzyw sztucznych, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Zarządzania, Katedra Ekonomii, Finansów i Zarządzania Środowiskiem, 2018. Doi: 10.18778/1429-3730.51.03.
7. Kumar R., Singh R., Hashmi M.S.J, Polymer - Ceramic composites: A state of art review and future applications, *Advances in Materials and Processing Technologies*, Taylor & Francis Online (2020) p. 1-14. Doi: 10.1080/2374068X.2020.1835013.
8. Durand J.M, Vardavoulias M., Jeandin M., Role of reinforcing ceramic particles in the wear behaviour of polymer-based model composites, *Wear* 181-183 (1995) p. 833-839. Doi: 10.1016/0043-1648(95)90203-1.
9. Gunes I., Uygunoğlu T., Çelik A.G., Tribological Properties of Fly Ash Blended Polymer Composites, *Matéria V.* 26 n. 1, 2021. Doi: 10.1590/S1517-707620210001.1229.
10. Karta charakterystyki żywicy epoksydowej Epidian 5 firmy Cedar®, <http://cedar.com.pl/wp-content/uploads/2018/01/E5.pdf>, 2018.
11. Karta charakterystyki Utwardzacza Z-1 firmy Cedar®, <http://cedar.com.pl/wp-content/uploads/2017/11/UTWARDZACZZ-1.pdf>, 2017.



28 stycznia 2022
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

MIĘDZYNARODOWA STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Analiza własności stali stosowanych na kolektory ssące w silnikach spalinowych

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

^a Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: amaddzi601@student.polsl.pl, marcinmar780@student.polsl.pl, wojcmik@student.polsl.pl

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

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki symulacji komputerowej kolektora wydechowego samochodu spalinowego. Celem pracy było porównanie dwóch materiałów stosowanych na kolektory spalinowe: stali AISI 304 oraz 1.4541. Następnie porównano odporność zastosowanego modelu na zadane ciśnienie oraz temperaturę. Analizując otrzymane wyniki stwierdzono, że stal 1.4541 oraz AISI 304 wykazują podobne własności wytrzymałościowe oraz porównywalne własności termiczne.

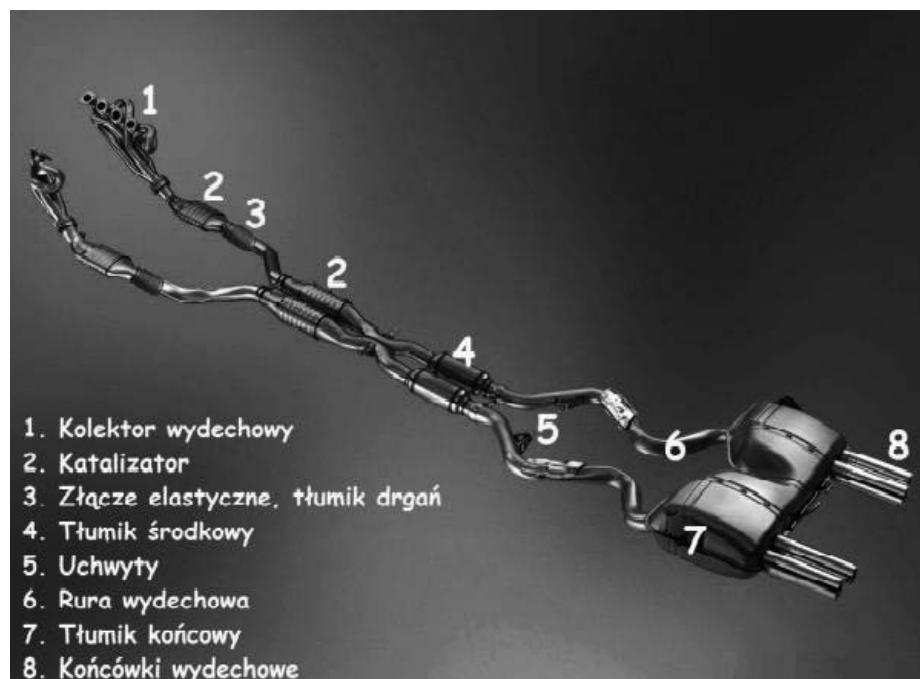
Abstract: The article presents the results of a computer simulation of the exhaust manifold of an internal combustion vehicle. The aim of the study was to compare two materials used for exhaust gas collectors: AISI 304 steel and 1.4541 steel. Then, the resistance of the applied model to the given pressure and temperature was compared. By analyzing the obtained results, it was found that 1.4541 and AISI 304 steels show similar pressure resistance properties and comparable thermal properties.

Słowa kluczowe: symulacja komputerowa, MES, CAD, Solidworks, automotive.

1. WSTĘP

Silnik samochodowy będąc podstawowym elementem samochodu był jego najprężniej rozwijanym elementem jak i maszyną samą w sobie. Z tego powodu silniki są jednymi z bardziej zaawansowanych produktów przemysłu automotive. Każdy silnik spalinowych montowany w samochodzie bez różnicy w jego pojemności posiada wspólne systemy. Jednym z nich jest system odprowadzania spalin powstających w trakcie pracy silnika a jego powszechnie znaną nazwą jest układ wydechowy. Układy te były nieodłącznym elementem

samochodów od samego ich powstania i dopiero samochody elektryczne zmieniły ten stan rzeczy. Odprowadzanie produktów spalania było pierwotnie rozwiązywane poprzez zastosowanie prostych rur mających odprowadzać spaliny z samej komory spalania, natomiast wraz z rozwojem silników i zwiększeniem się ich objętości a tym samym wytwarzanych zanieczyszczeń oraz hałasu. Doprowadziło to do powstania skomplikowanych układów mających na kolejnych etapach swoje zadanie sprowadzające się do zredukowania hałasu i zmniejszenia uwalnianych do atmosfery gazów cieplarnianych a nie tylko odprowadzanie ich z silnika (Rys. 1). Poza tymi negatywnymi skutkami pracy tych elementów pełnią one kluczową rolę w utrzymaniu prawidłowej pracy silnika. Sam układ wylotowy pełni kluczową rolę w procesie transportowania i przetwarzania energii spalin. Ponieważ energia ta jest złożona z kilku rodzajów tj. energii cieplnej, chemicznej, mechanicznej i akustycznej. Dodatkowo jest to układ otwarty w którym cała ta energia jest odprowadzana do otoczenia zewnętrznego wpływając na niego zarówno pośrednio jak i bezpośrednio. Najważniejszym zagadnieniem w tematyce układu wydechowego jest swobodny przepływ. Jest to główne zadanie całego układu mniej lub bardziej skomplikowanego. Zadaniem producentów jest stworzenie takich konstrukcji aby zawierające się w nich tłumiki i rury nie odpowiednio tłumili hałas powstający przy pracy silnika a przepływające przez nie spaliny nie gromadziły się w jakimkolwiek elemencie wpływając tym samym negatywnie na moc silnika[2, 3]. Ogólnie rzecz biorąc branża automotive jest ciągle rozwijającą się oraz zaliczaną do najbardziej rozwojowych gałęzi przemysłu w Europie. Producenci z całego świata dążą do ciągłych innowacyjnych zmian, którzy wykorzystują najnowocześniejsze technologie oraz materiały. Można zauważyć jak bardzo zmieniły się pojazdy na przestrzeni kilku lub kilkunastu lat. Automotive odpowiada za produkcję pojazdów ale też produkcję praktycznie wszystkich podzespołów, akcesoriów typu np. zagłówki, tapicerka itp. W poniższym artykule skupiono się na zbadaniu własności mechanicznej oraz termicznych układu wydechowego przy wykorzystaniu dwóch rodzajów stali (AISI 304 oraz 1.4541) przy trzech różnych zadanych ciśnieniach[8].



Rys. 1. Układ wydechowy z wyszczególnionymi elementami [1]

Fig. 1. Exhaust system with specified components [1]

Kolektor wydechowy jest pierwszym elementem układu wydechowego, jego zadaniem jest skumulowanie spalin powstających w komorach spalania do jednego lub dwóch tłumików środkowych. Kolektory mogą charakteryzować się różną budową. Budowa dwusekcyjna (4-2-1) przedstawiona na rysunku 2 polega na wychodzeniu z kolektora rur które łączą się w 2 współbieżne cylindry które następnie schodzą do jednej wspólnej rury. Prostszy rozwiązaniem jest połączenie rur kolektora bezpośrednio w jedną. Pomimo bardziej skomplikowanej budowy kolektory dwusekcyjne są powszechnie stosowane w sportowych samochodach ze względu na swobodniejszy przepływ spalin. W celu uzyskania swobodniejszego przepływu spalin stosuje się taśmy termoizolujące których zadaniem jest zmniejszenie temperatury w komorze silnika. Orz izoluje od rosnącej temperatury spalin w kolektorze które dzięki zmniejszeniu swojej gęstości swobodniej przepływają przez układ wydechowy. Dzięki takiemu zabiegowi następuje zwiększenie mocy silnika który nie jest ograniczany gęstymi spalinami[4].



Rys. 2. Kolektor wydechowy stosowany w BMW E46 [4]

Fig. 2. The exhaust manifold used in the BMW E46 [4]

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

2.1. MATERIAŁ

W symulacji zastosowano dwie stale: AISI 304 oraz 1.4541, które wykorzystywane są w produkcji kolektorów wydechowych a ich skład chemiczny oraz własności przedstawiono w tablicach od 1 do 4. Stale te cechują się wysoką odpornością na agresywne środowisko oraz dobrą odpornością na utlenianie w wysokich temperaturach, co odpowiada na panujące w kolektorach warunki pracy, do których muszą spełniać.

Tab. 1. Skład chemiczny stali AISI 304.[5]

Tab. 1. Chemical composition of AISI 304 steel[5]

| C | Cr | Ni | Fe | Mn | P | S | Si |
|--------------|--------|---------|---------------|--------|---------------|--------------|--------|
| Max 0.08% | 18-20% | 8-10.5% | 66.35- 74% | Max 2% | Max 0.045% | Max 0.03% | Max 1% |

Tab. 2. Własności stali AISI 304.[6]

Tab. 2. Properties of AISI 304 steel. [6]

| Własności | Wartości | Jednostki |
|---------------------------------------|-----------|-------------------|
| Współczynnik sprężystości | 1.9e+11 | N/m ² |
| Współczynnik Poissona | 0.29 | n.d. |
| Współczynnik naprężenia ścinającego | 7.5e+10 | N/m ² |
| Masa właściwa | 8000 | kg/m ³ |
| Wytrzymałość na rozciąganie | 517017000 | N/m ² |
| Wytrzymałość na ściskanie | | N/m ² |
| Granica plastyczności | 206807000 | N/m ² |
| Współczynnik rozszerzalności cieplnej | 1.8e-05 | /K |
| Współczynnik przewodzenia ciepła | 16 | W/(m·K) |
| Ciepło właściwe | 500 | J/(kg·K) |
| Stosunek tłumienia materiału | | n.d. |

Tab. 3. Skład chemiczny stali 1.4541. [7]

Tab. 3. Chemical composition of 1.4541 steel[7]

| C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Ti |
|--------------|--------|--------|---------------|--------------|--------|-------|-------------|
| Max 0.08% | Max 1% | Max 2% | Max 0.045% | Max 0.03% | 17-19% | 9-12% | Max 0.7% |

Tab. 4. Własności stali 1.4541.[6]

Tab. 4. Properties of 1.4541. steel. [6]

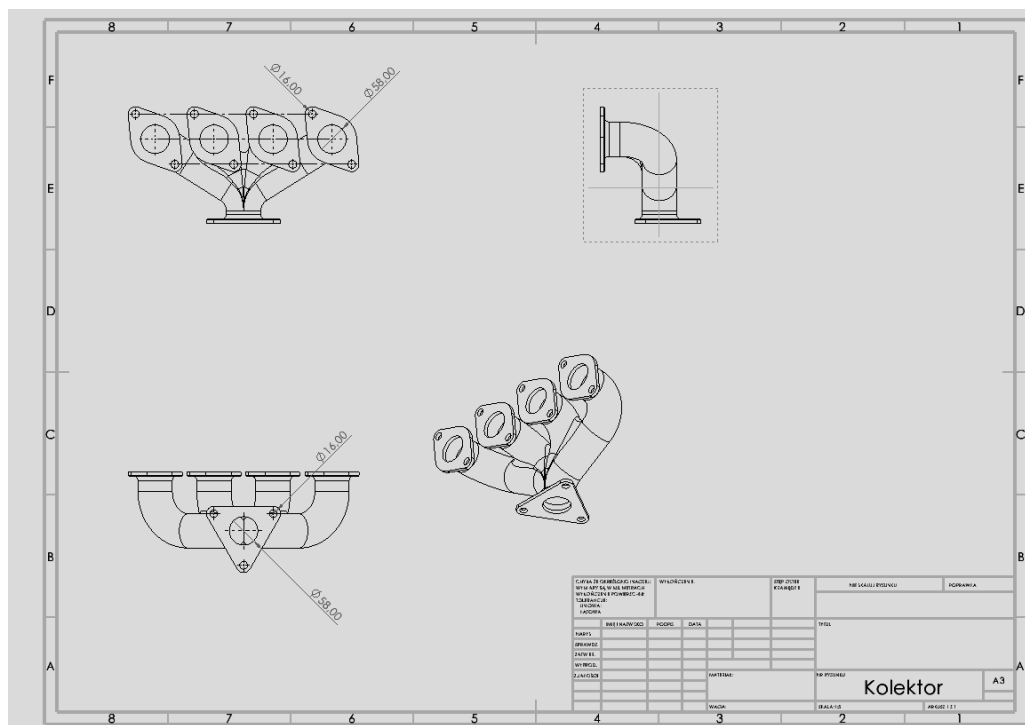
| Własności | Wartości | Jednostki |
|---------------------------------------|-----------|-------------------|
| Współczynnik sprężystości | 2e+11 | N/m ² |
| Współczynnik Poissona | 0.28 | n.d. |
| Współczynnik naprężenia ścinającego | 7.9e+10 | N/m ² |
| Masa właściwa | 7900 | kg/m ³ |
| Wytrzymałość na rozciąganie | 600000000 | N/m ² |
| Wytrzymałość na ściskanie | | N/m ² |
| Granica plastyczności | 400000000 | N/m ² |
| Współczynnik rozszerzalności cieplnej | 1.1e-05 | /K |
| Współczynnik przewodzenia ciepła | 14 | W/(m·K) |
| Ciepło właściwe | 440 | J/(kg·K) |
| Stosunek tłumienia materiału | 2e+11 | n.d. |

2.2. METODYKA BADAŃ

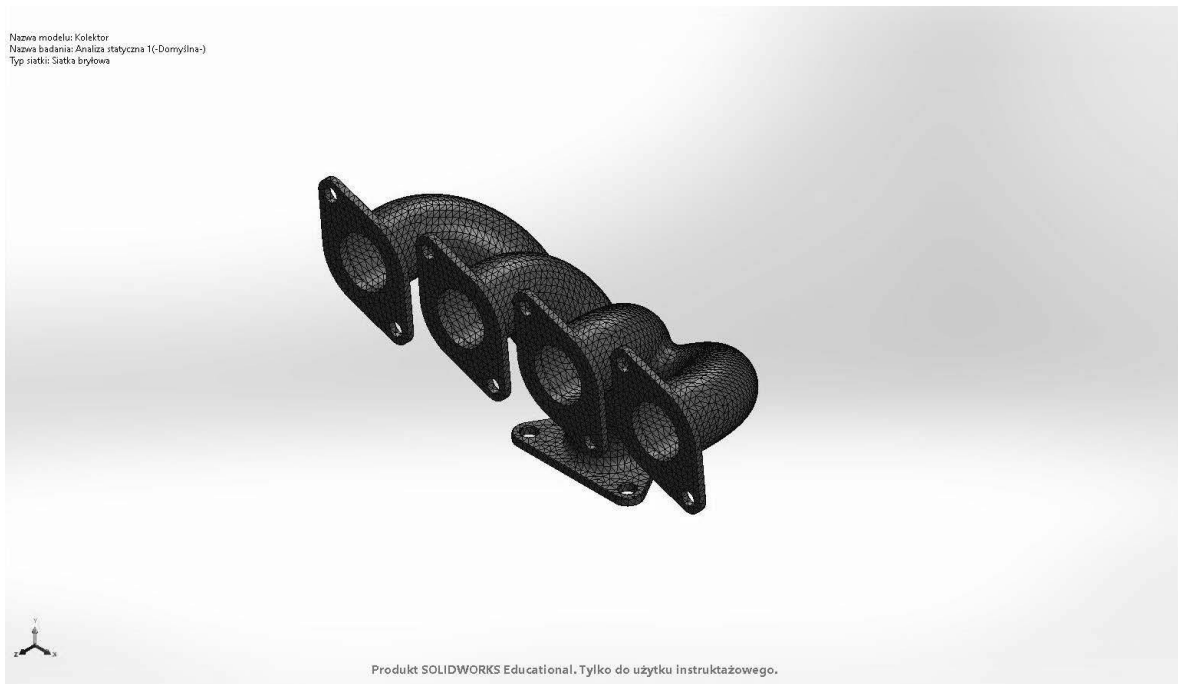
Korzystając z programu CAD-owskiego Solidworks przygotowano model kolektora wydechowego, samochodu spalinowego czterocylindrowego (Rys. 3) na podstawie rysunku technicznego (Rys. 4). Następnie nałożono siatkę elementów skończonych oraz warunki brzegowe (Rys. 5-7). Dla każdej z dwóch stali wykonano po trzy pomiary wytrzymałości na zadanie ciśnienia: 0,0024 [MPa], 0,0033 [MPa] oraz 0,004 [MPa]. Ponadto wykonano dla każdej z stali symulację termiczną z następującymi warunkami: temperatura początkowa 20 [°C], temperatura maksymalna 825 [°C], średnia temperatura otoczenia 330 [°C], konwekcja 8 [W/m².K].



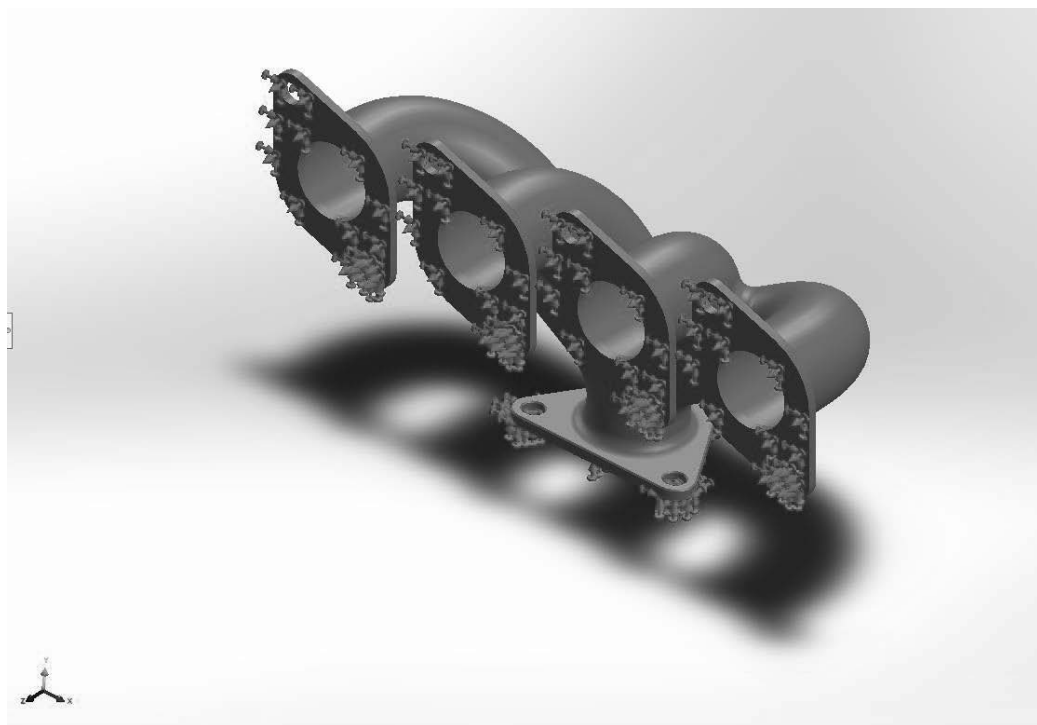
Rys. 3. Model przygotowanego w programie Solidworks kolektora wydechowego.
Fig. 3. Model of the exhaust manifold prepared in Solidworks.



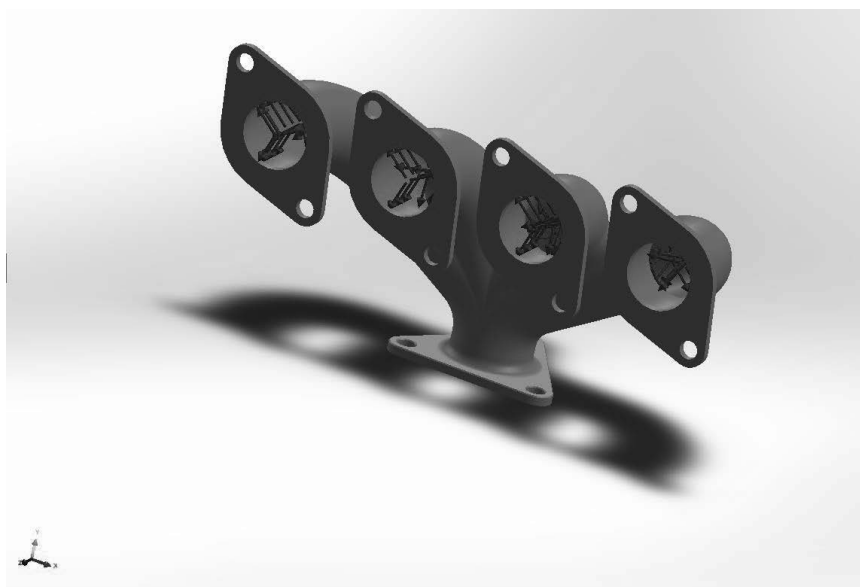
Rys. 4. Rysunek techniczny przygotowanego w programie Solidworks kolektora wydechowego.
Fig. 4. Technical drawing of the exhaust manifold prepared in Solidworks.



Rys. 5. Model kolektora z nałożoną siatką.
Fig. 5. Model of the collector with an applied mesh.



Rys. 6. Model kolektora z nałożonymi warunkami brzegowymi.
Fig. 6. Model of the collector with imposed boundary conditions.

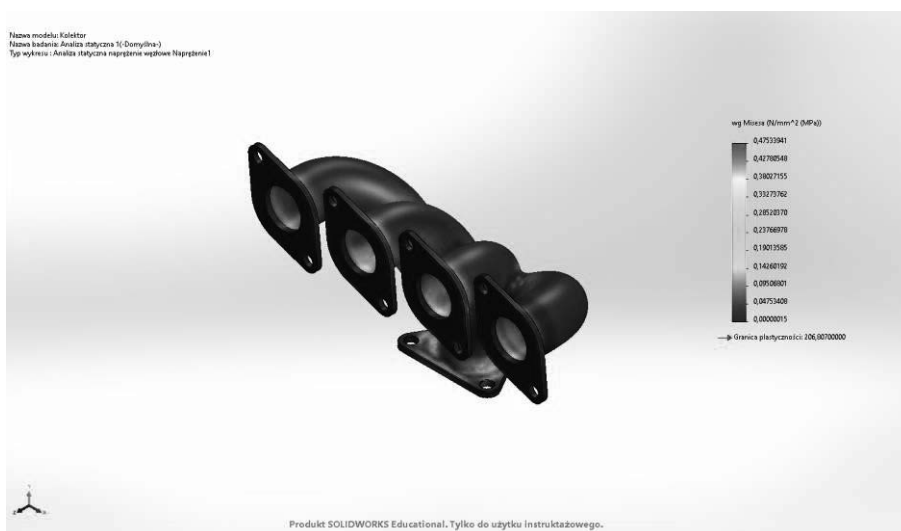


Rys. 7. Model kolektora z przyłożonym ciśnieniem.
Fig. 7. Manifold model with applied pressure

3. WYNIKI SYMULACJI KOMPUTEROWEJ

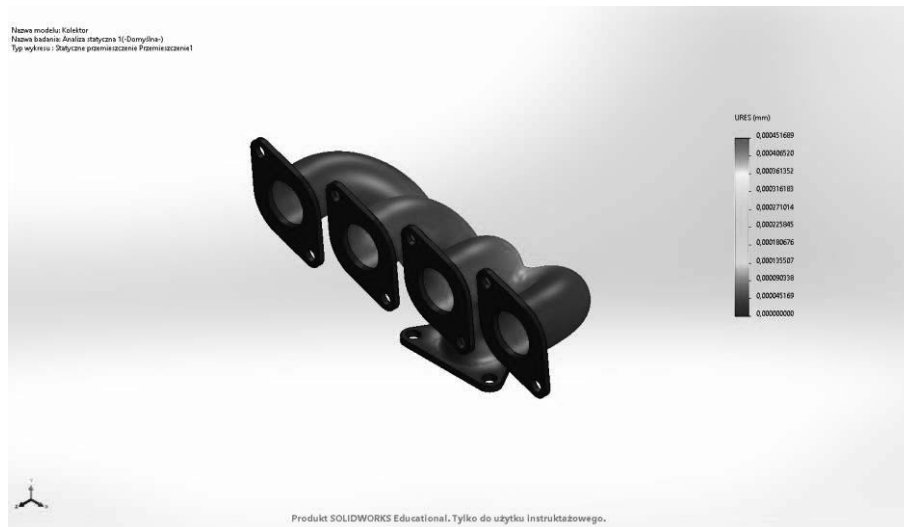
Po przeprowadzeniu symulacji komputerowej naprężeń, przemieszczeń i odkształceń oraz rozkładu termicznego otrzymano wyniki, które przedstawiono w postaci minimalnymi i maksymalnymi uzyskanych wartości. Wyniki tych własności przedstawiono poniżej dla stali ALSI 304 (Rys. 8-16) i 1.4541 (Rys. 17-25) oraz dla rozkładu temperatur dla obu stali (Rys. 26-27). Uzyskane wyniki zostały zestawione w tabelach 5 i 6.

3.1. WYNIKI SYMULACJI KOMPUTEROWEJ DLA STALI AISI 304



Rys. 8. Wynik naprężenia symulacji dla zastosowanych warunków: stal AISI 304, ciśnienie 0,0024[MPa]

Fig. 8. Simulation stress result for the applied conditions: AISI 304 steel, pressure 0.0024[MPa]



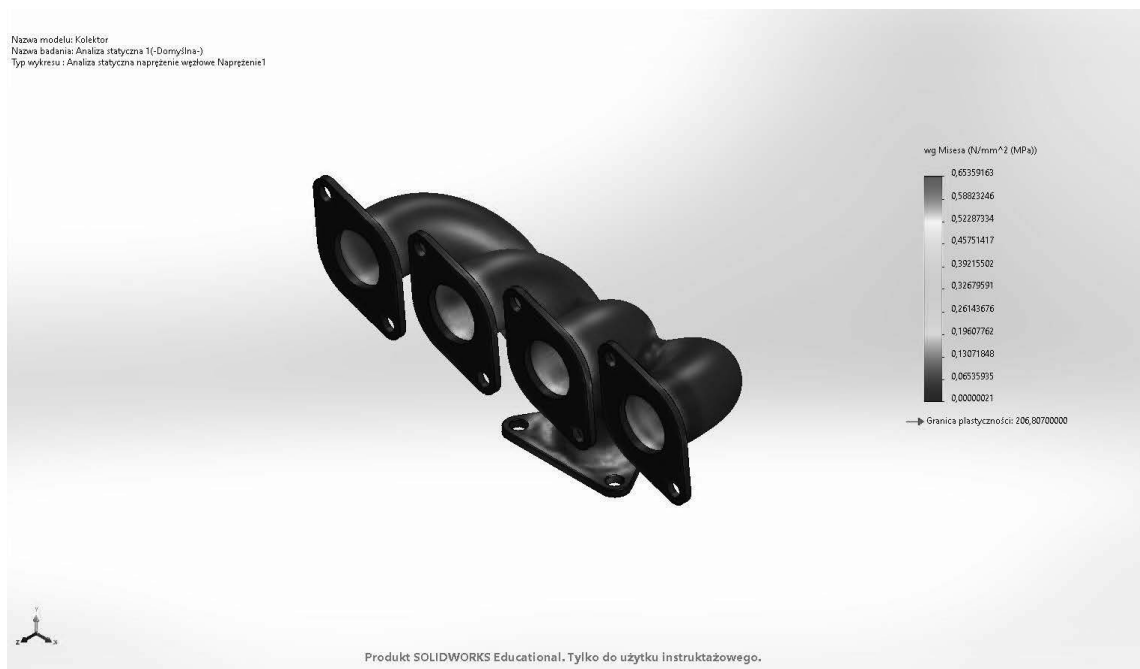
Rys. 9. Wynik przemieszczenia dla zastosowanych warunków: stal AISI 304, ciśnienie 0,0024[MPa].

Fig. 9. The result of the displacement for the applied conditions: AISI 304 steel, pressure 0.0024[MPa].



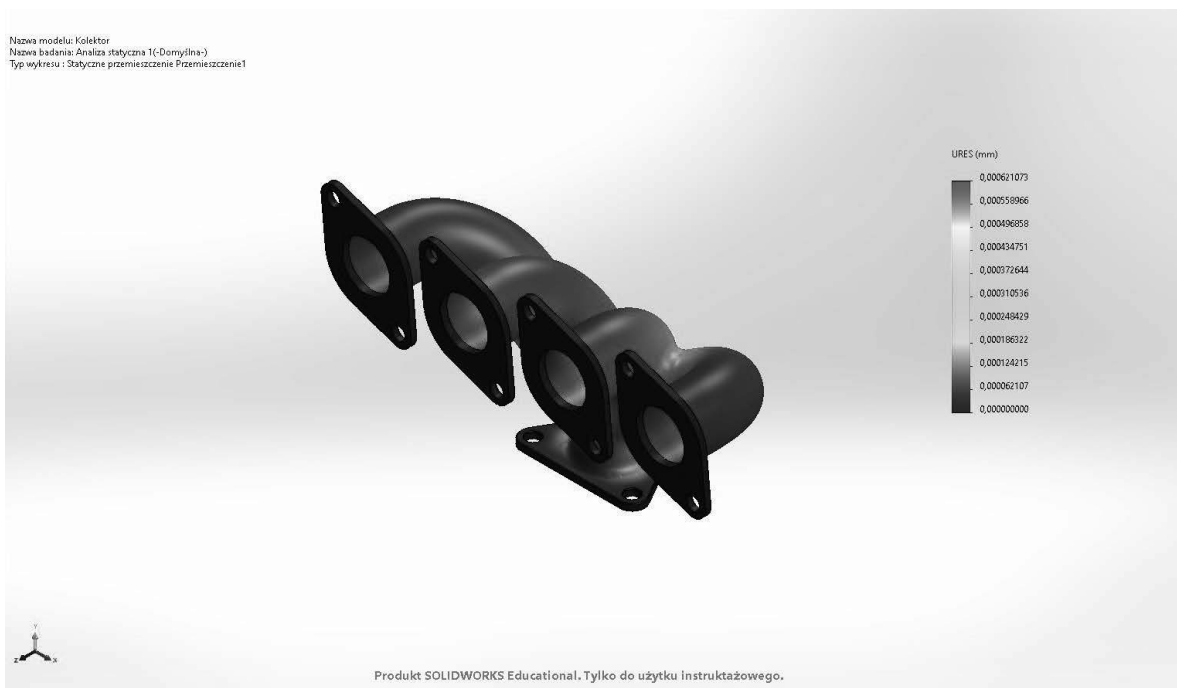
Rys. 10. Wynik odkształcenia dla zastosowanych warunków: stal AISI 304, ciśnienie 0,0024[MPa].

Fig. 10. Result of deformation for the applied conditions: AISI 304 steel, pressure 0.0024[MPa].



Rys. 11. Wynik naprężenia symulacji dla zastosowanych warunków: stal AISI 304, ciśnienie 0,0033[MPa].

Fig. 11. Simulation stress result for the applied conditions: AISI 304 steel, pressure 0.0033[MPa].



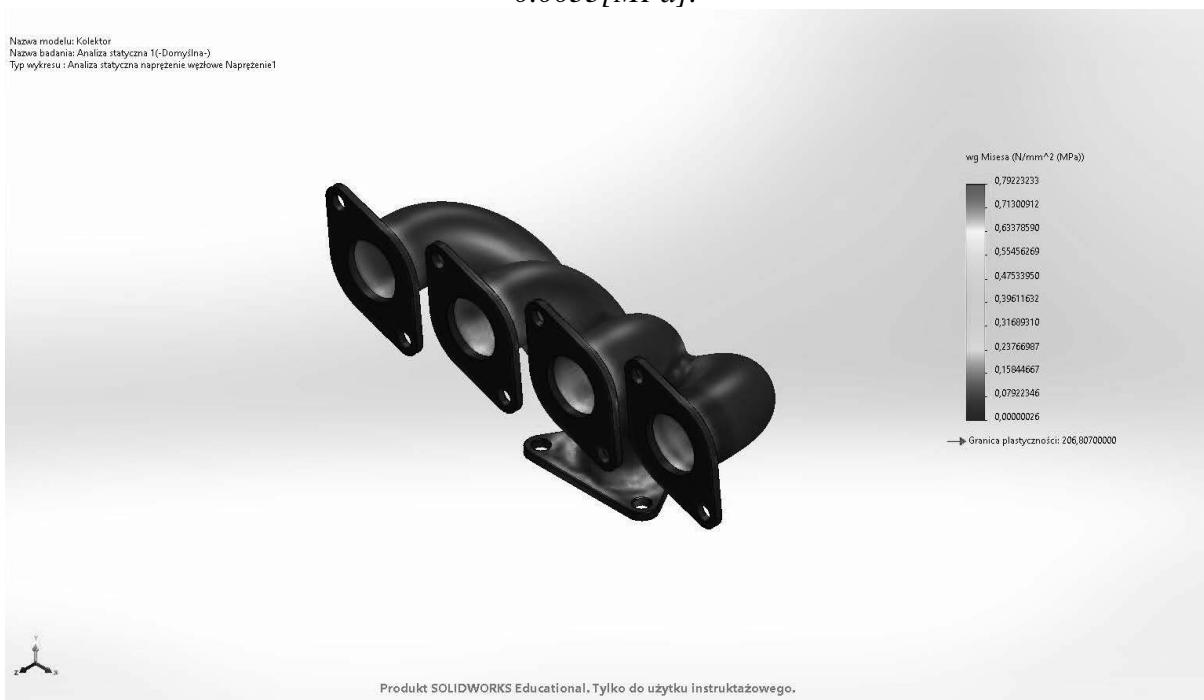
Rys. 12. Wynik przemieszczenia dla zastosowanych warunków: stal AISI 304, ciśnienie 0,0033[MPa].

Fig. 12. The result of the displacement for the applied conditions: AISI 304 steel, pressure 0.0033[MPa].



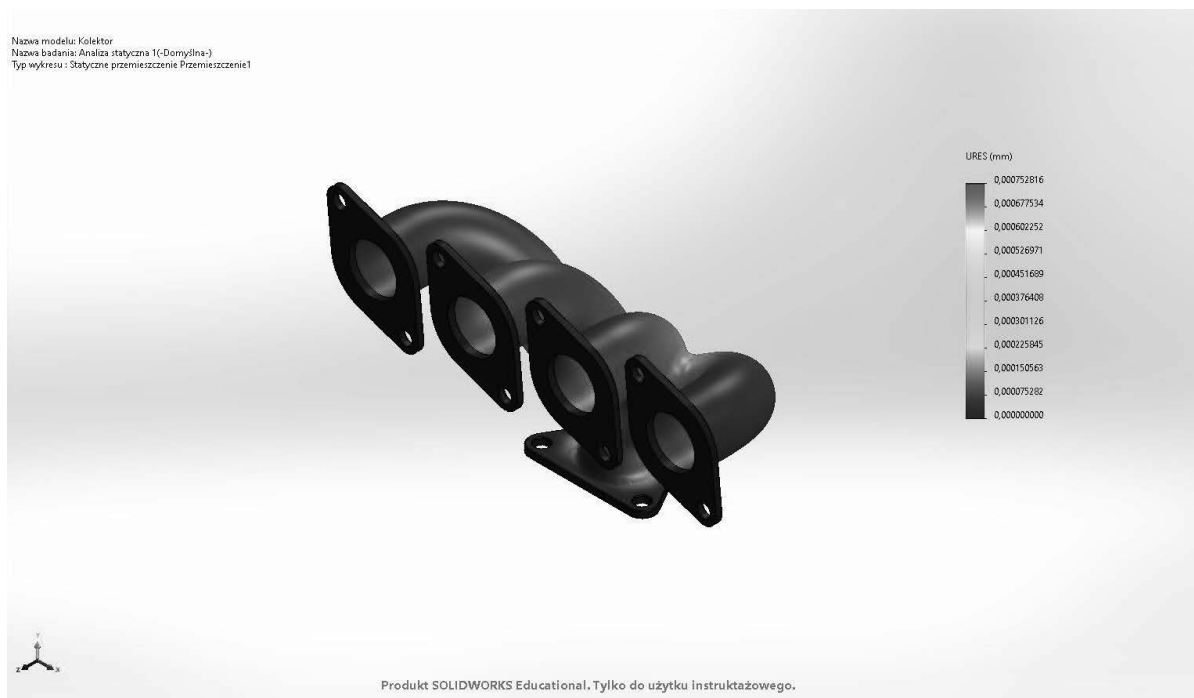
Rys. 13. Wynik odkształcenia dla zastosowanych warunków: stal AISI 304, ciśnienie 0,0033[MPa].

Fig. 13. Result of deformation for the applied conditions: AISI 304 steel, pressure 0.0033[MPa].



Rys. 14. Wynik naprężenia symulacji dla zastosowanych warunków: stal AISI 304, ciśnienie 0,004[MPa].

Fig. 14. Simulation stress result for the applied conditions: AISI 304 steel, pressure 0.004[MPa].



Rys. 15. Wynik przemieszczenia dla zastosowanych warunków: stal AISI 304, ciśnienie 0,004[MPa].

Fig. 15. The result of the displacement for the applied conditions: AISI 304 steel, pressure 0.004[MPa].



Rys. 16. Wynik odkształcenia dla zastosowanych warunków: stal AISI 304, ciśnienie 0,004[MPa].

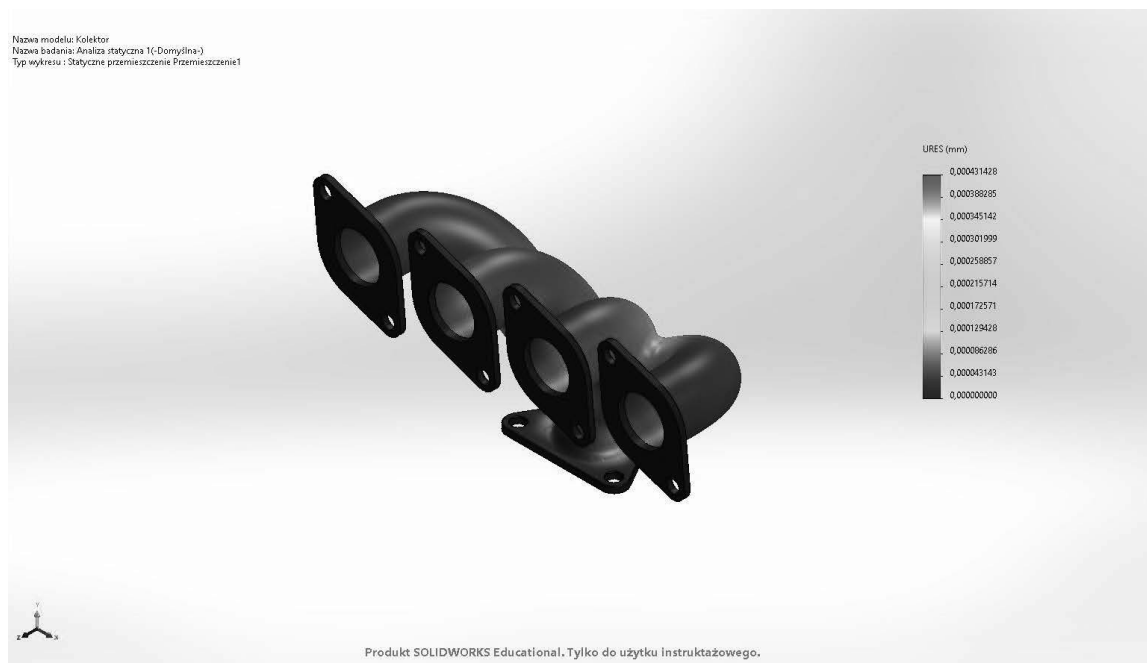
Fig. 16. Result of deformation for the applied conditions: AISI 304 steel, pressure 0.004[MPa].

3.2. WYNIKI SYMULACJI KOMPUTEROWEJ DLA STALI 1.4541



Rys. 17. Wynik naprężenia symulacji dla zastosowanych warunków: stal 1.4541, ciśnienie 0,0024[MPa].

Fig. 17. Simulation stress result for the applied conditions: 1.4541 steel, pressure 0.0024[MPa].



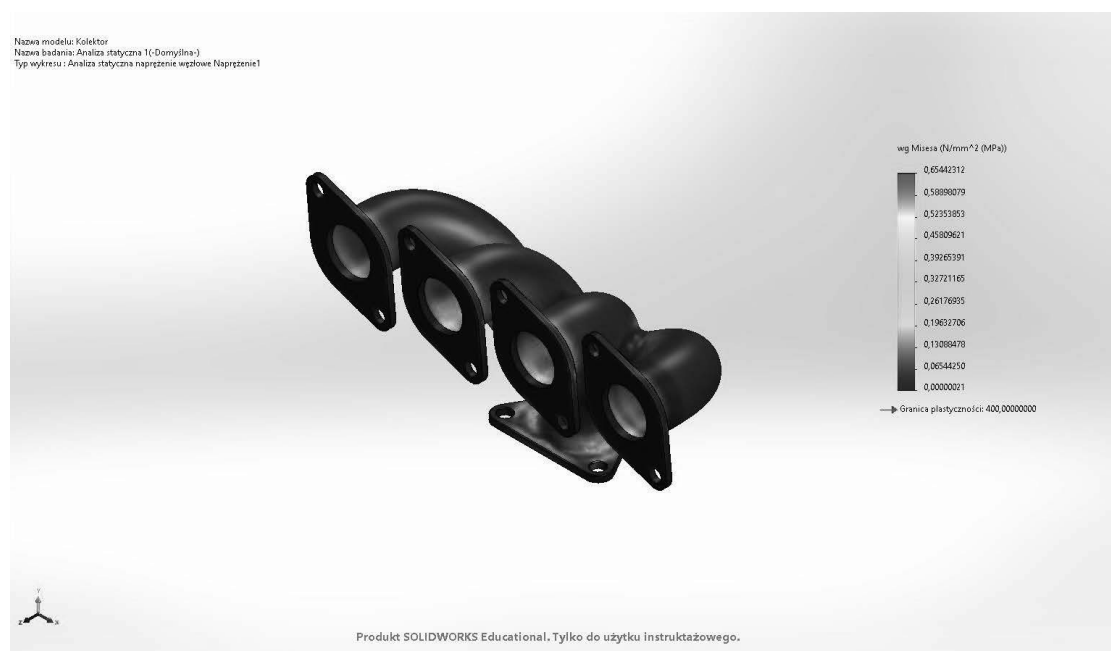
Rys. 18. Wynik przemieszczenia dla zastosowanych warunków: stal 1.4541, ciśnienie 0,0024[MPa].

Fig. 18. The result of the displacement for the applied conditions: 1.4541 steel, pressure 0.0024[MPa].



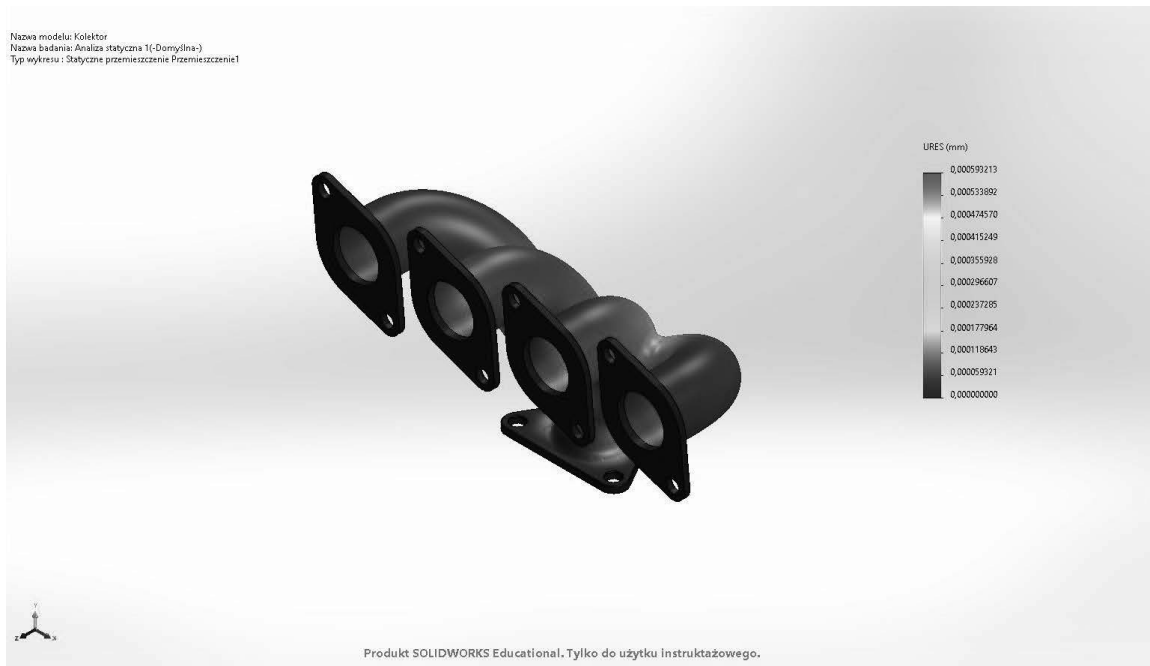
Rys. 19. Wynik odkształcenia dla zastosowanych warunków: stal 1.4541, ciśnienie 0,0024[MPa].

Fig. 19. Result of deformation for the applied conditions: 1.4541 steel, pressure 0.0024[MPa].



Rys. 20. Wynik naprężenia symulacji dla zastosowanych warunków: stal 1.4541, ciśnienie 0,0033[MPa].

Fig. 20. Simulation stress result for the applied conditions: 1.4541 steel, pressure 0.0033[MPa].



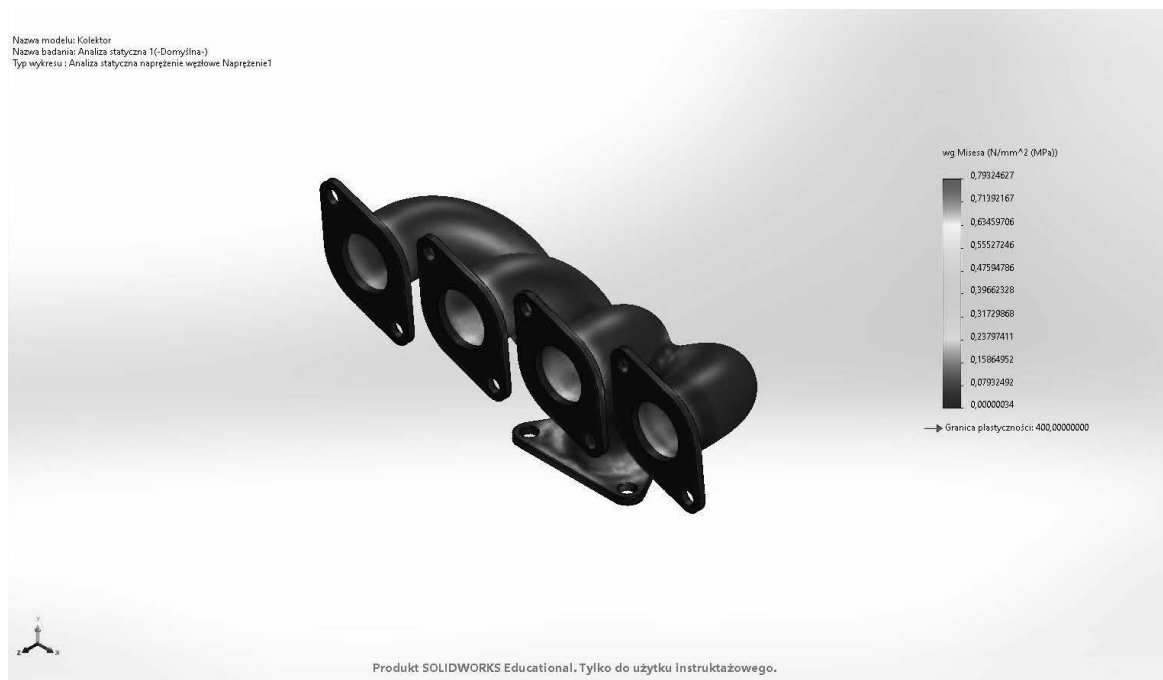
Rys. 21. Wynik przemieszczenia dla zastosowanych warunków: stal 1.4541, ciśnienie 0,0033[MPa].

Fig. 21. The result of the displacement for the applied conditions: 1.4541 steel, pressure 0.0033[MPa].



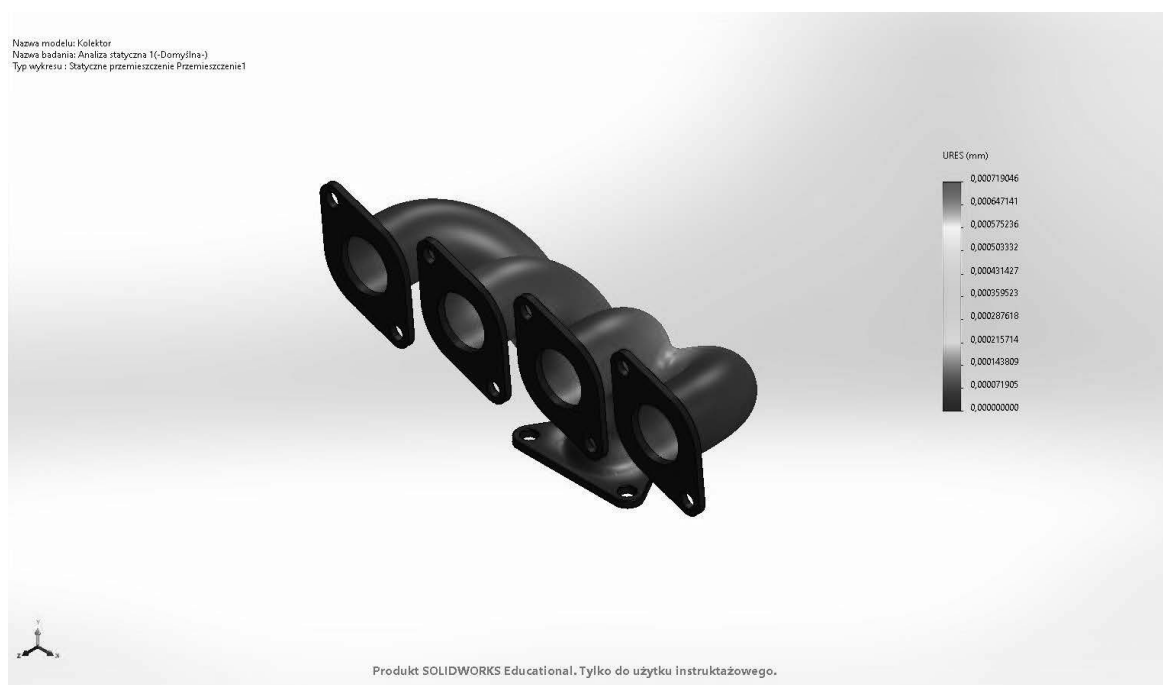
Rys. 22. Wynik odkształcenia dla zastosowanych warunków: stal 1.4541, ciśnienie 0,0033[MPa].

Fig. 22. Result of deformation for the applied conditions: 1.4541 steel, pressure 0.0033[MPa].



Rys. 23. Wynik naprężenia symulacji dla zastosowanych warunków: stal 1.4541, ciśnienie 0,004[MPa].

Fig. 23. Simulation stress result for the applied conditions: 1.4541 steel, pressure 0.004[MPa].



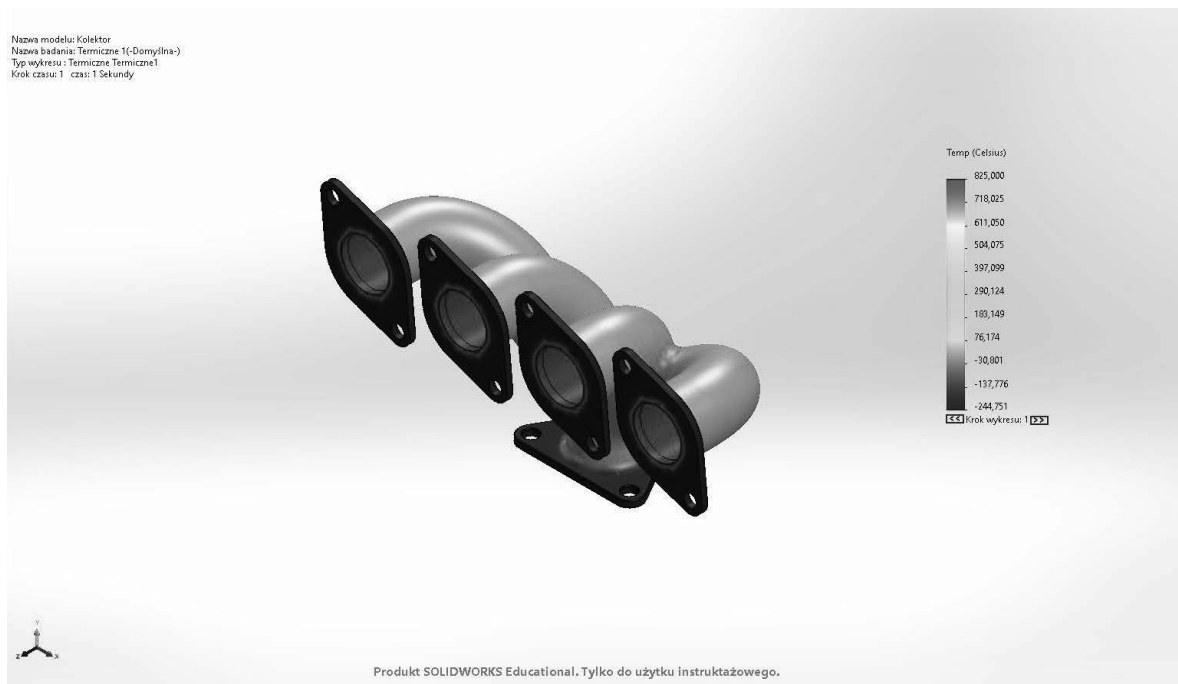
Rys. 24. Wynik przemieszczenia dla zastosowanych warunków: stal 1.4541, ciśnienie 0,004[MPa].

Fig. 24. The result of the displacement for the applied conditions: 1.4541 steel, pressure 0.004[MPa].

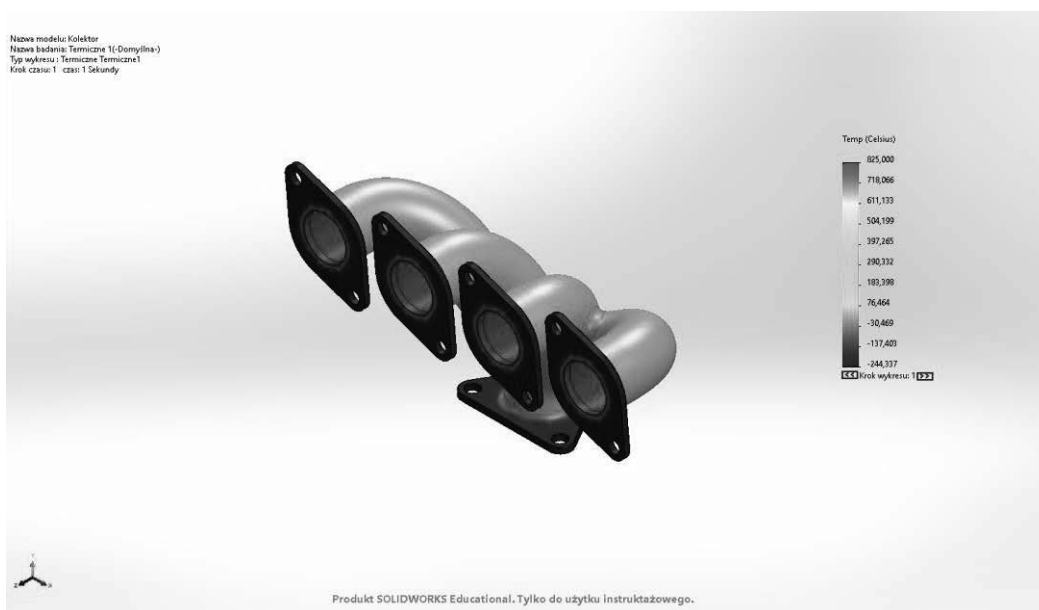


Rys. 25. Wynik odkształcenia dla zastosowanych warunków: stal 1.4541, ciśnienie 0,004[MPa].
 Fig. 25. Result of deformation for the applied conditions: 1.4541 steel, pressure 0.004[MPa].

3.3. WYNIKI TERMICZNEJ SYMULACJI KOMPUTEROWEJ



Rys. 26. Wyniki symulacji termicznej dla stali AISI 304.
 Fig. 26. Thermal test results for AISI 304 steel.



Rys. 27. Wyniki symulacji termicznej dla stali AISI 1.4541.

Fig. 27. Thermal test results for AISI 1.4541 steel.

4. PODSUMOWANIE

Na podstawie uzyskanych wyników symulacji komputerowej wyznaczono maksymalne wartości naprężeń, przemieszczeń i odkształceń oraz granice plastyczności dla dwóch materiałów dla trzech różnych ciśnień. Wartości te zostały przedstawione w tabeli 5. Natomiast wartości analizy termicznej zostały przedstawione w tabeli 6.

Tab. 5. Zestawienie maksymalnych wartości naprężeń, przemieszczeń, odkształceń oraz wyznaczonych granic plastyczności.

Tab. 5. List of the maximum values of stresses, displacements, strains and the determined yield points.

| | AISI 304 (ciśnienie 0,0024 MPa) | AISI 304 (ciśnienie 0,0033 MPa) | AISI 304 (ciśnienie 0,004 MPa) | Stal 1.4541 (ciśnienie 0,0024 MPa) | Stal 1.4541 (ciśnienie 0,0033 MPa) | Stal 1.4541 (ciśnienie 0,004 MPa) |
|---------------------------------------|--|--|--------------------------------------|---|--|---|
| Maksymalne naprężenia [MPa] | 0,48 | 0,65 | 0,79 | 0,48 | 0,65 | 0,79 |
| Maksymalne przemieszczenie [mm] | 0,0005 | 0,0006 | 0,0008 | 0,0004 | 0,0006 | 0,0007 |
| Maksymalne odkształcenie | 0,000002 | 0,000002 | 0,000003 | 0,000001 | 0,000002 | 0,000002 |
| Granica plastyczności | 206,81 | 206,81 | 206,81 | 400 | 400 | 400 |

Zastosowanie granul na bazie haloizytu i osadu ściekowego do adsorpcji niklu z wody

A. Dziwis^a, N. Szczotka^b, E. Puszczalo^c, G. Kamińska^c, A. Marszałek^c, J. Majewska^d, M. Sroka^e, N. Fathy^f

^aStudent Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, email: amadeusdziwis@gmail.com

^bStudentka Politechniki Śląskiej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, email: szczotka.nikola@gmail.com

^cPolitechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

email: ewa.puszczalo@polsl.pl, gabriela.kaminska@polsl.pl, anna.marszalek@polsl.pl

^dPolitechnika Śląska, Wydział Inżynierii Biomedycznej

email: justyna.majewska@polsl.pl

^ePolitechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny

email: marek.sroka@polsl.pl

^fCairo University, Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Egypt
email: nourafathy_1983@cu.edu.eg

Streszczenie: Celem przeprowadzonych badań było zastosowanie granulki na bazie osadu ściekowego i haloizytu do adsorpcji niklu z wody. Granulki poddano procesom termicznym tj. karbonizacji (GK) i aktywacji (GKA), celem rozwinięcia struktury porowatej. Zbadano wpływ czasu kontaktu, dawki adsorbentu oraz pH roztworu na zdolność adsorpcji niklu. Stężenie niklu w wodzie wynosiło 4 mg/dm³. W przypadku granulki karbonizowanych nie zaobserwowano znacznego wpływu dawki na efektywność adsorpcji niklu. Dla granulki karbonizowanych i aktywowanych najkorzystniejszą okazała się dawka 2,25 g/dm³ oraz zaobserwowano wyższą efektywność adsorpcji wraz ze wzrostem czasu. Najwyższa efektywność wynosząca średnio 56% uzyskano dla czasu 180min dla obu adsorbentów. Stwierdzono, że największą efektywność adsorpcji niklu uzyskano dla roztworu o pH 10.

Abstract: The aim of the research was the use of granules based on sewage sludge and halloysite for the adsorption of nickel from water. The granules were subjected to thermal processes, i.e. carbonization (GK) and activation (GKA), in order to develop the porous structure. The influence of the contact time, adsorbent dose and solution pH on the nickel adsorption capacity were investigated. The concentration of nickel in water was 4 mg/dm³. In the case of carbonized granules, no significant effect of the dose on the efficiency of nickel adsorption was observed. For carbonized and activated granules, the dose of 2,25 g/dm³ turned out to be the most advantageous, and a higher adsorption efficiency was observed with increasing time. The highest efficiency, on average 56%, was obtained for the time of 180 min for both adsorbents. It was found that the highest efficiency of nickel adsorption was obtained for a solution with a pH of 10.

Słowa kluczowe: adsorpcja, adsorbent, metale ciężkie, haloizyt, osad ściekowy.

1. WSTĘP

Ze względu na szkodliwość metali ciężkich dla biosfery emisja oraz zawartość metali ciężkich w środowisku są ściśle regulowane. Wynika to z ich dużej szkodliwości już przy niskich stężeniach. Źródła antropogeniczne metali ciężkich obejmują składowiska odpadów, spalanie paliw, ścieki, działalność rolniczą i przemysłową. Zanieczyszczenie wody jonami miedzi, chromem, nikiem, żelazem, cynkiem, kadmem są poważnym problemem środowiskowym. W celu zmniejszenia ich negatywnych skutków muszą być usuwane z wód naturalnych. Jednym ze sposobów usunięcia metali ciężkich z wody jest proces adsorpcji, w którym wykorzystuje się różnego rodzaju adsorbenty, w tym pochodzenia naturalnego. N.B. Singh w swojej pracy zaprezentował skuteczność adsorbentów otrzymanych z wyłoków z trzciny cukrowej, które zapewniły usuwanie jonów miedzi na poziomie 70%, przy stężeniu miedzi 5 ppm. Natomiast odpady po produkcji kawy w badaniu Jurgity Seniūnaitė zapewniły usuwanie jonów miedzi na poziomie 85,2% (przy stężeniu miedzi 0,5 mg/dm³) do 71,8% (3,0 mg/dm³) oraz usuwanie jonów ołowiu 86-96% (przy stężeniu ołowiu odpowiednio 0,5–3,0 mg/dm³) [1].

Do wytworzenia adsorbentów można wykorzystać również inne materiały pochodzenia naturalnego takich jak minerały oraz drewno. W przypadku drewna usuwanie jonów miedzi, kadmu i cynku wynosi kolejno 97,8, 94,9, 66,8%. Natomiast z minerałów możemy wyróżnić między innymi zeolit, który usuwa miedź oraz kadm na poziomie odpowiednio 90% i 88%, dla stężenia 20 mg/g każdej z substancji. I. Anastopoulos wykazał, że wydajność usuwania miedzi za pomocą haloizytu wyniosła 56,65% [5].

Osady ściekowe są specyficznym odpadem, powstają w wyniku procesów oczyszczania ścieków, który z uwagi na swoje właściwości wymaga odpowiedniego zagospodarowania. Osady ściekowe mogą być stosowane jako paliwo alternatywne, z którego można korzystać do produkcji energii elektrycznej i ciepła. Część osadów ściekowych poza wykorzystaniem w przemyśle energetycznym znajdowała zastosowanie w rolnictwie, jako nawóz zawierający azot, fosfor i węgiel. Niestety wiele osadów ściekowych zawiera szkodliwe dla roślin metale ciężkie takie jak żelazo, nikiel, ołów i inne. Jeżeli nie mogą zostać oczyszczone zostają one potraktowane jako odpad stały i wywiezione na wysypiska śmieci [1,2].

Celem przeprowadzonych badań było zastosowanie granulki na bazie osadu ściekowego i haloizytu do adsorpcji niklu z wody. Granulki poddano procesom termicznym tj. karbonizacji (GK) i aktywacji (GKA), celem rozwiązania struktury porowatej. Haloizyt jest minerałem pochodzenia wulkanicznego odznaczającym się dużą porowatością oraz powierzchnią właściwą, wysoką jonowymiernością (zdolnością pochłaniania metali ciężkich), łatwością przeróbki chemicznej i mechanicznej. Jest glinokrzemianem zawierającym ok. 45% krzemionki oraz ok. 40% tlenku glinu, pozostałe składniki stanowi woda wraz ze śladowymi ilościami tlenków metali, takich jak TiO₂, FeO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O. Haloizyt zazwyczaj tworzy bardzo małe, widoczne pod bardzo dużym powiększeniem kryształy o przekroju rurkowym. Występuje w skupieniach zbitych, masywnych, ziemistych i proszkowych. Bardzo często zawiera domieszki takich pierwiastków, jak chrom, żelazo, magnez, nikiel czy miedź. Suchy rozpada się na nieforemne okruchy. W wodzie kruszy się, ale nie pęcznieje. Haloizyt wydobywany przez kopalnię „Dunino” w Polsce znalazł zastosowanie jako środek sorpcyjny, maty izolacyjne, koagulanty, glinki kosmetyczne, nawozy, złoża biofiltrów, dodatki do pasz oraz pigmenty do farb. Skuteczność haloizytu można podwyższać przez dodanie preparatów zeolitowych, wytwarzanych z tego samego surowca ilastego lub substancji organicznych, dzięki czemu

uzyskuje on dodatkowe możliwości adsorbowania toksycznych substancji, w tym np. metali ciężkich [6].

2. METODYKA BADAŃ

2.1. Charakterystyka adsorbentów

Jako adsorbenty wykorzystano granule na bazie osadu ściekowego i haloizytu. Granule były karbonizowane i następnie aktywowane CO₂ w piecu rurowym.

Osad ściekowy pochodził z miejskiej oczyszczalni ścieków w Gliwicach, natomiast surowy haloizyt z polskiej kopalni Dunino. Mineral został sproszkowany, przesiany i przemyty wodą demineralizowaną. Skład chemiczny haloizytu wynosił: 37% Al₂O₃, 39,6% SiO₂, 16,1% Fe₂O₃, 2,30% TiO₂, 0,66% CaO, 0,13% MgO, 0,04% Na₂O, 0,05% K₂O, 0,52% P₂O₅, 0,01% SO₃. Według doniesień literaturowych surowy haloizyt z kopalni Dunino ma powierzchnię właściwą (S BET) 45,64 m²/g i całkowitą objętość porów (pory V) 0,19 ml/g [7,8].

Granule były karbonizowane (GK) i następnie aktywowane CO₂ (GKA) w piecu rurowym.

W celu identyfikacji struktury uzyskanych materiałów wykonano analizę spektroskopową w podczerwieni (FTIR).

2.2. Badania adsorpcji

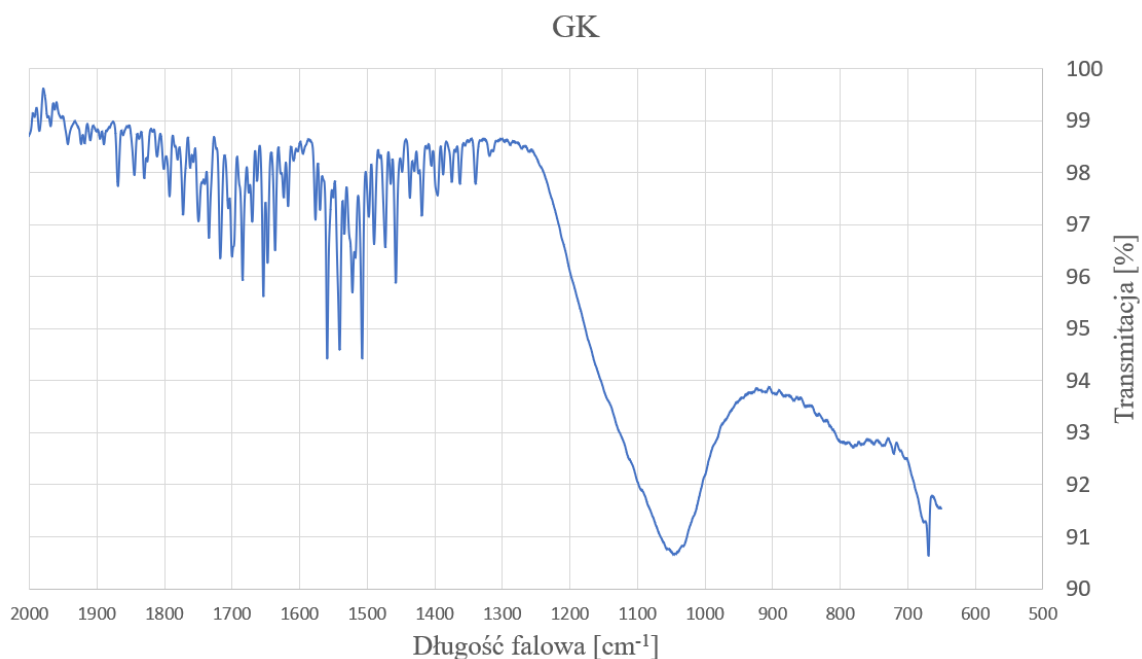
Adsorpcję Ni (II) przeprowadzono w celu oceny zdolności adsorpcyjnej granulek GK i GKA, stosując eksperyment okresowy. Zbadano wpływ czasu kontaktu i dawki na zdolność adsorpcji. Stężenie Ni(II) w wodzie wynosiło 4 mg/dm³. Adsorpcję prowadzono w szklanych kolbach o pojemności 100 ml, w wytrząsarce z inkubatorem przy 300 obr./min. Eksperymenty kinetyczne przeprowadzono w następujący sposób: 50mg adsorbentu dodano do 50 cm³ roztworu niklu w szklanych kolbach, kolbę wytrząsano z prędkością 300 obr/min przez następujące czasy: 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 180, 240 min. pH roztworu utrzymywano na stałym poziomie. Próbkę adsorbentu oddzielano od cieczy do analizy w ustalonych odstępach czasu. Podobnie określono wpływ dawki adsorbentu na stopień usunięcia jonów niklu. Objętość roztworu wynosiła 50 cm³, a masa sorbentów wahała się od 0,25g/dm³ do 2,5g/dm³.

Przeprowadzono również eksperymenty okresowe w celu zbadania wpływu pH roztworu. pH kontrolowano za pomocą 0,1 mol/L roztworu HNO₃/NaOH. W tych badaniach zastosowano dawkę adsorbentu 1 g/dm³, a czas kontaktu wynosił 1 godzinę.

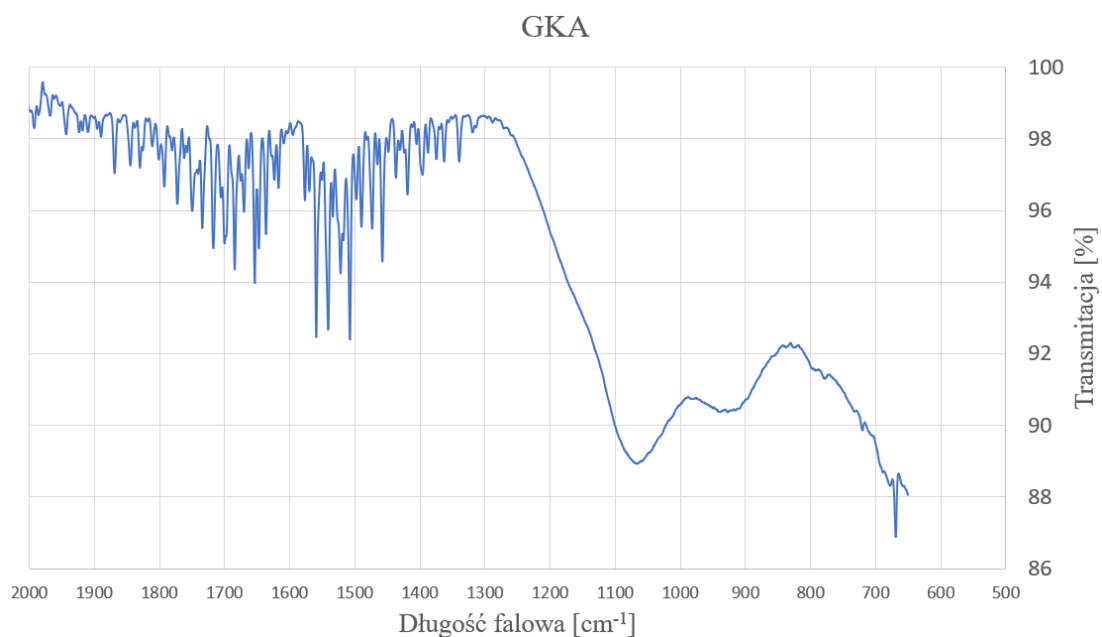
3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

3.1. Analiza FTIR

W celu identyfikacji grup funkcyjnych badanych adsorbentów oraz potwierdzenia aktywacji granulek GK za pomocą dwutlenku węgla wykonano analizę spektroskopową w podczerwieni FTIR, której wyniki przedstawiono na Rysunek 1 i 2.



Rysunek 1. Widmo FTIR dla adsorbentu GK
Figure 1. FTIR spectrum for GK adsorbent



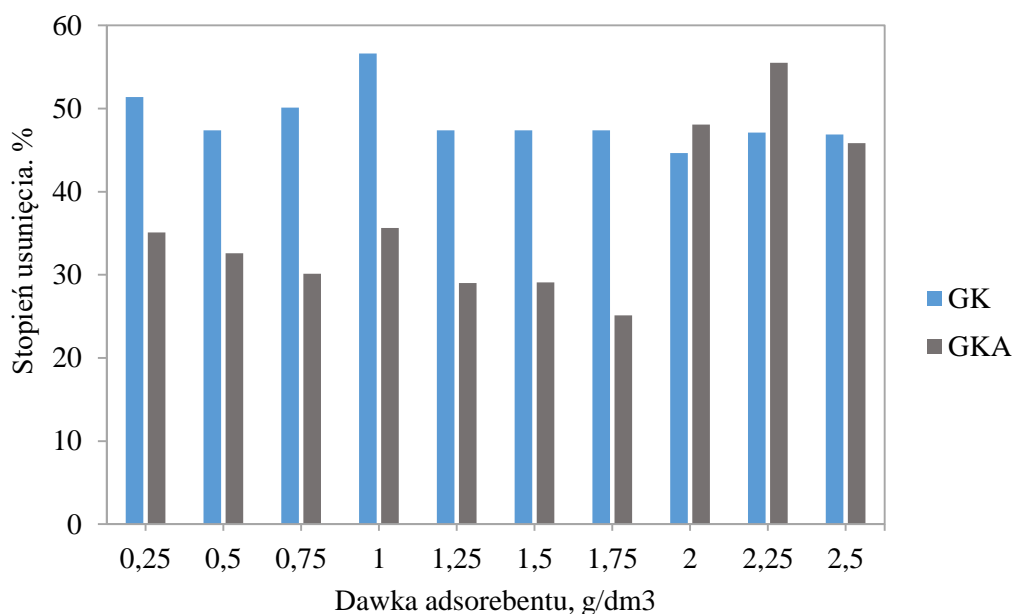
Rysunek 2. Widmo FTIR dla adsorbentu GKA
Figure 2. FTIR spectrum for GKA adsorbent

Na podstawie przeprowadzonej analizy można stwierdzić, że widma obu próbek są niemal identyczne. Piki w zakresie $1800 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ związane są z drganiami zginającymi grupy H-O-H oraz rozciągającym wiązań Al-OH i Si-OH, natomiast pojawiające się w obszarze $1250 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ świadczą o asymetrycznych drganiach grup Si-O-Si oraz Si-O-Al obecnych w strukturach krzemianowych. Różnice w obu widmach są widoczne w zakresie wartości liczb falowych 1000

– 800 cm⁻¹. Na widmie próbki aktywowanej CO₂ - GKA (Rys. 2) pojawia się pik w 850 cm⁻¹ świadczący o obecności grupy C-O utworzonej w wyniku aktywacji fizycznej.

3.2. Wpływ dawki adsorbentu na efektywność adsorpcji niklu z wody

Zbadano wpływ dawki adsorbentu GK i GKA na stężenie niklu w wodzie. Wyniki przedstawiono na Rysunku 3. Czas prowadzenia procesu wynosił 120min, a pH roztworu wynosiło 6,9.



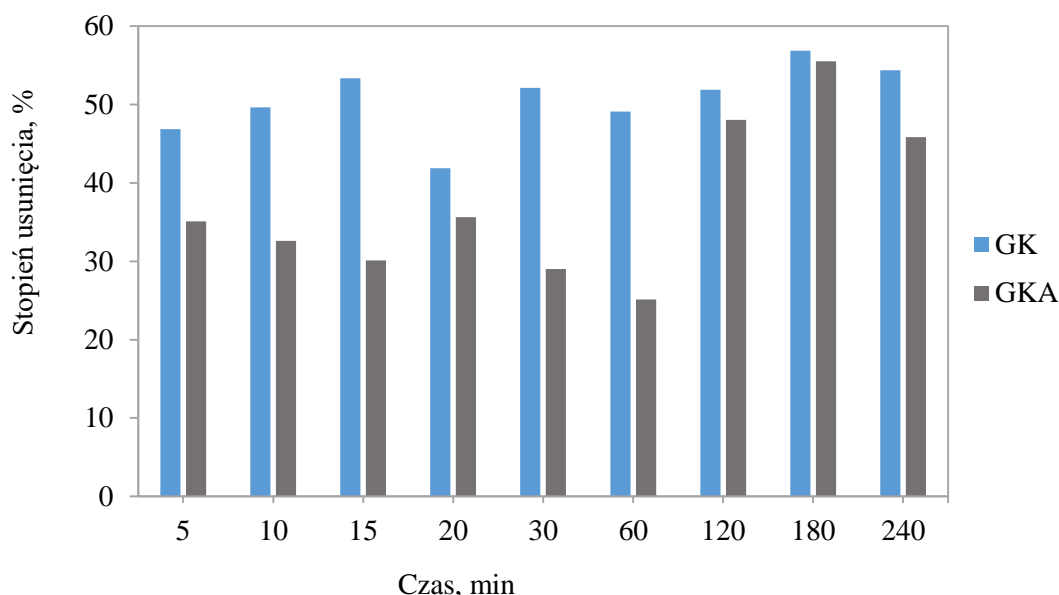
Rysunek 3. Wpływ dawki adsorbentu na efektywność usunięcia niklu z wody

Figure 3. Influence of the adsorbent dose on the efficiency of nickel removal from water

W przypadku granul karbonizowanych nie zaobserwowano znacznego wpływu dawki na efektywność adsorpcji niklu. W całym badanym przedziale zastosowanej dawki adsorbentu efektywność kształtowała się średnio na poziomie 50%. Natomiast biorąc pod uwagę granule dodatkowo aktywowane, w przypadku niskich dawek tj. 0,25 – 1,75 g/dm³ adsorbentu efektywność kształtowała się na poziomie 25 - 35%. Dopiero dawka 2,25 g/dm³ zapewniła wyższą efektywność adsorpcji wynoszącą 55%.

3.3. Wpływ czasu prowadzenia procesu na efektywność adsorpcji niklu z wody

Rysunek 4 przedstawia wpływ czasu prowadzenia adsorpcji na efektywność usunięcia niklu z wody. Badania prowadzono dla stałej dawki adsorbentu wynoszącej 1g/dm^3 . Stężenie niklu w wodzie modelowej wynosiło 4g/dm^3 .

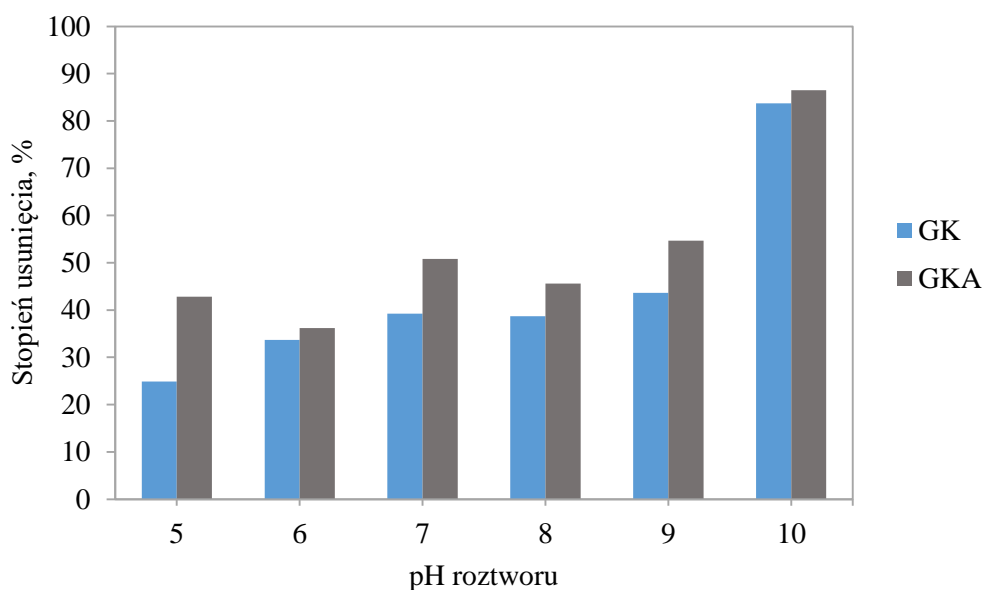


Rysunek 4. Wpływ czasu prowadzenia procesu na efektywność usunięcia niklu z wody
Figure 4. Influence of the process time on the efficiency of nickel removal from water

Biorąc pod uwagę granule karbonizowane stwierdzono, że czas adsorpcji nie miał znaczącego wpływu na efektywność usunięcia niklu. Stopień usunięcia kształtował się w przedziale adsorpcji 42-57%. Natomiast w przypadku granul karbonizowanych i aktywowanych zaobserwowano wyraźną poprawę adsorpcji wraz ze wzrostem czasu. Najwyższa efektywność wynoszącą średnio 56% uzyskano dla czasu 180min dla obu adsorbentów.

3.4. Wpływ pH roztworu na efektywność adsorpcji niklu z wody

Na podstawie literatury stwierdzono, że pH roztworu jest ważnym parametrem mającym istotny wpływ na efektywność adsorpcji metali ciężkich [9]. Na Rysunku 5 przedstawiono skuteczność adsorpcji niklu w zależności od pH, dla stałego stężenia Ni w wodzie (4mg/dm^3), przy dawce granul 1g/dm^3 , dla czasu adsorpcji 60 min oraz w temperaturze 25°C .



Rysunek 5. Wpływ pH roztworu na efektywność usunięcia niklu z wody
Figure 5. Effect of solution pH on nickel removal efficiency from water

Największy wpływ na efektywność adsorpcji ma zmiana pH roztworu. Wynika to z protonowania lub deprotonowania ładunku powierzchniowego lub grupy funkcyjnej na materiałach adsorpcyjnych wraz ze zmianą pH. Wpływ tego parametru na adsorpcję Ni(II) badano w zakresie pH 5–10. Otrzymane wyniki pokazały, że adsorpcja niklu była ograniczona przy niższym pH. Można to wytłumaczyć faktem, że wraz ze wzrostem pH spada stężenie jonów wodorowych, zmniejszając tym samym konkurencję między jonami metali i protonami dla miejsc adsorpcji na powierzchni cząstek. Stwierdzono, że największą efektywność uzyskano dla roztworu o pH 10.

4. PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań wysunięto następujące wnioski:

1. W przypadku granul karbonizowanych nie zaobserwowano znacznego wpływu dawki na efektywność adsorpcji niklu. Dla granul GKA najkorzystniejszą okazała się dawka $2,25 \text{ g/dm}^3$.
2. W przypadku granul karbonizowanych i aktywowanych zaobserwowano wyższą efektywność adsorpcji wraz ze wzrostem czasu. Najwyższa efektywność wynosząca średnio 56% uzyskano dla czasu 180min dla obu adsorbentów.
3. Stwierdzono, że największą efektywność adsorpcji niklu uzyskano dla roztworu o pH 10, w przypadku obu adsorbentów.

Podziękowanie

Badania współfinansowane przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach projektu „Politechnika Śląska jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje”, nr POWR-03.05.00-00-Z098/17/00.

LITERATURA

1. M. Wołowicz, M. Komorowska-Kaufman, A. Pruss, G. Rzepa, T. Bajda, Removal of Heavy Metals and Metalloids from Water Using Drinking Water Treatment Residuals as Adsorbents: A Review, *Minerals* 9, 487, (2019).
2. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. 2017 poz. 229.
3. J. Seniūnaitė, R. Vaiškūnaitė, V. Bolutienė, Coffee grounds as an adsorbent for copper and lead removal from aqueous solutions, *ICEE*, (2014).
4. N.B. Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, Rachna, Water purification by using Adsorbents: A Review, *Environmental Technology & Innovation*, 11, 187-240, (2018).
5. I. Anastopoulos, A. Mittal, M. Usman, J. Mittal, G. Yu, A. Núñez-Delgado, M. Kornaros, A review on halloysite-based adsorbents to remove pollutants in water and wastewater, *Journal of Molecular Liquids*, 269 (2018) 855-868.
6. A. Szczygielska, J. Kijeński, zastosowanie haloizytu jako napełniacza do modyfikacji polipropylenu część I. Charakterystyka haloizytu jako napełniacza, *Kompozyty* 10:2, (2010) 181-185.
7. B. Szczepanik, P.M. Słomkiewicz, M. Garnuszek, K. Czech, D. Banaś, A. Kubala-Kukuś, I. Stabrawa, The effect of chemical modification on the physico-chemical characteristics of halloysite: FTIR, XRF, and XRD studies, *Journal of Molecular Structure*, 1084, (2015), 16-22.
8. B. Szczepanik, P. Rogala, P.M. Słomkiewicz, D. Banaś, A. Kubala-Kukuś, I. Stabrawa, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂-halloysite and Fe₂O₃-halloysite nanocomposites for photodegradation of chloroanilines in water, *Applied Clay Science*, 149, (2017), 118-126.
9. L. Pan, Z. Wang, X. Zhao, H. He, Efficient removal of lead and copper ions from water by enhanced strength-toughness alginate composite fibers, *International Journal of Biological Macromolecules*, 134, (2019), 223 – 229.

Tab. 6. Wyznaczone maksymalne temperatury dla dwóch materiałów.

Tab. 6. Designated maximum temperatures for the two materials.

| | AISI 304 | Stal 1.4541 |
|-----------------------------|----------|-------------|
| Maksymalna temperatura [°C] | 825 | 825 |

Uzyskane wyniki wykazują, że maksymalne naprężenia, przemieszczenia oraz odkształcenia wzrastają wraz z zadanym ciśnieniem. Wartości maksymalnych naprężeń są analogicznie do zadanego ciśnienia, porównywalne zarówno dla AISI 304 jak i dla stali 1.4541. Najmniejsze naprężenia są podczas zadanego ciśnienia o wartości 0,0024 MPa, które mają wartość 0,48 MPa. Natomiast największe naprężenia występują podczas zadanego ciśnienia o wartości 0,004 MPa, które mają wartość 0,79 MPa. Maksymalne przemieszczenia oraz odkształcenia są bliskie zeru i nieznacznie rosną wraz ze zwiększaniem zadanego ciśnienia. Największą różnicą charakteryzują się granice plastyczności danych materiałów. Granica plastyczności AISI 304 jest prawie dwa razy mniejsza od granicy plastyczności stali 1.4541. Wartość ta w przypadku pierwszego materiału wynosi 206,81, natomiast w przypadku stali 1.4541 jest to wartość 400. Na podstawie wykonanych symulacji komputerowych można zauważyć, że w miejscach, które są zaokrąglone lub zniekształcone występują zdecydowanie większe naprężenia niż w przypadku miejsc, które są lite. Można stwierdzić, że obydwa materiały charakteryzują się zbliżonymi własnościami mechanicznymi, więc przy doborze materiału na kolektory ssące kluczowa jest cena oraz dostępność materiału, jak również istotnym czynnikiem jest odporność korozyjna tych materiałów.

LITERATURA

- [1] <http://motokolodziej.pl/tlumiki/> dostęp z dnia 04.01.2022. Rysunek zaczerpnięty z źródła.
- [2] A. Gągrowski „Badanie wybranego połączenia w układzie wylotowym z uwzględnieniem analizy akustycznej” Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej, 2018
- [3] Kesgin U. :Study on the design of inlet and exhaust system of a stationary internal combustion engine, Energy Conversion and Management, Volume 46, Issues 13–14, pp. 2258-2287, 2005.
- [4] https://www.rallyshop.pl/blog/wp-content/uploads/PDF/WRC/WRC130_-_wydechy.pdf dostęp z dnia 04.01.2022. Rysunek zaczerpnięty z źródła.
- [5] https://siatkitkane.com.pl/blog/13_stal-nierdzewna-aisi-304-14301-przydatne-informacje.html dostęp z dnia 04.01.2022 tabela zaczerpnięta z źródła.
- [6] Baza danych Solidworks. Tabele zaczerpnięte z źródła.
- [7] <https://www.stalespecjalne.com.pl/oferta/stale-nierdzewne/1-4541.html> dostęp z dnia 04.01.2022 tabela zaczerpnięta z źródła.
- [8] <https://moto.wp.pl/co-produkuje-branza-automotive-6458810540669057a>

Analiza numeryczna własności implantów płytkowych do zespołów kręgosłupa z wykorzystaniem różnych materiałów inżynierskich

A. Dziwis ^a, A. Śliwa ^b

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

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

Streszczenie: W pracy przedstawiono porównawczą analizę wytrzymałościową implantu płytkowego do stabilizacji kręgosłupa wykonanego z trzech typów materiałów: czystego tytanu, Ti-6Al-4V oraz X3CrNiMo13-4. Model i obliczenia MES zostały wykonane przy pomocy oprogramowania SolidWorks.

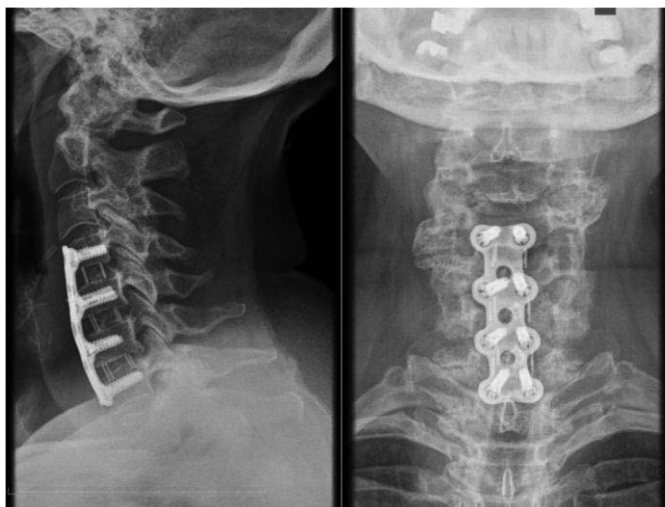
Abstract: The work includes the comparative strength analysis of platelet implant for stabilizing the spine made of three different types of materials: Ti, Ti-6Al-4V and X3CrNiMo13-4. Model and FEM calculations were made with the aid of SolidWorks.

Słowa kluczowe: implant płytkowy do stabilizacji kręgosłupa, analiza MES, naprężenia Von Mises'a, przemieszczenia

1. Wprowadzenie

Kręgosłup stanowi zasadniczy filar układu kostnego człowieka. Jest jedną z najważniejszych i najbardziej złożonych struktur kostnych, którego elementy składowe ulegają uszkodzeniu. Rozwój techniki pozwolił w znacznym stopniu zredukować udział człowieka w realizacji zadań szczególnie niebezpiecznych, jak też wymagających znacznego wysiłku fizycznego. Jednakże wygody życia codziennego, często siedzący tryb pracy, mała aktywność ruchowa przyczyniają się do wielu schorzeń i dysfunkcji narządu ruchu, w tym również kręgosłupa. Z drugiej strony, nadmierne przeciążenia struktur kostnych doprowadzają również do zmian patologicznych i dysfunkcji układów stawowych. Leczenie schorzeń kręgosłupa może być realizowane dwoma metodami: metodą inwazyjną oraz nieinwazyjną. Leczenie nieinwazyjne to bardzo szerokie spektrum zabiegów, które mogą w sposób istotny poprawić stan zdrowia kręgosłupa. Do metody tej zaliczamy: masaże, hydroterapię, balneoterapię, krioterapię, ultradźwięki, elektroterapię, laseroterapię, kinezyterapię oraz leczenie

farmakologiczne. Zdecydowaną większość przypadków bólów kręgosłupa leczona jest zachowawczo. Mimo podejmowanego leczenia nieinwazyjnego zdarza się również sytuacja, w której następuje dalszy rozrost zwyrodnienia kręgosłupa albo też na skutek wypadku lekarz jest zmuszony podjąć decyzję o zabiegu chirurgicznym polegającym często na wstawieniu implantu stabilizującego (Rys. 1) [4].



Rysunek 1. Zdjęcie rentgenowskie kręgosłupa po wykonanym zabiegu inwazyjnym – wszczepienie implantu płytkowego [1]

Figure 1. X-ray of the spine after invasive surgery - implantation of a platelet implant [1]

Do podstawowych zadań, które powinny zapewnić operacyjne leczenie uszkodzeń kręgosłupa zaliczamy[4]:

- 1) odbarczenie struktur układu nerwowego;
- 2) odtworzenie osi kręgosłupa (korekcja – redukcja kifozy);
- 3) odtworzenie integralności (podparcie) kolumny przedniej;
- 4) odtworzenie sztywności i stabilności kręgosłupa w wyniku zabiegu;
- 5) zapewnienie warunków dla naturalnej spondylodezy w przyszłości (zapewnienie utrzymania stabilności uzyskanej korekcji);
- 6) umożliwienie jak najszybszej i jak najpełniejszej mobilizacji chorego.

Zarówno wszczepom, jak i implantom stosowanym w leczeniu operacyjnym, stawia się pewne podstawowe zadania, z punktu widzenia mechaniki są to [4]:

- zachowanie ciągłości odkształceń;
- zachowanie odpowiedniej sztywności stabilizowanego układu (w miarę możliwości zbliżoną do sztywności kręgosłupa zdrowego).

Natomiast podstawowe zadania jakie stawia klinika to [4]:

- likwidacja dolegliwości bólowych;
- przywrócenie wybranych funkcji kręgosłupa;
- odbarczenie rdzenia kręgowego od ucisku.

Stabilizatory

W operacyjnym leczeniu niestabilności kręgosłupa stosuje się zazwyczaj środki techniczne, w postaci różnego rodzaju stabilizatorów. Podstawowym zadaniem leczniczym stabilizatorów

kręgosłupa jest zachowanie bądź odtworzenie struktury segmentu ruchowego kręgosłupa oraz zespolenie uszkodzonego kręgu ze zdrowymi sąsiednimi kręgami [2].

Stabilizatory ze śrubami i płytkami lub prętami charakteryzują się prostotą budowy i niezbyt dużą liczbą elementów tworzących układ. Na całość składają się: płytki, pręty, śruby i spinki oraz instrumentarium, niezbędne podczas montażu. Stabilizatory tego typu są produkowane przez firmy zagraniczne ABC Aesculap, Globus Medical i Synthes Są również dostarczane przez polskie firmy zajmujące się implantami. Są to między innymi LfC i ChM. Implanty płytkowe są to płaskie płytki generalnie w kształcie prostokątnym. Jednakże w zależności od producenta płytki przybierają różne postacie [2]:



Rysunek 2. Stabilizator
płytkowy Genesys [2]
*Figure 2. Platelet stabilizer
Genesys [2]*



Rysunek 3. Stabilizator płytkowy
firmy ChM [2]
*Figure 3. Plate stabilizer from
ChM [2]*



Rysunek 4. Stabilizator
płytkowy firmy ChM [2]
*Figure 4. Synthes plate
stabilizer ChM [2]*

Należy pamiętać, że przedstawione rodzaje i typy implantów płytkowych wykonane są z tytanu i jego stopów zgodnie ze standardem ISO 5832-3 oraz ISO 5832-11. Gwarancją wysokiej klasy wykonania implantów są Systemy Zarządzania Jakością, ISO 9001, EN ISO 13485 oraz spełniające wymogi Dyrektywy 93/42/EEC [2].

2. Wybrane materiały

Tytan (Ti, łac. *titanium*) to pierwiastek chemiczny z grupy metali przejściowych w układzie okresowym o liczbie atomowej 22. To lekki metal o szarawym kolorze. Ma wysoką wytrzymałość mechaniczną, jest odporny na korozję (w tym również wody morskiej i chloru). Tytan jest dodawany jako dodatek stopowy do żelaza, aluminium, wanadu, molibdenu i innych. Występuje w skorupie ziemskiej w ilościach rzędu 0,61%, w postaci minerałów: ilmenitu, rutylu i tytanitu, które są szeroko rozpowszechnione na całej Ziemi. Metaliczny tytan otrzymujemy przez przerób rud w procesie Krolla. Jego najbardziej rozpowszechniony związek – dwutlenek tytanu znajduje zastosowanie w produkcji białych pigmentów. Tytan i jego stopy są obecnie najbardziej popularne w biomedycynie. Charakteryzują się głównie odpornością na

korozję czy też małą gęstością. Stosowany jest głównie na endoprotezy stawowe, elementy do zespolenia odłamów kostnych, w protetyce stomatologicznej, kardiochirurgii, kardiologii zabiegowej [3, 8].

Przeróbka plastyczna na zimno tytanu powoduje jego bardzo szybkie umocnienie się: R_m prasowanych na zimno prętów wynosi 420 MPa, natomiast po 85% zgnioście wartość osiąga 860 MPa. Skutki zgniotu usuwane się poprzez rekrystalizujące wyżarzanie w temperaturze pomiędzy 600 a 700°C. Przeróbka plastyczna na gorąco w temperaturach pomiędzy 750 a 1000°C. Tytan i jego stopy wykazują odporność na korozję: wżerową, międzykrystaliczną i naprężeniową [7].

Z szerokiego spektrum wszelkich biomateriałów metalicznych tytan oraz jego stopy są bardzo dobrymi tworzywami stosowanymi na implanty różnego rodzaju. Wykazują one dobre własności mechaniczne, bardzo dobrą odporność na korozję oraz są biokompatybilne. Tytan posiada również najniższy ciężar właściwy i moduł Younga, co pretenduje go do najlepszego metalu w dziedzinie bioinżynierii, pozostawiając za sobą nawet takie materiały jak: stale austenityczne i stopy kobaltu. Bardzo dobra biotolerancja tego pierwiastka jest przyczyną występowania w środowisku żywego organizmu procesu osteointegracji, jest to proces polegający na zroście tkanki kostnej z tytanową powierzchnią implantu. Wysokie powinowactwo do tlenu tego metalu powoduje tworzenie się na jego powierzchni pasywnej warstewki TiO_2 , której występowanie zabezpiecza materiał przed korozją. Duże koszty wykonania implantu z tytanu są związane ze złożonymi procesami ich wytwarzania. Z tytanu oraz jego stopów możliwe do uzyskania są: endoprotezy stawowe, kolanowe; gwoździe śródspikowe, płytki, wkręty kostne; a także różnego rodzaju wyroby protetyczne takie jak mosty - materiały te swoje zastosowanie znajdują również w kardiochirurgii i kardiologii zabiegowej [5].

Wyróżniamy 5 rodzajów stopów tytanu [7]:

- Jednofazowe stopy α ;
- Dwufazowe stopy $\alpha + \beta$;
- Jednofazowe stopy β ;
- W chirurgii kostnej głównie Ti - 6Al - 4V o strukturze dwufazowej (Protasul 64WF);
- Nowe stopy: Ti - 6Al - 7Nb (Protasul R100), Ti - 6Al - (3-6)Nb - (1-6)Ta, Ti - 5Al - 2,5Fe (dwufazowe).

Obróbka cieplna stopów dwufazowych [7]:

- Przesycanie, starzenie;
- Przesycanie: nagrzanie do obszaru fazy $\alpha + \beta$ lub β ;
- Ujednorodnienie, szybkie schłodzenie; struktura jednofazowa lub dwufazowa;
- Niestabilność fazy β powoduje jej starzenie po każdym podgrzaniu;
- Szybkie chłodzenie fazy β stopów Ti-V-Nb-Ta może powodować przejście w fazę α' , która jest miękka i ciągliwa - przemiana zachodzi w sposób bezdyfuzyjny podobnie jak w przypadku przemiany martenzytycznej;
- Duże stężenie pierwiastków stopowych może zabezpieczyć materiał przed dojściem do przemiany bezdyfuzyjnej - stężenie powinno obniżyć temperaturę początku przemiany martenzytycznej poniżej temperatury pokojowej.

Dwufazowe stopy tytanu poddaje się obróbce cieplnej składającej się z zabiegów przesycania i starzenia. Skład chemiczny zastosowanego stopu tytanu podano w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny stopu tytanu Ti6Al4V według normy ISO 5832/3 [6]

Table 1. Chemical composition of the Ti6Al4V titanium alloy according to ISO 5832/3 [6]

| Stężenie pierwiastków % masowy | | | | | | | |
|--------------------------------|-----|-----|-------|---------|-------|-------|--------|
| O | V | Al | Fe | H | C | N | Ti |
| <0,20 | 3,5 | 5,5 | <0,30 | <0,0015 | <0,08 | <0,05 | reszta |

Negatywny wpływ pierwiastka wanadu, po uwolnieniu który powoduje zaburzenia w prawidłowym funkcjonowaniu organizmu przyczynił się do powstania i rozwoju kolejnych stopów tytanu tzw. stopów bez wanadowych. W tego typu stopach fazę β tytanu stabilizują pierwiastki, które są tolerowane przez organizm nawet w większej ilości, a są nimi: niob, tantal, oraz żelazo. Nowe stopy tytanu są bardziej odporne na korozję i wykazują lepszą biotolerancję w porównaniu do stopu Ti6Al4V. Porównanie własności czystego tytanu z jego stopami przedstawiono w tabeli 2. Charakteryzują się również modułem Younga o mniejszej wartości i świetnymi własnościami mechanicznymi - przede wszystkim: wytrzymałością zmęczeniową i twardością [5].

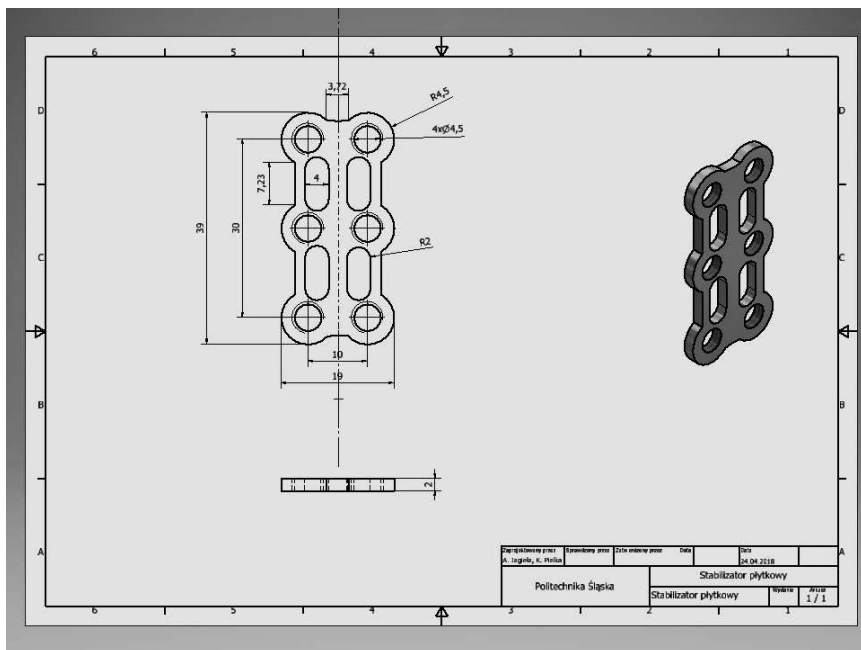
Tabela 2. Własności mechaniczne stopów tytanu stosowanych na implanty [6]

Table 2. Mechanical properties of titanium alloys used for implants [6]

| Stop | Moduł sprężystości E [GPa] | Wytrzymałość na rozciąganie R_m [MPa] | Granica plastyczności $R_{p0,2}$ [MPa] | Wytrzymałość zmęczeniowa R_z [MPa] dla 10 ⁷ cykli |
|---------------|----------------------------|---|--|--|
| Ti | 105 | 785 | 692 | 430 |
| Ti-6Al-4V | 110÷114 | 960÷970 | 850÷900 | 620÷725 |
| Ti-6Al-4V ELI | 101÷110 | 860÷965 | 795÷875 | 598÷816 |
| Ti-6Al-7Nb | 105 | 1024 | 921 | 500÷600 |
| Ti-5Al-2,5Fe | 110 | 1033 | 914 | 580 |
| Ti-13Nb-13Zr | 79 | 1030 | 900 | 500 |

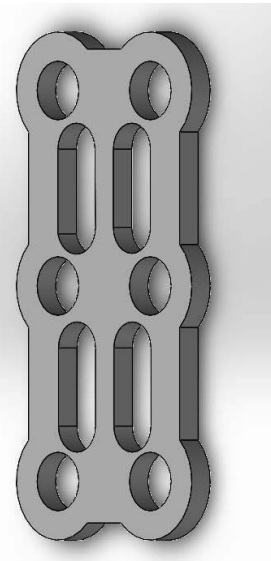
3. Model geometryczny CAD

Analizie został poddany implant do stabilizacji kręgosłupa stworzony na podstawie przykładów z katalogu firmy ChM w oparciu o rysunek techniczny widoczny na rysunku nr 5. Wysokość płytki wyniosła 39 mm, natomiast szerokość 19 mm. Grubość płytki posiada wartość 2 mm. Odległość między środkami otworów wynosi 10 mm. Średnica wewnętrzna otworów wynosi 2,25 mm, natomiast zewnętrzna 4,5 mm. Gotowy model przedstawiono na rysunku nr 6.



Rysunek 5. Dokumentacja techniczna implantu stabilizującego kręgosłup

Figure 5. Technical documentation of the implant for stabilizing the spine

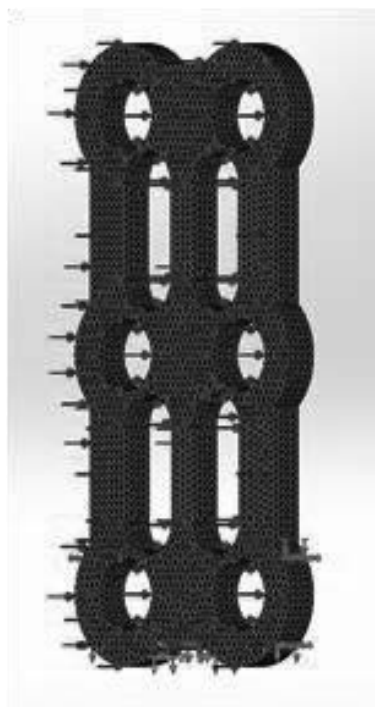


Rysunek 6. Implant do stabilizacji kręgosłupa wykonany w programie SOLIDWORKS

Figure 6. Implant for stabilization of the spine made in SOLIDWORKS

4. Warunki brzegowe

Symulacja komputerowa została przeprowadzona w oprogramowaniu SolidWorks stosując statyczną analizę przemieszczeń oraz naprężeń. Na model geometryczny stabilizatora nałożono siatkę elementów skończonych oraz warunki brzegowe. Płytkę została unieruchomiona na krótszej ścianie bocznej. Na powierzchnię górną implantu została nałożona siła, odpowiednio w kolejnych badaniach, o wartości: 20 N, 60 N oraz 100 N. Na płytkę została nałożona siatka standardowa programu SolidWorks. Model po dyskretyzacji z nałożonymi warunkami brzegowymi przedstawia rysunek nr 7.



Rysunek 7. Warunki brzegowe płytki do stabilizacji kręgosłupa
 Figure 7. Boundary conditions of the plate to stabilize the spine

5. Wyniki analizy numerycznej

5.1. Wyniki analizy naprężeń przy zginaniu

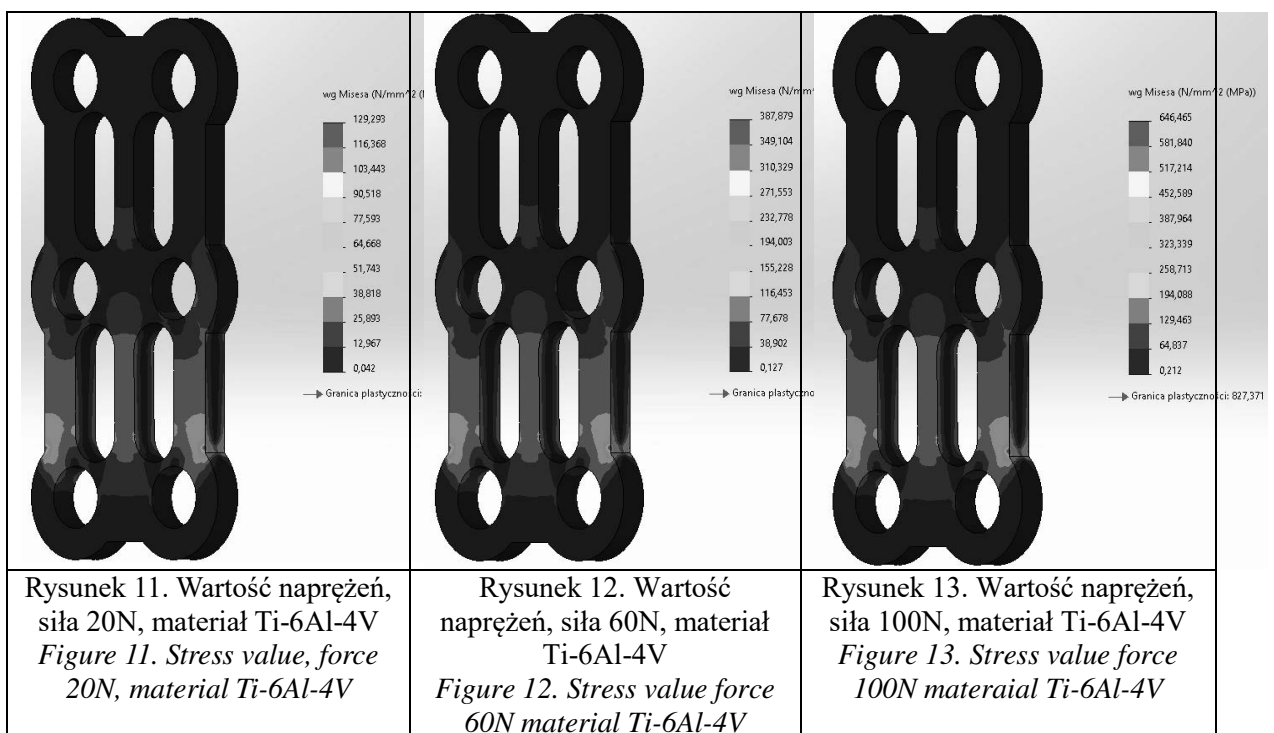
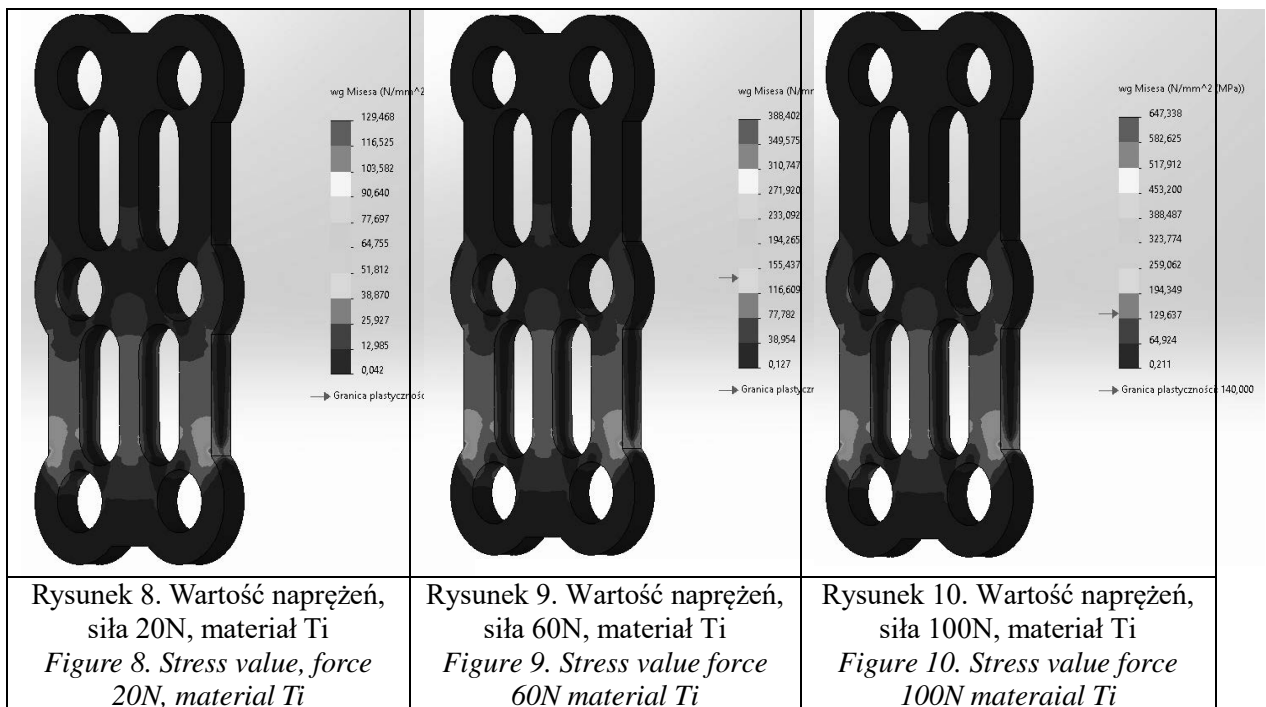
Analiza implantu została wykonana dla wszystkich dobranych materiałów i przedstawiona przy pomocy naprężeń zredukowanych Hubera - Misesa. Na rysunkach od 8 do 16 przedstawiono wyniki symulacji naprężeń występujących w modelu.

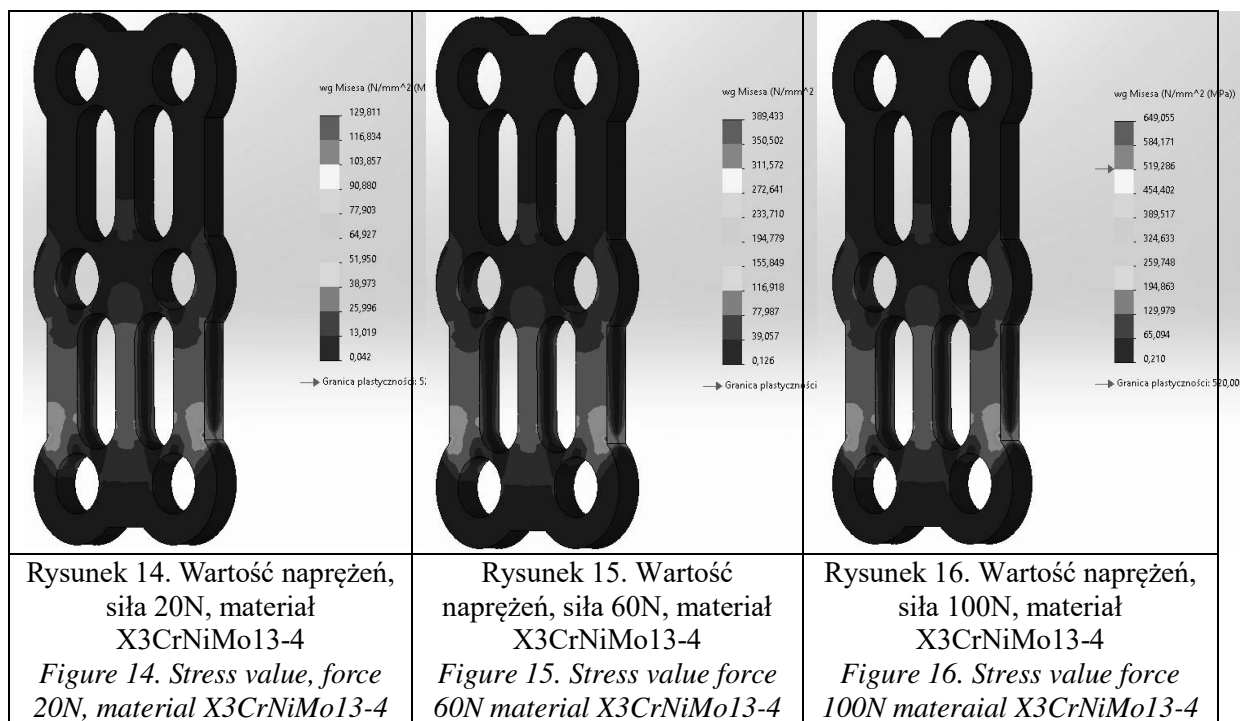
Na podstawie wyników badania stwierdzono, że największe naprężenia powstały dla X3CrNiMo13-4 przy obciążeniu 100N wynosząc 649,05 MPa. Występują one powyżej dolnych otworów, po stronie zewnętrznej. Dla płytki z tytanu oraz stopu Ti-6Al-4V dla 100N naprężenia wynoszą kolejno 647,39 MPa oraz 646,46 MPa.

Płytką została poddana analizie przy działającej sile wynoszącej 20N oraz 60N. Dla tych samych obciążeń powstałe maksymalne naprężenia były do siebie bardzo zbliżone a ich wartości przedstawia tabela 3.

Tabela 3. Wyniki analizy naprężeń dla poszczególnych materiałów i sił
 Table 3. Results of stress analysis for individual materials and forces

| Siła | Materiał | Ti [MPa] | Ti-6Al-4V [MPa] | X3CrNiMo13-4 [MPa] |
|-------|----------|----------|-----------------|--------------------|
| 20 N | | 129,47 | 129,29 | 129,81 |
| 60 N | | 388,40 | 387,88 | 389,43 |
| 100 N | | 647,39 | 646,46 | 649,05 |





5.2. Wyniki analizy przemieszczeń przy zginaniu

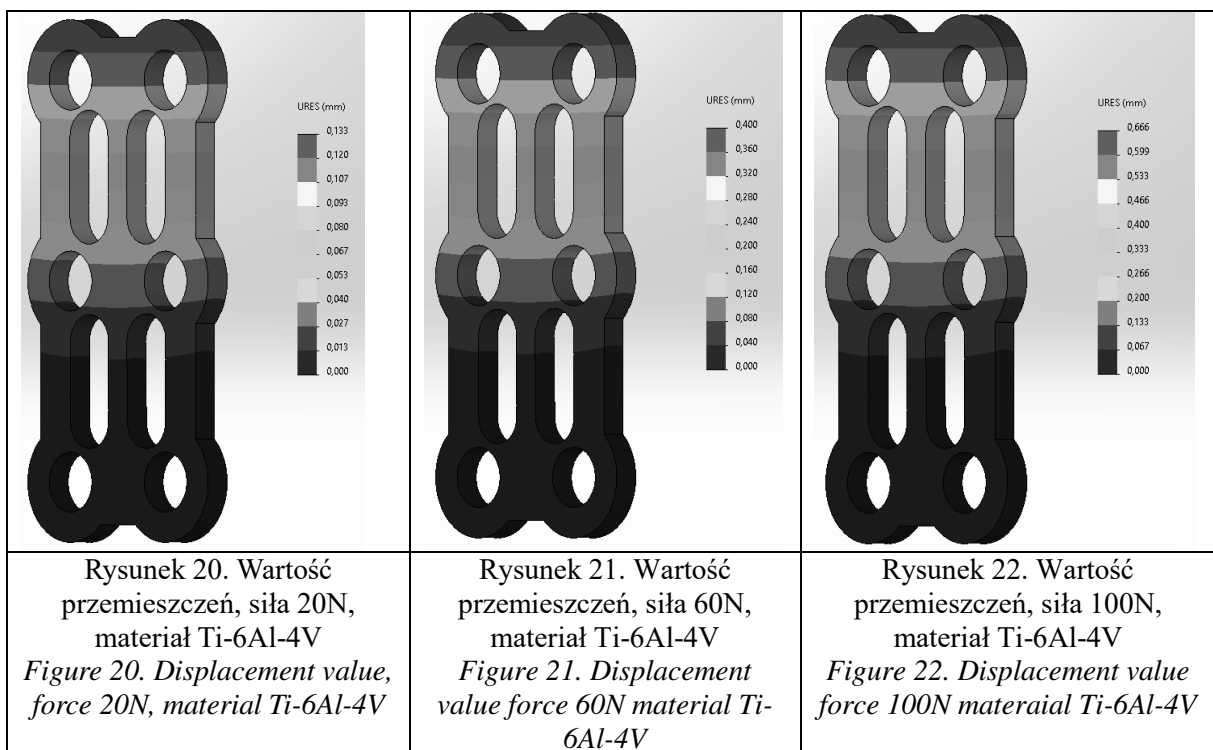
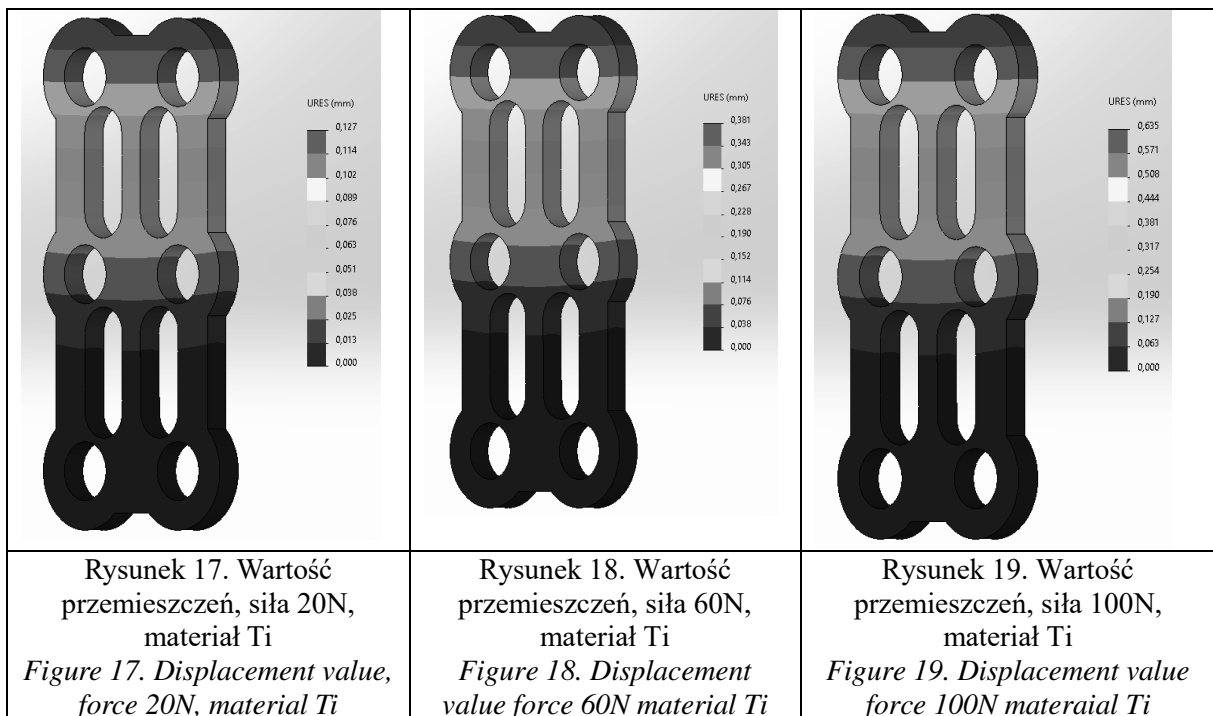
Następną częścią badania było dokonanie symulacji przemieszczeń. Na zamieszczonych rysunkach o numerach od 17 do 25 przedstawione zostały wyniki analizy przemieszczeń dla wszystkich trzech wybranych materiałów przy działaniu różnych sił wynoszących kolejno: 20N, 60N i 100N. Dla wszystkich materiałów wraz ze wzrostem siły wzrastały wartości przemieszczenia. Wyniki zestawiono w tabeli 4.

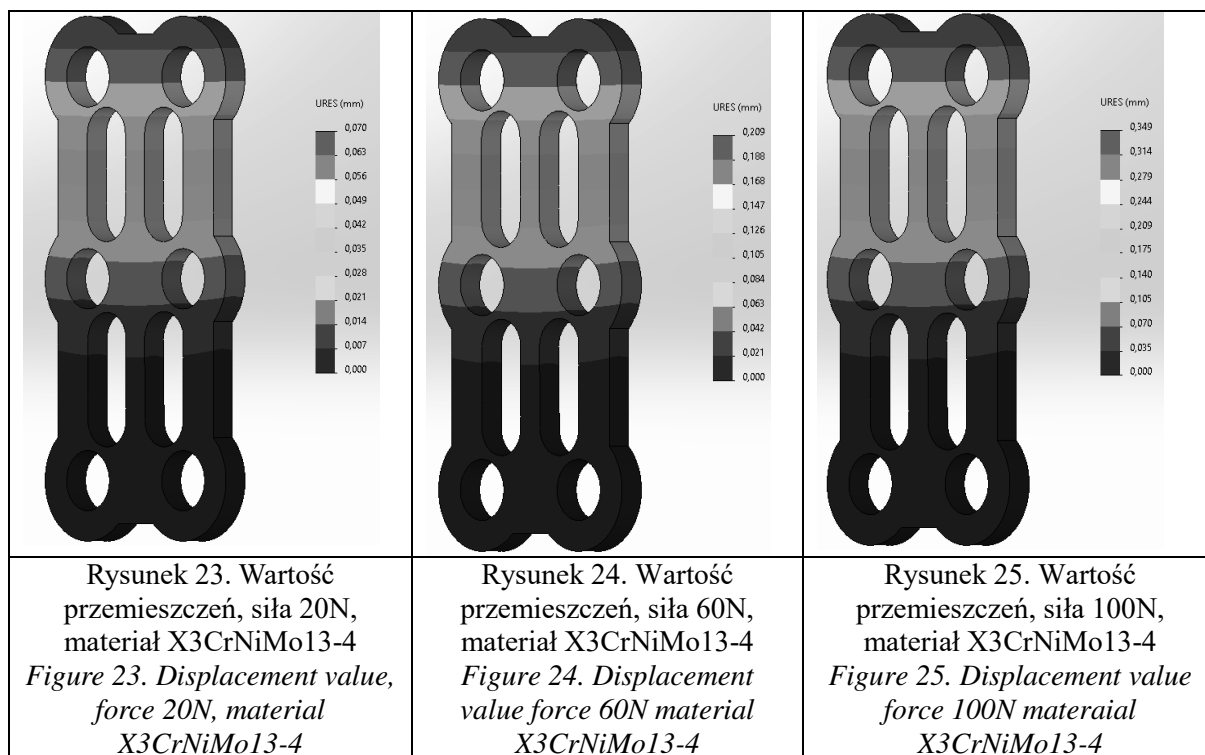
Wyniki pokazują, że największymi przemieszczeniami charakteryzuje się stop tytanu Ti-6Al-4V a najmniejszymi stal nierdzewna. Różnica ta jest znacząca bo aż dwukrotna, co ma znaczący wpływ na decyzję w wyborze materiału na symulowany implant usztywniający kręgosłup.

Tabela 4. Wyniki analizy przemieszczeń dla poszczególnych materiałów i sił

Table 4. Results of displacement analysis for individual materials and forces

| Siła \ Materiał | Ti [mm] | Ti-6Al-4V [mm] | X3CrNiMo13-4 [mm] |
|-----------------|---------|----------------|-------------------|
| 20 N | 0,127 | 0,133 | 0,07 |
| 60 N | 0,381 | 0,4 | 0,209 |
| 100 N | 0,635 | 0,666 | 0,349 |





6. Podsumowanie

W artykule zostały przedstawione badania rozkładu naprężeń oraz przemieszczeń dla różnych wartości sił i materiałów stosowanych do wytworzenia implantu płytkowego przeznaczonego do stabilizacji kręgosłupa. W celu przeprowadzenia badań została wykorzystana symulacja, która jest częścią programu SolidWorks. Należy jednak pamiętać, iż wszystkie badania oraz uzyskane wyniki są jedynie próbą przybliżenia realnych warunków pracy implantu.

Wybranymi materiałami w pracy były: czysty tytan, stop tytanu Ti-6Al-4V, oraz stal nierdzewna X3CrNiMo13-4. Wszystkie spośród trzech wymienionych materiałów wykazują biokompatybilność i nadają się do stosowania na tego typu protezy.

Przeprowadzone symulacje miały za zadanie sprawdzić zachowanie się blaszki wykonanej z wybranych materiałów stosowanych jako implanty. Badano występujące wewnątrz naprężenia, a także maksymalne przemieszczenia elementu w trzech różnych obciążeniach: kolejno 20, 60 i ostatecznie 100N.

Spośród badanych materiałów najlepszymi wynikami charakteryzowała się stal nierdzewna X3CrNiMo13-4. Można to zauważyć, że pomimo zbliżonych wyników z analizy naprężeń, materiał wykazał się nawet kilkukrotnie mniejszymi wartościami przemieszczeń. Taki stan rzeczy pozwala przyjąć, że ten materiał będzie lepiej wykonywał swoje zadanie tj. stabilizował kręgosłup.

Na podstawie uzyskanych wyników symulacji można by przypuścić, że najgorszym materiałem jest stop tytanu Ti-6Al-4V. W przypadku analizy naprężeń nie różni się on zbytnio od pozostałych materiałów, natomiast analiza przemieszczeń wykazała, że materiał ten osiąga dla każdego przypadku największą wartość przemieszczenia - prawie dwukrotnie większe od

wyników uzyskanych dla stali X3CrNiMo13-4. Natomiast należy wziąć pod uwagę granicę plastyczności która dla stopu tytanu jest prawie osiem razy większa niż dla czystego tytanu.

Wszystkie wybrane materiały wykazują bardzo zbliżone wartości podczas przeprowadzonych prób, jedynie wyniki analizy przemieszczeń stopu X3CrNiMo13-4 charakteryzują się bardzo niskimi wartościami, w porównaniu do pozostałych dwóch materiałów. Z tego powodu materiał ten wydaje się być najlepszą opcją na wykonanie tego typu elementu.

LITERATURA

- [1] <https://www.fizjologia.pl/10-pytan-po-operacji-szyi/> [dostęp: 20.11.2019];
- [2] Prof. dr hab. inż. Konstanty SKALSKI, dr inż. Józef SKOWORODKO, Prof. dr hab. Inż. Monika GIERZYŃSKA - DOLNA „Stabilizatory oraz implanty krążka międzykręgowego kręgosłupa – przegląd konstrukcji”
- [3] J. Adamus „Tytan i jego stopy jako materiał stosowany na elementy tłoczone”;
- [4] R. Będziński, C. Pezowicz, „Mechaniczne aspekty stabilizacji kręgosłupa szyjnego”;
- [5] iim.p.lodz.pl/media/materialy/mat-kier-MiBM-AiR-PiP-Trans/Cwiczenie%2013.pdf [dostęp: 20.11.2019];
- [6] Norma ISO 5832/3;
- [7] mech.pg.edu.pl/documents/174709/23717562/STOPY%20Ti%205.2014.pdf
- [8] B. Jedynek, E. Mierzwińska – Nastalska, „Tytan – właściwości i zastosowanie w protetyce stomatologicznej”;



Obróbka cieplna komponentów wytwarzanych metodą FDM

P. Falkowska, M. Mularczyk, P. Stryczek, D. Tatar, S. Woryna, M. Król

Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych,
email: paulfal458@student.polsl.pl; mariusz.krol@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przybliżono technologię przyrostową jaką jest druk FDM z uwzględnieniem obróbki cieplnej komponentów wytwarzanych tą metodą. Wydrukowano próbki z czterech materiałów: PLA, ASA, ABS i PET-G. Następnie został przeprowadzony proces wyżarzania w temperaturach 80 i 160°C przez czas 15, 30, 60 min. Po procesie wyżarzania próbki zostały poddane badaniom wytrzymałościowym na rozciąganie i zginanie, a wyniki zostały zaprezentowane w postaci tabel i wykresów.

Abstract: This work introduces the incremental technology that is FDM printing including the heat treatment of components produced by this method. Samples were printed from four materials: PLA, ASA, ABS and PET-G. Then the annealing process was carried out at temperatures of 80 and 160°C for 15, 30, 60 min. After the annealing process, the samples were subjected to tensile and flexural strength tests and the results were presented in the form of tables and graphs.

Słowa kluczowe: technologia FDM, obróbka cieplna, badanie własności mechanicznych

1. WSTĘP

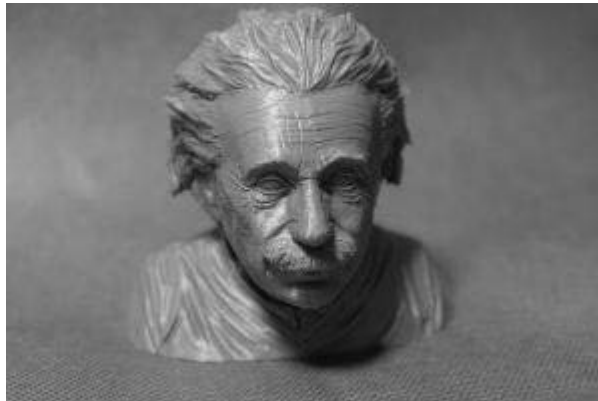
Technologie przyrostowe charakteryzują się wytwarzaniem przestrzennego obiektu na podstawie zapisu cyfrowego warstwa po warstwie.

Technologia FDM (ang. Fused Deposition Modeling) zalicza się do tego typu technologii. Materiałem wykorzystywanym w procesie addytywnym jest tzw. filament, czyli materiał termoplastyczny w postaci żyłki nawiniętej na szpulkę. Drukarka 3d służąca do przeprowadzania wydruków w technologii FDM wykorzystuje zjawisko topienia filamentu i zgodnie z opracowanym programem rozprowadza w ciągłym procesie, linia po linii, warstwa po warstwie aż do ukończenia końcowego obiektu.

Metoda FDM wykorzystywana jest na szeroką skalę z uwagi na łatwość obsługi, ogólnodostępność i stosunkowo niskie koszty wydruku. Wadą tej metody jest jednak nierównomierne studzenie wydrukowanych obiektów z uwagi na to, że warstwy wydrukowane wcześniej stygną samowolnie już podczas drukowania kolejnych warstw. Samoistne i nierównomierne stygnięcie materiału powoduje powstawanie wewnętrznych naprężeń, które powodują pogorszenie własności wydrukowanego obiektu [1].

Powszechne zastosowanie technologii FDM spowodowało rozwinięcie wielu typów filamentów stosowanych w zależności od celu wydruku, bądź ceny. Do głównych typów filamentów możemy zaliczyć [1-5]:

- PLA – materiał ten jest biodegradowalny tak jak sam poliaktyd, ale należy pamiętać, że dodatki dodawane do samego poliaktydu takie jak barwniki już nie muszą posiadać takich właściwości. Charakteryzuje się on małym skurczem przetwórczym, dzięki czemu należy do najprostszych materiałów pod kątem łatwości wydruku i jego warunków do tego niezbędnych (rysunek 1).



Rysunek. 1. Gotowy wydruk z filamentu PLA [6]

Figure 1. Application of PLA

- ABS – jest to akrylonitryl-butadieno-styren otrzymywany z ropy naftowej. Materiał ten charakteryzuje się dobrą odpornością na wysokie temperatury, twardością, odpornością na ścieranie i uderzanie. Nie jest odporny na promieniowanie UV. Jest jednym z trudniejszych materiałów do wydruku, dlatego rzadko decydują się na niego amatorzy. Znalazł zastosowanie w produkcji obudów, uchwytów, drobnym AGD, czy nawet produkcji całych zabawek (rysunek 2).



Rysunek. 2. Gotowy wydruk z filamentu ABS [6]

Figure 2. Application of ABS

- PET-G – jest kopolimerem poli(tereftalanu etylenu). Znany jest głównie z produkcji opakowań związanych z przemysłem spożywczym razem z glikolem etylowym. Jest on materiałem podlegającym recyklingowi. Jest on wytrzymały, a pod naciskiem przejawia

właściwości elastyczne. Posiada niewielki skurcz materiału i dużą dokładność pomiarową. Może jednak pękać pod wpływem uderzeń.



Rysunek. 3. Gotowy wydruk z filamentu PET-G [6]

Figure 3. Application of PET-G

- ASA - jest to Akrylonitryl-styren-akrylan. Posiada dużą odporność na uderzenia i wysoką odporność chemiczną. Cechuje się wysoką stabilnością wymiarów oraz odpornością na wyższe temperatury i promienie UV. Zastosowanie znalazł w wielu popularnych produktach takich jak części samochodowe, meble ogrodowe, czy rynny. Podatny jest na pęknięcia i kurczenie podczas wydruku (rysunek 4).



Rysunek. 4. Gotowy wydruk z filamentu ASA [7]

Figure 4. Application of ASA

Obróbka cieplna polega na jednej lub kilku operacjach podgrzewania i chłodzenia tworzywa sztucznego w wyniku, których zachodzą zmiany strukturalne, co przekłada się na zmiany własności mechanicznych, chemicznych i fizycznych.

W procesie druku 3D głównie w ramach obróbki cieplnej stosuje się wyżarzania, nazywane również wygrzewaniem. Operacja ta polega na podgrzaniu tworzywa sztucznego i wytrzymaniu w danej temperaturze w celu wywołania zmian w aspekcie trwałości, odporności temperaturowej wydruku i własności wytrzymałościowych [8].

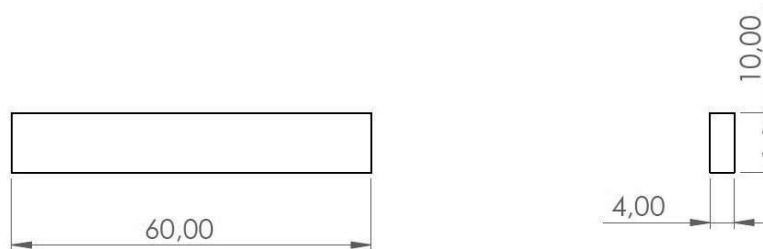
2. PRZEBIEG BADAŃ

W celu określenia wpływu obróbki cieplnej na własności mechaniczne komponentów wykonanych techniką FDM wykonano badania statycznej próby rozciągania, statycznej próby zginania i trójpunktowego zginania. Materiał do badań stanowiły filamenty której grubość wynosiła 1,75 mm, tj.:

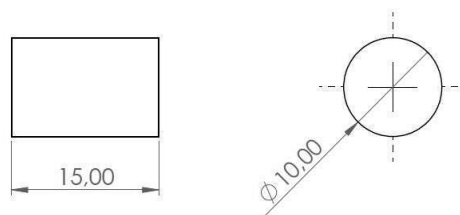
- PLA firmy Prusament,
- ABS firmy Fiberology,
- PETG firmy ROSA,
- ASA firmy Devil Design.

Wyselekcjonowane materiały zostały wykorzystane do wytworzenia próbek do statycznej próby rozciągania, ściskania i zginania. Rysunki techniczne wykonanych próbek przedstawiono na rysunku 5.

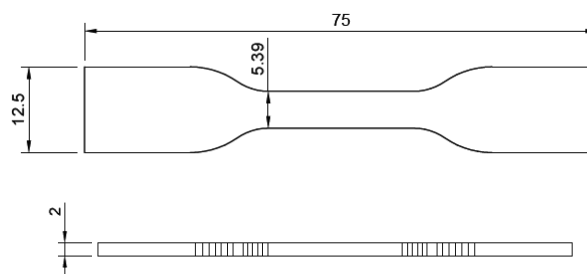
a)



b)



c)

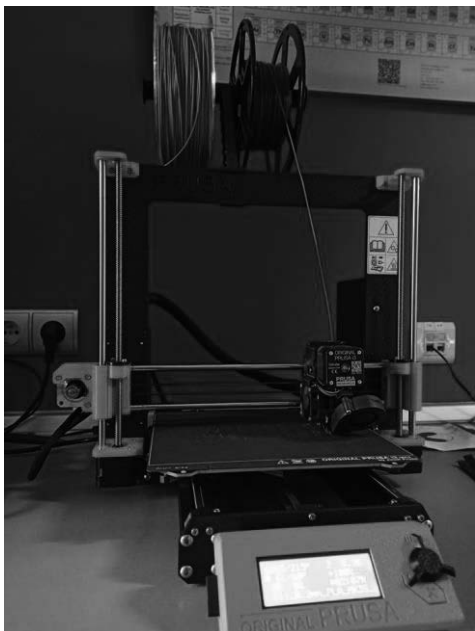


Rysunek. 5. Rysunki techniczne drukowanych komponentów
Figure 5. Technical drawings of printed components

Tak zaprojektowane próbki zostały zapisane w rozszerzeniu *.stl* i zaimportowane do odpowiedniego *Slicera* dedykowanego dla poszczególnej drukarki FFF, w którym przygotowano

proces druku. Dla wszystkich przygotowanych plików zastosowano wypełnienie w 100 % i linie równoległe jako wzór wypełnienia oraz nie zastosowano opcji brim. Do wytworzenia próbek wykorzystano drukarki FDM Prusa MK3S+, Flashforge Creator Pro 2, Ender 3 i Zortrax M200 (rysunek 6).

a)



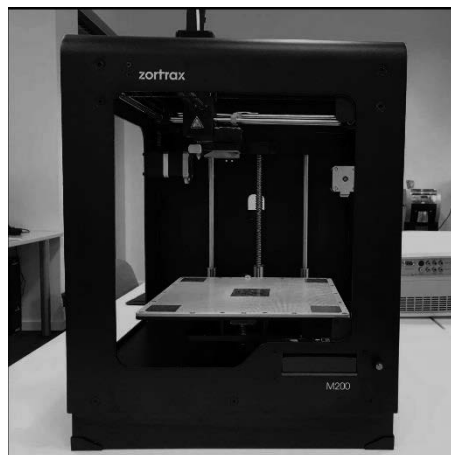
b)



c)



d)



Rysunek 6. Drukarki 3D zastosowane w eksperymencie: a) Prusa MK3S+, b) Flashforge Creator Pro 2, c) Ender 3, d) Zortrax M200

Figure 6. 3D printers used in experiment: a) Prusa MK3S+, b) Flashforge Creator Pro 2, c) Ender 3, d) Zortrax M200

Parametry druku zastosowane dla poszczególnych materiałów przedstawiono w tabelicy 1. Dla wszystkich zastosowanych w eksperymencie materiałów zastosowano grubość dyszy wynoszącą 0,4mm oraz grubość osadzania warstwy na poziomie 0,2mm.

Tablica 1. Parametry druku zastosowanych materiałów

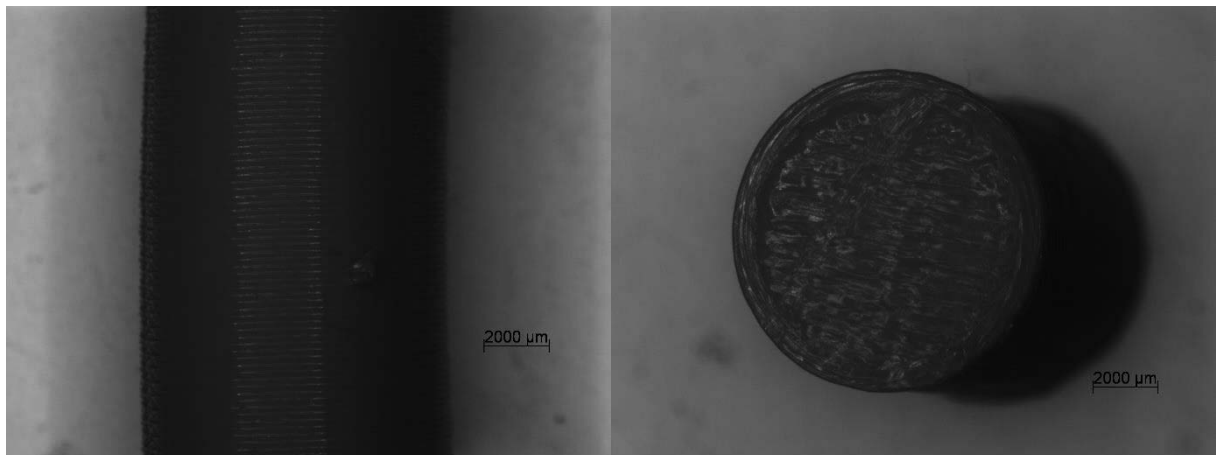
Table 1. Printing parameters of materials used

| Materiał | Temperatura dyszy, °C | Temperatura stołu, °C |
|----------|-----------------------|-----------------------|
| PLA | 210 | 60 |
| ASA | 260 | 110 |
| PETG | 250 | 90 |
| ABS | 240 | 110 |

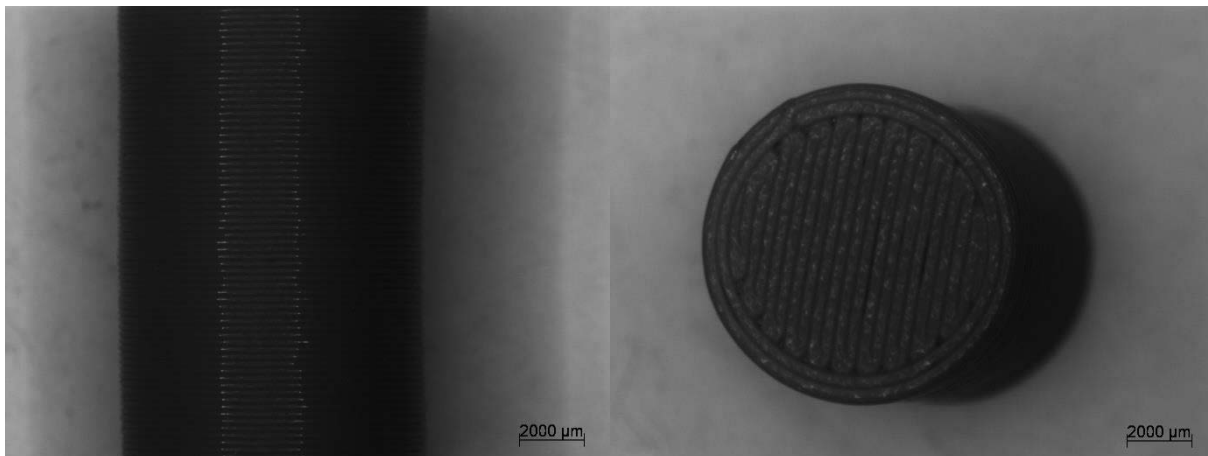
Obróbka cieplna tak wytworzonych elementów polegała na nagrzaniu do temperatury odpowiednio 60, 80, 100, 120 i 160 °C i wytrzymaniu w tej temperaturze określonej partii próbek przez czas 15, 30 i 60 min. W tym celu wykorzystano piecyk laboratoryjny firmy Pol-Eko model SLW 53. Tak przygotowany i zrealizowany plan badań umożliwił ocenę wpływu temperatury jak i czasu na własności elementów wykonanych z PLA, ABS, ASA i PET-G. Dla każdej temperatury i czasu wytrzymania wydrukowano po 5 sztuk próbek dla każdego z badań.

3. Wyniki

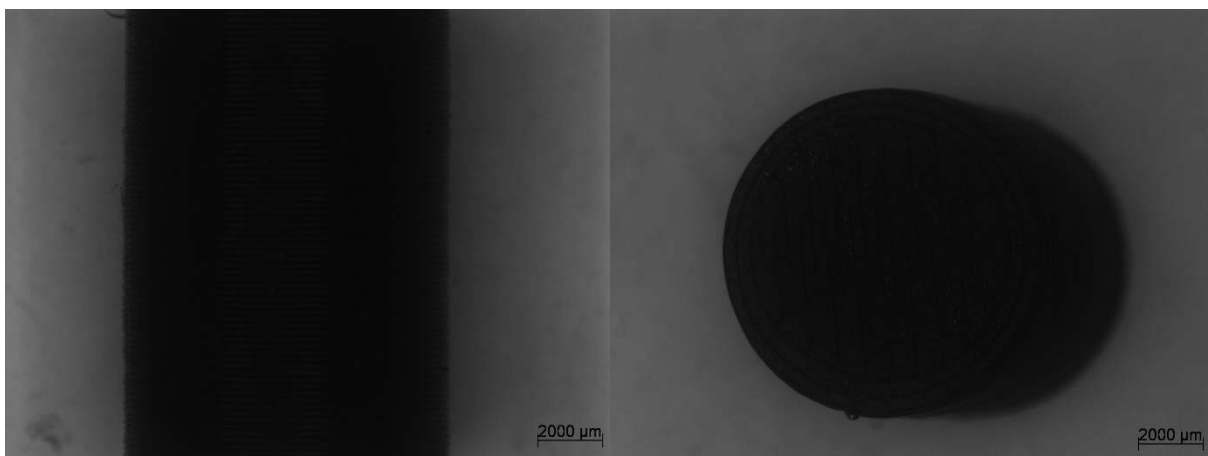
Na rysunkach 7-13 przedstawiono przykładowe makrostruktury komponentów wytworzonych z PLA, ABS, TEP-G i ASA. Na podstawie analizy zdjęć jak i właściwości danych materiałów stosowanych w badaniach, wnioskować można, że próbki wykonane z kopolimeru poli(tereftalanu etylenu) (PET-G) posiadają najmniejszą odporność na wyższe temperatury. Próbki wykonane z tego materiału ulegały deformacji już przy temperaturze 140 °C i wyższych, a zatem nie nadawały się do badań wytrzymałościowych. Próbki wykonane z pozostałych materiałów nie posiadały zauważalnie podobnych defektów co obiekty badawcze wykonane z PET-G.



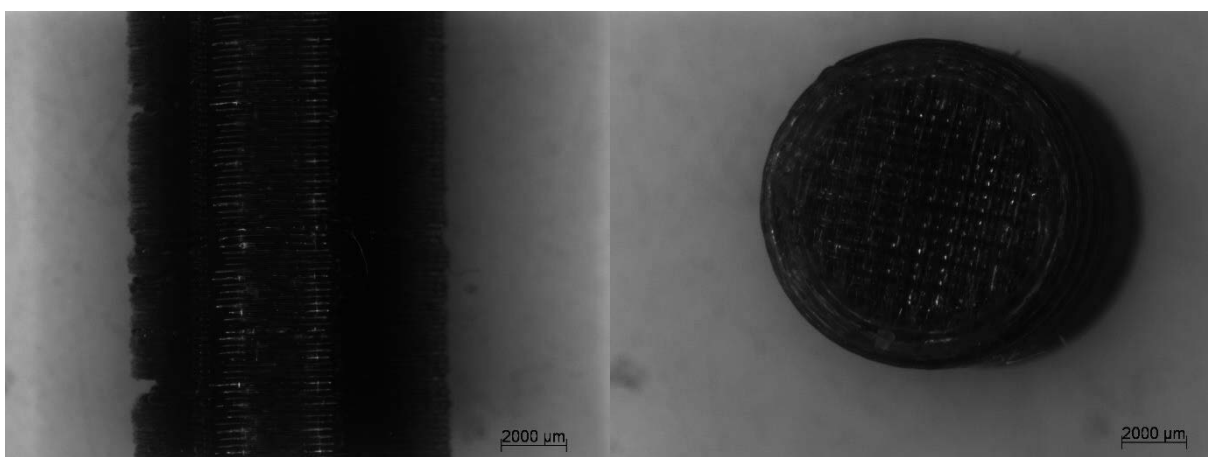
Rysunek 7. Zdjęcia próbek ABS dla temperatury 160 °C, 30 min. czasu wygrzewania
Figure 7. Photos of ABS samples for a temperature of 160 °C, 30 min. heating time



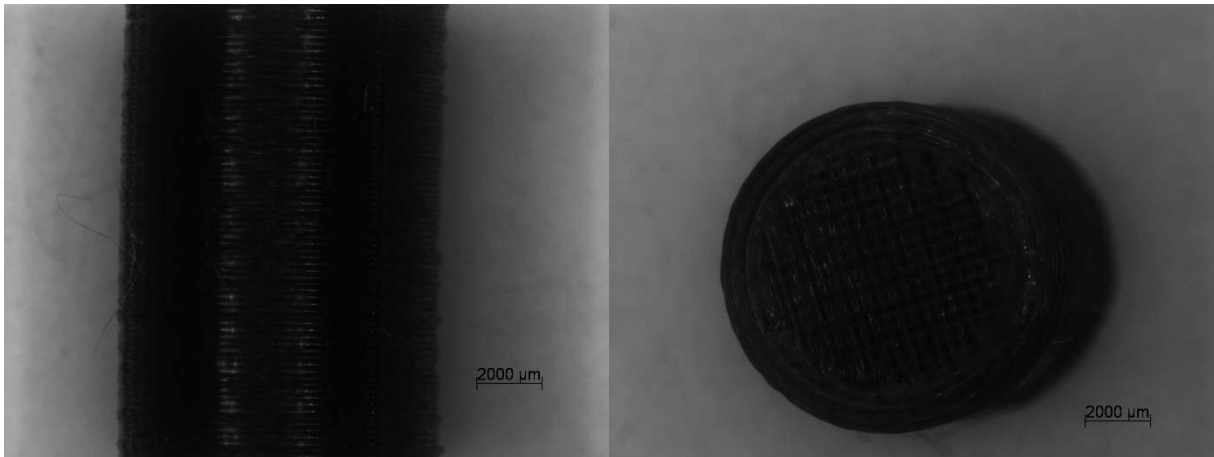
Rysunek 8. Zdjęcia próbek PLA dla temperatury 160 °C, 15 min. czasu wygrzewania
Figure 8. Photos of PLA samples for a temperature of 160 °C, 15 min. heating time



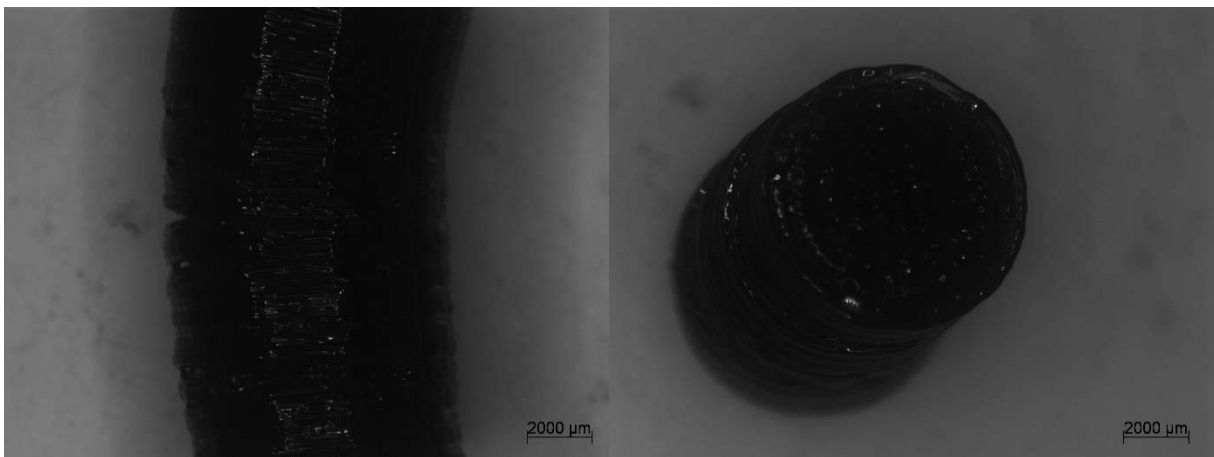
Rysunek 9. Zdjęcia próbek ASA dla temperatury 100 °C, 15 min. czasu wygrzewania
Figure 9. Photos of ASA samples for a temperature of 100 °C, 15 min. heating time



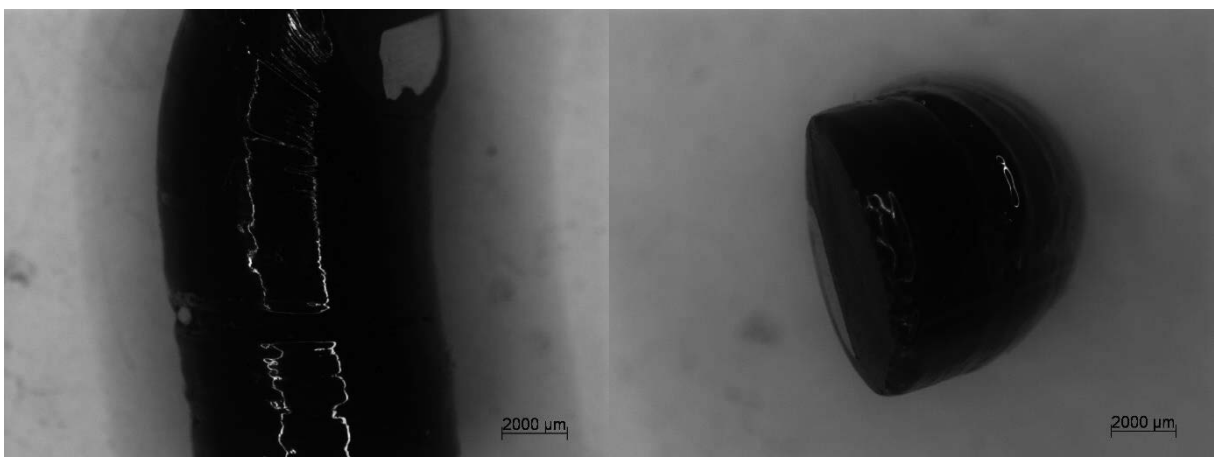
Rysunek 10. Zdjęcia próbek PET-G dla temperatury 80 °C, 15 min. czasu wygrzewania
Figure 10. Photos of PET-G samples for a temperature of 80 °C, 15 min. heating time



Rysunek 11. Zdjęcia próbek PET-G dla temperatury pokojowej
Figure 11. Photos of PET-G samples for a room temperature

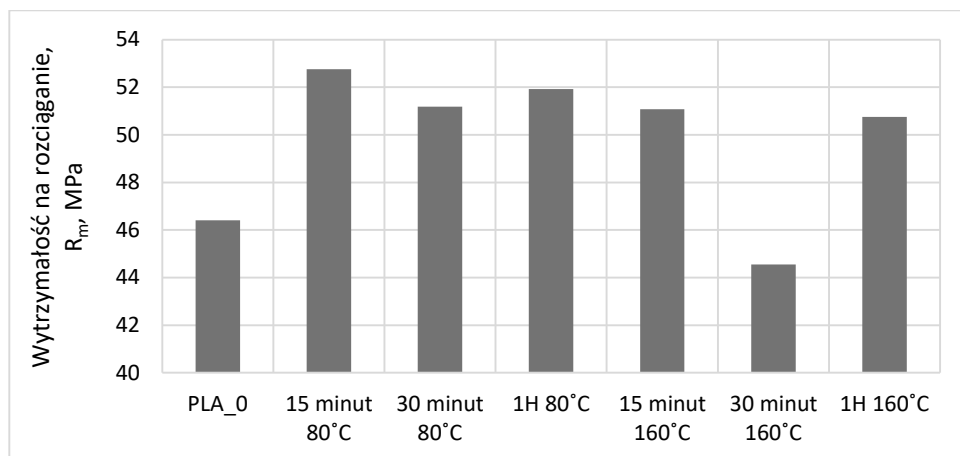


Rysunek. 12. Zdjęcia próbek PET-G dla temperatury 140 °C, 30 min. czasu wygrzewania
Figure 12. Photos of PET-G samples for a temperature of 140 °C, 30 min. heating time



Rysunek 13. Zdjęcia próbek PET-G dla temperatury 160 °C, 30 min. czasu wygrzewania
Figure 13. Photos of PET-G samples for a temperature of 160 °C, 30 min. heating time

Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie przeprowadzonych zgodnie z normą DIN EN ISO 527-1 dla badanych materiałów przedstawiono na rysunku 14-17.

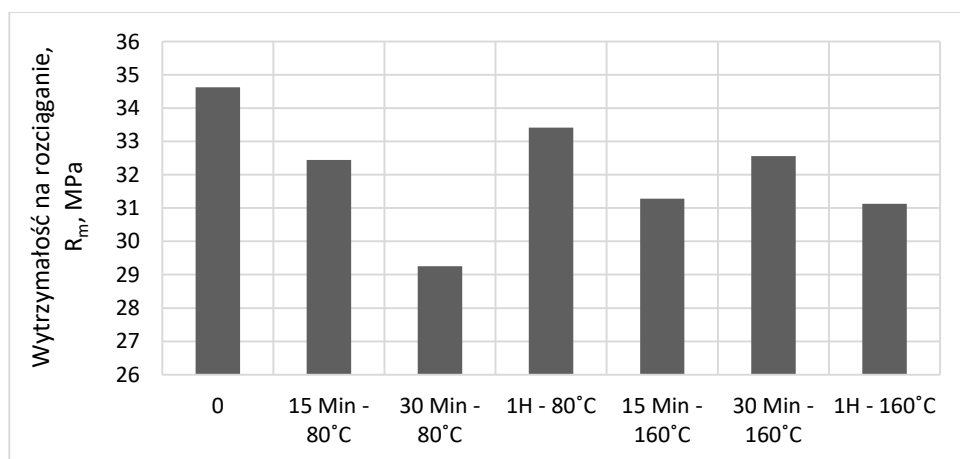


Rysunek 14. Wpływ obróbki cieplnej na wytrzymałość na rozciąganie PLA

Figure 14. Influence of heat treatment on tensile strength of PLA

Spośród próbek PLA poddanych obróbce, najkorzystniejsze wyniki zostały osiągnięte dla próbek poddanych obróbce cieplnej w temperaturze 80°C przez czas 15 minut (53 MPa), a najmniej korzystne – w czasie 30 minut i w temperaturze 160°C (45 MPa). Można zauważyć iż obróbka cieplna poprawia wytrzymałość na rozciąganie, wyjątek stanowi próba 30 minutowa w 160 °C.

Badania wytrzymałości na rozciąganie wykazały, że zastosowanie wyższych temperatur wyżarzania dla ABS powoduje obniżenie wytrzymałości na rozciąganie. Najkorzystniejsze własności, ABS osiąga bez obróbki cieplnej. Spośród próbek poddanych obróbce, najkorzystniejsze wyniki zostały osiągnięte w temperaturze 80°C i w czasie 15 minut, a najmniej korzystne – w czasie 1 godziny i w temperaturze 160°C.

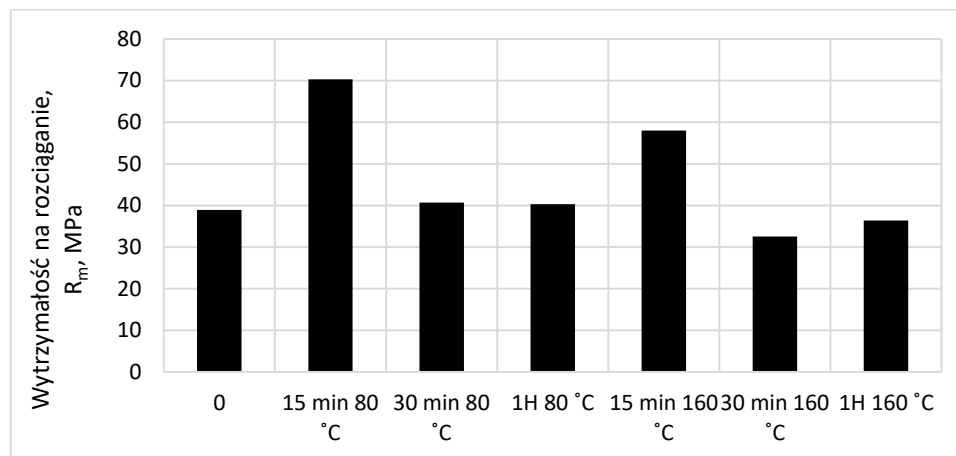


Rysunek 15. Wpływ obróbki cieplnej na wytrzymałość na rozciąganie ABS

Figure 15. Influence of heat treatment on tensile strength of ABS

Badania wytrzymałości na rozciąganie wykazały że zastosowanie wyższych temperatur wyżarzania dla ASA powoduje częściowo zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie.

Spośród próbek poddanych obróbce, najkorzystniejsze wyniki zostały osiągnięte w temperaturze 80°C i w czasie 15 minut, a najmniej korzystne – w czasie 30 minut i w temperaturze 160°C. Można dostrzec tendencję, jakoby wyższa temperatura obróbki zmniejszała wytrzymałość na rozciąganie, a niższa pozwalała osiągnąć najwyższą wartość, rzędu 70 MPa.

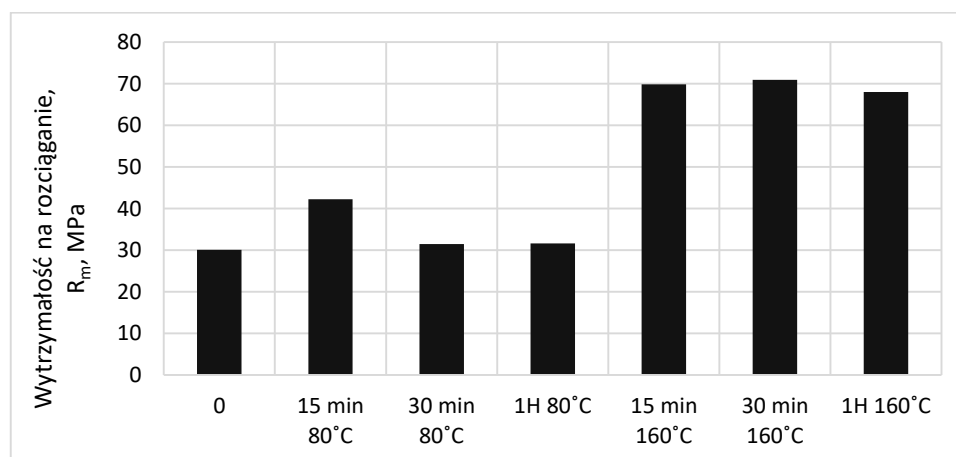


Rysunek 16. Wpływ obróbki cieplnej na wytrzymałość na rozciąganie ASA

Figure 16. Influence of heat treatment on tensile strength of ASA

Badania wytrzymałości na rozciąganie PET-G wykazały, że zastosowanie wyższych temperatur podczas wyżarzania powoduje znaczne zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie. Spośród próbek poddanych obróbce, najkorzystniejsze wyniki zostały osiągnięte w temperaturze 160 °C, w czasie 30 minut (blisko 71 MPa), a najmniej korzystne – bez obróbki cieplnej.

Temperatura 160 °C zdaje się poprawiać niezależnie od czasu wyżarzania – ponad dwukrotnie wartość naprężenia konieczną do zerwania próbki.



Rysunek 17. Wpływ obróbki cieplnej na wytrzymałość na rozciąganie PET-G

Figure 17. Influence of heat treatment on tensile strength of PET-G

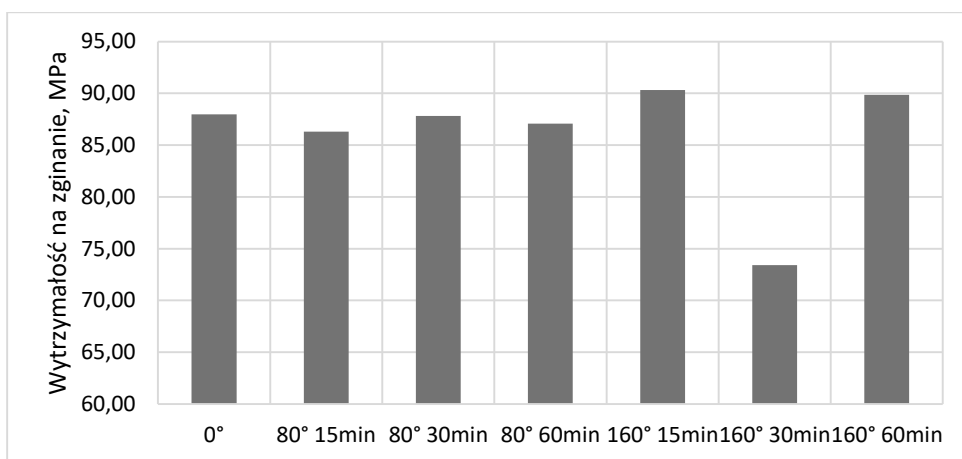
Na rysunkach 18-21 przedstawiono wyniki badania wpływu obróbki cieplnej na wytrzymałość na zginanie badanych materiałów. Wyniki wytrzymałości na zginanie PLA

wskazują, że wyżarzanie poprawia własności dla temperatury 160° 15 i 60 min. Dla temperatury 80° zachodzi zauważalne pogorszenie wytrzymałości na zginanie, lecz jest ono nieznaczne.

Wyniki wytrzymałości na zginanie ASA wskazują, że wyżarzanie obniża wytrzymałość badanych materiałów. Wzrost czasu i temperatury obróbki cieplnej jest odwrotnie proporcjonalne do wzrostu wytrzymałości na zginanie.

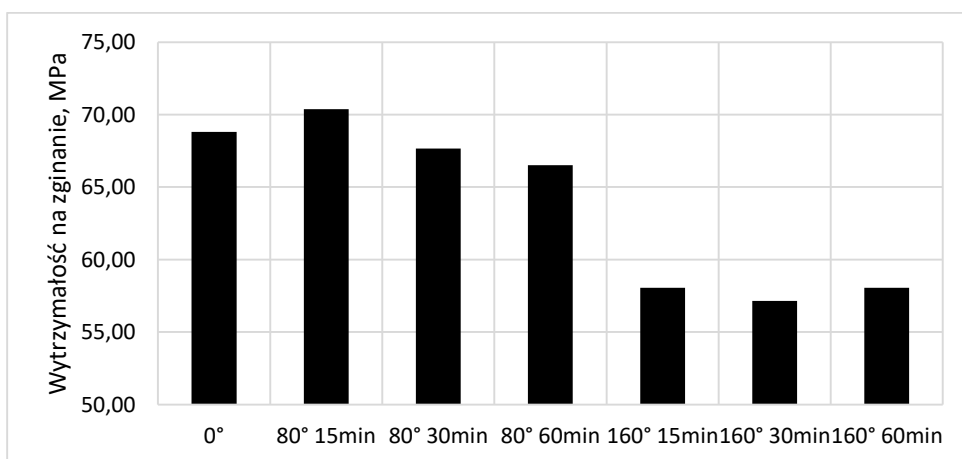
Wyniki wytrzymałości na zginanie ABS wskazują na spadek wytrzymałości przy 80 °C i 15 oraz 30 minutach. Dla czasu wyżarzania 1h w tej samej temperaturze próbki wykazały wyższą wytrzymałość. Następnie nastąpiło obniżenie wytrzymałości na zginanie dla 160 °C i jej wzrost przy wydłużeniu czasu wygrzewania.

Wyniki wytrzymałości na zginanie PET-G wskazują, że wyżarzanie obniża wytrzymałość próbek dla temperatury 80°. Dla 160° następuje zmiana tendencji i zaobserwować można znaczną poprawę wytrzymałości na zginanie. W przypadku tych próbek doszło do znacznej deformacji co mogło mieć wpływ wyniki badania.



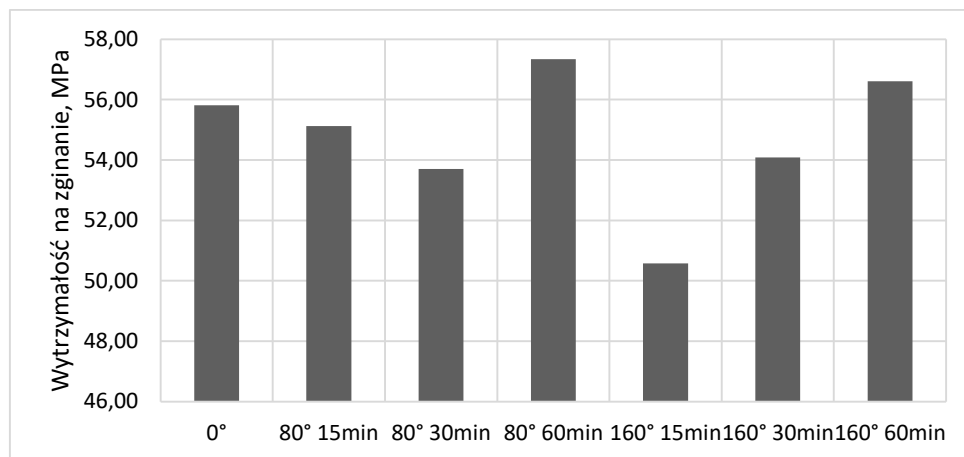
Rysunek 18. Wpływ obróbki cieplnej na wytrzymałość na zginanie PLA

Figure 18. Influence of heat treatment on flexural strength of PLA

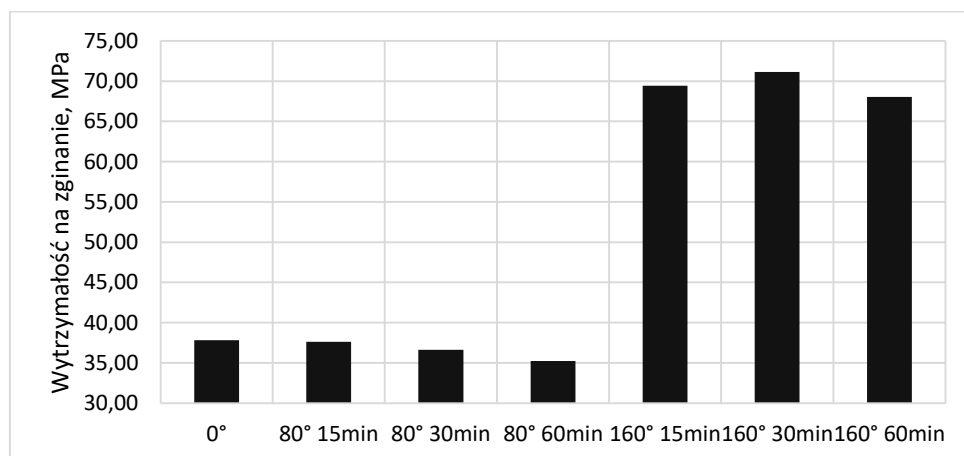


Rysunek 19. Wpływ obróbki cieplnej na wytrzymałość na zginanie ASA

Figure 19. Influence of heat treatment on flexural strength of ASA



Rysunek 20. Wpływ obróbki cieplnej na wytrzymałość na zginanie ABS
Figure 20. Influence of heat treatment on flexural strength of ABS



Rysunek 21. Wpływ obróbki cieplnej na wytrzymałość na zginanie PET-G
Figure 21. Influence of heat treatment on flexural strength of PET-G

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań wysunięto następujące wnioski:

- obserwacje makrostruktury wykazały, że próbki wykonane z kopolimeru poli(tereftalanu etylenu) (PET-G) posiadają najmniejszą odporność na wyższe temperatury. Poddane obróbce cieplnej próbki uległy niewielkiej deformacji. Próbki wykonane z PLA, ASA i ABS nie uległy odkształceniom w wyniku przeprowadzonej obróbki cieplnej,
- badania wytrzymałości na rozciąganie wykazały że dla PLA wartość parametru R_m dla prawie wszystkich badanych próbek wzrasta po przeprowadzonej obróbce cieplnej. Dla ABS przeprowadzona obróbka cieplna nie powoduje poprawy wytrzymałości na rozciąganie. Dla ASA odnotowano znaczący wzrost wytrzymałości na rozciąganie tylko dla materiałów poddanych najkrótszej obróbce cieplnej. DLA PET-G odnotowano znaczący wzrost (ponad 200%) jedynie zastosowania obróbki cieplnej w temperaturze 160 °C.

- badania wytrzymałości na zginanie wykazały, że przeprowadzona obróbka cieplna nie wpływa na zmianę wytrzymałości na zginanie dla PLA i ABS a dla ASA pogarsza ten parametr przy zastosowaniu wyższej (160 °C) temperatury. Jedynie dla PET-G zaobserwowano, iż obróbka cieplna przeprowadzona w temperaturze 160 °C powoduje wzrost wytrzymałości na zginanie niemalże o 200 %.

PODZIĘKOWANIE

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

LITERATURA

1. A. Szust, G. Adamski, Using thermal annealing and salt remelting to increase tensile properties of 3D FDM prints, Engineering Failure Analysis, Available online 28 November 2021
2. 3dreaktor.pl/Filament-PLA-wlasciwosci-i-drukowanie (dostęp dnia 25.09.2021)
3. centrumdruku3d.pl/kompendium-materialow-do-druku-3d-abs (dostęp dnia 20.12.2021)
4. centrumdruku3d.pl/kompendium-materialow-do-druku-3d-pet-g (dostęp dnia 20.12.2021)
5. 3d.edu.pl/drukowanie-3d-z-asa-plusy-minusy-i-jak-sie-do-tego-zabrac (dostęp dnia 20.12.2021)
6. techtutor.pl/filamenty-do-druku-3d-pla-abs-petg-tpu/ (dostęp dnia 08.01.2021)
7. 3dreaktor.pl/pl/n/32 (dostęp dnia 08.01.2021)
8. blog.prusaprinters.org/pl/jak-ulepszy-c-wydruki-3d-przez-wyzarzanie_31088/ (dostęp dnia 27.12.2021)



28 stycznia 2022
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

MIĘDZYNARODOWA STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Bezpieczeństwo pracy podczas pandemii Covid-19

N. Feldek^a, J. Handerek^a, A. Kiljan^b, E. Jonda^b

^a Studentka, Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych.

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

e-mail: anna.kiljan@polsl.pl

Streszczenie: W artykule poruszono kwestie bezpieczeństwa pracy w czasie pandemii Covid-19. Zaprezentowano ryzyko z nią związane, a także przedstawiono rozwiązania zastosowane w organizacjach w zakresie bezpieczeństwa pracy w czasie epidemii koronawirusa.

Abstract: The article focuses on occupational safety issues during the Covid-19 pandemic, presents the risks associated with it, and provides solutions used in organizations for occupational safety during the Coronavirus epidemic.

Słowa kluczowe: pandemia, bezpieczeństwo pracy, covid-19, ryzyko, rozwiązania w zakresie bezpieczeństwa pracy

1. WSTĘP

W 2020 roku wybuchła globalna epidemia koronawirusa zaskakując tym praktycznie cały świat. Koniecznym stało się wprowadzenie pewnych ograniczeń i nowych zasad dotyczących bezpieczeństwa w miejscach pracy. Przedsiębiorcy musieli się zmierzyć z trudnym wyzwaniem jak zachować ciągłość działania firmy z zastosowaniem nowych i nieustannie zmieniających się standardów bezpieczeństwa oraz wprowadzanych przez państwo obostrzeń. Mierząc się z pogłębiającym problemem coraz powszechniejszej obecności koronawirusa na świecie, rządy wielu krajów wprowadziły ustawy i rozporządzenia, mające na celu ograniczenie destruktywnego wpływu wirusa na różne sektory gospodarki, służbę zdrowia, a myśląc szerzej na całe społeczeństwo. Przedsiębiorstwa musiały dostosowywać się do decyzji podejmowanych przez rząd w związku z trwającą pandemią. Stanowiło to pewną niedogodność dla firm, które nie były gotowe na tak drastyczne zmiany w zasadach funkcjonowania. Nie każde przedsiębiorstwo miało możliwość dostosowania się do panujących realiów. W wielu przypadkach najprostszym sposobem na minimalizację ryzyka paraliżu działalności przy jednoczesnym dbaniu o zdrowie i bezpieczeństwo pracowników było wprowadzenie możliwości pracy zdalnej. Jednak nie każdy typ działalności mógł sobie pozwolić na tego rodzaju rozwiązanie [9]. W trudnym położeniu znalazły się zwłaszcza przedsiębiorstwa produkcyjne, których tylko część obszarów biznesowych miała możliwość zmiany trybu pracy na zdalny. I choć wielu producentów jeszcze przed pandemią stawiało na innowacje i rozwój technologiczny w zakresie automatyzacji systemów produkcyjnych, to jednak pracownicy wciąż stanowią najważniejszy element organizacji. Pandemia dotknęła niemal wszystkie obszary życia i działalności człowieka. Należy więc zadać sobie podstawowe pytanie czym jest wirus, który spowodował pandemię i dlaczego sparaliżował cały świat?

SARS-CoV-2 to wirus wywołujący ciężki zespół niewydolności oddechowej. Część zarażonych ma bezobjawowy przebieg choroby lub przechodzi ją łagodnie [5]. Jednak u pozostałych choroba wywołana wirusem SARS-CoV-2 może doprowadzić organizm do stanu krytycznego, a nawet do zgonu. Wśród powikłań występujących u osób po przebiegu wcześniej wspomnianej choroby można wyróżnić m. in. rozległe uszkodzenia tkanek oraz wystąpienie incydentów zakrzepowo-zatorowych. W dalszej perspektywie mogą również występować inne powikłania będące skutkiem przebiegu choroby COVID-19. Najbardziej charakterystycznymi i powszechnymi objawami zarażenia koronawirusem są [6]:

- gorączka,
- kaszel,
- duszność,
- złe samopoczucie,
- silne osłabienie
- uczucie zmęczenia,
- ból mięśniowy i kostno-stawowy.

Innymi rzadziej występującymi objawami są:

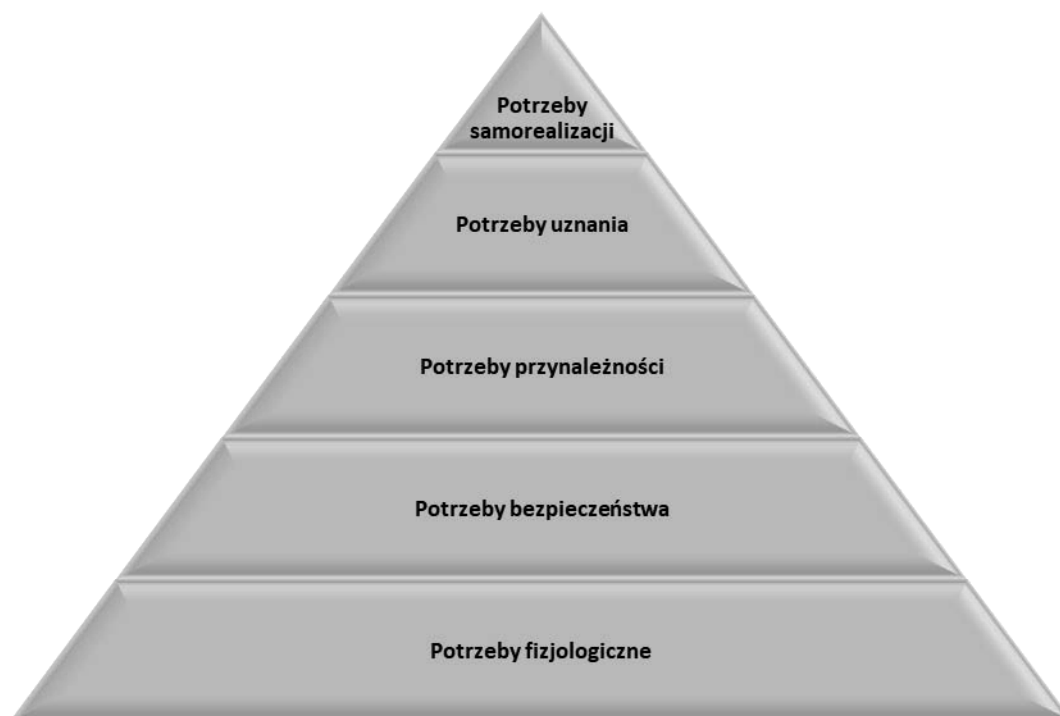
- ból głowy,
- utrata smaku i węchu,
- przyspieszenie oddechu,
- zmiana częstości pracy serca,

- dreszcze,
- utrata mowy lub zdolności ruchowych,
- nudności,
- biegunka,
- zmiany skórne,
- zapalenie spojówek.

Koronawirus przenosi się z człowieka na człowieka drogą kropelkową. Zараżenie jest również możliwe poprzez dotknięcie powierzchni lub przedmiotów skażonych wirusem. W momencie kontaktu skażonych rąk z okolicami ust, oczu, czy też nosa występuje duże prawdopodobieństwo zarażenia. Według badań zakażenie wirusem SARS-CoV-2 ma negatywny wpływ w zasadzie na wszystkie układy narządów, dlatego stanowi duże zagrożenie dla zdrowia ludzkiego. Ograniczenie rozprzestrzeniania się koronawirusa stało się podstawowym celem rządzących, ale nie tylko. Każdy z przedsiębiorców musiał w tym okresie na nowo przyrzeć się procedurom mającym zapewnić bezpieczeństwo swoim pracownikom w firmie [7, 38].

2. DEFINICJA BEZPIECZEŃSTWA PRACY W ORGANIZACJACH

Według piramidy potrzeb Masłowa przedstawionej na Rysunku 1 indywidualne ludzkie potrzeby mogą być uporządkowane względem ich hierarchiczności [20].



Rysunek 1. Piramida potrzeb Masłowa [20]

Figure 1. Maslow's pyramid of needs

Analizując hierarchię potrzeb ustaloną przez Abrahama Masłowa można zauważyć, że bez zaspokojenia potrzeb niższego rzędu człowiek nie realizuje swoich potrzeb na wyższych

poziomach. W piramidzie osobiste potrzeby (w kolejności od najbardziej podstawowych) podzielone są na: fizjologiczne, bezpieczeństwo, społeczne, szacunku i uznania, oraz samorealizacji. Potrzeba odczuwania bezpieczeństwa jest na samym dole piramidy, co oznacza, że jest jedną z priorytetowych i najbardziej podstawowych potrzeb człowieka. Trudno jest jednoznacznie określić, czym tak właściwie jest bezpieczeństwo. Pojęcie bezpieczeństwa jest pojęciem interdyscyplinarnym – korzysta z osiągnięć innych dyscyplin naukowych, dzięki czemu można je rozpatrywać w zależności od konkretnego obszaru zainteresowania [40]. To ludzie i ich zachowania mają decydujący wpływ na aktualny i przyszły stan bezpieczeństwa. Najważniejszą kwestią wpływającą na likwidację i minimalizację szkód związanych z naruszaniem zasad bezpieczeństwa jest dostrzeżenie istniejącego ryzyka. Zamiast ignorować zauważone zagrożenia należy podejmować natychmiastowe działania mające na celu likwidację i minimalizację potencjalnych skutków, które mogą z nich wynikać. Według danych statystycznych w odniesieniu do struktury wypadków przy pracy aż 55,5% przyczyn wypadków wynika z niewłaściwego zachowania się pracowników [32].

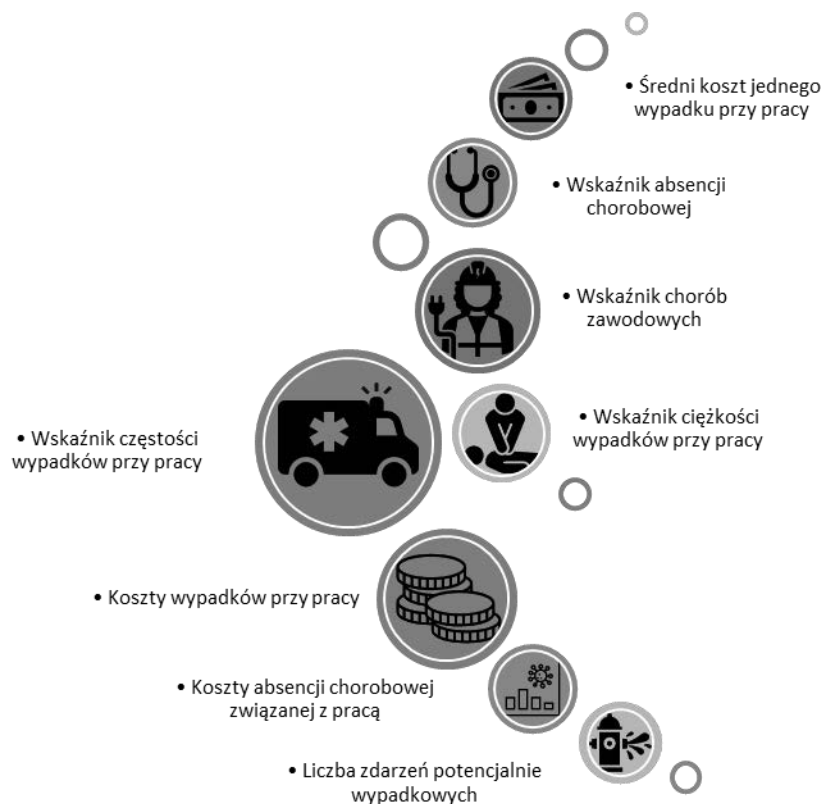
Do kluczowych czynników ludzkich błędów przyczyniających się do wypadków zaliczają się [19]:

- niedostateczna wiedza w odniesieniu do zagrożeń w środowisku pracy,
- brak odpowiednich kompetencji,
- niestosowanie się do przyjętych norm społecznych i ustalonych zasad w miejscu pracy,
- niewłaściwe zachowanie wywołane przez niespodziewaną sytuację,
- rozproszenie podczas pracy,
- ignorowanie potencjalnego zagrożenia.

Powyższe przyczyny występowania wypadków z winy pracownika są często zauważalne w miejscach pracy. Uważa się, że są one najtrudniejsze do wyeliminowania.

Niegdyś tradycyjne podejścia do zarządzania bezpieczeństwem w miejscu pracy wiązały się w dużej mierze z przeprojektowaniem stanowisk pracy oraz na technicznych aspektach systemów inżynieryjnych. Jednak zauważono, że znaczna część wypadków w miejscach pracy wiąże się z nieodpowiedzialnym podejściem pracowników w kwestii bezpieczeństwa, a nie z niebezpiecznymi warunkami w miejscach pracy [1]. Często osoby odpowiedzialne za bezpieczeństwo pracy robią wszystko, aby zrzucić odpowiedzialność za wydarzenie na osobę, która doznała uszczerbku na zdrowiu w wyniku wypadku. Zamiast tego powinny zbadać całe zdarzenie i czynniki leżące u jego podstaw, które mogły przyczynić się do zaistniałej sytuacji. Sugeruje to, że ważne czynniki organizacyjne, poza projektem stanowiska pracy i systemami inżynieryjnymi, mogą zostać pominięte przy określaniu przyczyn wypadków w miejscu pracy, a pracownicy mogą nie być całkowicie winni [30].

Ulepszenie zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy w przedsiębiorstwach powinno skupić się na zmianie podejścia do oceny funkcjonowania w tym obszarze. Powszechnie wprowadzone wskaźniki wypadków przy pracy i chorób zawodowych nie są na tyle wymierne, aby prowadzić proaktywne zarządzanie. W tym celu należy wdrożyć stosowanie kluczowych wskaźników wiodących, które określają warunki pracy i działania skierowane na zapewnienie bezpieczeństwa i ochronę zdrowia. Na Rysunku 2 przedstawiono istotne wskaźniki bezpieczeństwa [35].



Rysunek 2. Istotne wskaźniki bezpieczeństwa
 Figure 2. Important safety indicators

Wprowadzenie przedstawionych na Rysunku 2 wskaźników do przedsiębiorstwa powinno skutkować stopniowym polepszeniem warunków w miejscu pracy w aspekcie bezpieczeństwa i higieny pracy.

3. RYZYKO ZWIĄZANE Z PANDEMIĄ

Początkiem 2020 roku choroba wywołana wirusem Sars-CoV-2 szybko rozprzestrzeniła się na całym świecie. Istniejące leki przeciwwirusowe okazały się być nieskuteczne w walce z nowym wirusem. Liczne kraje zamknęły swoje granice ze względu na katastrofalne skutki zdrowotne spowodowane pojawieniem się koronawirusa, wprowadziły ścisłą izolację społeczną i procedury kwarantanny oraz zwiększyły liczbę wykonywanych testów na obecność wirusa. Na całym świecie prawie zaprzestano podróżowania. Pozamykano wiele przedsiębiorstw, co negatywnie wpłynęło na rozwój gospodarczy. Mimo wszystkich starań wirus nadal się rozprzestrzenia, a systemy opieki zdrowotnej są przeciążone [27]. Na Rysunku 3 przedstawiono potencjalne ryzyko, jakie niesie ze sobą wystąpienie pandemii.



Rysunek 3. Potencjalne ryzyko, jakie niesie ze sobą wystąpienie pandemii

Figure 3. The potential risks posed by a pandemic

- zablokowany transport - pandemia wywołana przez COVID-19 wywarła globalny wpływ na mobilność wszystkich środków transportu, a także ogólnie na całą branżę transportową. W transporcie zarówno lądowym, jak i lotniczym wprowadzono liczne ograniczenia, co potencjalnie może prowadzić do poważnych długoterminowych skutków dla globalnego przemysłu powiązanego z transportem [13]. Może to wpływać zarówno na opóźnienia dostaw, jak i brak możliwości sprawnego przemieszczania się osób zatrudnionych w przedsiębiorstwie. W wyniku wprowadzenia limitów liczby zajętych miejsc w komunikacji miejskiej, część pracowników boryka się z utrudnionym dojazdem do miejsca pracy. Należy wziąć pod uwagę również problemy na przejściach granicznych – przez zróżnicowane przepisy wewnętrzne różnych państw utrudniony jest zarówno logistyczny przepływ towaru, jak i delegacje pracowników, którzy często zmieniają miejsce pracy ze względu na szeroko rozwiniętą globalizację. Prowadząc przedsiębiorstwo trzeba mieć wgląd w ciągle zmieniające się przepisy krajów, od których jest ono w jakiś sposób zależne pod kątem zapotrzebowania, czy to na zasoby ludzkie, czy na materialne;
- przeciążenie służby zdrowia - w połowie marca lekceważący stosunek do pandemii nagle przemienił się w lęk paraliżujący funkcjonowanie całego organu państwa. Lawinowo narastająca liczba zakażeń przerastała możliwości służby zdrowia poszczególnych krajów. Widoczne było załamywanie się struktur państwowych – niewystarczająca liczba miejsc w szpitalach i środków wspomagania kazała lekarzom dokonywać wyborów pomiędzy tym komu trzeba pomóc, a komu niestety tej pomocy trzeba odmówić [31]. Do takiej sytuacji nigdy nie powinno dojść, gdyż skutkować to może powstawaniem licznych schorzeń przewlekłych, a nawet śmiercią ludzi, którym szpital, ze względu na brak miejsc i sprzętu, nie był w stanie pomóc. Taka sytuacja blokuje sprawne działanie służby zdrowia i utrudnia odpowiednie dysponowanie zasobami;
- zapaść globalnej gospodarki - ogólnie rzecz biorąc, epidemia oddziałuje na gospodarkę zarówno przez popyt, jak i przez podaż. Po stronie popytowej następuje spadek wydatków konsumpcyjnych. Konsumenci chorują lub też starają się unikać zachorowania. Chorzy i potencjalnie zarażeni umieszczani są na kwarantannie i zostają w domu zamiast podróżować, chodzić do centrów handlowych, restauracji, kin. Część ludzi bała się o swoją sytuację finansową ze względu na masowe zwolnienia i z tego względu też zmniejszali swój konsumpcjonizm. Branże turystyczne, transportowe

i rozrywkowe zostały mocno osłabione przez wpływ pandemii. Należy również zauważyć, że przede wszystkim epidemie zmniejszają podaż siły roboczej. Część ludzi choruje, bądź też pozostaje w kwarantannie, przez co nie są w stanie przyjść do pracy [8]. Przy spadku produkcji i jednocześnie niemalejących kosztach stałych, pensjach oraz długach zwiększa się ryzyko upadłości przedsiębiorstwa ze względu na niewydolność finansową. Inną kwestią są zaplanowane święta i urlopy, które są wpisane w ciągłość działania przedsiębiorstwa, a czymś innym nagłe przestoje produkcyjne, nad którymi nie ma kontroli;

- zaburzenia psychiczne - wraz z początkiem pandemii COVID-19 społeczeństwo mierzy się z różnymi czynnikami mającymi znaczny wpływ na zdrowie psychiczne. Wśród nich można wyróżnić [33]:
 - lęk przed zarażeniem,
 - dystans społeczny,
 - izolacja,
 - pogorszenie sytuacji finansowej,
 - kwarantanna.

Dokonując analizy wyżej wymienionych czynników można zauważyć, że mają one różne podłoża, co przedstawiono na Rysunku 4.



Rysunek 4. Zidentyfikowane podłoża czynników zaburzeń psychicznych

Figure 4. Identified substrates of mental disorder factors

- Lęk przed zarażeniem i kwarantanna - strach przed zakażeniem jest powiązany z obawą o własne zdrowie oraz życie, tak samo nałożona kwarantanna może wywołać stan permanentnego stresu u człowieka, który nie jest pewny, czy stoi w obliczu zagrożenia spowodowanego potencjalną chorobą.
- Dystans społeczny i izolacja - dla wielu ludzi brak kontaktu z innymi i samotność wiążą się z apatią i zmniejszeniem aktywności. Może to skutkować niezadowolającymi wynikami w pracy oraz zaniedbaniem codziennych obowiązków. Według specjalistów samotny tryb życia może prowadzić do obniżonej odporności organizmu, wzrostu tendencji do zachorowania na depresję oraz choroby neurologiczne, a także śmierci we wczesnym wieku [29].
- Pogorszenie sytuacji finansowej - w związku z kryzysem wielu przedsiębiorstw niektórzy odczuwają często nawet nieuzasadniony strach przed utraceniem pracy. Wizja braku zatrudnienia wpływa niekorzystnie na wydajność w pracy i na ogólne samopoczucie jednostki. Może to także negatywnie skutkować na relacje rodzinne.

- Choroby przewlekłe układu oddechowego - część objawów takich, jak kaszel czy duszność zgłaszana jest przez pacjentów jeszcze przez długi czas po przebyciu infekcji COVID-19. Objawy te mogą wiązać się z procesem włóknienia płuc, ale też mogą być związane z zwiększoną aktywnością oskrzeli po infekcji wirusowej dróg oddechowych [4]. Może to mieć ogromne skutki w przyszłości i wiązać się ze sporymi utrudnieniami w funkcjonowaniu długo po przebyciu choroby.
- Negatywny wpływ na edukację – podczas pandemii zwrócono uwagę na pogłębienie się istniejących nierówności pomiędzy uczniami. Zdalna edukacja uwidoczniała również skalę problemu związanego z dostępem do sprzętu komputerowego potrzebnego do nauki, bądź też łącza internetowego [11]. Wydawałoby się, że są to już nieistniejące problemy, jednak zdalna edukacja spowodowana pandemią pokazała, że jest to spora przeszkoda dla wielu uczniów. Ryzyko pogorszenia się warunków podczas edukacji zdalnej ma związek z m.in. niskim statusem społeczno-ekonomicznym niektórych rodzin oraz specjalnymi potrzebami ekonomicznymi wśród części uczniów. W wyniku dynamiki rozwoju epidemii nie było możliwości, aby dostosować warunki nauki do indywidualnych potrzeb uczniów.

4. ROZWIĄZANIA ZASTOSOWANE W ORGANIZACJACH W ZAKRESIE BEZPIECZEŃSTWA PRACY

Zgodnie z kodeksem pracy na pracodawcy ciąży obowiązek ochrony zdrowia i życia pracowników przez zapewnienie im bezpiecznych warunków pracy. W celu zagwarantowania bezpieczeństwa pracowników niezbędne jest określenie zagrożeń i ryzyka ich występowania [16]. Firmy zobligowane prawnie ustawami, rozporządzeniami i zarządzeniami wydawanymi przez rząd, wdrażały w życie przygotowane wcześniej lub opracowywane już po ogłoszeniu stanu epidemii plany kryzysowe. Musiały one uwzględniać bezpieczeństwo pracowników, a tym samym wytyczne wydawane przez rząd oraz Główny Inspektorat Sanitarny (GIS). Głównymi metodami na ograniczenie rozprzestrzeniania koronawirusa stały się [39]:

- likwidacja źródła zagrożenia poprzez izolację zarażonych,
- przecięcie dróg szerzenia wirusa SARS-CoV-2 poprzez ograniczenie kontaktów międzyludzkich, stosowanie środków ochrony osobistej i dezynfekcję,
- uodpornienie populacji poprzez zaszczepienie.

Ministerstwo Rozwoju i Technologii (dawniej Ministerstwo Rozwoju, Pracy i Technologii) i GIS (Główny Inspektorat Sanitarny) opracowały wytyczne dotyczące zapewnienia bezpieczeństwa pracy dla wielu branż jak np. gastronomia, salony kosmetyczne i fryzjerskie, siłownie i baseny, usługi hotelarskie i inne [14]. Znalazły się wśród nich także zalecenia dla organizacji pracy biurowej oraz zalecenia dotyczące pracy w zakładach przemysłowych w trakcie pandemii. Każde z przedsiębiorstw w części lub w całości musiało się dostosować do zaleceń. Niektóre z nich opracowały własne rozwiązania w zakresie zapewnienia bezpieczeństwa i ochrony zdrowia pracowników w czasie epidemii koronawirusa. Wiele z tych rozwiązań było na tyle uniwersalnych, że mogło być stosowanych zarówno w biurze, jak również w przemyśle elektromaszynowym czy spożywczym. Jednak z uwagi na istotne różnice w organizacji pracy niektóre działania były odmienne. W tabelicy 1 przedstawiono rozwiązania w zakresie bezpieczeństwa pracownika w pracy biurowej i zakładach przemysłowych w czasie epidemii.

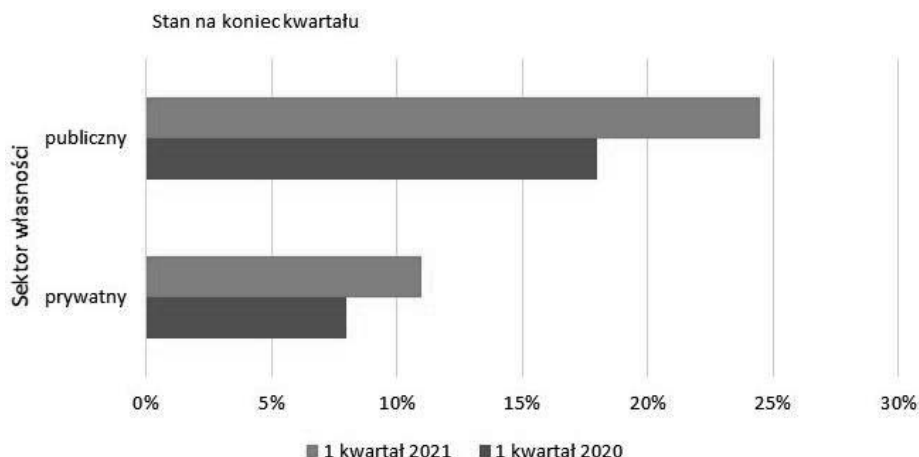
Tablica 1. Rozwiązania w zakresie bezpieczeństwa pracownika w pracy biurowej i zakładach przemysłowych w czasie epidemii [2, 22, 24, 36, 37]

Table 1. Employee safety solutions in office and industrial settings during an outbreak

| Rozwiązania dla pracy biurowej | Rozwiązania dla zakładów przemysłowych |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • praca zdalna, • praca hybrydowa, | <ul style="list-style-type: none"> • dopasowanie pracy zmianowej, |
| <ul style="list-style-type: none"> • środki ochrony osobistej (maseczki filtrujące, rękawiczki), | <ul style="list-style-type: none"> • środki ochrony osobistej (maseczki filtrujące, rękawiczki), • regularne czyszczenie odzieży roboczej, |
| <ul style="list-style-type: none"> • monitorowanie stanu zdrowia pracownika, | <ul style="list-style-type: none"> • monitorowanie stanu zdrowia pracownika, |
| <ul style="list-style-type: none"> • regularne wietrzenie pomieszczeń, • nieużywanie klimatyzacji, | <ul style="list-style-type: none"> • regularne wietrzenie pomieszczeń, • nieużywanie klimatyzacji, |
| <ul style="list-style-type: none"> • ograniczenie do minimum spotkań i narad wewnętrznych oraz spotkań z klientami, kontrahentami, | <ul style="list-style-type: none"> • ograniczenie do minimum spotkań i narad wewnętrznych, |
| <ul style="list-style-type: none"> • minimum 1,5 m odległości pomiędzy pracownikami, • przegrody ochronne z plexi między stanowiskami, | <ul style="list-style-type: none"> • minimum 1,5 m odległości pomiędzy pracownikami lub stosowanie środków ochrony indywidualnej, |
| <ul style="list-style-type: none"> • dezynfekcja przestrzeni wspólnych, • higiena stanowiska pracy, | <ul style="list-style-type: none"> • ograniczenie korzystania z przestrzeni wspólnych, • higiena stanowiska pracy, |
| <ul style="list-style-type: none"> • dostęp do informacji na temat procedur postępowania w przypadku podejrzenia zarażenia, | <ul style="list-style-type: none"> • dostęp do informacji na temat procedur postępowania w przypadku podejrzenia zarażenia, |
| <ul style="list-style-type: none"> • szkolenia i instruktaże dotyczące działań z zakresu bezpieczeństwa i higieny pracy w czasie pandemii oraz pracy zdalnej, | <ul style="list-style-type: none"> • szkolenia i instruktaże dotyczące działań z zakresu bezpieczeństwa i higieny pracy w czasie pandemii, |
| <ul style="list-style-type: none"> • wsparcie psychologiczne dla pracowników, | <ul style="list-style-type: none"> • wsparcie psychologiczne dla pracowników, |
| <ul style="list-style-type: none"> • ograniczenie kontaktów między pracownikami, • ograniczenie liczby gości. | <ul style="list-style-type: none"> • ograniczenia w poruszaniu się między działami. |

Niektóre z przedsiębiorstw w trakcie pandemii umożliwiły pracownikom świadczenie pracy zdalnej [2]. Dotyczy to przede wszystkim pracy biurowej. Według badań Głównego Urzędu Statystycznego w końcu marca 2020 r. udział osób, które pracowały zdalnie w związku z sytuacją epidemiczną w ogólnej liczbie pracujących objętych badaniem „Popyt na pracę” wyniósł 12%. Rok później wynik ten wzrósł do 14,2 % pracujących. W pierwszym

kwartale skala wykorzystania pracy zdalnej w sektorze prywatnym była mniejsza niż w sektorze publicznym (Rys.5) [33].



Rysunek 5. Udział pracujących, którzy w związku z sytuacją epidemiczną pracowali zdalnie według sektorów własności [33]

Figure. 5 Share of employees who worked remotely due to the epidemic situation by ownership sector

- Praca zdalna

Przedsiębiorstwa, które zdecydowały się na zmianę formy pracy musiały określić zasady i organizację pracy zdalnej. Ustalenia te dotyczyły przede wszystkim godzin pracy, w których pracownik pozostawał do dyspozycji pracodawcy oraz sposobu rozliczania się z efektów pracy wykonanej w domu. Wielu pracodawców zapewniło swoim pracownikom możliwość pracy w elastycznych godzinach. Wynikało to głównie z utrudnień, z którymi mogli spotkać się pracownicy wykonując swoje obowiązki pozostając w domu. Obecność domowników przebywających jednocześnie w tym samym czasie w gospodarstwie domowym często uniemożliwiała efektywną realizację zleconych zadań w tradycyjnych godzinach pracy [2].

Praca zdalna nie była możliwa bez zapewnienia odpowiedniego sprzętu i materiałów. Ten obowiązek ciążył na pracodawcy, który musiał wyposażyć pracownika w odpowiednie narzędzia oraz postarać się, aby wykonywanie obowiązków poza zakładem pracy nie wpływało na pogorszenie jej komfortu i warunków. Prawo nie zabraniało pracownikom używania do pracy własnego sprzętu, jednak musieli oni zapewnić poszanowanie ochrony informacji poufnych [23].

Świadczenie pracy na odległość wiązało się także często z koniecznością używania przystosowanego do tych celów oprogramowania, z którym niektórzy pracownicy wcześniej nie mieli styczności. W takich przypadkach pracodawca był zobowiązany dostarczyć instrukcje obsługi i wytyczne dotyczące realizowanej w programie pracy [2].

Firmy przystosowując się do panujących epidemicznych realiów oferowały pracę także w formie hybrydowej. Stanowiło to połączenie pracy w biurze z pracą wykonywaną w domu. Z takiego rozwiązania skorzystała m.in. firma Orange. Dokonała ona reorganizacji przestrzeni biurowej poprzez m.in. stworzenie tzw. hot desków, czyli dzielonych stanowisk pracy nieprzypisanych do konkretnego pracownika oraz stworzenie większej przestrzeni

do pracy oraz salek do spotkań. Opracowali również aplikację, która umożliwia rezerwację miejsca do pracy oraz sprawdzenie, gdzie siedzą inni pracownicy z zespołu [36].

Z możliwości pracy zdalnej mogli skorzystać także m.in. pracownicy biurowi firmy VOLVO. Wykonywali oni swoją pracę za pośrednictwem aplikacji w tzw. chmurze [10]. Także pracownicy Siemensu mogli również skorzystać z formy świadczenia pracy na odległość. W celu zapewnienia zatrudnionym zdrowych i ergonomicznych warunków pracy także w domu firma udostępniła swoim pracownikom monitory i krzesła [15].

Biorąc pod uwagę bezpieczeństwo i zdrowie pracowników praca zdalna była dobrą praktyką w ograniczaniu rozprzestrzeniania się wirusa Covid-19. Jednakże nie wszystkie przedsiębiorstwa mogły zmienić tryb pracy na zdalny. W zakładach przemysłowych zważywszy na brak takiej możliwości wprowadzono nowe rozwiązania w zakresie organizacji systemu pracy zmianowej.

- Dopasowanie pracy zmianowej

Przedsiębiorstwa produkcyjne działające w systemie zmianowym przekształcały harmonogram m.in. poprzez skracanie czasu pracy zmiany, czy rozdzielanie zmian produkcyjnych [24]. Celem takiego rozwiązania było umożliwienie pracownikom skorzystania z szatni oraz opuszczenie zakładu pracy przed przybyciem na teren firmy pracowników z kolejnej zmiany. Ograniczało to liczbę osób, z którą pracownicy mogli mieć styczność. Z takiego rozwiązania skorzystała firma VOLVO, która wydała zarządzenie, według którego na czas pandemii obowiązywały zmienione rozkłady czasu pracy dla pracowników na stanowiskach. Czas pracy został skrócony z 8 godzin do 7 godzin i 45 minut [10].

Zapewnienie bezpieczeństwa osobom pracującym w systemie zmianowym stało się jeszcze ważniejsze w obliczu wyników badań przeprowadzonych w bieżącym roku. Według nich praca w takim trybie może mieć związek z pozytywnym wynikiem testu na Covid 19. Naukowcy z uniwersytetów w Manchesterze i Oksfordzie w Wielkiej Brytanii oraz University of the West Indies na Jamajce wykazali, że osoba wykonująca nieregularną pracę zmianową może być dwukrotnie bardziej narażona na zarażenie niż osoba, niepracująca w systemie zmianowym [26].

- Środki ochrony indywidualnej

Jednym z najbardziej powszechnych i stosowanych w każdym przedsiębiorstwie sposobem na zapewnienie bezpieczeństwa pracownikom było stosowanie środków ochrony osobistej. Do środków ochrony indywidualnej zabezpieczającej przed zarażeniem koronawirusem zalicza się [25]:

- maseczki ochronne,
- rękawiczki jednorazowe,
- gogle,
- przyłbice ochronne,
- kombinezony ochronne,
- płyny do dezynfekcji.

Tablica 2. Rodzaje maseczek ochronnych i ich charakterystyka [17, 18]

Table 2. Types of protective masks and their characteristics

| Rodzaje maseczek ochronnych | | |
|---|--|---|
| Maseczka chirurgiczna | Maseczka N95 | Półmaski FFP1, FFP2, FFP3 |
| Dla osób z podejrzeniem zakażenia SARS-CoV-2 lub rozpoznany COVID-19 oraz dla personelu medycznego z wyjątkiem sytuacji kontaktu z pacjentem zakażonym lub z podejrzeniem zakażenia SARS-CoV-2. | Personel medyczny mający kontakt z pacjentami zakażonymi lub z podejrzeniem zakażenia SARS-CoV-2, zwłaszcza wykonujący procedury związane z powstawaniem aerozoli, powinien stosować półmaski klasy FFP2 i FFP3. W przypadku ich braku stosuje się inne maski, które zapewniają najwyższy możliwy stopień zabezpieczenia. | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Tworzy barierę fizyczną między ustami i nosem osoby noszącej maseczkę, a cząstkami zakaźnymi ze środowiska. • Ogranicza wydostawanie się cząstek zakaźnych na zewnątrz, tym samym skażenie środowiska oraz zakażenie innych osób. • Cząstki szkodliwych aerozoli zostają na wewnętrznej powierzchni maseczki. | <ul style="list-style-type: none"> • Ogranicza przedostawanie się cząstek zakaźnych do wewnątrz, tym samym zakażenia osoby noszącej maseczkę. • Stanowią bardzo skuteczną ochronę przed drobnoustrojami wchłanianymi drogą inhalacyjną (przed osadzeniem się na błonach śluzowych materiału zakaźnego). | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Chroni osoby trzecie przed transmisją zakażeń od osoby noszącej maseczkę. • Chroni przed cząstkami przenoszonymi drogą kropelkową (tylko dużymi cząstkami). | <ul style="list-style-type: none"> • Chronią noszącego przed wnikięciem do jamy ustnej i nosa małych i dużych cząstek. | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Luźno przylega do twarzy. Może być nieszczelna przy krawędziach maseczki. • Nie chroni w pełni osoby noszącej maseczkę przed drobnoustrojami, zmniejsza tylko przedostawanie się cząstek zakaźnych, zarówno na zewnątrz, jak i do wewnątrz. | <ul style="list-style-type: none"> • Ściśle przylegają do twarzy. Przy odpowiednim dopasowaniu minimalne nieszczelności mogą pojawić się jedynie przy krawędziach maseczki, podczas oddychania. | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Nie chroni w pełni osoby noszącej maseczkę przed drobnoustrojami, zmniejsza tylko przedostawanie się cząstek zakaźnych, zarówno na zewnątrz jak i do wewnątrz | <ul style="list-style-type: none"> • Nie przepuszcza co najmniej 95% małych i dużych cząstek szkodliwych aerozoli. | <ul style="list-style-type: none"> • Maseczki FFP1, FFP2 i FFP3, w zależności od rodzaju, nie przepuszczają odpowiednio: 80, 94 lub 99 proc. cząstek szkodliwych aerozoli (o rozmiarze od 300 nm). |
| <ul style="list-style-type: none"> • Jednorazowego użytku – po użyciu maseczkę należy wyrzucić. | <ul style="list-style-type: none"> • Powinna być wyrzucona: po kontakcie z pacjentem, po uszkodzeniu lub deformacji maseczki, gdy maseczka nie stanowi już skutecznej ochrony, gdy stanie się ona wilgotna, brudna lub zanieczyszczoną krwią, wydzielinami z dróg oddechowych bądź innymi pochodzącymi od pacjenta. | |

Noszenie maski nie zapobiega całkowicie zarażeniu się wirusem, ale może ograniczyć jego rozprzestrzenianie się, dzięki zapobieganiu przedostawaniu się aerozoli zawierających Covid-19 do dróg oddechowych. Sposób, w jaki na co dzień pracownicy używają masek może znacząco wpłynąć na ich skuteczność - jeśli nie są prawidłowo noszone, mogą zwiększać ryzyko zarażenia. W związku z tym firmy skoncentrowały się także na przekazywaniu niezbędnych informacji w zakresie prawidłowego użytkowania maseczek, rękawiczek i innych środków ochrony.

W okresie pandemii każdy zakład zapewnia pracownikom, klientom i kontrahentom dostęp do środków do dezynfekcji. Rekomendowane są środki o własnościach wirusobójczych, przede wszystkim te wyprodukowane na bazie alkoholu (co najmniej 60%). Rozmieszczenie środków na terenie zakładu zależy od pracodawcy. Jednak rekomendowano, aby płyny do dezynfekcji umieścić w miejscach łatwo dostępnych, umożliwiających ponowne uzupełnienie oraz uwzględniając liczbę pracowników przebywających na określonej powierzchni [3].

Dodatkowo, niektóre przedsiębiorstwa produkcyjne przykładają większą uwagę do regularnego czyszczenia odzieży roboczej oraz jej prawidłowego przechowywania, zapewniając brak kontaktu z prywatnymi ubraniami pracownika oraz jego współpracowników.

- Wywiad i monitorowanie stanu zdrowia

Powszechną praktyką w czasie epidemii stało się kontrolowanie stanu zdrowia pracowników w celu identyfikowania osób potencjalnie zarażonych. Niektóre z firm wprowadziły obowiązek pomiaru temperatury ciała przed wejściem na teren zakładu pracy. Taką praktykę wdrożyła największa amerykańska sieć supermarketów Walmart [18]. Jednak to nie jest jedyne rozwiązanie, jakie przedsiębiorstwa wprowadziły w zakresie monitorowania stanu zdrowia swoich pracowników. W zakładach produkcyjnych Opla stworzono specjalną aplikację, w której pracownik deklaruje swoje samopoczucie i brak lub wystąpienie ewentualnych objawów zarażenia koronawirusem. Aplikacja na podstawie wprowadzonych danych wydaje zezwolenie lub jego brak na wejście na teren zakładu. Innym nieco prostszym stosowanym w przedsiębiorstwach rozwiązaniem są ankiety lub formularze w formie papierowej lub elektronicznej, w których pracownik odpowiada na pytania dotyczące występowania objawów i kontaktów z osobami zarażonymi.

- Spotkania i narady

Skutecznym sposobem na ograniczenie transmisji koronawirusa było przecięcie dróg jego rozprzestrzeniania się poprzez zminimalizowanie kontaktów między pracownikami, klientami i kontrahentami. W czasie epidemii, z uwagi na zagrożenie, organizacje zdecydowały się ograniczyć do minimum realizację spotkań w formie kontaktowej, a jeśli to konieczne prowadzić je w stosunkowo krótkim czasie. Bardzo popularne stały się platformy internetowe wykorzystywane w celu wideokonferencji typu: Zoom, Skype oraz Google Teams. Świadczy o tym między innymi 4 - krotny wzrost przychodów platformy Zoom w 2020 w porównaniu do roku 2019, kiedy to znacznie zwiększyło się zainteresowanie tego typu formą komunikacji [21].

- Ograniczenie korzystania z części wspólnych i higiena stanowisk pracy

Możliwość świadczenia pracy w formie zdalnej i wynikające z tego elastyczne godziny pracy, na które w odróżnieniu od zakładów produkcyjnych mogli pozwolić sobie pracownicy

zatrudnieni w biurze, miały istotny wpływ na zmniejszenie prawdopodobieństwa tworzenia się skupisk ludzkich w przestrzeni wspólnego użytku takich jak, m.in. pomieszczenia gospodarcze oraz toalety [2].

W przypadku organizacji pracy biurowej zalecana była dezynfekcja przestrzeni wspólnych. Były to np. telefony, klawiatury komputerowe, wyświetlacze kserokopiarki, domofonów i cyferblatów na urządzeniach AGD używanych w biurze. Ograniczenie kontaktów na powierzchniach wspólnych, takich jak kuchnia oraz łazienka w pracy biurowej było łatwiejsze z uwagi na to, że większość pracodawców nie ustalała odgórnie przerw w pracy o danej godzinie. Inaczej sytuacja wyglądała w zakładach produkcyjnych, w których wszyscy pracownicy mieli czas przerwy ustalony odgórnie, o konkretnej porze, z uwagi na brak możliwości zmniejszenia liczby pracowników niezbędnych do utrzymania procesu produkcji [37]. Tam wprowadzono możliwość odbywania przerw śniadaniowych przy stanowisku pracy i ograniczono liczbę dostępnych miejsc na stołówkach.

Bardzo ważnym aspektem w okresie pandemii była higiena stanowiska pracy, która nie ograniczała się już tylko do zachowania porządku w miejscu pracy, ale konieczna stała się jego regularna dezynfekcja.

- Dostęp do informacji

W okresie pandemii można było zaobserwować zjawisko tzw. szumu informacyjnego. Społeczeństwo otrzymywało bardzo dużo informacjami na temat wirusa, sposobów zarażenia, środków zapobiegawczych, liczby zarażonych itp. Często informacje te okazywały się nieprawdziwe. Dlatego niektóre z firm podjęły decyzję o przeprowadzeniu w swoim zakładzie kampanii informacyjnej. Część z nich rozdawało broszury informacyjne, rozwieszało plakaty w miejscach pracy oraz tworzyło nowe zakładki na stronach internetowych lub całkiem nowe strony dedykowane bezpieczeństwu w czasie epidemii. Z tej ostatniej możliwości skorzystała firma VOLVO. W celu zapewnienia bezpieczeństwa pracowników i zachowania dobrej komunikacji w związku z pandemią COVID-19 firma utworzyła stronę, na której na bieżąco aktualizowane są informacje dla pracowników. Znajdują się na niej między innymi wytyczne dla pracowników (dotyczące np. postępowania w przypadku wystąpienia objawów, zasad obowiązujących na terenie firmy, spotkań wewnętrznych i zewnętrznych, ogólnego podejścia do bezpieczeństwa), najnowsze komunikaty, ważne linki i dokumenty [10].

- Szkolenia i instruktaże

W celu zaznajomienia pracowników z nowymi wytycznymi dotyczącymi bezpiecznego wykonywania swoich obowiązków w miejscu pracy, pracodawcy przeprowadzali dodatkowe szkolenia z zakresu BHP. Oprócz tego niektóre firmy zdecydowały się przeprowadzić szkolenia wspomagające pracę zdalną, m.in. firma Siemens w ramach inicjatywy „Digitalize Me” wdrożyła szereg szkoleń i warsztatów z zakresu pozyskania nowych kompetencji organizacji pracy zdalnej oraz wsparcia mentalnego w sytuacjach kryzysowych [15].

PODSUMOWANIE

W artykule omówiono zagadnienia dotyczące kwestii bezpieczeństwa pracy i sposobów na ograniczenie transmisji wirusa Covid-19 w przedsiębiorstwach. Wystąpienie epidemii stanowi ogromny problem wymagający dużego zaangażowania zarówno ze strony pracowników, jak również pracodawców. Przede wszystkim wiąże się to z dużymi nakładami finansowymi, poniesionymi przez organizację na rzecz zapewnienia środków ochrony bezpieczeństwa pracowników. Ważna jest też świadomość zagrożenia, jakie stwarza rozprzestrzenianie się wirusa. W momencie wybuchu pandemii pracodawcy zmuszeni byli, oprócz występujących dotychczas w miejscu pracy niebezpieczeństw, uwzględnić także ryzyko wystąpienia nowego zagrożenia w postaci szkodliwego czynnika biologicznego – wirusa SARS-CoV-2. Jeszcze przed wybuchem pandemii zapewnienie zdrowia i bezpieczeństwa w miejscu pracy było niezwykle ważną kwestią. Organizacje, które inwestowały w bezpieczeństwo pracy osiągały lepsze wyniki, zmniejszały rotację pracowników i miały duży wpływ na zwiększenie efektywności ich pracy. Pandemia zmusiła firmy do jeszcze większej mobilizacji, szybkich oraz zdecydowanych decyzji, w celu zapewnienia bezpieczeństwa pracownikom. Istotne stały się podejmowane kroki, które miały spowolnić rozprzestrzenianie się wirusa, równocześnie utrzymując przyjazne i wydajne środowisko pracy. Szeroki wachlarz podjętych działań umożliwił przedsiębiorstwom realizację celów biznesowych przy jednoczesnym zapewnieniu bezpieczeństwa pracownikom.

LITERATURA

1. T.N. Garavan, F. O'Brien, An investigation into the relationship between safety climate and safety behaviors in Irish organizations, *Irish Journal of Management*, Irish Academy of Management, 2001
2. Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Bezpieczeństwo i ochrona osób pracujących w czasie epidemii Covid-19. Ogólne wytyczne i lista kontrolna, Warszawa, 2020, <https://www.pip.gov.pl/pl/f/v/222228/koronawirus-zalecenia%20ogolne%202020%2005%2019.pdf> [dostęp 15.12.2021]
3. Grupa Luxmed, Bezpieczne miejsca pracy w dobie epidemii SARS VoV 2 – wskazówki dla Pracodawców, Warszawa, 2020, <https://kig.pl/wp-content/uploads/2020/05/Wskazo%CC%81wki-dla-Pracodawco%CC%81w-bezpieczne-miejsce-pracy.pdf> [dostęp: 15.12.2021]
4. A. Romaszko-Wojtowicz, M. Konrad, COVID-19 a przewlekłe choroby układu oddechowego: podstawowe informacje, Katedra Pulmonologii, Szkoła Zdrowia Publicznego, Collegium Medicum, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, 2021
5. E. Nowakowska, S. Sulimiera Michalak, Covid-19 – choroba wywołana zakażeniem wirusem SARS-CoV-2 globalnym zagrożeniem dla zdrowia publicznego, Polskie Towarzystwo Mikrobiologów, 2020
6. A. M. Fal, Charakterystyka choroby COVID-19, objawy oraz skutki zdrowotne. Rekomendacje i doświadczenia polskich klinicystów, Publikacja, Nauka przeciw pandemii, Warszawa, 2021
7. Międzynarodowa Federacja Farmaceutyczna, Covid-19: informacje kliniczne i wytyczne dotyczące leczenia, 2020 <https://www.nia.org.pl/wp-content/uploads/2020/04/FIP-Przewodnik-COVID-19-PL-002.pdf>

8. Czy pandemia COVID-19 spowoduje zapaść globalnej gospodarki?, <https://uni.wroc.pl/czy-pandemia-covid-19-spowoduje-zapasc-globalnej-gospodarki/> [dostęp: 10.12.2021]
9. K. Józefowicz, K. Smolińska, P. Wiza, Działania na rzecz pracowników w czasie pandemii – przykłady wybranych przedsiębiorstw, Czasopismo Intercathedra, nr 43(2), Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, 2020
10. Doświadczenie firmy w czasie COVID-19. Alicja Zarzycka, Employer Branding, Country Manager, Volvo Polska, <https://brief.pl/doswiadczenie-firmy-w-czasie-covid-19-alicja-zarzycka-employer-branding-country-manager-volvo-polska-wywiad/> [dostęp: 12.12.2021]
11. J. Pyżalski, N. Walter, Edukacja zdalna w czasie pandemii COVID-19 w Polsce, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, 2020] Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
12. H. Krystyańczuk, Ewolucja hierarchii potrzeb konsumpcyjnych - zmiana sposobu zaspakajania potrzeb podstawowych oraz dynamiczny rozwój potrzeb wyższego rzędu, Czasopismo Studia Ekonomiczne Regionu Łódzkiego, nr 11, 2013
13. S. Nižetić Impact of coronavirus (COVID-19) pandemic on air transport mobility, energy, and environment: A case study, International Journal of Energy Research, 2020
14. Informacje dla przedsiębiorców, <https://www.gov.pl/web/koronawirus/informacje-dla-przedsiębiorcow> [dostęp:15.12.2021]
15. Jak Siemens w Polsce działa w dobie COVID-19, <https://new.siemens.com/pl/pl/o-firmie/aktualnosci/jak-siemens-w-polsce-dziala-w-dobie-covid-19.html> [dostęp: 12.12.2021]
16. Kodeks Pracy art. 207 oraz art. 304
17. Koronawirus (COVID-19) a maseczki ochronne – czym się różnią?, <https://www.medicover.pl/o-zdrowiu/koronawirus-covid-19-a-maseczki-ochronne-czym-sie-roznia,6861,n,192#maseczki-ochronne-rodzaje> [dostęp:14.12.2021]
18. Koronawirus: Walmart będzie mierzył temperaturę pracownikom, <https://www.rp.pl/handel/art799921-koronawirus-walmart-bedzie-mierzyl-temperature-pracownikom> [dostęp:10.11.2021]
19. J. Ejdys, Kształtowanie kultury bezpieczeństwa i higieny pracy w organizacji, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok, 2010
20. Piramida potrzeb Masłowa, <https://sites.google.com/site/agaziip/home/personel> [dostęp: 10.12.2021]
21. Podsumowanie finansowe Zoom Video Communications Inc, <https://pl.investing.com/equities/zoom-video-communications-financial-summary> [dostęp: 15.12.2021]
22. Deloitte, Pracownik w centrum uwagi. Wsparcie w dobie Covid-19, 2020 https://www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/pl/Documents/Reports/pl_Raport_Pracownik_w_centrum_uwagi_Wparcie_w_dobie_COVID-19-September-2020.pdf [dostęp: 15.12.2021]
23. Ł. Prasolek, A. Kielbratowska, Praca zdalna w praktyce. Zagadnienia prawa pracy i RODO, Wydawnictwo C.H. Beck, 2020
24. Państwowy Fundusz Rehabilitacji Osób Niepełnosprawnych, Raport: Działania związane z epidemią Covid-19 podejmowane przez pracodawców zatrudniających osoby niepełnosprawne, Warszawa, 2020
25. Rekomendowane rodzaje środków ochrony osobistej (PPE, ang. Personal Protective Equipment) dla personelu medycznego przy kontakcie z pacjentem z podejrzeniem lub

- rozpoznanie zakażenia SARS-CoV-2, <https://oipip.kalisz.pl/wp-content/uploads/2020/04/PPE.pdf> [dostęp: 15.12.2021]
26. R. Maidstone, S. G. Anderson, D. W. Ray, M. K. Rutter, H. J. Durrington, J. F. Blaikley, Shift work is associated with positive COVID-19 status in hospitalised patients, *Thorax*, 2020
 27. C. Bong, C. Brasher, E. Chikumba, R. McDougall, J. Mellin-Olsen, A. Enright, The COVID-19 Pandemic: Effects on Low- and Middle-Income Countries, 2020
 28. The Difference Between Surgical Masks and N95s <https://www.cdc.gov/niosh/npptl/pdfs/understanddifferenceinfographic-508.pdf> [dostęp: 15.12.2021]
 29. D. Bzdok, Dunbar RIM. The Neurobiology of Social Distance. *Trends in Cognitive Sciences*, 2020
 30. D.A. Hofmann, A. Stetzer, The role of safety climate and communication in accident interpretation: Implications for learning from negative events, *Texas A&M University, The Academy of Management Journal*, 1998
 31. P. Turczyński, Unia Europejska w obliczu pandemii Covid-19, *Uniwersytet Wrocławski, Czasopismo Polityka i Społeczeństwo*, nr 4(18), 2020
 32. Główny Urząd Statystyczny, Warunki Pracy. Wypadki przy pracy
 33. Główny Urząd Statystyczny, Wpływ epidemii COVID-19 na wybrane elementy rynku pracy w Polsce w pierwszym kwartale 2021 r.
 34. Wpływ pandemii COVID-19 na zdrowie psychiczne, <https://leki.pl/poradnik/wpływ-pandemii-covid-19-na-zdrowie-psychiczne/> [dostęp: 11.12.2021]
 35. Z. Pawłowska, Wskaźniki do oceny skuteczności zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy, *Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Czasopismo Bezpieczeństwo Pracy: nauka i praktyka*, 2021
 36. Wróciliśmy do biur, <https://biuroprasowe.orange.pl/blog/powrot-do-biura/> [dostęp: 11.12.2021]
 37. Wytyczne dla funkcjonowania zakładów przemysłowych w trakcie epidemii SARS-CoV-2 w Polsce, <https://www.gov.pl/web/rozwoj-technologia/biura;> <https://www.gov.pl/web/rozwoj-technologia/zaklady-przemyslowe> [dostęp 15.12.2021]
 38. Wytyczne dla organizacji pracy biurowej, <https://www.gov.pl/web/rozwoj-technologia/biura> [dostęp 15.12.2021]
 39. J. Duszyński, A. Afelt, A. Ochab-Marcinek, R. Owczuk, K. Pyrc, M. Rosińska, A. Rychard, T. Smiatacz, Zrozumieć COVID-19, *Opracowanie, Polska Akademia Nauk*, 2020 https://informacje.pan.pl/images/2020/opracowanie-covid19-14-09-2020/ZrozumiecCovid19_opracowanie_PAN_interactive.pdf
 40. J. Ejdys, U. Kobylińska, A. Lulewicz-Sas, *Zintegrowane systemy zarządzania jakością środowiskiem i bezpieczeństwem pracy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok, 2012

Struktura i własności szkła spienionego z dodatkiem mineralnym

O. Fraszyk^a, M. Lis^b, P. Sakiewicz^c, K. Gołombek^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych

email: oliwfra251@student.polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Badania Materiałów

email: klaudiusz.golombek@polsl.pl

email: mateusz.lis@polsl.pl

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

email: piotr.sakiewicz@polsl.pl

Streszczenie: W niniejszym projekcie wytworzono szkła spienione z tłuczki szklanej pochodzącej z recyklingu z dodatkiem popiołu lotnego jako substancji spieniającej. Próbkę wytwarzano poprzez prasowanie jednoosiowe na prasie hydraulicznej, a następnie spiekano w temperaturze 800°C. Wytworzono wypraski o zawartości 0,5%, 3%, 5%, 7%, 10% oraz 15%, a także wypraskę bez dodatku popiołu w celu zaobserwowania wpływu dodatku popiołu na własności oraz strukturę szkła spienionego. Ze spieczonych wyprasek wyfrezowano próbki przy użyciu frezarki CNC. Zbadano gęstość, obliczono porowatość próbek oraz obserwowano strukturę powierzchni na mikroskopie konfokalnym i stereoskopowym. Przeprowadzono również badanie wytrzymałości na ściskanie.

Abstract: In this project, foamed glass was produced from recycled glass cullet with the addition of fly ash as a foaming agent. Samples were produced by uniaxial pressing on a hydraulic press followed by sintering at 800°C. Mouldings of 0.5%, 3%, 5%, 7%, 10% and 15%, as well as a moulding without ash were produced to observe the effect of ash addition on the properties and structure of the foamed glass. From the sintered moldings, samples were milled using a CNC milling machine. The density was investigated, the porosity of the samples was calculated, and the surface structure was observed on confocal and stereoscopic microscopy. Compressive strength testing was also performed.

Słowa kluczowe: szkło spienione, popiół lotny, gospodarka w obiegu zamkniętym, ceramika

1. WSTĘP

Kompozyty o osnowie ceramicznej cieszą się ogromnym zainteresowaniem wśród badaczy ze względu na ich wyjątkowe właściwości wytrzymałościowe w wysokiej temperaturze,

stabilność termiczną, chemiczną oraz doskonałą odporność na ścieranie i utlenianie. Znajdują szerokie zastosowanie zarówno w przemyśle lotniczym, kosmicznym, samochodowym, w budownictwie, medycynie oraz jako narzędzie skrawające. Ważnym aspektem związanym z wytwarzaniem szkła spienionego z dodatkiem popiołu lotnego, jako środka spieniającego jest możliwość zastosowania modelu gospodarki w obiegu zamkniętym, dzięki wykorzystaniu materiałów pochodzących z recyklingu, co ma korzystny wpływ na środowisko oraz ograniczy składowanie popiołu lotnego na wysypiskach.

1.1 Kompozyty ceramiczne

Materiały ceramiczne to wytwarzane zwykle w nieodwracalnych procesach wysokotemperaturowych materiały nieorganiczne. Składają się z pierwiastków takich jak: krzem, glin, tlen, azot oraz węgiel, które powiązane są wiązaniami jonowymi i kowalencyjnymi. Występowanie wiązań jonowych/kowalencyjnych nadaje ceramice dużą odporność termiczną, sztywność, twardość i odporność na korozję w wymagających warunkach środowiskowych. Ceramika zwykle jest przezroczysta, krucha i mało plastyczna, charakteryzuje się małym przewodnictwem cieplnym i elektrycznym [1, 2, 3].

Ze względu na swoje właściwości ceramika znajduje szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach, np. jako powłoki odporne na ścieranie lub utlenianie. Z drugiej strony, ich zastosowanie jako podstawowych elementów konstrukcyjnych, było dotychczas ograniczone przez ich kruchość. Wytrzymałość i trwałość ceramiki (np. SiC, Si₃N₄, szkło – ceramika na bazie SiO₂) może być znacznie poprawiona poprzez wzmocnienie jej włóknami. W rzeczywistości, kompozyty o osnowie ceramicznej (CMC) mogą wykazywać wytrzymałość porównywalną z lekkimi stopami lotniczymi, jednocześnie wykorzystując właściwości ceramiki, takie jak odporność na ścieranie oraz twardość [1, 4].

1.2 Technologie wytwarzania materiałów ceramicznych

Ze względu na swoje właściwości materiały ceramiczne wymagają zastosowania konkretnych metod wytwarzania. Brak ciągliwości wyklucza kształtowanie przez odkształcenie plastyczne, wysoka twardość i kruchość ogranicza możliwości obróbki materiałów przez cięcie oraz szlifowanie. Za wyjątkiem szkła, wysoka temperatura topnienia utrudnia procesy stapiania i krzepnięcia. Produkty ceramiczne najczęściej wytwarzane są przez wysokotemperaturowe spiekanie struktury ziarnistej, wytworzonej przez zastosowanie procesu ceramicznego (Rys. 4) [5, 6].

Właściwości fizyczne oraz chemiczne proszków muszą być dostosowane do procesu, który będzie wykorzystany do wytworzenia materiału ceramicznego. Wybór procesu kształtowania zależy od elementu jaki ma zostać wykonany, jego kształtu, wielkości, jakości powierzchni, tolerancji wymiarowych oraz od wydajności procesu i kosztu aparatury. Najbardziej efektywną i najczęściej stosowaną metodą jest prasowanie proszków, równie często stosuje się formowanie wtryskowe, wytłaczanie oraz odlewanie. Większość procesów produkcji ceramiki wymaga zastosowania cieczy (wody, rozpuszczalników organicznych) i/lub dodatków organicznych (dyspergatorów, spoiw, plastyfikatorów, smarów), w celu nadania proszkowi ceramicznemu pożądanych właściwości teologicznych i kohezyjnych w trakcie formowania. Składniki te muszą zostać wyeliminowane w wyniku suszenia przed spiekaniem [5, 6].

1.3 Technologie wytwarzania materiałów kompozytowych o osnowie ceramicznej

Do procesów wykorzystywanych do wytwarzania kompozytów o osnowie ceramicznej można zaliczyć tradycyjną metalurgię proszków, jak również metody mniej konwencjonalne, takie jak

infiltracja gęstwy, proces bezpośredniego utleniania ciekłego metalu w celu uzyskania tlenkowej osnowy (DIMOX – directed metal oxidation), metodę zol-żel, chemiczną infiltrację z fazy gazowej (CVI – chemical vapour infiltration) oraz konwersję polimerów. W Tabelicy 1 zestawiono metody wytwarzania materiałów kompozytowych o osnowie ceramicznej oraz podano rodzaje osnowy i włókien wzmacniających w nich stosowanych [1, 7].

Tablica 1. Główne metody wytwarzania kompozytów ceramicznych [2]

Table 1. Main manufacturing methods of ceramic composites

| Metoda wytwarzania | Materiał kompozytowy | |
|--|--|---------------------------------------|
| | osnowa | włókno wzmacniające |
| Infiltracja gęstwy (układanie warstw i prasowanie na gorąco) | ceramika szklana ceramika szklana szkło szkło | SiC węgiel węgiel mullit |
| Metalurgia proszków, prasowanie na zimno i spiekanie, prasowanie na gorąco | Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ | SiC Al ₂ O ₃ |
| DIMOX – directed metal oxidation | Al ₂ O ₃ | SiC |
| Zol-żel (infiltracja i spiekanie / prasowanie na gorąco) | szkło mullit | C mullit |
| CVI – chemical vapour infiltration | SiC SiC | C SiC |
| Konwersja polimerów (infiltracja i piroliza) | C SiC Si-C-N | C C SiC |

1.4. Szkło spienione oraz popiół lotny

Szkło spienione jest lekkim materiałem mineralnym zawierającym sieć zamkniętych i otwartych porów, charakteryzuje się małą gęstością, dużą powierzchnią właściwą, a jego główną zaletą są doskonałe właściwości izolacyjne termicznie i akustycznie, a także odporność na środowisko chemiczne. Szkło spienione znajduje szerokie zastosowanie jako wysokotemperaturowe izolatory termiczne, filtry biologiczne do oczyszczania wody i ścieków, filtry cząstek stałych w silnikach wysokoprężnych oraz w medycynie (bioaktywna ceramika szklana wykorzystywana do zastosowania w tkance kostnej) [8, 9].

Porowatość materiału może być otwarta lub zamknięta, w zależności od składu, metody wytwarzania i wymaganych własności funkcjonalnych. W przypadku szkła spienionego wykorzystuje się własności porowatości zamkniętej, co pozwala na zastosowania go w elementach konstrukcyjnych, od których wymaga się tego aby były lekkie, wodoodporne i aby zapewniały izolację termiczną. Stosuje się je również jako drenaż, aby zatrzymać wchłanianie się wody w fundament. Natomiast otwarte pory preferowane są dla materiałów pochłaniających i zatrzymujących wodę [8, 9].

Węgiel jest głównym źródłem energii wykorzystywanej w przemyśle oraz do wytwarzania energii elektrycznej. Jego produktem odpadowym jest popiół, który w ogromnych ilościach jest składowany na wysypiskach, co ma niekorzystny wpływ na środowisko. Popiół lotny składa się z niespalonej, mineralnej części węgla, powstałej podczas spalania, tworząc gładką, nieokreśloną strukturę. Z punktu widzenia aspektów morfologicznych, kształt cząstek popiołu lotnego ze

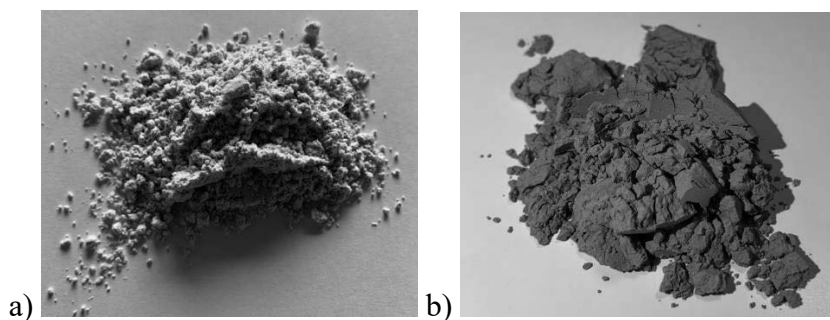
spalania węgla jest głównie kulisty, pusty lub pełny, a także o nieregularnym kształcie. Częstki popiołu lotnego o kształcie kulistym mają średnią wielkość od 10 μm do 50 μm [10, 11, 12].

Ze względu na ogromne ilości popiołu lotnego produkowanego przez elektrownie, konieczne jest znalezienie możliwości jego ponownego wykorzystania. W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat znaczny procent popiołu lotnego był wykorzystywany w przemyśle budowlanym. Później popiół lotny znalazł również zastosowanie w kompozytach o osnowie metalowej (MMC), w powłokach polimerowych oraz w powłokach metalowych jako cermetale przy modyfikacji powierzchni. Ponadto, jest on również wykorzystywany w rolnictwie [10, 11, 12].

2. PRZEBIEG BADAŃ

Realizacja projektu miała na celu wytworzenie kompozytu ceramicznego – szkła spienionego, przy użyciu materiałów będących produktem ubocznym przemysłu oraz pochodzących z recyklingu. Obserwowano wpływ udziału masowego popiołu lotnego na spienianie szkła, zbadano wytrzymałość na zginanie oraz udarność, a także przeprowadzono badania strukturalne wytworzonych próbek.

Do wytworzenia próbek wykorzystano tłuczkę szklaną pochodzącą z recyklingu (Rys. 1a), popiół lotny pochodzący ze spalania węgla brunatnego (Rys. 1b), a także glicerynę.



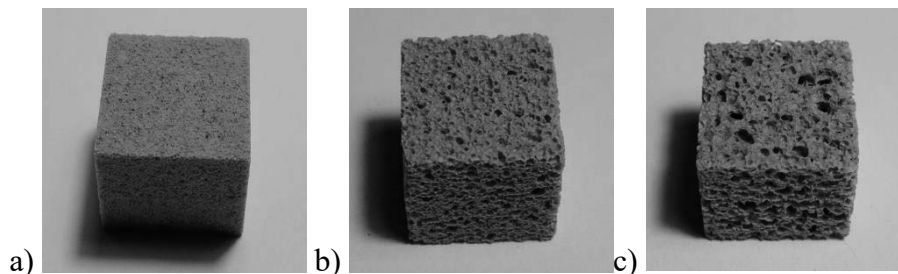
Rysunek 1. Materiały do badań: a) tłuczka szklana, b) popiół lotny
Figure 1. Material: a) glass pestle, b) fly ash

Wytwarzanie próbek rozpoczęto od przygotowania mieszaniny tłuczki szklanej z gliceryną. Odważono 297 g tłuczki szklanej, do której wkropiono 3 g gliceryny. W celu dokładnego wymieszania dolano 150 g wody destylowanej. Mieszaninę wylano na tacę, którą następnie umieszczono w zamrażarce i pozostawiono na 24 h. Po wyjęciu tacy z zamrażalnika, umieszczono zamrożoną tłuczkę szklaną z gliceryną w suszarce sublimacyjnej SRK System Technik GT2 Basic. Po 24 h próbki wyjęto z suszarki, a otrzymaną mieszaninę tłuczki szklanej z 1% gliceryny zdjęto z tacy. Z uzyskanego proszku oraz z popiołu lotnego przygotowano próbki o różnym udziale masowym 0%, 0,5%, 3%, 5%, 7%, 10% oraz 15%. Naważono odpowiednie masy popiołu oraz tłuczki szklanej, które następnie umieszczano w misce mielącej młynka planetarnego. Czas mielenia wynosił 5 min, a prędkość obrotowa tarczy głównej 300 rpm.

10 g wymieszanego i zmielonego proszku wsypano do formy, próbki formowano przy użyciu prasy hydraulicznej z naciskiem 3 ton, tj. 10,6 MPa. Uformowane wypraski miały kształt walca o średnicy 30 mm i wysokości ok 10 mm. Sprasowane próbki umieszczono w piecu laboratoryjnym i poddano je spiekaniu w temperaturze maksymalnej 800°C w czasie 30 min, szybkość nagrzewania wynosiła 10°C/1min. Probki studzono z piecem.

Następnie przygotowano 5 próbek z mieszaniny zawierającej 0% oraz 5% popiołu lotnego oraz porównano czy sposób mieszania ma wpływ na jakość wykonanych próbek. Tłuczkę szklaną z popiołem wymieszano przy użyciu moździerza.

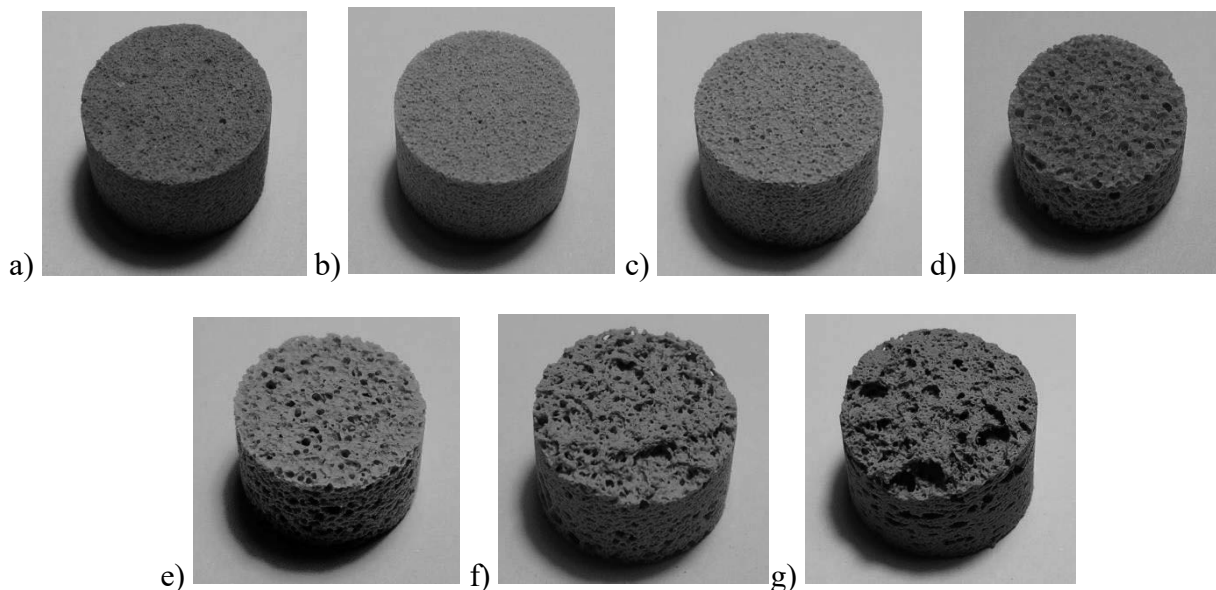
Przy użyciu Frezarki CNC Lite 1 wyfrezowano w spieczonych wypraskach próbki do badań gęstości - walec o średnicy 9 mm i wysokości 15 mm oraz próbki do badania wytrzymałości na ściskanie – kostkę sześcienną 10 mm x 10 mm x 10 mm. Przy użyciu brzeszczota wycięto próbki w kształcie sześciątów z wyprasek (Rys. 2).



Rysunek 2. Próbki do badania wytrzymałości na zginanie o zawartości popiołu: a) 0%, b) 5% mielona w młynku kulowym, c) 5% mieszana w moździerzu

Figure 2. Samples for flexural strength test with ash content: a) 0%, b) 5% ground in ball mill, c) 5% mixed in mortar

Następnie operacje wycinania próbek z wyprasek powtórzono dla próbek w kształcie walców (Rys. 3).



Rysunek. 3. Próbki do badania gęstości o zawartości popiołu: a) 0%, b) 0,5%, c) 3%, d) 5%, e) 7%, f) 10%, g) 15%

Figure 3. Samples for density testing with ash content: a) 0%, b) 0.5%, c) 3%, d) 5%, e) 7%, f) 10%, g) 15%

Pozostałości szkła spienionego, które powstały po wycięciu próbek z wyprasek zmielono w młynku kulowym w czasie 5 min w celu uzyskania proszków każdego z udziałów.

Przeprowadzono badanie gęstości proszku tuczki szklanej, popiołu lotnego, proszków uzyskanych w wyniku zmieniania wyprasek o różnej zawartości popiołu lotnego oraz próbek

szkła spienionego w kształcie walców metodą piknometryczną przy użyciu piknomtru helowego AccuPyc 1340.

Przy użyciu mikroskopu konfokalnego LSM 5 SXCITER firmy Zeiss wykonano zdjęcia pozwalające na otrzymanie trójwymiarowego obrazu porowatej powierzchni szkła spienionego o różnej zawartości popiołu lotnego. Zastosowano laser o długości fali 405 nm oraz powiększenie 25x. Przy użyciu mikroskopu stereoskopowego Leica DVM6 wykonano zdjęcia próbek szkła spienionego o różnej zawartości popiołu lotnego przy powiększeniu 20x i 50x.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

3.1 Wynik badania gęstości oraz porowatości

Wyniki gęstości proszku tłuczki szklanej oraz popiołu lotnego zestawiono w Tabelicy 2.

Tablica 2. Wyniki pomiaru gęstości dla tłuczki szklanej, popiołu lotnego oraz mieszaniny tłuczki szklanej z 5% popiołu lotnego

Table 2: Density measurement results for glass pestle, fly ash and mixture of glass pestle with 5% fly ash

| l.p. | Gęstość $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$ | | |
|---------|---------------------------------------|----------------|--|
| | Tłuczka szklana | Popiół lotny | Mieszanina tłuczki szklanej z 5% popiołu lotnego |
| 1 | 2,5092 | 2,6615 | 2,5153 |
| 2 | 2,5068 | 2,6616 | 2,5153 |
| 3 | 2,5068 | 2,6587 | 2,5148 |
| 4 | 2,5053 | 2,6629 | 2,5153 |
| 5 | 2,5059 | 2,6605 | 2,5156 |
| Średnia | 2,5068 | 2,66104 | 2,51526 |

Na podstawie wartości wysokości h oraz średnicy d próbek szkła spienionego o zawartości 0%, 0,5%, 3%, 5%, 7%, 10% i 15% popiołu lotnego obliczono całkowitą objętość V_c (1):

$$V_c = \pi \cdot r^2 \cdot h [cm^3] \quad (1)$$

Objętość pozorną próbek, tj. z uwzględnieniem porów zamkniętych V_p , obliczono jako iloraz masy próbki m oraz uśrednionej wartości gęstości próbek otrzymanej w wyniku badania metodą piknometryczną ρ_p (2):

$$V_p = \frac{m}{\rho_p} [cm^3] \quad (2)$$

Objętość porów otwartych V_o można przedstawić jako różnicę objętości całkowitej V_c i objętości pozornej V_p (3):

$$V_o = V_c - V_p [cm^3] \quad (3)$$

Gęstość teoretyczna ρ_t , tj. gęstość materiału wraz z porami zamkniętymi oraz otwartymi obliczono jako iloraz masy próbki m oraz jej objętości całkowitej V_c (4):

$$\rho_t = \frac{m}{V_c} \left[\frac{g}{cm^3}\right] \quad (4)$$

Porowatość całkowitą φ_c wyrażoną w % obliczono za pomocą wzoru (5):

$$\varphi_c = 1 - \frac{\rho_t}{\rho_r} [\%] \quad (5)$$

Gdzie ρ_t to gęstość teoretyczna, a ρ_r gęstość rzeczywista, czyli gęstość oznaczona piknometrycznie proszku uzyskanego w wyniku mielenia spieczonych wyprasek szkła spienionego.

Porowatość otwartą φ_o wyrażoną w procentach obliczono jako stosunek objętości porów otwartych V_o do objętości całkowitej próbki V_c (6):

$$\varphi_o = \frac{V_o}{V_c} \cdot 100 [\%] \quad (6)$$

Porowatość zamkniętą φ_z wyrażoną w procentach można przedstawić jako różnicę porowatości całkowitej φ_c oraz porowatości otwartej φ_o (7)

$$\varphi_z = \varphi_c - \varphi_o [\%] \quad (7)$$

W Tabelicy 3 zamieszczono średnie wyniki badania gęstości próbek szkła spienionego oraz proszków powstałych w wyniku zmielenia wyprasek o zawartości 0%, 0,5%, 3%, 5%, 7%, 10% i 15% popiołu lotnego, a także zestawiono obliczone wartości objętości oraz porowatości

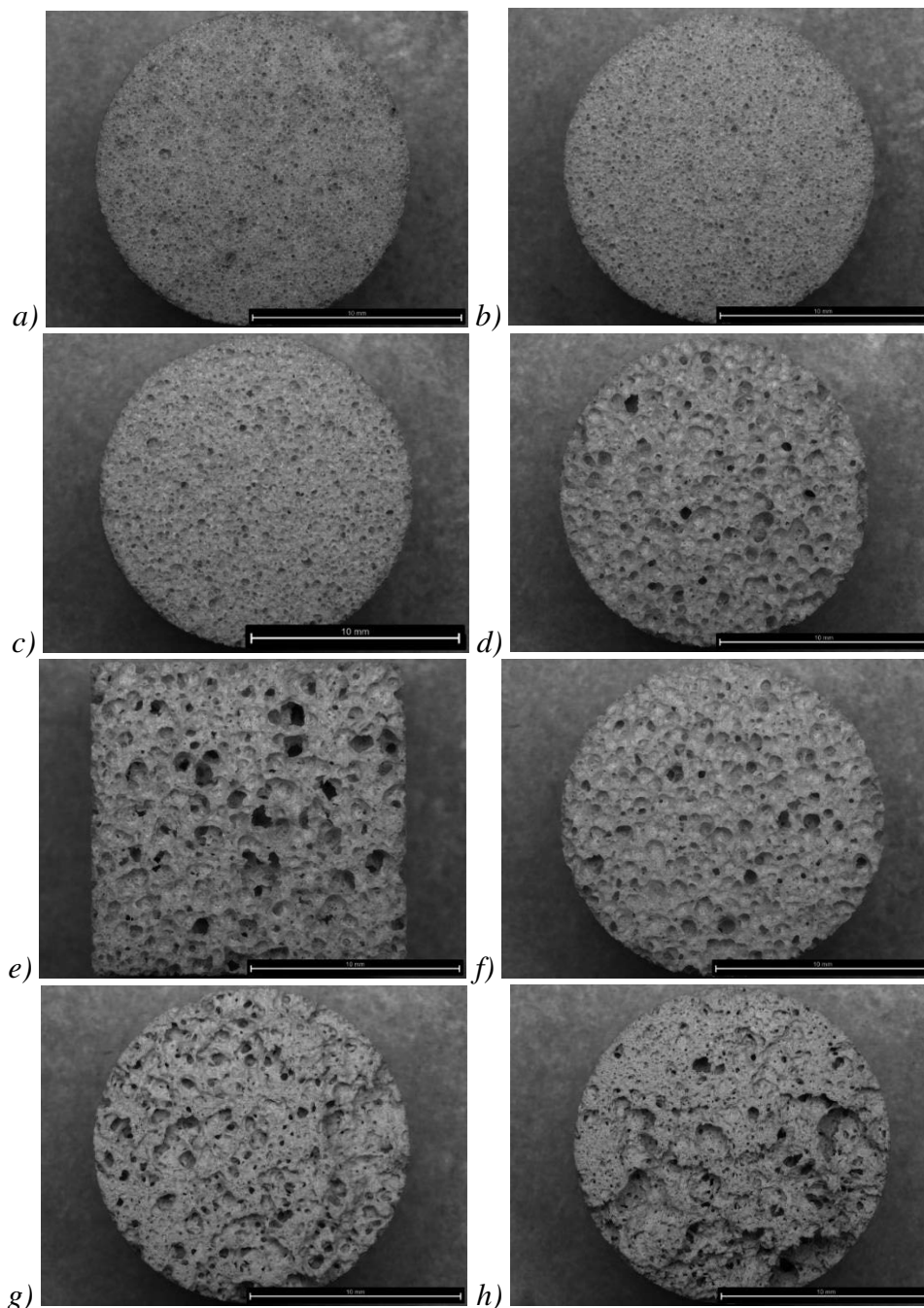
Tablica 3. Wyniki gęstości, objętości oraz porowatości szkła spienionego o różnej zawartości popiołu lotnego

Table 3. Density, volume and porosity results of foamed glass with different fly ash content

| Zawartość popiołu lotnego [%] | 0 | 0,5 | 3 | 5 | 7 | 10 | 15 |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Masa próbki [g] | 0,6162 | 0,5284 | 0,4721 | 0,3231 | 0,3638 | 0,6015 | 0,9514 |
| Wysokość h [cm] | 1,0030 | 1,0180 | 1,0380 | 0,9010 | 0,9960 | 1,0110 | 1,0180 |
| Promień r [cm] | 0,7500 | 0,7500 | 0,7500 | 0,7500 | 0,7500 | 0,7500 | 0,7500 |
| Średnia gęstości próbek ρ_p [$\frac{g}{cm^3}$] | 1,6313 | 0,3570 | 0,3333 | 1,0174 | 1,2118 | 1,3959 | 1,7378 |
| Średnia gęstość rzeczywista ρ_r [$\frac{g}{cm^3}$] | 2,5309 | 2,5679 | 2,5636 | 2,5716 | 2,5739 | 2,5866 | 2,5968 |
| Objętość całkowita V_c [cm^3] | 1,7724 | 1,7990 | 1,8343 | 1,5922 | 1,7601 | 1,7866 | 1,7990 |
| Objętość pozorna V_p [cm^3] | 0,3777 | 1,4801 | 1,4164 | 0,3176 | 0,3002 | 0,4309 | 0,5475 |
| Objętość porów otwartych V_o [cm^3] | 1,3947 | 0,3188 | 0,4179 | 1,2746 | 1,4599 | 1,3557 | 1,2515 |
| Gęstość teoretyczna ρ_t [$\frac{g}{cm^3}$] | 0,3477 | 0,2937 | 0,2574 | 0,2029 | 0,2067 | 0,3367 | 0,5289 |
| Porowatość całkowitą φ_c [%] | 86,2635 | 88,5615 | 89,9605 | 92,1088 | 91,9697 | 86,9840 | 79,6344 |
| Porowatość otwarta φ_o [%] | 78,6890 | 17,7238 | 22,7802 | 80,0544 | 82,9431 | 75,8811 | 69,5671 |
| Porowatość zamkniętą φ_z [%] | 7,5745 | 70,8378 | 67,1804 | 12,0544 | 9,0266 | 11,1030 | 10,0673 |

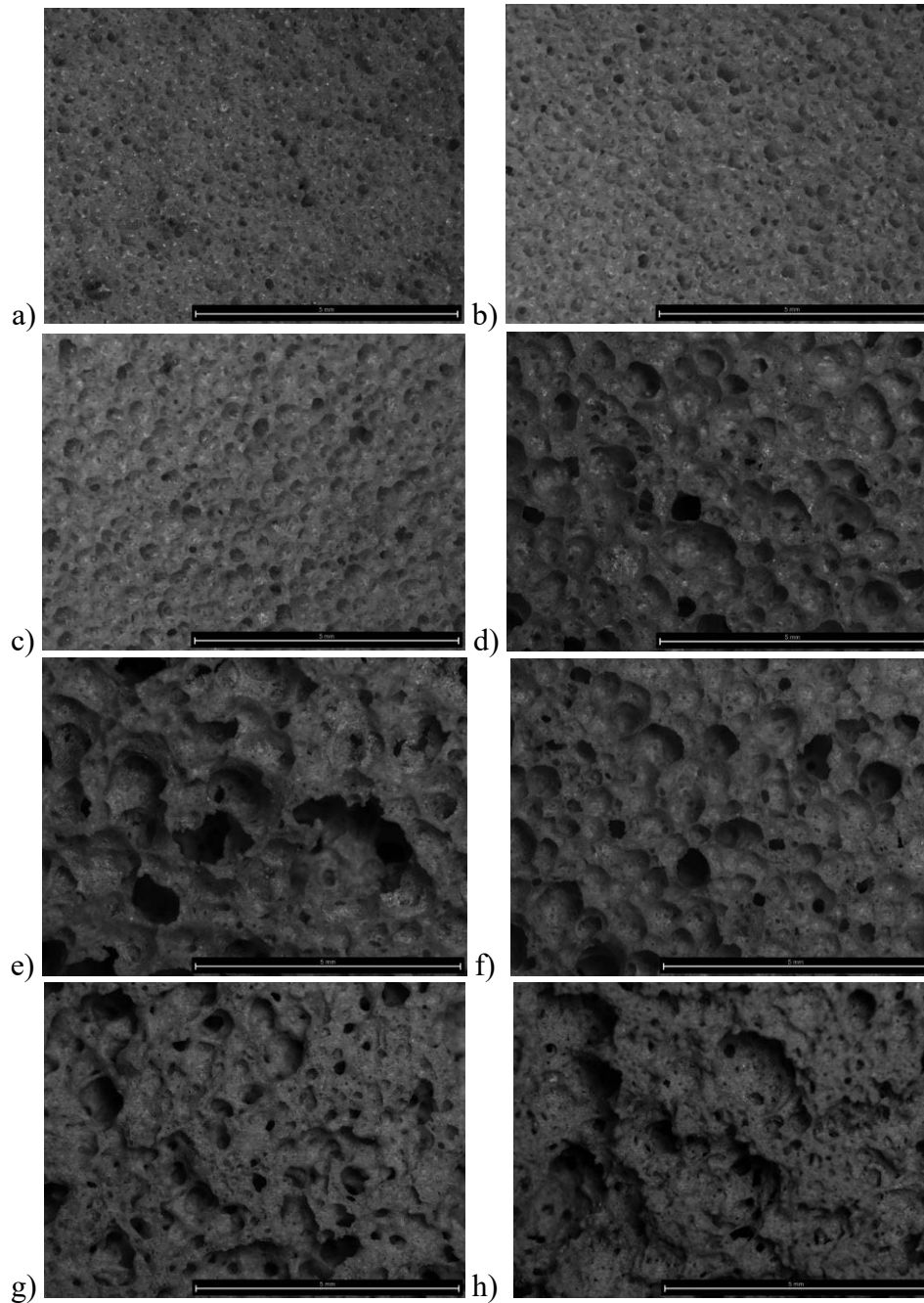
3.2 Wynik mikroskopii stereoskopowej

Zdjęcia wykonane przy użyciu mikroskopu stereoskopowego Leica DVM6 próbek szkła spienionego o różnej zawartości popiołu lotnego przy powiększeniu 20x oraz 50x przedstawiono na Rysunku 4 – 5.



Rysunek 4. Zdjęcie powierzchni szkła spienionego wykonane przy użyciu mikroskopu stereoskopowego w powiększeniu 20x z dodatkiem popiołu lotnego: a) 0%, b) 0,5%, c) 3%, d) 5%, e) 5% ucierana w moździerzu, f) 7%, g) 10%, h) 15%

Figure 4: Photo of foamed glass surface taken with a stereo microscope at 20x magnification with fly ash added: a) 0%, b) 0.5%, c) 3%, d) 5%, e) 5% ground in a mortar, f) 7%, g) 10%, h) 15%

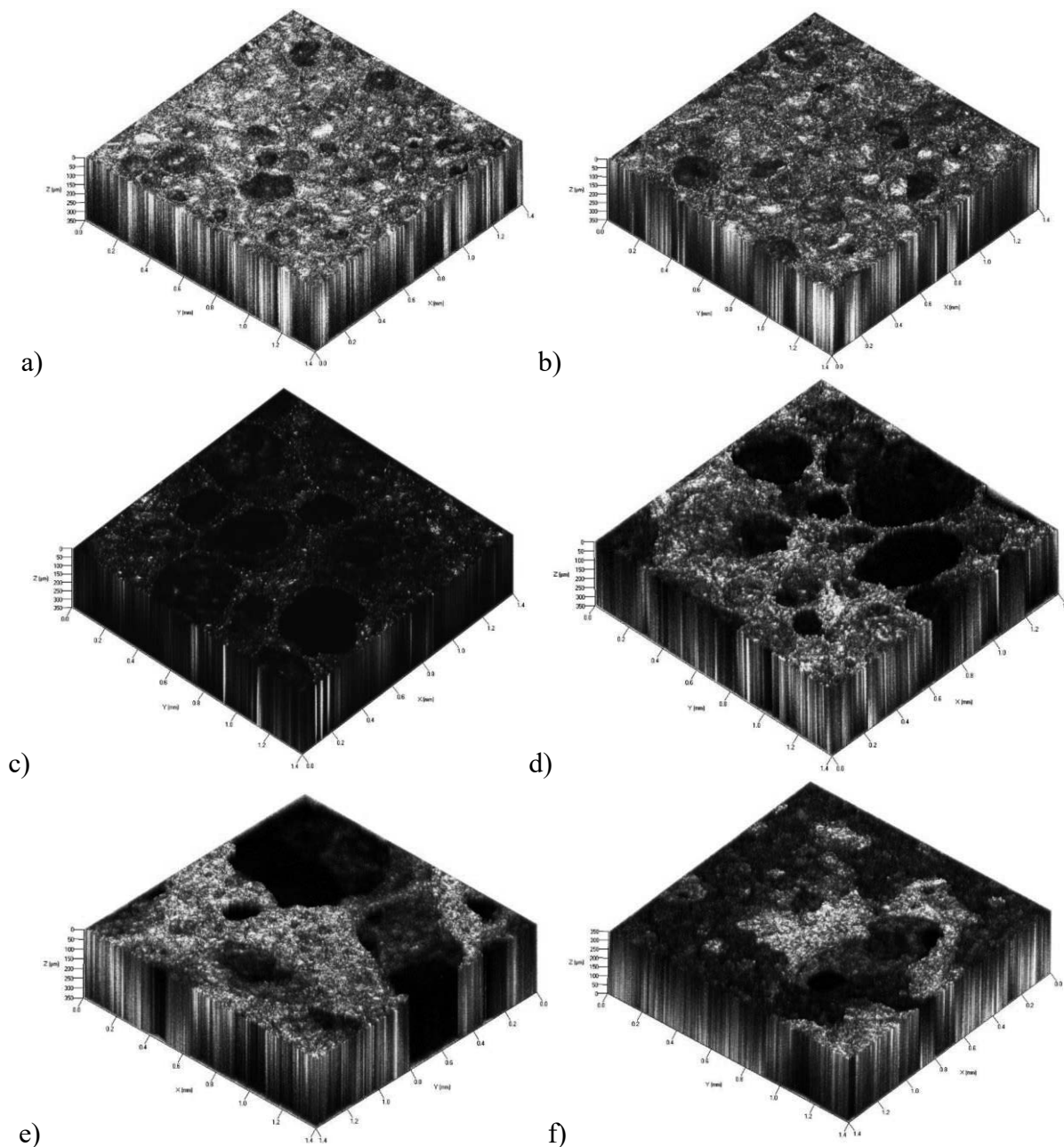


Rysunek 5. Zdjęcie powierzchni szkła spienionego wykonane przy użyciu mikroskopu stereoskopowego w powiększeniu 50x z dodatkiem popiołu lotnego: a) 0%, b) 0,5%, c) 3%, d) 5%, e) 5% ucierana w moździerz, f) 7%, g) 10%, h) 15%

Figure 5: Photo of foamed glass surface taken with a stereo microscope at 50x magnification with fly ash added: a) 0%, b) 0.5%, c) 3%, d) 5%, e) 5% ground in a mortar, f) 7%, g) 10%, h) 15%

3.2 Wynik mikroskopii konfokalnej

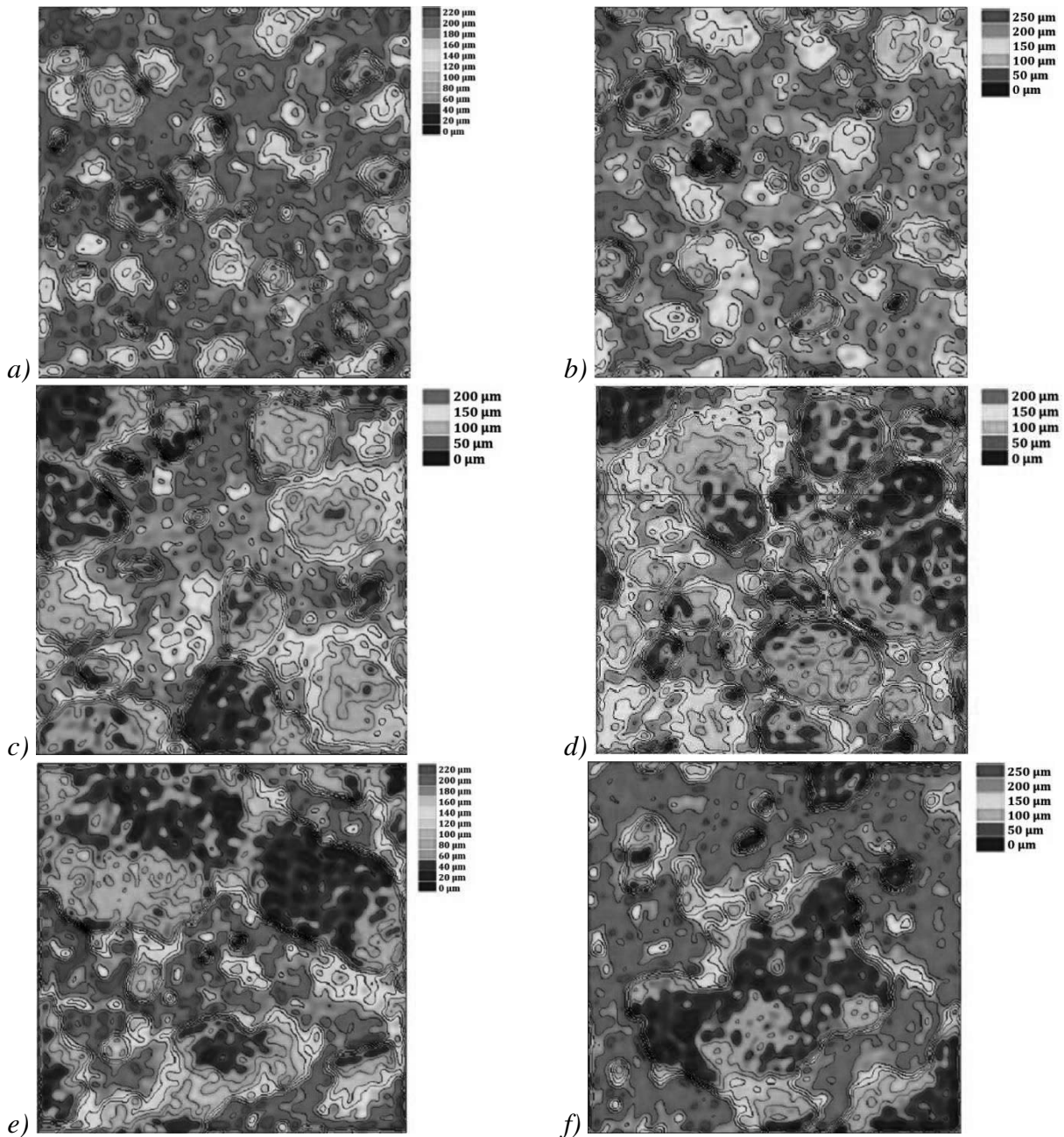
Obrazy 3D powierzchni próbek szkła spienionego o różnej zawartości popiołu lotnego przy powiększeniu 25x otrzymane w wyniku badania na mikroskopie konfokalnym LSM 5 EXCITER firmy Zeiss przedstawiono na Rysunku 6.



Rysunek 6. Obraz 3D z mikroskopu konfokalnego szkła spienionego z dodatkiem popiołu lotnego: a) 0,5%, b) 3%, c) 5%, d) 7%, e) 10%, f) 15%

Figure 4: 3D confocal microscope image of foamed glass with fly ash content: a) 0,5%, b) 3%, c) 5%, d) 7%, e) 10%, f) 15%

Na Rysunkach 7 – 8 przedstawiono topografie powierzchni szkła spienionego o różnej zawartości popiołu lotnego.



Rysunek 7. Obraz topografii powierzchni uzyskany przy użyciu mikroskopu konfokalnego dla szkła spienionego z dodatkiem popiołu: a) 0,5%, b) 3%, c) 5%, d) 7%, e) 10%, f) 15%

Figure 7: Surface topography image obtained using confocal microscopy for foamed glass with ash addition: a) 0.5%, b) 3%, c) 5%, d) 7%, e) 10%, f) 15%

3. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Badania przeprowadzone na wytworzonych próbkach szkła spienionego, wykazały że dodatek popiołu lotnego powoduje wzrost gęstości materiału. Dodatek popiołu do 7% udziału masowego korzystnie wpływa na wzrost porowatości materiału. Zastosowanie 5-7% popiołu przyczynia się do uzyskania najwyższego udziału porowatości otwartej, a co się z tym wiąże stwarza możliwość zastosowania w ten sposób wytworzonego szkła spienionego, jako materiału pochłaniającego oraz zatrzymującego wodę [8, 9]. Największy udział porowatości zamkniętej wykazują próbki z dodatkiem 0,5% oraz 3%, i jest to wartość dziesięciokrotnie wyższa niż w przypadku próbki nie zawierającej popiołu, można zatem stwierdzić, że niewielki dodatek popiołu powoduje intensywny wzrost ilość porów zamkniętych w próbce. Porowatość zamknięta jest ważnym czynnikiem, decydującym w trakcie doboru materiałów, które mają zapewnić izolację akustyczną oraz termiczną.

Badania strukturalne przy użyciu mikroskopu konfokalnego oraz stereoskopowego pozwalają stwierdzić, że wraz ze wzrostem zawartości popiołu lotnego wzrastała wielkość porów. Dodatek 10% oraz 15% popiołu powoduje niestety, że morfologia porów jest mniej regularna, co może powodować mniejszą kontrolę nad własnościami materiału. Stwierdzono również, że istotna jest odpowiednia homogenizacja proszków przed spiekaniem. Próbki, których proszki zostały wymieszane przy użyciu młynka kulowego posiadały pory o bardziej regularnym kształcie, niż próbki których proszki zostały połączone w moździerz.

Otrzymane wyniki wykazują, że próba wytworzenia szkła spienionego z tłuczki szklanej pochodzącej z recyklingu z dodatkiem popiołu lotnego powiodła się, a zarówno zastosowanie szkła oraz popiołu będącego odpadem może mieć korzystny wpływ na zmniejszenie zanieczyszczenia środowiska. Dodatkowo pozwoli na domknięcie obiegu zasobu, jakim jest węgiel brunatny w gospodarce oraz zmniejszy ilość składowanych odpadów pochodzących z elektrowni.

LITERATURA

1. Boczowska A., Kapuściński J., Lindemann Z., Witemberg-Perzyk D., Wojciechowski S., Kompozyty - Wydanie II zmienione, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2003.
2. Pampuch R., Współczesne materiały ceramiczne - Wydanie I, AGH Uczelniane Wydawnictwa-Dydaktyczne, Kraków, 2005.
3. Pampuch R., Budowa i właściwości materiałów ceramicznych, Wyd. AGH, Kraków, 1995.
4. Raether F., Ceramic matrix composites – an alternative for challenging construction tasks, Ceramic Applications. 1, 2013.
5. Dobrzański L. A., Podstawy nauki o materiałach i materiałoznawstwo, Materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego, Wyd. Naukowo – Techniczne, Warszawa, 2002.
6. Boch P., Niepce J. C., Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications, John Wiley & Sons, 2010.
7. Kopeliovich D., Advances in the manufacture of ceramic matrix composites using infiltration techniques, Advances in Ceramic Matrix Composites, 2014, 79-108.
8. Xiangming L., Mengyao Z., Rui L., Guojian Y., Guangyou Z., Xiaotao Z., Guina R., Preparation, microstructure, properties and foaming mechanism of a foamed ceramics with high closed porosity, Ceramics International Volume 45, Issue 9, 2019, 11982-11988.

9. Marcus H.N.Y., Yue X., Ru J., Russell M., Cheeseman C., Production of foamed glass-ceramics using furnace bottom ash and glass, *Ceramics International*, Volume 47, Issue 6, 2021, 8697-8706.
10. Zawada, A., Przerada, I., Lubas, M., Szkło piankowe otrzymane na bazie popiołów lotnych ze spalania biomasy, *Szkło i Ceramika*, 2017.
11. Mathapati M., Amate K., Durga Prasad C., Jayavardhana M.L. , Hemanth Raju T., A review on fly ash utilization, *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 36, Issue 3, June 2010, 327-363.
12. Junjie Z., Bo L., Shengen Z., A review of glass ceramic foams prepared from solid wastes: Processing, heavy-metal solidification and volatilization, applications, *Science of The Total Environment* Volume 781, 2021.



28 stycznia 2022
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

MIĘDZYNARODOWA STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Ceramika budowlana jako element GOZ

S. Gabrysiak^a, M. Kocur^a, M. Poloczek^a, A. Sadkowska^a, M. Kremzer^b, B. Słomka-Słupik^a

^a Politechnika Śląska, Wydział Budownictwa, Katedra Konstrukcji Budowlanych SKN Build Green

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych
email: Barbara.Slomka-Slupik@polsl.pl

Streszczenie: W artykule opisano sposób przygotowania mas ceramicznych uwzględniając założenia Gospodarki Obiegu Zamkniętego. Przeanalizowano również wyniki wytrzymałościowych badań beleczek z wypalanej ceramiki i niektóre badania materiałowe.

Abstract: The article describes the method of preparing ceramic masses, taking into account the assumptions of the Circular Economy. The results of the strength tests of fired ceramic bars and some material tests were also analyzed.

Słowa kluczowe: ceramika budowlana, GOZ, wytrzymałość

1. WSTĘP

Przed producentami ceramicznych wyrobów budowlanych stoją nowe wyzwania ze względu na opłaty środowiskowe i konieczność dostosowania się do obecnych wymagań gospodarki cyrkularnej. Innymi słowy, jak inni producenci materiałów budowlanych, zmuszeni są poszukiwać materiałów wtórnych, jako dodatków do mas ceramicznych. Wykorzystywanie materiałów odpadowych i/lub produktów ubocznych wytwarzania niesie za sobą wiele korzyści do których zaliczyć należy przede wszystkim: ograniczenie wykorzystywania złóż naturalnych oraz racjonalne zagospodarowanie odpadów, które zalegałyby na wysypiskach śmieci. Od wielu lat w światowych ośrodkach badawczych prowadzone są zaawansowane prace nad opracowaniem technologii wytwarzania nowoczesnych materiałów inżynierskich z użyciem odpadów bądź produktów ubocznych różnych procesów. Bardzo często prace te mają na celu zastąpienie dotychczas używanych substratów odpadami bądź materiałami pochodzącymi z recyklingu. Jak pokazują wyniki prac, materiały te charakteryzują się bardzo często podobnymi bądź nawet lepszymi własnościami niż ich pierwowzory wytworzone z surowców pierwotnych [1-4].

Do masowo wytwarzanych odpadów należą między innymi granulaty gumowe ze zużytych opon, popioły lotne pochodzące z elektrociepłowni oraz odpady zmielonych materiałów

budowlanych. Szeroka dostępność wymienionych materiałów skłoniła autorów do zastosowania ich do wytwarzania ceramiki budowlanej.

W pracy przedstawiono wyniki badań skurczu i wytrzymałości beleczek wytworzonych z wypalanej ceramiki, które uzyskano podczas zajęć PBL(IDUB). Wyniki dają bardzo ogólny pogląd, a próbki powstały najprostszą dostępną metodą – formowania ręcznego. Są to wstępne prace w tym obszarze, zatem na ich podstawie określono dalsze cele badawcze.

2. MATERIAŁY I METODY

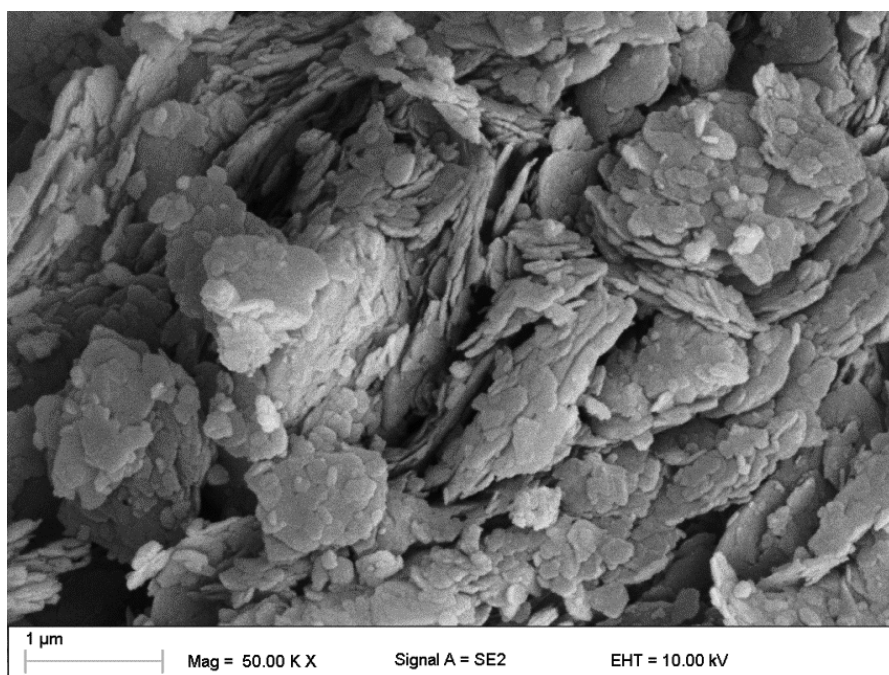
2.1. Glina – charakterystyka surowca plastycznego

Surowcem plastycznym w przeprowadzonych badaniach była zakupiona w sklepie ceramicznym glina o handlowej nazwie „4FS” z 20% zawartością szamotu o granulacji 0 – 0,5 mm. Cechowała się piaskowym kolorem, wilgotnością bezwzględną ok. 24% (względną ponad 19%), po wypaleniu w przedziale 1000-1220°C staje się ciemno czerwona. Glina została wysuszona w 105°C do stałej masy, zmielona w młynie kulowym i przesiana przez sito o oczku kwadratowym równym 1 mm. Skład chemiczny (wg PN-EN ISO 12677:2011 i PN-EN ISO 26845:2009) i skład fazowy (wg PN-EN 13925-1:2007) tejże gliny bez uwzględnienia szamotu (surowca schudzającego) przedstawiono w tablicy 1, jest to glina o handlowej nazwie „4”. Wykonano również badania mikroskopowe sproszkowanej gliny i przedstawiono na rys. 1, na którym widoczne są kaolinitowe kryształy o pokroju płytkowym, za [5].

Tablica 1. Skład chemiczny i fazowy gliny „4”

Table 1. Chemical and phase composition of clay "4"

| Skład fazowy | | Skład chemiczny | |
|---------------------|-----------------------------|---|-----------|
| | | strata prażenia 1025 °C | [%] 7,56 |
| | | SiO ₂ | [%] 61,90 |
| | | Al ₂ O ₃ | [%] 18,91 |
| | | Fe _{całk.} przeliczone na Fe ₂ O ₃ | [%] 6,95 |
| | | TiO ₂ | [%] 1,38 |
| | | MnO **) | [%] 0,02 |
| | | CaO | [%] 0,27 |
| | | MgO | [%] 0,47 |
| | | Na ₂ O | [%] 0,09 |
| | | K ₂ O | [%] 2,03 |
| | | P ₂ O ₅ | [%] 0,04 |
| | | Cr ₂ O ₃ | [%] 0,06 |
| | | ZrO ₂ | [%] 0,03 |
| Skład fazowy | Udział Ilościowy [%] | | |
| Faza amorficzna | 6,0 | | |
| Kwarc | 34,5 | | |
| Muscowit | 26,4 | | |
| Goethyt | 5,0 | | |
| Rutyl | 1,7 | | |
| Kaolinit | 26,3 | | |

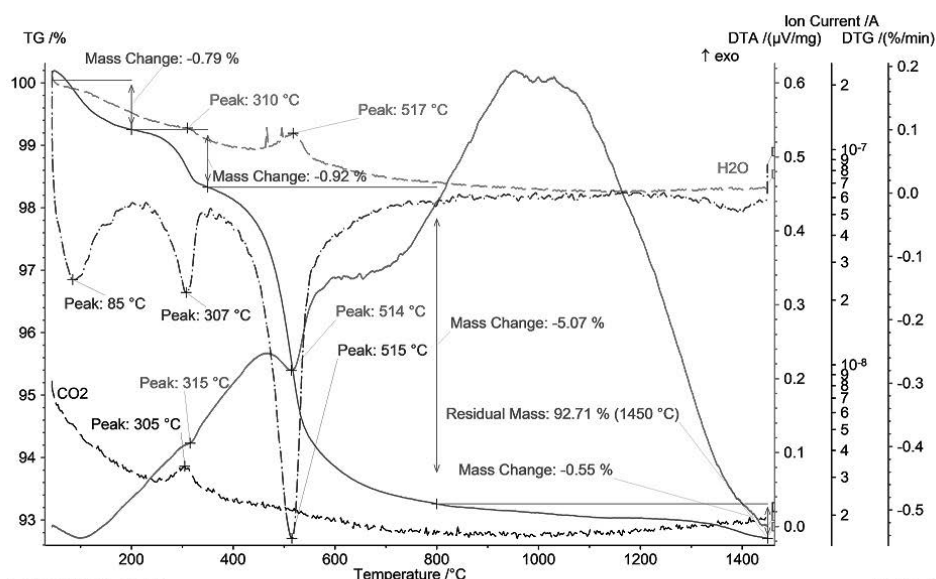


Rysunek 1. Mikroskopowe zdjęcie sproszkowanej gliny „4”
Figure 1. Microscopic photo of powdered clay "4"

2.2. Ustalenie krzywej wypalania

Uwzględniając skład gliny oraz wyniki analizy termicznej – rys.2, ustalono krzywą wypalania: 20-120°C (60 min), 120-450°C (180 min), 450-1000°C (660 min), 1000-20°C (-), za [6-8]. Próbką badaną była przy użyciu jednoczesnego analizatora termicznego STA 409 PC firmy NETZSCH sprzężonego z kwadrupolowym spektrometrem masowym QMS 403 C Aëolos. Wykonano jednoczesną różnicową analizę termiczną (DTA), analizę termogravimetryczną (TG), różnicową analizę termogravimetryczną (DTG) oraz pomiar wydzielonych z próbki gazów (EGA). 72,0 mg próbki, umieszczano w tyglu z Al_2O_3 i ogrzewano od temperatury 40°C do 1450°C z szybkością 10°C/min w przepływie powietrza 30 ml/min.

Na termogramie widoczne są 4 efekty związane z ubytkiem masy próbki. Pierwszy ubytek masy o 0,79% z minimum na krzywej DTG w temperaturze 85°C świadczył o odparowaniu wilgoci z próbki. Ubytek masy o 0,92% w zakresie temperatury 200 do 350°C związany był z wydzieleniem z próbki wody (maksimum w temperaturze 310°C) oraz dwutlenku węgla (maksimum w temperaturze 305°C). Towarzyszył mu endotermiczny efekt cieplny z minimum na krzywej DTA w temperaturze 315°C. W zakresie temperatury 350 do 800°C próbka utraciła 5,07% swojej masy początkowej. Ubytek masy związany był z wydzieleniem z próbki wody (maksimum w temperaturze 517°C). Ubytkowi masy towarzyszył endotermiczny efekt cieplny z minimum na krzywej DTA w temperaturze 514°C. Od temperatury 800 do 1450°C próbka utraciła 0,55% swojej masy początkowej.

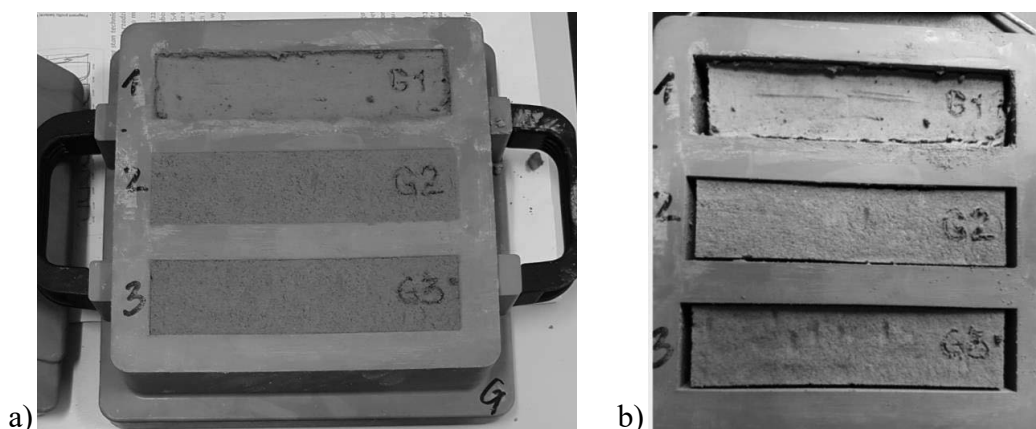


Rysunek 2. Termogram próbki gliny „4”

Figure 2. Clay sample "4" thermogram

2.3. Wykonanie mieszanek – opis i zestawienie

Glinę „4FS” w postaci sproszkowanej o granulacji $< 1\text{mm}$ wraz z innymi komponentami mieszano ręcznie, więc jej konsystencja była gęsto-plastyczna. Wodę dolewano tak, aby mieszanka była urabialna ręcznie. Po włożeniu mas do forem i ręcznym zagęszczeniu masy w formie (rys. 3a), formy przykryto na 4 dni w celu zhomogenizowania masy. Następnie beleczki wysychały, kurczyły się i po różnym czasie nadawały się do wyjęcia (rys. 4a), aby w specjalistycznej suszarce, w 105°C wysuszyć je do stałej masy. W tabelicy 2 zestawiono masy wykonanych beleczek wraz z surowcami nieplastycznymi – schudzającymi i pomocniczymi.



Rysunek 3. Masa ceramiczna: a) w dniu zaformowania, b) po 3 tygodniach naturalnego suszenia i kurczenia beleczek $4 \times 4 \times 16\text{ cm}$

Figure 3. Ceramic mass: a) on the day of molding, b) after 3 weeks of natural drying and shrinkage of $4 \times 4 \times 16\text{ cm}$ bars

Tablica 2. Skład mas ceramicznych

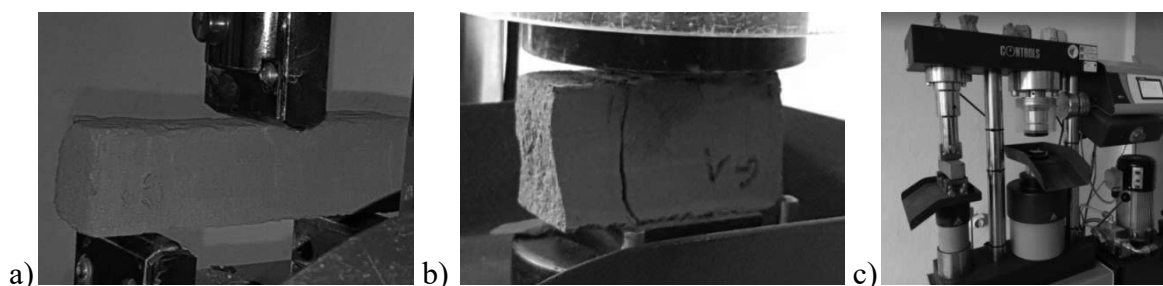
Table 2. Composition of ceramic masses

| Nazwa próbki | Masa gliny [g] | Surowiec nieilasty | Masa dodatku [g] | Zawartość dodatku [%] | Ilość wody [ml] |
|--------------|----------------|--------------------------------------|------------------|-----------------------|-----------------|
| G1 | 300 | Korek naturalny 0,2-0,5mm | 15 | 5 | 102 |
| G2 | 400 | | 40 | 10 | 148 |
| G3 | 400 | | 80 | 20 | 174 |
| H1 | 350 | Zmielony beton komórkowy (ABK) < 1mm | 17,5 | 5 | 100 |
| H2 | 400 | | 80 | 20 | 150 |
| H3 | 400 | | 40 | 10 | 150 |
| 1A | 500 | Granulat gumowy < 5 mm | 25 | 5 | 150 |
| 2A | 400 | | 40 | 10 | 124 |
| 3A | 400 | | 80 | 20 | 136 |
| 1E | 450 | Popiół lotny | 22,5 | 5 | 164 |
| 2E | 450 | | 45 | 10 | 168 |
| 3E | 450 | | 90 | 20 | 180 |
| 1S | 500 | Popiół lotny | 25 | 5 | 155 |
| 2S | 450 | | 45 | 10 | 160 |
| 3S | 450 | | 90 | 20 | 180 |
| G1' | 450 | - | - | - | 122 |
| G2' | 450 | - | - | - | 122 |

3. WYNIKI BADAŃ Z ANALIZĄ

3.1. Wymiary i wytrzymałość beleczek

Każdorazowo, przed badaniem wytrzymałości, dokonywano pomiaru geometrii beleczek i zadawano je maszynie wytrzymałościowej – rys. 4. W Tablicy 3. Zestawiono skurcz po wypaleniu mas ceramicznych oraz wartości wytrzymałości na ściskanie i zginanie. Próbka odniesienia, czyli wykonana z gliny z szamotem o symbolu „4FS” została nazwana jako G1'. Próbki zaznaczone, w tablicach 2 i 3, szarym kolorem były wykonane z użyciem gliny bez szamotu, czyli gliny „4” (próbki serii E oraz próbka odniesienia G2').



Rysunek 4. Badanie wytrzymałości beleczek: a) na zginanie, b) na ściskanie, c) widok ogólny
 Figure 4. Beam strength test: a) bending, b) compression, c) general view

Tablica 3. Wyniki badań skurczu i wytrzymałości beleczek wypalonych mas ceramicznych
 Table 3. Results of research on shrinkage and strength of bars of fired ceramic masses

| Nazwa próbki | Średni skurcz [%] | | | Wytrzymałość na zginanie [MPa] | Wytrzymałość na ściskanie [MPa] |
|--------------|-------------------|---------------|--------------|--------------------------------|---------------------------------|
| | na długości | na szerokości | na wysokości | | |
| G1 | 2,81 | 5,50 | 6,25 | 8,83 | 21,74 |
| G2 | 6,25 | 6,50 | 7,35 | 1,40 | 17,96 |
| G3 | 8,13 | 10,0 | 12,5 | 2,12 | 6,22 |
| H1 | 7,50 | 7,30 | 5,11 | 7,72 | 30,76 |
| H2 | 7,50 | 6,35 | 6,64 | 5,68 | 33,19 |
| H3 | 6,88 | 7,55 | 7,90 | 7,39 | 41,17 |
| 1A | 7,44 | 9,8 | 10,0 | 5,44 | 12,01 |
| 2A | 6,50 | 8,0 | 7,3 | 2,25 | 8,98 |
| 3A | 6,37 | 8,0 | 6,5 | 2,30 | 7,72 |
| 1E | 8,69 | 10,0 | 14,0 | 4,46 | 30,39 |
| 2E | - | 11,8 | 11,5 | - | 32,38 |
| 3E | 9,06 | 9,8 | 7,5 | 5,26 | 58,26 |
| 1S | 8,13 | 10,0 | 8,0 | 7,66 | 40,49 |
| 2S | 8,19 | 8,0 | 7,5 | - | 46,63 |
| 3S | 9,38 | 9,0 | 8,0 | 6,11 | 43,14 |
| G1' | 6,71 | 10,4 | 7,4 | 11,30 | 36,34 |
| G2' | 6,02 | 11,4 | 6,7 | 6,86 | 16,53 |

Wytrzymałości na zginanie w przypadku 2 próbek nie wyznaczono, bo podczas suszenia skurczyły się i pękły w połowie. Wytrzymałość na ściskanie wyznacza się na połówkach beleczek (rys.4a, rys.4b). Gлина „4FS” bez dodatków (próbka G1') cechowała się po wypaleniu największą wytrzymałością na zginanie, ale niektóre dodatki korzystnie wpłynęły na jej wytrzymałość na ściskanie, w szczególności popiół lotny, a nawet beton komórkowy. W związku z tym, że beleczki były formowane ręcznie z dodatkiem różnej ilości wody, nie ma logiki w wynikach skurczu i wytrzymałości. W tej pracy zaprezentowano badania rozpoznawcze nakreślające dalsze kierunki badawcze. Ogólnie można jednak stwierdzić, że w przypadku próbek przygotowywanych i formowanych ręcznie całkowity skurcz mas z dodatkami jest mniejszy niż próbek z czystej gliny i w większości przypadków był mniejszy od 10%. Wytrzymałość osiągała różne wartości, co było spowodowane w głównej mierze występowaniem pustek powietrznych w masie ceramicznej. Można więc wywnioskować, że masy należy poddać mechanicznemu zagęszczeniu i zastosować minimalną ilość wody.

3.2. Skład fazowy wypalanej masy ceramicznej

Badaniu składu fazowego poddano materiał beleczki wykazujący największą wartość wytrzymałości na ściskanie. Wyniki badania przedstawiono w Tablicy 4. Była to beleczka H3 o 10% zawartości zmielonego betonu komórkowego na masę gliny „4FS”. Jak widać, prawie połowę wypalanej masy stanowiła faza szklista, 33% piasek, prawie 7% tlenek żelaza(III) Fe_2O_3 ($\alpha-Fe_2O_3$) – hematyt, 4,4% mulit, 3,7% muskowitz, 2,2% krystobalit oraz śladowe ilości wolastonitu, rutylu, gehlenitu i żelazoglinianu wapniowego.

Tablica 4. Wyniki badań składu fazowego wypalanej masy ceramicznej H3
 Table 4. Test results for the phase composition of the H3 ceramic fired mass

| Skład fazowy | Udział ilościowy [%] |
|---|----------------------|
| Amorphous content | 47,8 |
| Quartz | 33,0 |
| Hematite | 6,9 |
| Cristobalite | 2,2 |
| Mullite (Al ₂ O ₃ :SiO ₂ 1.56) | 4,4 |
| Wollastonite normal | 0,9 |
| Gehlenite | 0,2 |
| Rutile | 0,7 |
| C ₄ AF | 0,1 |
| Muscovite | 3,7 |

Według Awgustnika [6], skład fazowy wypalanej masy jest prawidłowy co do ilości fazy szklistej (30-60 %), mulitu (do 10%), krystobalitu. Kaolinit rozłożył się w całości, muskowitz w znacznej części. Nietypowa jest duża zawartość kwarcu, który w tym przypadku może pochodzić z zastosowanego dodatku – zmielonego ABK.

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W pracy przedstawiono pierwsze próby zastosowania różnych surowców wtórnych (schudzających i porotwórczych) w masie ceramicznej w ilości 5, 10 i 15% w stosunku do masy zakupionego surowca ilastego z 20% zawartością szamotu. W pewnym stopniu porównano je z wynikami próbek surowca ilastego bez zawartości szamotu. Ze względu na dużą różnicę w wynikach, nie można było wyciągnąć jednoznacznych wniosków. Podstawowym celem prac laboratoryjnych było sprawdzenie, czy tak przygotowane mieszanki poddadzą się wypalaniu. Cel ten został osiągnięty, żadna belecza nie uległa skruszeniu, ani nie zniszczyła się na etapie wypału.

Praca była realizowana w ramach PBL(IDUB), więc zespół badawczy (członkowie SKN Build Green) nabyli nowych umiejętności i zdobyli nową wiedzę. W zakresie dalszych badań, widoczne są różne kierunki rozwoju. Należy przykładowo zastanowić się nad sposobem przygotowania mas, by wypełniały formy w całości, czyli nad użyciem sił prasowania. Należy również zwiększyć różnorodności dodatków w danej masie ceramicznej – w myśl zasad GOZ.

LITERATURA

1. C. Jiang, S. Huang, G. Li, X. Zhang, X. Cheng, Formation of closed-pore foam ceramic from granite scraps *Ceramic International* 44, 3469–3471, 2018.
2. A. Patil, N.R. Banapurmath, A.M. Hunashyal, S. Hallad, Enhancement of mechanical properties by the reinforcement of Fly ash in aluminium metal matrix composites *Materials Today*. 24, 1654–1659, 2020.

3. R. Govinda Rao, M. Ghosh, R.I. Ganguly, S.C. Bose P, K.L. Sahoo, Mechanical properties and age hardening response of Al6061 alloy based composites reinforced with fly ash *Materials Science & Engineering A* 772, 138823, 2020.
4. M. Kremzer, Ceramic Porous Preforms Manufactured from Waste Materials, *Archives of Metallurgy and Materials*, Volume 67 / Issue 1 283-288, 2022.
5. T. Ratajczak, E. Hycnar, P. Bożęcki, Kryterium mineralogiczne jako element oceny przydatności niektórych polskich surowców ilastych do budowy przesłon hydroizolacyjnych, *Studia, Rozprawy, Monografie* 194, Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków, 2015.
6. A.J. Awgustnik, *Ceramika*, Arkady, Warszawa, 1980.
7. P.P. Budnikow i in., *Technologia ceramiki i materiałów ogniotrwałych*, Arkady, Warszawa, 1958.
8. E. Brylska, P. Murzyn, J. Stolecki, *Ceramiczne materiały budowlane – metody badań surowców i wyrobów*, AGH, Kraków, 2014.



28 stycznia 2022
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

MIĘDZYNARODOWA STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Badania wytrzymałościowe folii wielowarstwowej LDPE uzyskanej nowoczesną technologią rozdmuchu

T. Gliński^a, M. Bilewicz^b, T. Tański^b

^a Total-Chem. Sp. z o.o., Węglowa 13, 44-240 Żory

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Gliwice
email: t.glinski@total-chem.pl

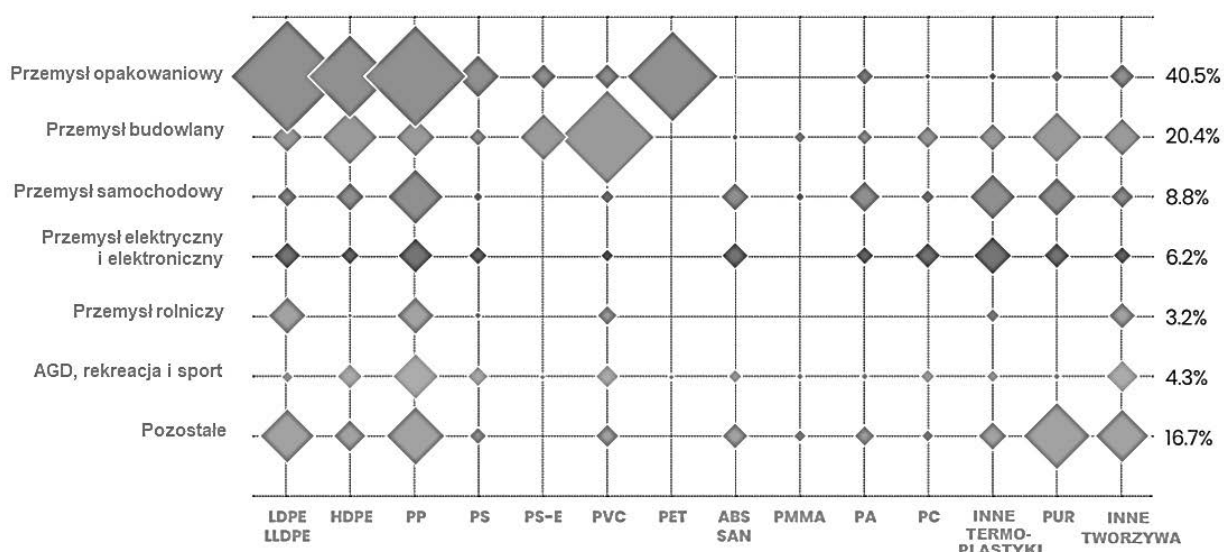
Streszczenie: W artykule zostały przedstawione wyniki badań wytrzymałościowych folii polimerowych otrzymanych udoskonaloną technologią rozdmuchu. Unikalność technologii polega na rozbudowaniu strefy podawania materiału o dwie dodatkowe wylączarki. Do pierścienia są zatem podawane trzy materiały, które łączą się dając w efekcie wielowarstwową folię. Własności folii 1-warstwowej i 3-warstwowej zostały przedstawione w niniejszym artykule.

Abstract: The paper presents results of strength tests of polymer films obtained by improved blow molding technology. The uniqueness of the technology consists on expanding the material feeding zone by two additional extruders. Thus, three materials are fed into the ring and combine to form a multilayer film. Properties of 1-layer and 3-layer films are presented in this article.

Słowa kluczowe: recykling, LDPE, rozdmuch folii, kompozyty polimerowe

1. WSTĘP

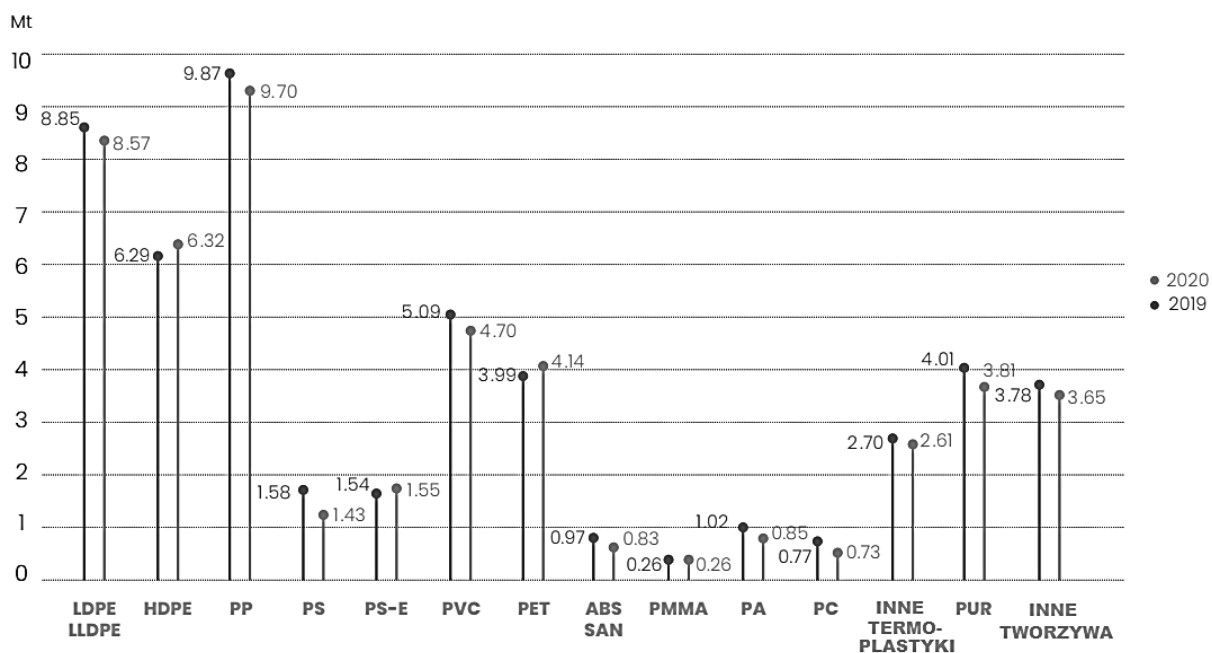
Folia polietylenowa jest szeroko stosowanym materiałem opakowaniowym, stanowiącym 40,5% przerabianych tworzyw sztucznych w UE w 2020. Diagram poniżej przedstawia dane dotyczące produkcji z materiałów pierwotnych - nie uwzględnia surowców pochodzących z recyklingu (rysunek 1).



Rysunek 1. Zużycie pierwotnych tworzyw sztucznych wg rodzaju i zastosowania.[1]

Figure 1. Consumption of primary plastics by type and application. [1]

Ogólne zużycie tworzyw sztucznych w UE wyniosło 49,1 milionów ton w 2020 roku. Największe zużycie notuje się dla polietylenu niskiej i wysokiej gęstości (LDPE i HDPE), co stanowi ponad 15% z całości wykorzystanych tworzyw sztucznych (rysunek 2) [1].

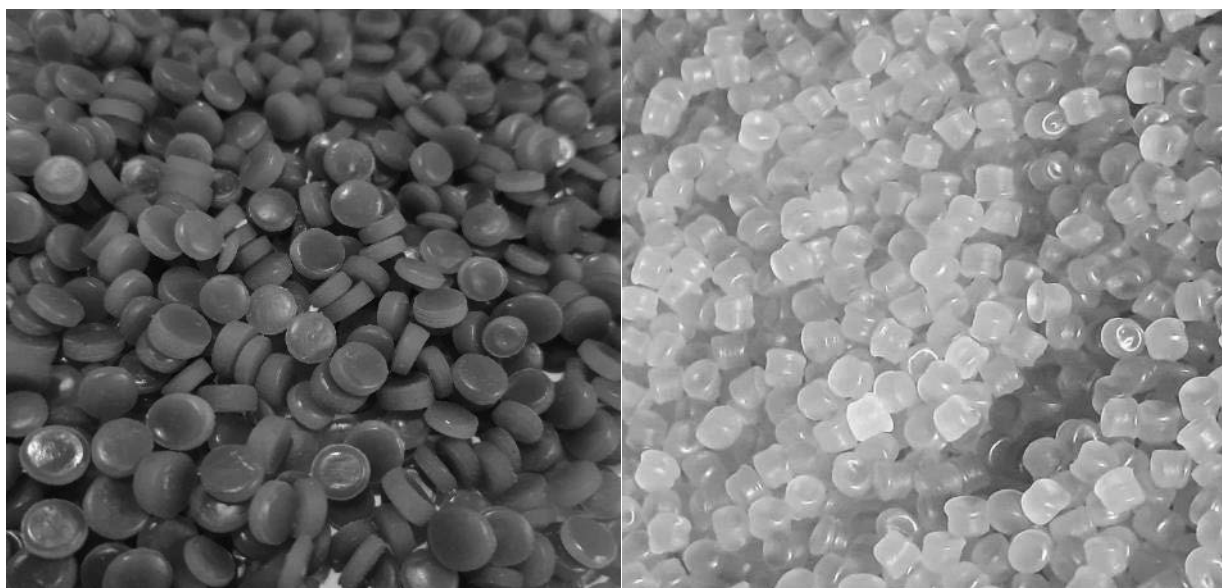


Rysunek 2. Zużycie pierwotnych tworzyw sztucznych w latach 2019 i 2020 w mln ton wg rodzaju.[1]

Figure 2. Primary plastics consumption in 2019 and 2020 in million tonnes by type. [1]

Kierunek wyznaczony przez wytyczne UE odnośnie Gospodarki Obiegu Zamkniętego (GOZ) jest jednoznaczny i obliguje producentów wprowadzających opakowania na rynek do zwiększenia poziomu recyklingu.

Nie jest możliwe zamknięcie obiegu i przejście na zrównoważoną niskoemisyjną, konkurencyjną i efektywną surowcowo gospodarkę bez odpowiednio zaprojektowanych materiałowo opakowań. Pojęcie eko-projektowanie wg normy PKN-ISO/TR 14062:2004 oznacza „włączenie aspektów środowiskowych do projektowania i rozwoju wyrobu”. Eko-projektowanie stanowi zatem uzupełnienie głównych elementów rozpatrywanych w standardowym procesie, takich jak bezpieczeństwo, funkcjonalność, ergonomia, parametry wytrzymałościowe czy koszty o dwa dodatkowe tj. ocenę oddziaływania na środowisko oraz perspektywę całego cyklu życia. W praktyce oznacza to opracowanie nowej lub udoskonalonej wersji opakowania o mniejszym wpływie na środowisko [2]. Zamknięty cykl życia opakowania jest możliwy jeżeli możemy użyć je ponownie lub poddać procesowi recyklingu. W przypadku opakowań foliowych ponowne użycie jest praktycznie niemożliwe ze względu na to, iż opakowanie zazwyczaj zostaje uszkodzone w momencie otwierania. Możliwy jest tylko recykling. Aby ułatwić ten proces opakowanie powinno być zaprojektowane jako produkt jednomateriałowy i odpowiednio oznakowany. Taki odpad jest potencjalnym materiałem do produkcji regranulatu. Aby zwiększyć poziom i opłacalność produkcji regranulatów z tworzyw sztucznych należy wdrożyć rozwiązania opakowaniowe zawierające tworzywo pochodzące z recyklingu (rysunek 3). Ze względu na gorsze własności wytrzymałościowe regranulatów w porównaniu do tworzyw pierwotnych, a przede wszystkim ze względu na dużą niejednorodność materiałów pochodzących z recyklingu, proces ten jest trudny, wymaga zatem badań i dokładnej analizy.



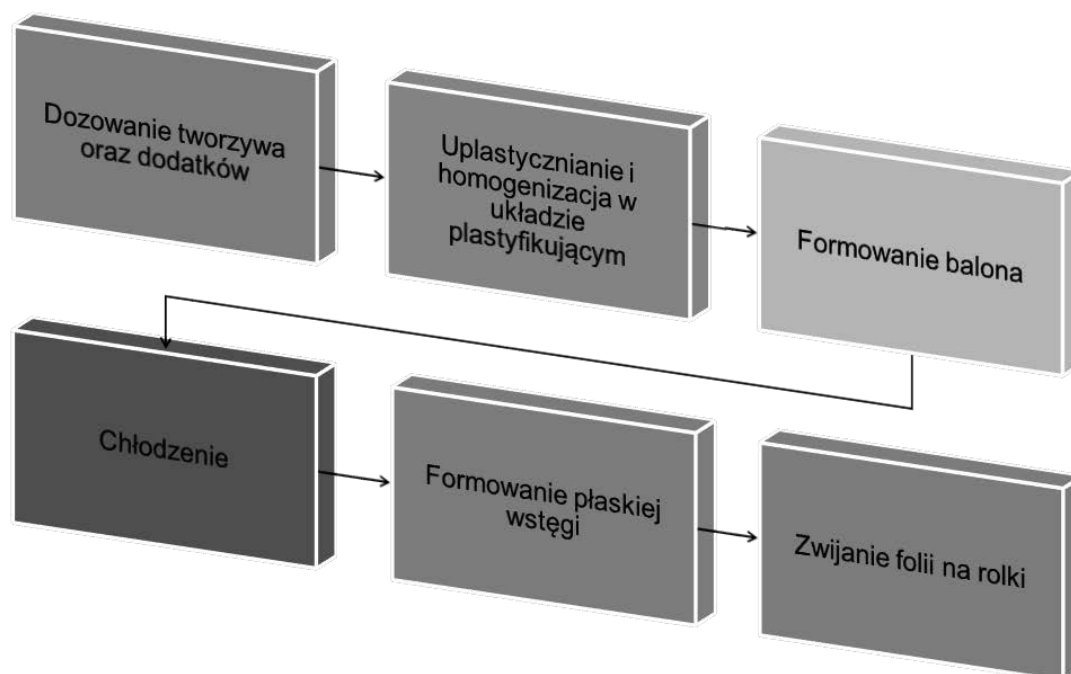
Rysunek 3. Polietylen LDPE, z lewej regranulat – materiał pochodzący z recyklingu, z prawej granulat - materiał pierwotny. [materiały własne]

Figure 3. LDPE polyethylene, on the left regranulate – recycled material, on the right granulate – primary material. [own materials]

Produkcja regranulatu polietylenowego jest prostym procesem stosowanym od wielu lat do odzysku surowca, jednak stopień zainteresowania rozwiązaniami pochodzącymi z recyklingu dotychczas był mały ze względu na niską cenę tworzyw pierwotnych oraz brak przepisów wspierających stosowanie produktów wykonanych z recyklatów. W ostatnim czasie możemy obserwować pozytywną zmianę w tym aspekcie głównie za sprawą coraz większej świadomości ludzi, kampanii społecznych oraz wprowadzanych przepisów [3-6].

2. MATERIAŁY I TECHNOLOGIE

W eksperymencie zbadano folie otrzymane technologią wytłaczania z rozdmuchem. Technologia ta jest najczęściej stosowaną metodą produkcji folii. W technologii rozróżnia się dwa procesy: wytłaczanie i rozdmuch. Podstawowym zadaniem wytłaczania jest uplastycznienie i sprężenie tworzywa oraz równomierne podawanie go do głowicy. Rozdmuch polega na kształtowaniu rękawa, rozdmuchaniu do zadanej średnicy oraz schłodzeniu. Otrzymuje się wówczas folie, której grubość może się wahać w granicach od 25 do 1500 μm . Parametry procesu takie jak temperatura wytłaczania, obroty wytłaczarki i obroty odciągu folii zostały zachowane takie same dla wszystkich materiałów. Poszczególne etapy procesu wykorzystanego w eksperymencie przedstawia schemat blokowy poniżej (rysunek 4).

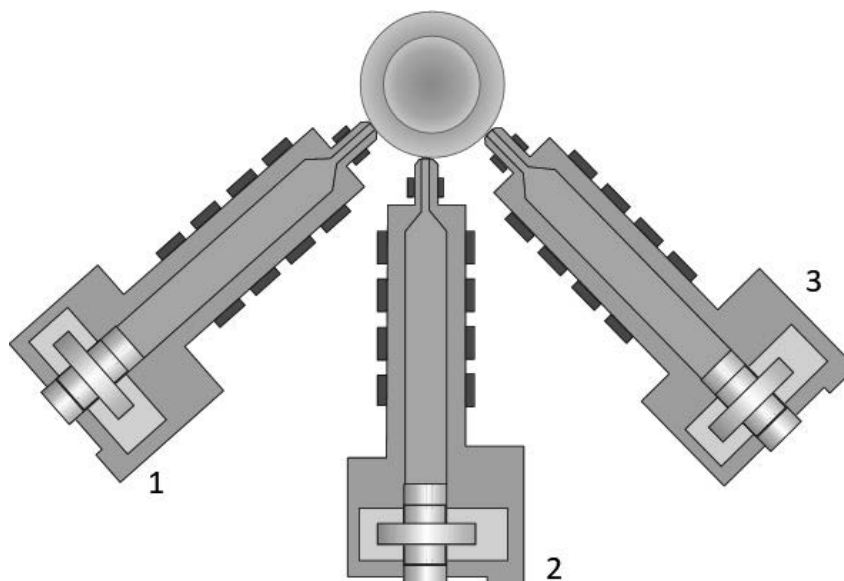


Rysunek 4. Poszczególne etapy procesu wytłaczania folii z rozdmuchem.

Figure 4. Individual stages of the extrusion blown film process.

Linie do produkcji folii można podzielić na jedno lub wielowarstwowe, w zależności od ilości podpiętych wytłaczarek. Film polietylenowy wykonano według receptury aktualnie stosowanej do produkcji folii typu FFS (Forming, Filling, Sealing) do automatów pakujących. W eksperymencie użyto dwóch rodzajów materiału – polietylenu pierwotnego oraz recyklatu polietylenu. Polietylen pierwotny w formie granulatu był podawany z wytłaczarki nr 1 i nr 3 zapewniających formowanie zewnętrznych warstw folii, natomiast recyklat w formie regranulatu był podawany z wytłaczarki nr 2 i umiejscowiony jako warstwa środkowa 3-warstwowej folii.

Wytworzone folie posiadały grubość 110 μm . Proporcja masowa warstw wynosiła 20/60/20. Jako próbkę referencyjną wytworzono i zbadano folię, której warstwy składały się wyłącznie z granulatu polietylenu pierwotnego w tej samej proporcji masowej warstw, tj. 20/60/20. Schemat poniżej przedstawia technologię wykorzystaną w tym eksperymencie (rysunek 5).



Rysunek 5. Schemat technologii wytłaczania z rozdmuchem z widoczną głowicą i podłączonymi do niej wytłaczarkami; w procesie wykorzystano 3 wytłaczarki.

Figure 5. Diagram of extrusion blow molding technology with visible head and extruders connected to it; 3 extruders were used in the process.

3. TECHNIKI BADAWCZE

3.1. Badanie wytrzymałości na rozciąganie

Badanie statycznej próby rozciągania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 527-3:2019-01 z prędkością 500mm/min na maszynie wytrzymałościowej firmy Zwick/Roell Z020. Z każdej serii zbadano minimum 5 próbek. Badanie przeprowadzono w znormalizowanych warunkach tj. w temperaturze $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ oraz przy wilgotności $50\% \pm 2\%$, określonych przez normę PN-EN ISO 291:2010 [7, 8].

3.2. Obserwacja topografii powierzchni

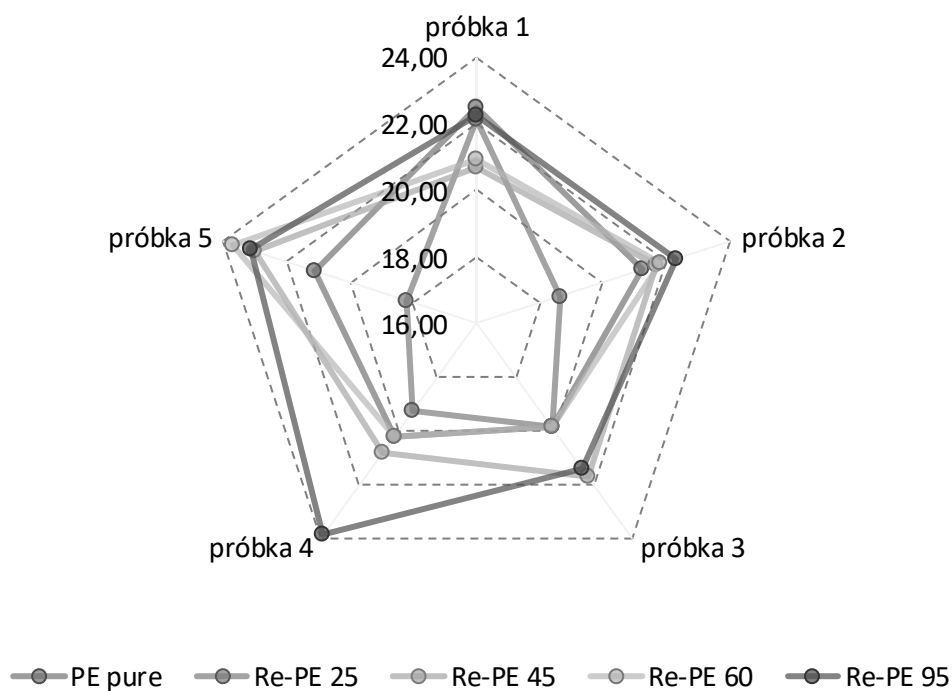
Do obserwacji topografii powierzchni użyto mikroskopu Keyence VHX 7000 z eucentrycznym stolikiem i możliwością wizualizacji trójwymiarowej badanego obszaru.

4. WYNIKI I WNIOSKI

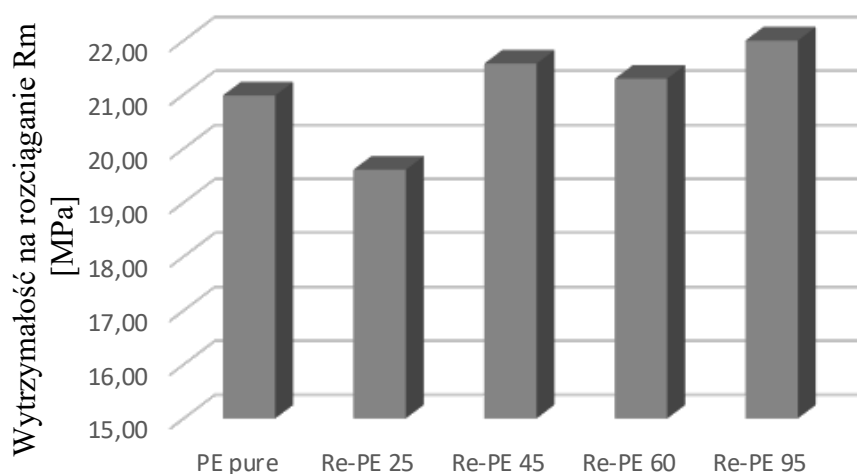
Badanie wytrzymałości na rozciąganie w kierunku poprzecznym do wytłaczania próbek ze zmienną proporcją regranulatu polietylenu w środkowej warstwie folii, oznaczonych jako Re-PE 25 ÷ 95, wykazały własności zbliżone do własności folii składającej się z pierwotnego PE, oznaczonych jako PE pure dla domieszki 95% regranulatu. Przedstawienie szczegółowe masowych stężeń materiałów w poszczególnych warstwach oraz wyniki wartości wytrzymałości na rozciąganie R_m przedstawiono w tablicy 1 i na rysunku 6.

Tablica 1. Średnie wartości wytrzymałości na rozciąganie dla poszczególnych materiałów
 Table 1. Average values of tensile strength for individual materials

| Nazwa | Struktura warstwowa | | | Wytrzymałość na rozciąganie Rm [MPa] |
|----------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| | Warstwa 1 Okładzina [% m] | Warstwa 2 Rdzeń [% m] | Warstwa 3 Okładzina [% m] | |
| PE pure | PE pierwotny | PE pierwotny | PE pierwotny | |
| | 20 | 60 | 20 | 20,98 |
| | PE pierwotny | PE pierwotny/Regranulat PE | PE pierwotny | Wytrzymałość na rozciąganie Rm [MPa] |
| Re-PE 25 | 20 | 45/15 | 20 | 19,60 |
| Re-PE 45 | 20 | 33/27 | 20 | 21,57 |
| Re-PE 60 | 20 | 24/36 | 20 | 21,29 |
| Re-PE 95 | 20 | 3/57 | 20 | 22,59 |



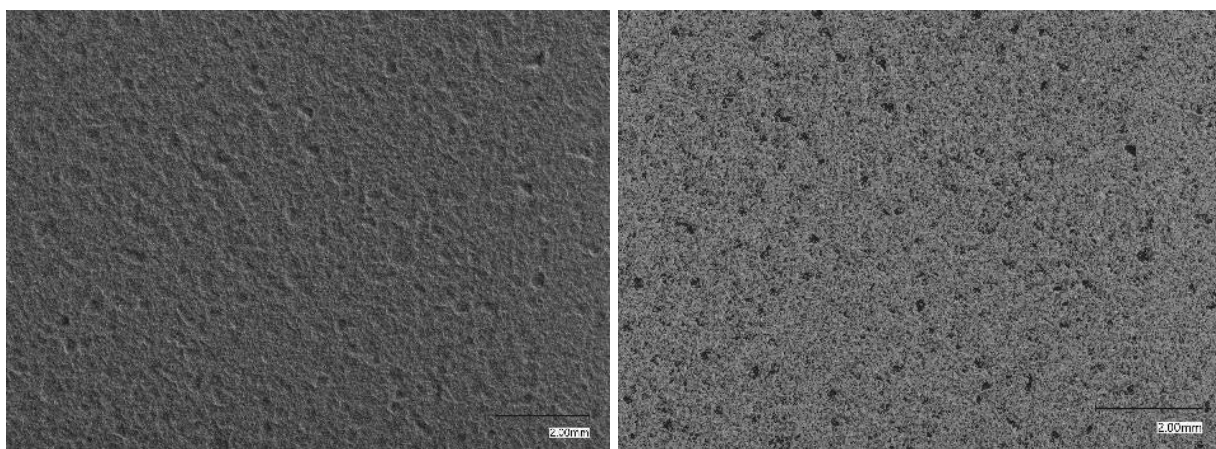
Rysunek 6. Wyniki pomiarów wytrzymałości na rozciąganie dla poszczególnych próbek.
 Figure 6. Results of tensile strength measurements for individual samples.



Rysunek 7. Wyniki uśrednionych wartości wytrzymałości na rozciąganie dla poszczególnych materiałów.

Figure 7. Results of averaged values of tensile strength for individual materials.

Największą wytrzymałością na rozciąganie charakteryzowała się próbka Re-PE 95 z największą domieszką regranulatu wynoszącą 22,59 MPa. Najniższą wartość odnotowano dla próbki Re-PE 25 wynoszącą 19,61 MPa. Próbkę rozciągane poprzecznie do kierunku wytłaczania mogą się nieznacznie różnić jednorodnością pomimo zastosowania systemu ciągłego obrotu głowicy wokół własnej osi.



Rysunek 8. Topografia powierzchni folii z regranulatem. [materiały własne]

Figure 8. Topography of the surface of the film with regranulate. [own materials]

Obserwacja powierzchni folii z regranulatem ujawnia chropowatość powierzchni. Wynika to prawdopodobnie z różnych prędkości płynięcia materiałów, które podczas procesu krystalizacji i łączenia warstw mogą krzepnąć z różną prędkością.

LITERATURA

1. Plastics Europe Market Research Group (PEMRG) oraz Conversio Market & Strategy GmbH - <https://plasticseurope.org/pl/resources/market-data/>

2. Ekoprojektowanie opakowań Poradnik przedsiębiorcy – Polska Agencja Rozwoju Przedsiębiorczości, 2019
3. J. Rabek, Polimery – otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013
4. I. Hyla, Tworzywa sztuczne. Własności – Przetwórstwo – Zastosowanie, Gliwice 2004
5. Bilewicz M., Tański T., Gliński T., Viana J., Structure of N-Layer Film Obtained by Developed Blow Molding Process, Solid State Phenomena Vol 326 (2021) 1662-9779 pp 101-107
6. Stasiek J. Kierunki rozwoju linii do wytłaczania z rozdmuchiwaniem folii, w tym z rozdmuchiwaniem dwustopniowym, 2005
7. PN-EN ISO 291:2010 Tworzywa sztuczne – Znormalizowane warunki klimatyczne kondycjonowania i badania
8. PN-EN ISO 527-3:2019-01 Tworzywa sztuczne - Oznaczanie właściwości przy rozciąganiu - Część 3: Warunki badań folii i płyt

Analiza charakterystyki polimerów przewodzących metodą Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej

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

^a Doktorant Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych, ul. Towarowa 7a, 44-100 Gliwice; e-mail: michal.gocki@polsl.pl

^b Politechnika Śląska Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych, ul. Towarowa 7a, 44-100 Gliwice; e-mail: agnieszka.j.nowak@polsl.pl

Streszczenie: W artykule zostały przedstawione wyniki badań polimerów przewodzących metodą Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej. Omówiono konstrukcję badanych układów elektrochemicznych oraz fizykochemię procesu. W ramach badań wykonano analizę wielkości oporu przeniesienia ładunku polipirołu oraz jego pochodnych. Ponadto w wyniku analizy widm impedancyjnych opracowano układy elementów RLC pozwalające na symulację wskazanych procesów elektrochemicznych.

Abstract: The article presents the results of material tests of conductive polymers using the Electrochemical Impedance Spectroscopy method. The structure of the tested electrochemical systems and the physicochemistry of the process were discussed. As part of the research, the magnitude of the charge transfer resistance of polypyrrole and its derivatives was analyzed. Moreover, as a result of the analysis of impedance spectra, systems of RLC elements allowing simulation of electrochemical processes were developed.

Słowa kluczowe: polimery przewodzące, badania materiałowe, elektrochemia, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.

1. WSTĘP

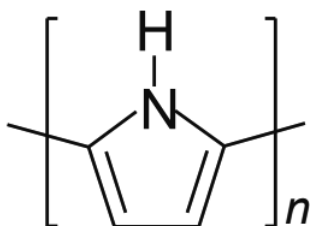
W technologii materiałowej istnieje wiele metod pomiarowych właściwości elektrycznych układów zawierających polimery skoniugowane. Możemy je podzielić na metody stało prądowe oraz zmiennoprądowe. Podczas pomiarów metodami stało prądowymi występują silne zakłócenia spowodowane zjawiskami polaryzacyjnymi. Wyniki pomiarów oporności tymi metodami są zawyżone, a w przypadku pomiarów niskim napięciem, dochodzi do blokowania przepływu prądu. Jednak znaczenie poznawcze takich pomiarów jest niewielkie. Drugim rodzajem pomiarów są metody zmiennoprądowe do których należy elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna [1].

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) polega na zbadaniu impedancji układu elektrochemicznego dla zbioru jej wartości pojedynczych w określonym zakresie częstotliwości. Na przestrzeni ostatnich kilku lat badania tą metodą zyskały ogromną popularność. Znalazła zastosowanie w pomiarach elektrochemicznych oraz korozyjnych. Zastosowanie tej techniki pozwala na wyznaczenie między innymi kinetyki reakcji elektrodowych, pojemności warstwy podwójnej, a także liczby Hittorfa. Ponadto ta metoda jest używana do zobrazowania procesów, które zachodzą wewnątrz układów elektrochemicznych. Bardzo często wykorzystuje się ją do badania układów superkondensatorów polimerowych oraz materiałów elektrodowych przeznaczonych do tego typu urządzeń [1, 2].

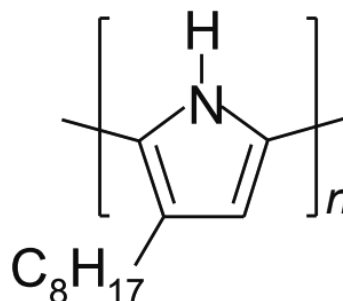
2. MATERIAŁY DO BADAŃ

Analizie poddano dwa materiały elektroaktywne z grupy polimerów skoniugowanych – polipirol oraz poli(3-n-oktylopirol) (Rys. 1). W literaturze naukowej polipirol (PP) pierwszy raz został wspomniany w 1919 roku. W tym czasie włoscy chemicy A. Angeli i A. Pieroni przeprowadzili syntezę tak zwanej czerni pirolowej. W swojej budowie zawiera ona heterocykliczny układ pirolu. Monomer ten składa się z atomu azotu oraz układu zdelokalizowanych elektronów. Polipirol charakteryzują się wysoką pojemnością właściwą, dużą gęstością energii, stabilnością termiczną oraz wysoką przewodność elektryczną. Wymienione cechy sprawiają, że jest idealnym tworzywem do budowy materiału elektrodowego urządzeń do magazynowania energii, np. superkondensatorów [3].

a)



b)



Rysunek 1. Wzór strukturalny: a) polipirolu; b) poli(3-n-oktylopirolu) [3]

Figure 1. Structural formula of: a) polypyrrole; b) poly(3-n-octylpyrrole) [3]

Poli(3-n-oktylopirol) jest związkiem pochodnym polipirolu. W swojej budowie posiada heterocykliczny pierścień zawierający atom azotu oraz duży podstawnik w postaci łańcucha zawierającego osiem atomów węgla (Rys. 1b). Badany polimer posiada właściwości elektroprowadzące i jest stosowany w czujnikach gazów środowiskowych. Ponadto omawiany polimer stosuje się jako dodatek do poliimidowych filmów Langmuira-Blodgett'a. Filmy LB należą do grupy bardzo cienkich materiałów osadzonych na podłożu stałym stosowanych do badań modelowych układów biologicznych [4].

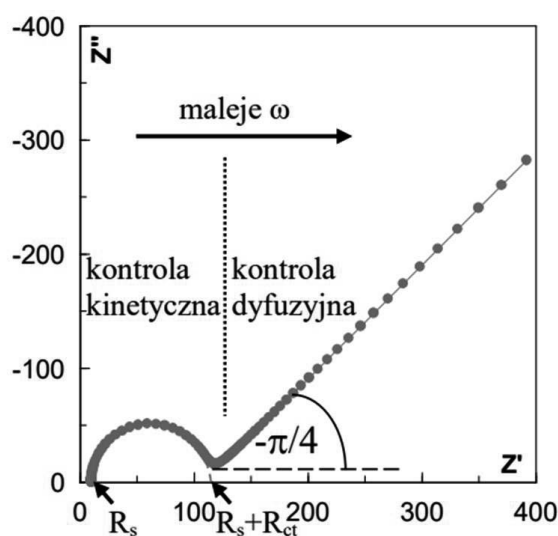
Wytypowane polimery zostały osadzone w procesie elektropolimeryzacji ich merów przy pomocy woltamperometrii cyklicznej na płytkach ITO (szklane płytki pokryte warstwą

przewodzącą tlenku cyny domieszkowanej indem). W celu zbadania tych materiałów zbudowano układ elektrochemiczny składający się z trzech elektrod oraz naczynia z elektrolitem. W roli elektrody pracującej zastosowano płytkę ITO z badanym polimerem, w roli elektrody odniesienia wykorzystano elektrodę srebrową natomiast funkcję elektrody pomocniczej pełniła elektroda platynowa. W roli elektrolitu zastosowano roztwór heksafluorofosforanu tetrabytyloamoniowego (Bu_4NPF_6) o stężeniu 0,1M w organicznym rozpuszczalniku – acetonitrylu. Po utworzeniu układu wszystkie trzy elektrody zostały podłączone do potencjostatu SP-150 firmy Biologic.

3. METODYKA

W wyniku badań metodą spektroskopii impedancyjnej uzyskuje się widma Impedancji Nyquista. Widma te dają możliwość oznaczenia oporu przeniesienia ładunku. Wspomniana wartość elektrochemiczna jest reprezentowana przez wielkość promienia pierwszego półokręgu występującego na wykresie widma spektroskopii impedancyjnej. Elektrochemiczną spektroskopie impedancyjną zastosowano ze względu na możliwość scharakteryzowania procesów zachodzących wewnątrz układu elektrochemicznego [5, 6].

Opór przeniesienia ładunku wyznacza opór jaki zostaje wygenerowany podczas przejścia jednego ładunku przez warstwę elektrody oraz elektrolitu. Znając wartości tego oporu możemy scharakteryzować materiał elektroprzewodzący. Im mniejszy opór generuje ładunek przy przejściu z elektrody do elektrolitu tym dany materiał w tym układzie (elektrolit-materiał aktywny) posiada lepsze właściwości elektrochemiczne. Aby odczytać jego wartość liczbową należy wyznaczyć największy promień pierwszego pół okręgu na widmie Nyquista i poprowadzić promień w kierunku wyższych wartości oporu. Następnie od wyznaczonej wartości oporu ($R_s + R_{ct}$) na osi x (oporu rzeczywistego) należy odjąć wartość oporu, w którym półokrąg ma swój początek (R_s). Na rysunku nr 2 przedstawiono przykładowe widmo Impedancji Nyquista [7].



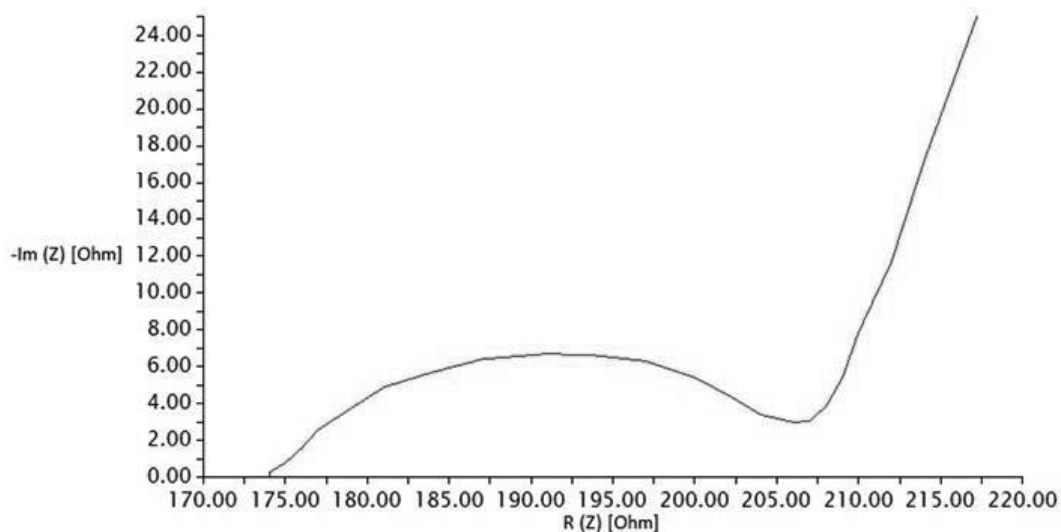
Rysunek 2. Przykładowy wykres Nyquista [7]

Figure 2. Sample Nyquist plot [7]

4. WYNIKI

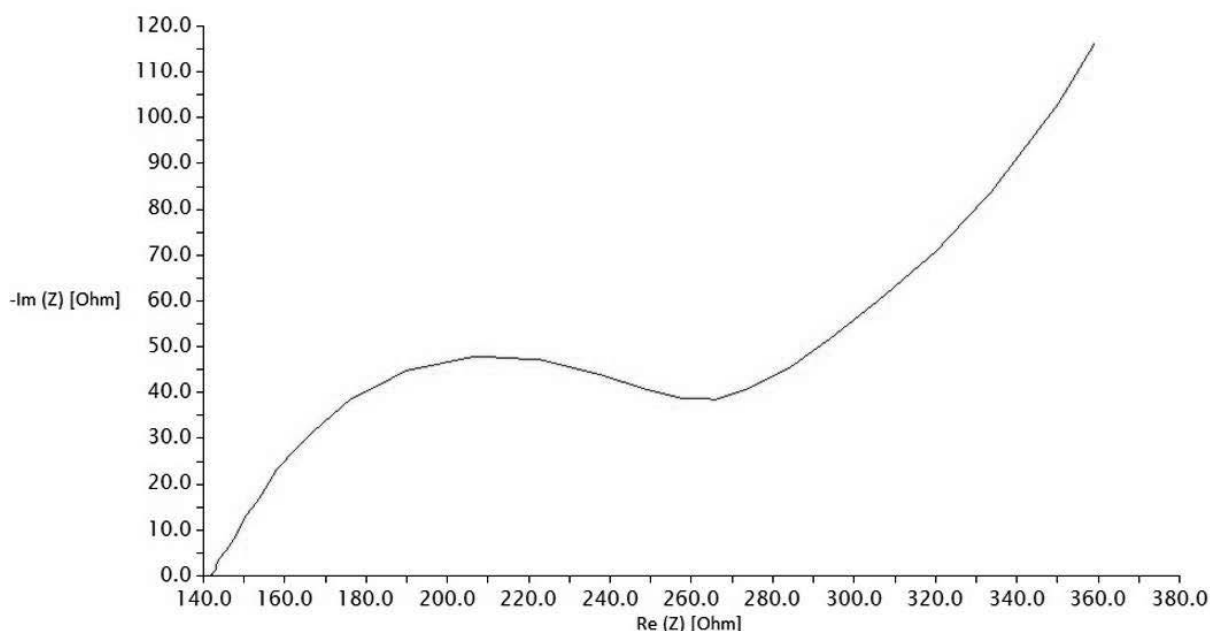
W omawianym eksperymencie badaniu poddano dwa układy elektrochemiczne. Pierwszy z nich zawierał elektrodę pracującą na której został osadzony polipirol, natomiast drugi układ zawierał poli(3-n-oktylopirol) osadzony na elektrodzie pracującej. W wyniku badania uzyskano widma Impedancji Nyquista dla każdego ze wskazanych materiałów. Na rysunkach 3 i 4 zostały przedstawione wykresy Impedancji Nyquista dla pomiarów EIS polipirolu oraz poli(3-n-oktylopirolu), natomiast w tabeli 1 zestawiono oznaczone wartości.

W celu zaprojektowania układu elementów stałofazowych, który pozwoli na badania symulacyjne układów elektrochemicznych zawierających polimery przewodzące dokonano analizy widm Impedancji Nyquista badanych materiałów. Podczas analizy widm przeprowadzono dopasowanie ich do widm generowanych przez układ elementów RLC. Dopasowania dokonano przy pomocy programu EC-Lab, który również wykorzystano przy przeprowadzaniu pomiarów EIS badanych materiałów. Na podstawie analizy kształtu obu widm wybrano układ RLC przedstawiony na rysunku nr 5.



Rysunek 3. Wykres Impedancji Nyquista pomiaru EIS dla polipirolu

Figure 3. Nyquist Impedance Graph of the EIS Measurement for Polypyrrole



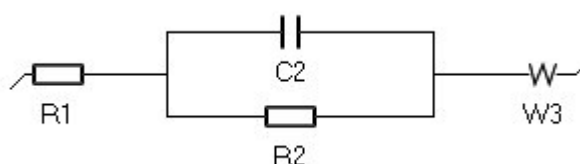
Rysunek 4. Wykres Impedancji Nyquista pomiaru EIS dla poli(3-n-oktylopirolu)

Figure 4. Nyquist Impedance Graph of EIS Measurement for Poly(3-n-Octylpyrrole)

Tablica 1. Wartości oporu przeniesienia ładunku w badanych materiałach

Table 1. Values of charge transfer resistance in the tested materials

| Rodzaj materiału | Opór przeniesienia ładunku [Ohm] |
|-----------------------|----------------------------------|
| Polipirol | 34 |
| Poli(3-n-oktylopirol) | 130 |



Rysunek 5. Schemat układu RLC odpowiadający badanym układom

Figure 5. Schematic diagram of the RLC system corresponding to the systems tested

W powyższym układzie należy wyróżnić rezystory oznaczone jako R1 oraz R2, kondensator oznaczony jako C2 oraz element stałofazowy nazywany Impedancją Warburga zapisany jako W3. Impedancja Warburga to element układu RLC opracowany specjalnie na potrzeby elektrochemii i reprezentuje ograniczenia dyfuzyjne układów elektrochemicznych.

Za pomocą programu EC-Lab dokonano dopasowania poszczególnych wartości oporu, pojemności i indukcyjności każdego elementu w układzie RLC.

W procedurze dopasowania tych wartości porównywano widma Impedancyjne układów RLC z widmami badanych materiałów. Po wykonanej analizie udało się znaleźć przybliżone wartości generowane przez takie układy zarówno dla układu zawierającego polipirol oraz poli(3-n-oktylopirol) (Tab. 2) [8].

Tablica 2. Wartości oporu, pojemności oraz impedancji Polipirol w zaprojektowanych układach RLC

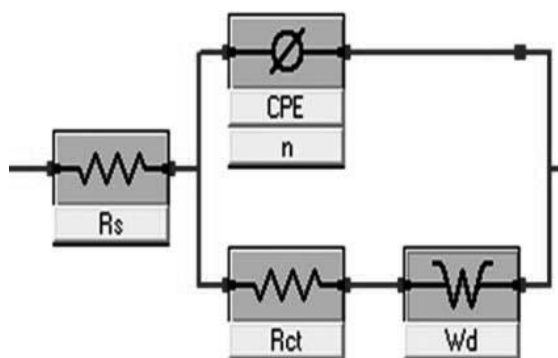
Table 2. Resistance, capacitance and impedance values Polypyrrole in designed RLC systems

| Rodzaj materiału | Element RLC | Wartość | Jednostka |
|-----------------------|-------------|-------------------|-----------|
| Polipirol | R1 | 174 | Ohm |
| | C2 | $7 \cdot 10^{-6}$ | F |
| | R2 | 191 | Ohm |
| | W3 | 70 | Ohm*s |
| Poli(3-n oktylopirol) | R1 | 142 | Ohm |
| | C2 | $5 \cdot 10^{-6}$ | F |
| | R2 | 207 | Ohm |
| | W3 | 300 | Ohm*s |

5. DYSKUSJA

Opór przeniesienia ładunku w układzie zawierającym polipirol wyniósł 34 Ohm, natomiast w układzie zawierającym poli(3-n-oktylopirol) 130 Ohm. Po porównaniu tych dwóch wartości możemy stwierdzić, że polipirol w tym układzie elektrochemicznym generuje kilkukrotnie mniejszy opór przeniesienia ładunku niż poli(3-n-oktylopirol). Polipirol charakteryzuje się lepszymi właściwościami elektrochemicznymi. Większy opór przeniesienia ładunku w przypadku poli(3-n-oktylopirolu) wynika prawdopodobnie z dużej zawady przestrzennej jaką generują jego podstawniki w postaci łańcuchów zawierających osiem atomów węgla. Ponadto dla obu układów elektrochemicznych zaprojektowano zestawienie elementów stałofazowych wykorzystywanych do symulacji procesów elektrochemicznych. Układ RLC został dobrany na podstawie symulacji w programie EC-Lab.

Zespół nukowców z Centrum Nauki o Materiałach w Kharagpur w Indiach opracował nanokompozyt polipirolu oraz grafenu. Kompozyt zastosowano jako materiał elektrodowy w superkondensatorze elektrochemicznym. W roli elektrolitu zastosowano wodny roztwór chlorku potasu (KCl) o stężeniu 1M. Układ superkondensatora został zbadany metodą EIS w układzie trójelektrodowym. Na podstawie widma Impedancyjnego Nyquista autorzy dobrali układ elementów stałofazowych. Dany układ został przedstawiony na rysunku nr 6 [9].



Rysunek 6. Układ elementów stałofazowych do symulacji EIS [9]

Figure 6. System of DC elements for EIS simulation [9]

Układ elementów RLC zastosowany przez zespół naukowców z Indii posiada kilka elementów wspólnych z układem dopasowanym w przedstawionych badaniach materiałowych. Jednakże w ich układzie Impedancja Warburga jest połączona w odmienny sposób z innymi elementami stałofazowymi niż w układzie zaprojektowanym na potrzeby badań materiałowych polimerów przewodzących. W układzie naukowców z Centrum Nauki o Materiałach Impedancja Warburga została połączona szeregowo z rezystorem R_{ct} oraz równoległym kondensatorem CPE. W układzie symulującym układy z polimerami przewodzącymi element stałofazowy "W" został połączony z rezystorem oraz kondensatorem w sposób szeregowy. Ta zależność wynika z charakterystycznego przebiegu Impedancji Nyquista dla każdego uzyskanego widma [9].

Wartość oporu przeniesienia ładunku dla układu zawierającego nanokompozyt polipirolu oraz grafenu wytworzonego przez zespół chemików z Centrum Nauki o Materiałach w Kharagpur wyniosła 34,2 Ohm. Wartość ta jest bardzo zbliżona do wyniku uzyskanego dla układu zawierającego polipirol uwzględnionego w niniejszych badaniach. Sugeruje to bardzo dobre właściwości elektrochemiczne zsyntezowanego polipirolu [9, 10].

6. PODSUMOWANIE

Za pomocą Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej naukowcy mogą otrzymać wiele informacji o procesach zachodzących w układach elektrochemicznych. Jednak wadą tej metody jest nierzadka trudność interpretacji jej wyników. Przy użyciu EIS w niniejszych badaniach wyznaczono opór przeniesienia ładunku. Wartość oporu, który jest generowany przy przejściu ładunku przez granicę faz materiału elektrodowego i elektrolitu w prosty sposób pomaga scharakteryzować materiały elektroprzewodzące. Porównanie tych dwóch polimerów przewodzących miało na celu zobrazować możliwość ich badania metodą Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej. Porównując opory przeniesienia ładunku polipirolu oraz poli(3-n-oktylopirolu) należy stwierdzić, że pierwszy z nich jest bardziej obiecującym materiałem na zastosowanie w urządzeniach do magazynowania energii, co potwierdzają publikowane już badania nad nanokompozytami o osnowie tego polimeru.

PODZIĘKOWANIE

Niniejsze opracowanie powstało w ramach działań Studenckiego Koła Naukowego Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Kompozytów „HEAD TO HEAD” działającego przy Laboratorium Naukowo-Dydaktycznym Nanotechnologii i Technologii Materiałowych na wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

LITERATURA

- 1) Niedzicki L., Spektroskopia Impedancyjna, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska.
- 2) Bogusz W., Krok F., Elektrolity stałe, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.
- 3) Vohlidal J., Graeff C., Hiorns R., Glossary of terms relating to electronic, photonic and magnetic properties of polymers, Pure Appl. Chem., IUPAC Recommendations, 2021.
- 4) Srinivasan M. P., Jing F.J., Composite Langmuir–Blodgett films containing polypyrrole and polyimide, Thin Solid Films, 327, 127-130, 1998.
- 5) Pawłowska J. E., Elektrochemia kompleksów azamakrocyclicznych w rotaksanach i receptorach supermolekularnych, Praca doktorska wykonana w Pracowni Teorii i Zastosowań Elektrod Zakładu Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.
- 6) Cabaj L., Wykorzystanie nanomateriałów węglowych w konstrukcji czujników potencjometrycznych, Rozprawa Doktorska, Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza, 2019 Kraków.
- 7) M. Bobruk, " Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna" http://home.agh.edu.pl/~mbobruk/Pliki/Spektroskopia_impedancyjna.pdf (dostęp 3.12.2019)
- 8) Pawłowski P., Wykorzystanie polaryzacji galwanostatycznej i potencjostatycznej do diagnostyki i poprawy parametrów analitycznych wybranych elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem polipirolowym, Praca doktorska, Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska.
- 9) Sahoo S., Dhibar S., Hatui G., Graphene/polypyrrole nanofiber nanocomposite as electrode material for electrochemical supercapacitor, Polymer, 53, 1033-1042, 2013.
- 10) Han Y. Wang J. Zhang H., Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): An efficiency method to monitor resin curing processes , Sensors and Actuators A: Physical, 250, 78-86, 2016.



28 stycznia 2022
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

MIĘDZYNARODOWA STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Metalizacja materiałów polimerowych wytworzonych metodą przyrostową

M. Gocki ^a, B. Płoch ^b, A.J. Nowak ^c

^a Doktorant Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych, ul Towarowa 7a, 44-100 Gliwice; e-mail: michal.gocki@polsl.pl

^b Student Politechniki Śląski, Wydział Mechaniczny Technologiczny; Członek SKN Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Kompozytów „HEAD TO HEAD; e-mail: ploch.bartek17@gmail

^c Politechnika Śląska Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych, ul Towarowa 7a, 44-100 Gliwice; e-mail: agnieszka.j.nowak@polsl.pl

Streszczenie: W artykule opisano każdy z etapów proces autokatalitycznej metalizacji bezprądowej polimerów termoplastycznych wytwarzanych technologią druku 3D. W szczególności oceniono wpływ przygotowania warstwy wierzchniej próbek na jakość gotowej powłoki metalicznej. Metalizacji poddano próbki wytworzone z filamentu PLA oraz PLA z dodatkiem miedzi. Przedstawiono analizę mikroskopową oraz wybrane zdjęcia SEM wykonanych powłok miedzianych. Uzyskane wyniki porównano z badaniami dr Krzysztofa Moraczewskiego, adiunkta w Katedrze Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy.

Abstract: The article describes each of the stages of the autocatalytic electroless metallization process of thermoplastic polymers produced with the 3D printing technology. In particular, the influence of the preparation of the surface layer of the samples on the quality of the finished metallic coating was assessed. The samples made of PLA filament and PLA with the addition of copper were subjected to metallization. The microscopic analysis and selected SEM pictures of the copper coatings are presented. The obtained results were compared with the research of Dr. Krzysztof Moraczewski, assistant professor at the Department of Materials Science at the Kazimierz Wielki University in Bydgoszcz.

Słowa kluczowe: materiały polimerowe, metalizacja autokatalityczna, druk 3D, powłoki, miedź.

1. WSTĘP

Pierwsze powłoki metaliczne na wyrobach z materiałów polimerowych pojawiły się w latach 50' ubiegłego wieku. Na początku te metalizowane wyroby miały jedynie funkcje

dekoracyjne ze względu na niewielką grubością i przyczepność osadzonej powłoki. Wraz z rozwojem technologii powłoki nakładane w procesie metalizacji stały się bardziej wytrzymałe i zaczęły przyjmować nowe funkcje użytkowe. Technolodowie dowiedli, że poprzez metalizację materiałów polimerowych uzyskuje się wiele korzyści takich jak poprawę odporności na ścieranie, zwiększenie odporności na oddziaływanie mechaniczne oraz wzrost przewodnictwa cieplnego. Aktualnie podstawowym odbiorcą takich wyrobów jest przemysł samochodowy. Z polimerów pokrytych warstwą metaliczną produkują się elementy karoserii oraz wykończenie wnętrza, a także elementy sprzętu AGD, fragmenty układów elektronicznych oraz armaturę [1, 2].

Największymi zaletami elementów polimerowych pokrytych warstwą metalu są niskie koszty produkcji, krótki czas ich wytworzenia oraz niewielka waga w stosunku do elementów metalowych litych. Elementy metalowe wytwarza się metodą obróbki mechanicznej (skrawanie, toczenie, cięcie laserowe) lub metodami odlewniczymi. Takie procesy charakteryzują się ogromnymi kosztami energetycznymi oraz są niezwykle czasochłonne.^[3]

Wadami procesów galwanicznych do których należy metalizacja jest wytwarzanie szkodliwych odpadów po procesowych związanych z agresywnymi kąpielami metalizującymi wykorzystywanymi w poszczególnych etapach metalizacji. W toku nowych badań prowadzi się działania aby zredukować szkodliwość kąpeli starego typu do minimum i zaprojektować proekologiczny proces metalizacji tej grupy materiałów inżynierskich.

W tradycyjnych kąpielach stosuje się formaldehyd w roli reduktora. Zastosowanie reduktora ma na celu chemiczną redukcję jonów metalu znajdujących się w kąpeli metalizacyjnej. Jednakże ten związek jest bardzo niebezpieczny dla środowiska oraz kancerogeny. Aby wyeliminować szkodliwe odpady oraz wytworzyć ekologiczne powłoki z metalu należy zastosować nowe nietoksyczne i przyjazne środowisku reduktory metalizacji. Takimi reduktorami są związki z grup podfosforynów, borowodorków oraz innych substancji posiadających wysoki ujemny potencjał redoks [4, 5, 6, 7].

W przemyśle oraz sektorze B+R coraz częściej stosuje się proces bezprądowej metalizacji (nazywanej również chemiczną metalizacją) do nakładania warstw metalicznych na powierzchnie materiałów polimerowych. W procesie chemicznej metalizacji nie używa się zewnętrznego źródła prądu. Nakładanie powłoki metalicznej jest związane z reakcjami redukcji i utleniania zachodzącymi w kąpeli galwanicznej [4, 8].

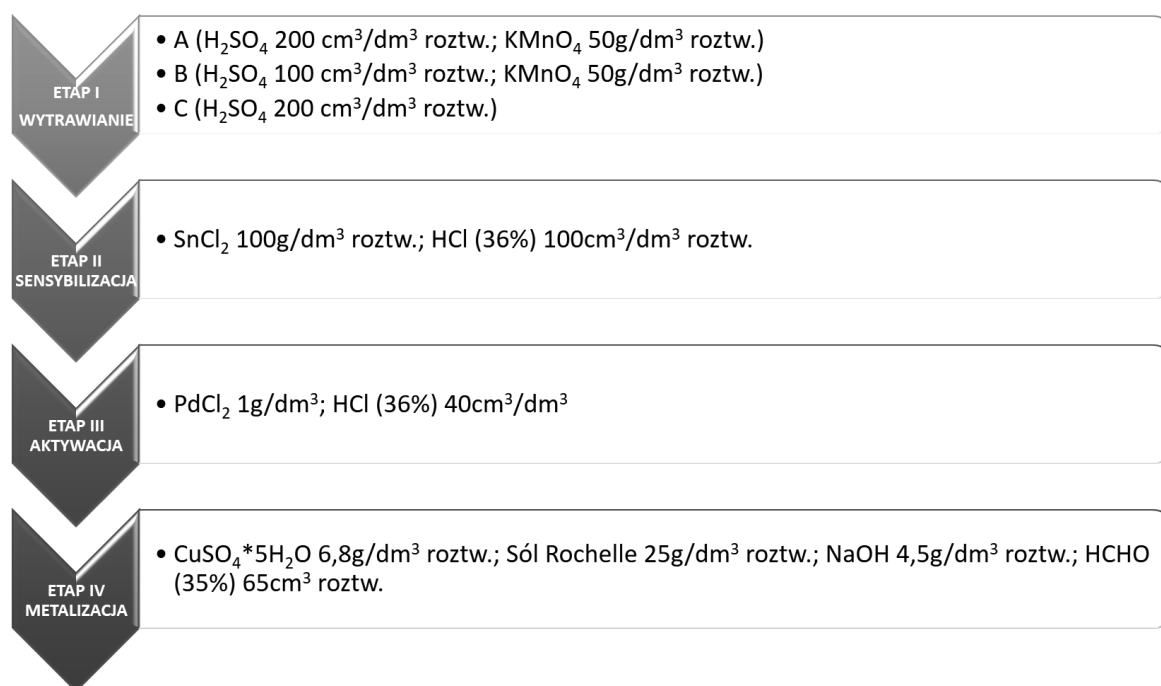
2. MATERIAŁY DO BADAŃ

W pracy jako materiał podłoża wykorzystano popularny w technologii przyrostowej polilaktyd czysty i domieszkowany proszkiem miedzi. Próbki o wymiarach 2cm x 1cm x 1cm wytworzono metodą przyrostową (druk 3D), w technologii FFF. Wykorzystano filament: PLA firmy Snapmaker oraz PLA napełnione miedzią (1%) firmy Copper 3D. Do przygotowania projektu próbek oraz plików pod druk wykorzystano odpowiednio oprogramowanie SolidWorks oraz 3D Gence Slicer 4.0 i Cura. Do wytworzenia pakietu próbek użyto drukarki 3D Gence One oraz Snapmaker a150. Zastosowano dodatkową obróbkę ścierną powierzchni zewnętrznej próbek w celu jej odpowiedniego przygotowania pod proces metalizacji. W samym procesie metalizacji wykorzystano kwas siarkowy (VI) (H_2SO_4), nadmanganian potasu ($KMnO_4$), chlorek cyny (II) ($SnCl_2$), chlorek palladu (II) ($PdCl_2$), kwas chlorowodorowy (HCl), pięciowodny siarczan miedzi ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), wodorotlenek sodu (NaOH), winian potasu sodu (Sól Rochelle - $NaKC_4H_4O_6$), formaldehyd (HCHO), woda (H_2O). Jako zbiorniki kąpeli metalizujących zostały zastosowane naczynia szklane – zlewki o pojemności od 50ml do 250 ml.

3. METODYKA

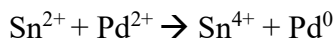
W opisywanych badaniach zastosowano autokatalityczne osadzanie warstwy metalicznej. W tej metodzie jony metalu pochodzącego z soli rozpuszczonej w kąpielach są redukowane poprzez reduktory charakteryzujące się ujemnym potencjałem redoks. Proces jest katalizowany przez metal, który zostaje osadzony na powierzchni materiału. W tej metodzie nakładanie warstw metalicznej przebiega w sposób autokatalityczny. Proces metalizacji autokatalitycznej jest możliwy gdy na warstwie wierzchniej znajdują się obszary aktywne przygotowane podczas procesu aktywacji. Omawiany proces składa się z kilku etapów. Pierwszym etapem jest proces wytrawiania, drugim etapem jest sensybilizacja, trzecim aktywacja, a ostatnim etapem jest proces bezpośredniej metalizacji [9].

Proces wytrawienia wierzchniej warstwy tworzywa polimerowego polega na utworzeniu tzw. kawern, które poprawiają własności adhezyjne powierzchni w dalszym procesie metalizacji. W procesie wytrawiania stosuje się wodne roztwory kwasu siarkowego. W celu zwiększenia efektywności wytworzenia porowatej struktury powierzchni stosuje się dodatek nadmanganianu potasu (KMnO_4). Na rysunku nr 1 przedstawiono etapy realizowanej metalizacji wraz ze składami poszczególnych kąpielach.



Rysunek 1. Skład kąpielach użytych w procesie metalizacji
Figure 1. Composition of baths used in the metallization proces

Sensybilizacja polega na naniesieniu na powierzchnie materiału polimerowego jonów cyny w wyniku kąpielach wytworów w kwaśnym roztworze chlorku cyny. Natomiast aktywacja jest procesem nakładania metalicznego palladu na warstwę wierzchnią badanych elementów poprzez zanurzenie ich w kąpielach kwaśnego roztworu chlorku palladu. Po każdym z tych dwóch etapów badane części powinny być płukane w wodzie demineralizowanej. W wyniku przeprowadzenia sensybilizacji oraz aktywacji zachodzi redukcja jonów palladu i osadzenie ich na powierzchni próbek [6, 7].



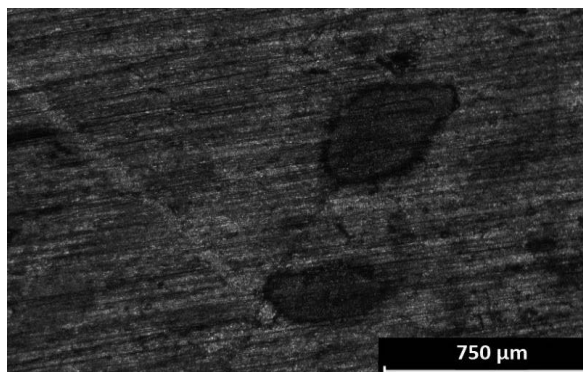
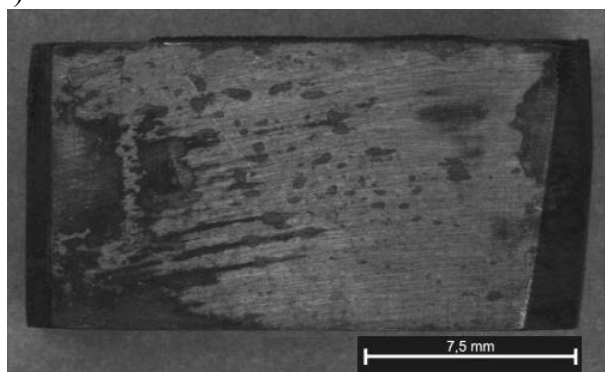
Metaliczny pallad stanowi obszary aktywne, które są niezbędne w procesie nakładania powłoki metalicznej.

Ostatnim etapem metalizacji jest proces nakładania warstwy metalicznej. Kąpiel metalizująca zawiera sól, która jest donorem jonów miedzi, reduktor, związek kompleksujący oraz związek z grupy wodorotlenków. W roli reduktora występują formaldehyd (HCHO), jako związek kompleksujący zastosowano winian potasu sodu ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$). Po przeprowadzeniu etapu metalizacji próbki należy przenieść do kąpeli w wodzie demineralizowanej [4, 9].

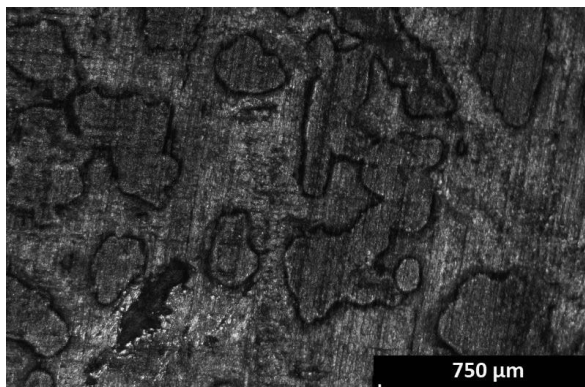
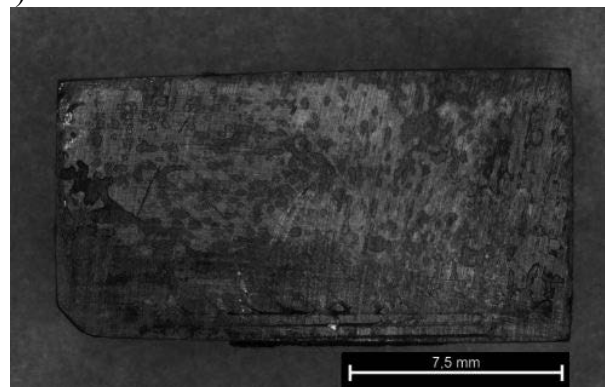
4. WYNIKI

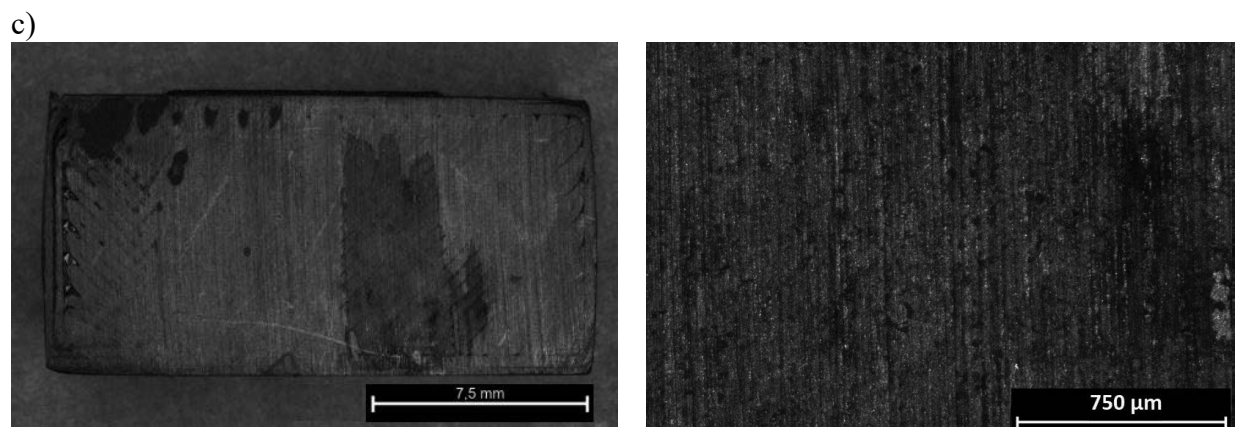
Zdjęcia powłok metalicznych, naniesionych na czysty PLA oraz PLA z Cu metodą bezprądową, wykonane na mikroskopie stereoskopowym zestawiono na rysunku 2 i 3. Na rysunku 4 przedstawiono mikrofotografie przykładowych powłok metalicznych wykonane na skaningowym mikroskopie elektronowym Zeiss Supra 35 wyposażonym w kolumnę elektrono-optyczną GEMINI.

a)



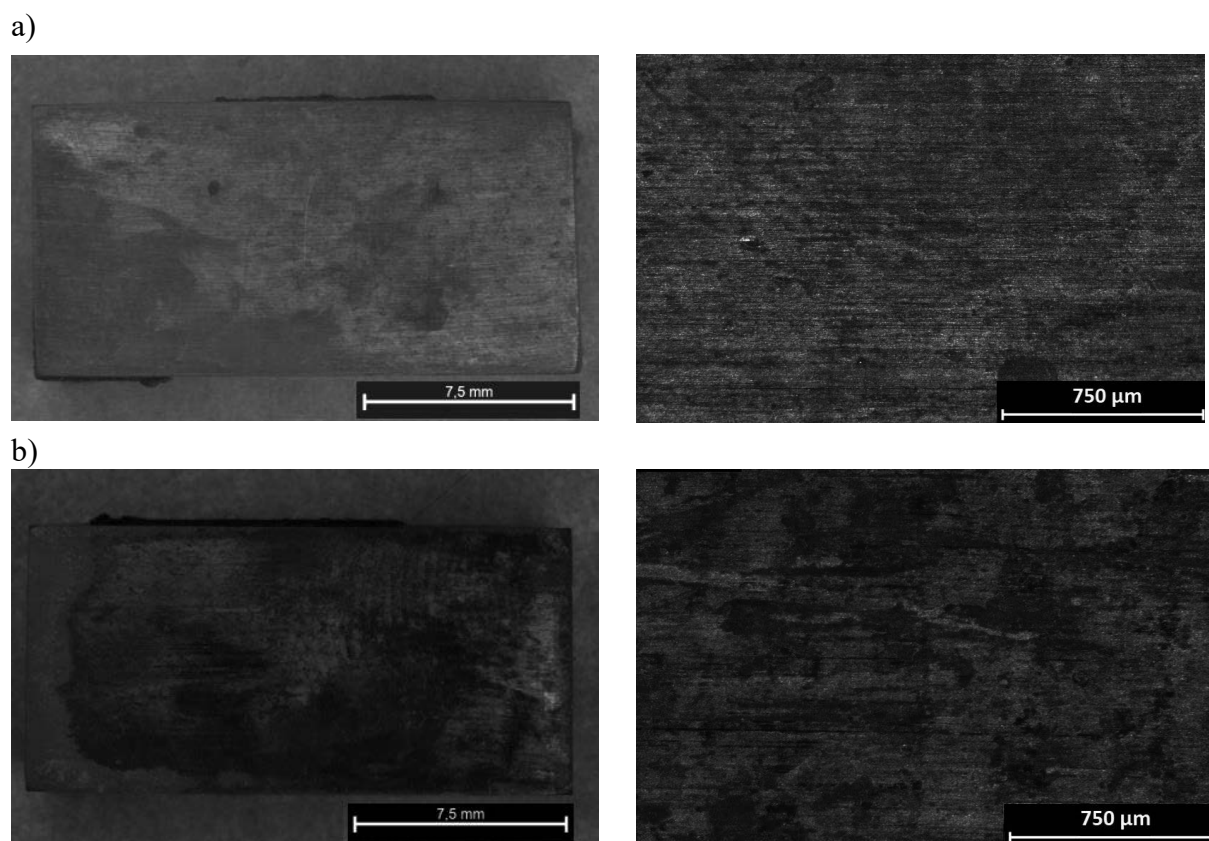
b)

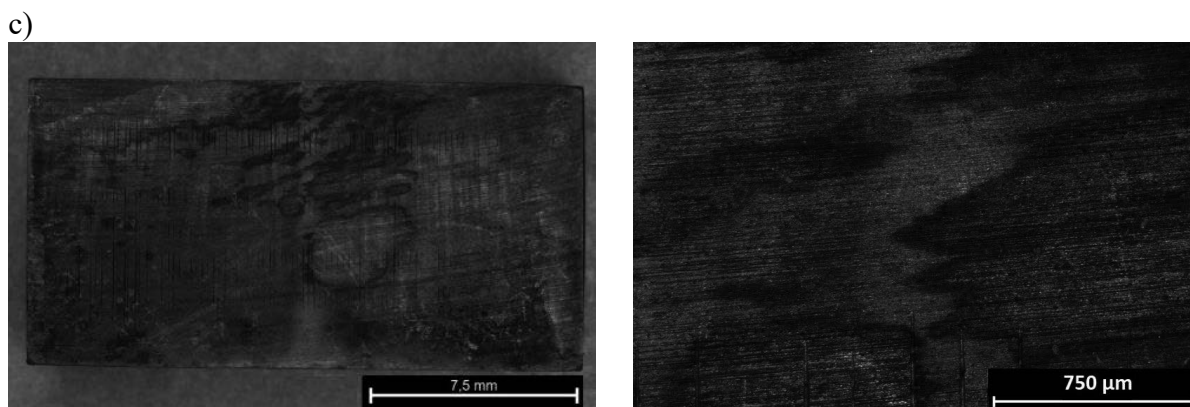




Rysunek 2. Powłoki metaliczne na czystym PLA wytrawiane metodą: a) A; b) B; c) C; zgodnie z rysunkiem 1; pow. 11x (lewa kolumna), pow. 186x (prawa kolumna)

Figure 2. Metallic coatings on pure PLA etched with the following method: a) A; b) B; c) C; according to figure 1; approx. 11x (left column), approx. 186x (right column)





Rysunek 3. Powłoki metaliczne na PLA z dodatkiem Cu wytrawiane metodą: a) A; b) B; c) C; zgodnie z rysunkiem 1; pow. 11x (lewa kolumna), pow. 186x (prawa kolumna)

Figure 3. Metallic coatings on PLA with the addition of Cu, etched using the following method: a) A; b) B; c) C; according to figure 1; approx. 11x (left column), approx. 186x (right column)

W wyniku analizy zdjęć mikroskopowych oraz zdjęć SEM należy stwierdzić, że wyższe stężenie kwasu siarkowego (VI) (H_2SO_4) koreluje z większą jakością i adhezją powłoki metalicznej do warstwy wierzchniej materiału polimerowego. Jest to prawdopodobnie związane z większą ilością wytworzonych kawern w procesie wytrawiania. Najlepszą jakością powłoki metalicznej charakteryzowały się próbki z serii wytrawianej w kąpeli A osadzone na podłożu PLA z Cu oraz PLA.

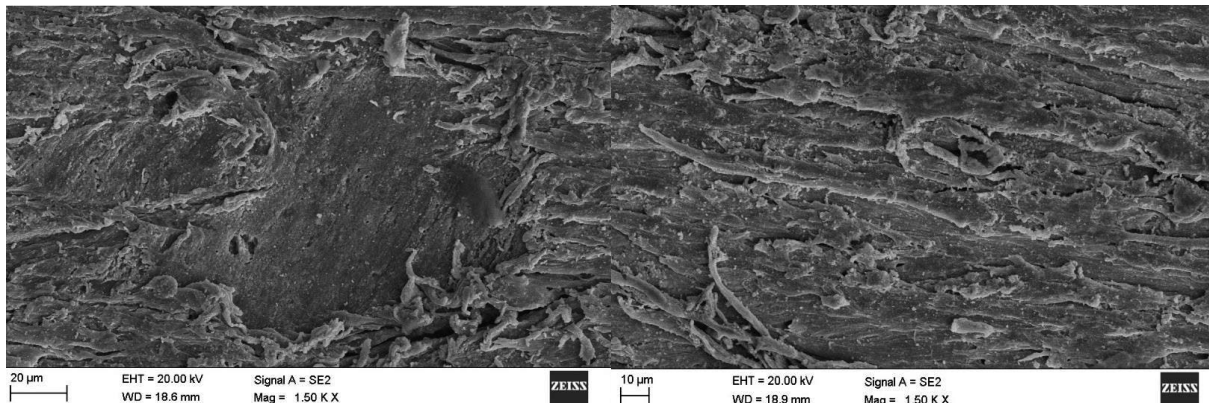
5. ANALIZA WYNIKÓW I DYSKUSJA

Znaczący wpływ na adhezję powłoki metalicznej ma proces wytrawiania warstwy wierzchniej materiału polimerowego. Podczas tego procesu próbki umieszczono w roztworach wodnych kwasu siarkowego (VI). Zastosowanie roztworów kwasów pozwala na utworzenie tzw. Kawern w materiale polimerowym. Większa chropowatość powłoki skutkuje większą adhezją powłoki miedzianej do materiału polimerowego. Ponadto próbki, które zostały wytrawione w roztworach zawierających silny utleniacz – nadmanganian potasu ($KMnO_4$) – charakteryzują się także większą adhezją warstwy miedzi do warstwy wierzchniej materiału polimerowego. Wspomniana zależność jest uwidoczniła na przedstawionych w pracy zdjęciach mikroskopowych.

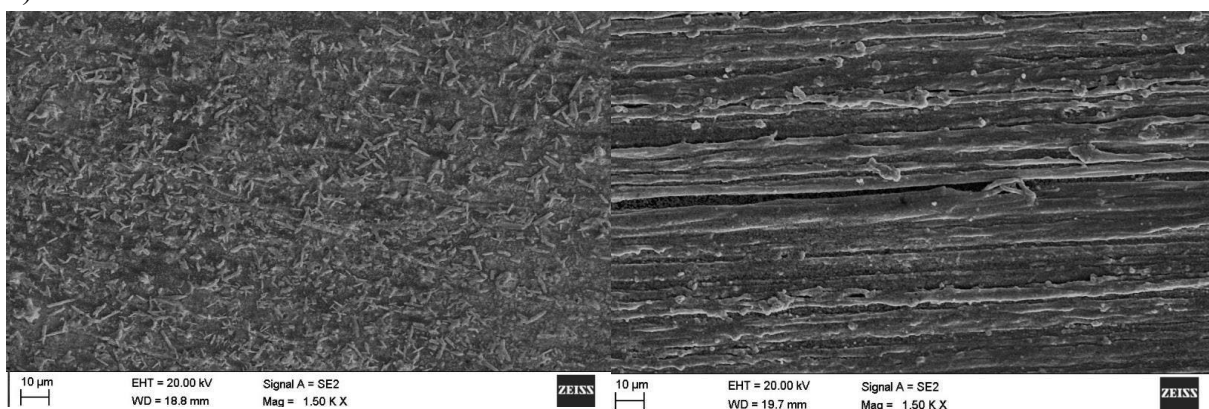
W wyniku analizy zdjęć mikroskopowych można dowieść, że nie ma znaczącej różnicy w jakości miedzianych powłok jeżeli chodzi o materiał, na którym zostały one osadzone. Powłoki nałożone na czysty polilaktyd są podobnej jakości do powłok nałożonych na polilaktyd zawierający cząsteczki miedzi.

Na zdjęciach SEM wybranych próbek z serii nr 1 można zauważyć różnicę w powierzchni materiału polimerowego. Próbki wytrawione w bardziej stężonym roztworze kwasu siarkowego (VI) (próbki A) posiadają większą ilość powłoki miedzianej, niż próbki wytrawione w mniej stężonym roztworze kwasu (próbki B). Taką zależność możemy również dostrzec porównując zdjęcia mikroskopowe.

a)



b)



Rysunek 4. Przykładowe zdjęcia SEM powłok metalicznych osadzonych na: a) czystym PLA; b) PLA z Cu, pow. 1500x.

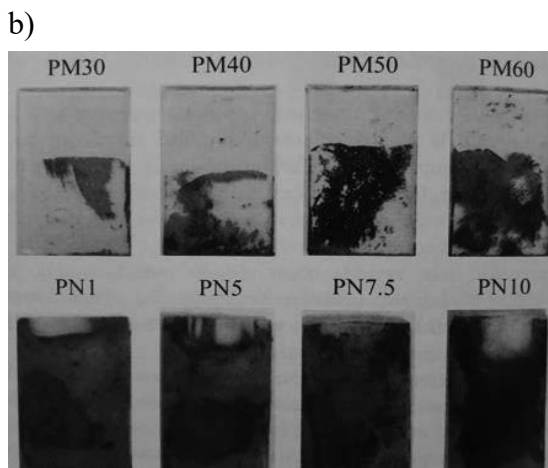
Figure 4. Sample SEM pictures of metallic coatings deposited on: a) pure PLA; b) PLA with Cu, approximation $\times 1500$.

Na powierzchni powłok metalicznych znajdują się niebieskie pola, są to prawdopodobnie warstwy wodorotlenku miedzi, który osadza się na powłoce podczas metalizacji autokatalitycznej. Wodorotlenek miedzi jest ubocznym produktem reakcji metalizacji – jony miedzi reagują z grupami wodorotlenkowymi pochodzącymi od wodorotlenku sodu.

Krzysztof Moraczewski adiunkt w Katedrze Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy prowadził badania dotyczące metalizacji polilaktydu. W swoich badaniach przeprowadził modyfikacje chemiczne powierzchni zewnętrznych próbek polimerowych, które pozwoliły na nałożenie warstwy powłoki wykonanej z miedzi. Pierwszą modyfikacją warstwy wierzchniej wykonano za pomocą dwóch roztworów wytrawiających. Pierwszy z nich to roztwór nadmanganianu potasu (KMnO_4 - 0,17M) oraz kwasu azotowego (V) (HNO_3 – 1,24M), natomiast drugi to roztwór wodorotlenku sodu (NaOH 0,25M) i alkoholu etylowego ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) w stosunku 1:1. Proces wytrawiania w przypadku pierwszego roztworu był prowadzony w temperaturze pokojowej, a w przypadku drugiego roztworu temperatura procesu wyniosła 50°C . Kolejnym etapem modyfikacji chemicznej była aktywacja jednoetapowa. Podczas tej aktywacji próbki zostały zanurzone w roztworze wodnym chlorku palladu (PdCl_2 0,25g/dm³), chlorku cyny (SnCl_2 12g/dm³) oraz kwasu chlorowodorowego [HCl

(38%) 60cm³/dm³]. Proces miedziowania został wykonany przez zanurzenie próbek z tworzywa polimerowego w sześciokładnikowej kąpeli do metalizacji autokatalitycznej M – Copper 85 firmy MacDermid. Jako reduktor został zastosowany formaldehyd, a proces przeprowadzono w temperaturze od 45 do 48°C (Rys. 5)[6].

| Symbol próbki | Roztwór | Czas procesu [min] |
|---------------|----------|--------------------|
| PM30 | M (n. 1) | 30 |
| PM40 | | 40 |
| PM50 | | 50 |
| PM60 | | 60 |
| PN1 | N (n. 2) | 1 |
| PN2,5 | | 2,5 |
| PN5 | | 5 |
| PN7,5 | | 7,5 |
| PN10 | | 10 |



Rysunek 5. Dane dot. badań dr inż. Krzysztofa Moraczewskiego: a) oznaczenia próbek; b) zdjęcia próbek poddanych autokatalitycznej metalizacji bezprądowej [12]

Figure 5. Data on research by dr inż. Krzysztof Moraczewski: a) sample determinations b) photos of samples subjected to autocatalytic electroless metallization [12]

W następstwie procesu bezprądowej metalizacji wykonano osiem próbek polilaktydu pokrytego warstwą miedzi. Pierwsza grupa czterech próbek została wytrawiona w roztworze bazującym na kwasie azotowym, natomiast pozostałe cztery próbki zostały wytrawione w roztworze wodorotlenku sodu i etanolu. W wyniku miedziowania powierzchni wytrawionej roztworem nr 1 pole powierzchni pokryte warstwą miedzi było niewielkie, natomiast warstwa wierzchnia wytrawiona roztworem nr 2 została pokryta na całej powierzchni warstwą miedzi. Ponadto zauważono zależność, że im dłuższy czas przeprowadzenia procesu tym ciemniejsza warstwa miedzi. Zespół naukowców pod kierownictwem Krzysztofa Moraczewskiego dowiódł, iż możliwa jest wydajna metalizacja materiałów polimerowych metodą bezprądowej metalizacji [10, 11, 12].

W badaniach metalizacji materiałów polimerowych realizowanych w Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej proces przygotowania warstwy wierzchniej również składał się z etapu wytrawiania oraz aktywacji jednak zastosowano odmienne składy kąpeli. W kąpielach wytrawiających zastosowano wodne roztwory na bazie kwasu siarkowego (VI). Jako związek utleniający został również zastosowany nadmanganian potasu (KMnO₄). Proces aktywacji powierzchni materiału polimerowego w badaniach przedstawionych w niniejszym artykule został przeprowadzony dwuetapowo, natomiast w badaniach Dr Krzysztofa Moraczewskiego zastosowano proces jednoetapowy, który (skraca czas całego procesu) ale może wpływać negatywnie na jakość wytworzonych powłok. Etap metalizacji został przeprowadzony w podobny sposób, jednak pochodzenie receptury kąpeli

metalizującej było odmienne. Zespół pod kierownictwem Dr Moraczewskiego zastosował gotową kąpiel do metalizacji autokatalitycznej firmy MacDermid, natomiast w badaniach wykonanych w Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej zastosowano kąpiel metalizującą wykonaną z pojedynczych związków chemicznych opracowaną na potrzeby prowadzonych badań.

6. PODSUMOWANIE

Proces metalizacji autokatalitycznej charakteryzują się czasochłonnością spowodowaną koniecznością przeprowadzenia kilku etapów przygotowania warstwy wierzchniej materiału polimerowego. Jednak w wyniku procesu możliwe jest wytworzenie powłok miedzianych osadzonych na materiale polimerowym wytwarzanych technologią druku 3D. Istnieją przesłanki, że takie powłoki metaliczne zwiększą odporność mechaniczną materiałów polimerowych oraz ich przewodność cieplną. Poprawa tych parametrów może mieć zastosowanie w modyfikacji form wtryskowych wytworzonych właśnie metodami przyrostowymi.

W wyniku analizy pozyskanych w toku badań wyników stwierdzono, że dodatek nadmanganianu potasu ($KMnO_4$) do kąpeli wytrawiających zwiększa skuteczność trawienia wytypowanego materiału polimerowego i pozwala uzyskać rozwiniętą powierzchnię o wysokiej chropowatości. Większa chropowatość przekłada się na zwiększenie wydajności procesu miedziowania.

Dodatkowo zawartość cząsteczek miedzi w polilaktydzie nie wpływa na jakość nałożonych powłok w procesie metalizacji. Zapewne jest to spowodowane zbyt małą ilością miedzi w danym materiale. W badanym filamencie objętościowy udział cząsteczek miedzi wynosił 1%.

Dalsze badania nad bezprądowym procesem metalizacji będą miały na celu działania proekologiczne, usunięcie z procesu substratów, które są szkodliwe dla środowiska. Formaldehyd stosowany w roli reduktora zostanie zastąpiony podfosforynem sodu, a z etapu sensybilizacji materiału polimerowego zostaną usunięte związki cyny. Następnie zespół skupi się na optymalizacji warunków metalizacji aby uzyskać powłoki o zadowalającej jakości, przyczepności i żywotności.

PODZIĘKOWANIE

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 - kontynuacja” w ramach działań Studenckiego Koła Naukowego Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Kompozytów „HEAD TO HEAD” działającego przy Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych na wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach finansowanego w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza”.

LITERATURA

1. M. Żenkiewicz, K. Moraczewski, P. Rytlewski, Metalizowanie bezprądowe tworzyw polimerowych, *Polimery*, Volume 62, 3, (2017), 163-169.
2. A. Atli, V. Trouillet, E. Ehret, A generalized sample preparation method by incorporation of metal–organic compounds into polymers for electroless metallization, *Applied Polymer*, 10, 108, 2020.
3. M. Charbonnier, M. Romand, Y. Goepfert, Copper metallization of polymers by a palladium-free electroless proces, *Surface and Coatings Technology*, 200, 2006, 5478-5486.
4. D. Nicolas-Debarnot, M. Pascu, C. Vasile, Influence of the polymer pre-treatment before its electroless metallization, *Surface and Coatings Technology*, 200, 4257-4265, 2006.
5. M. Żenkiewicz, K. Moraczewski, P. Rytlewski, Autokatalityczne metalizowanie materiałów polimerowych, *Polimery*, 56, 7, (2011), 541-548.
6. D. Zabetakis, W. Dressick, Selective Electroless Metallization of Patterned Polymeric Films for Lithography Applications, *Applied Materials and Interfaces*, 1, 1, 4-25, 2009.
7. E. Rubel, P. Tomassi, J. Ziółkowski, Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) Wytoczne dla powierzchniowej obróbki metali i tworzyw sztucznych, Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa, 2009.
8. K. Moraczewski, Wpływ metody przygotowania powierzchni polilaktydu do procesu metalizowania na strukturę osadzonej warstwy miedzi, *Polimery*, 62, 6, (2017), 457-465.
9. K. Moraczewski, M. Żenkiewicz, Wybrane metody metalizowania tworzyw polimerowych, *Przetwórstwo Tworzyw*, 4, (2009), 16-23.
10. N. Wehkamp, A. Fell, J. Bartsch, Laser Chemical Metal Deposition for Silicon Solar Cell Metallization, *Energy Procedia*, 21, 47-57, 2021.
11. M. Merschky, J. Etzkorn, Wet Chemical Metallization for High-End Flat Panel Display Manufacturing, *Symposium Digest of Technical Papers*, 2011.
12. K. Moraczewski, Studium bezprądowego metalizowania materiałów polimerowych – Miedziowanie polilaktydu, Bydgoszcz, Wydawnictwo Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego Bydgoszcz, 2017.

Wpływ parametrów obróbki cieplnej na strukturę stali niestopowej, jakościowej, do ulepszania cieplnego 1.0503 (C45)

J. Gola^a, M. Otto^a, P. Cincio^a, P. Pogorzelski^a, S. Lesz^b, A. Drygała^b, A. Zarychta^b,
S. Topolska^c, B. Hrapkowicz^b, J. Popis^b

^a Studenci kierunku Mechanika i Budowa Maszyn na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej

email: maciott338@student.polsl.pl

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

email: sabina.lesz@polsl.pl, aleksandra.drygala@polsl.pl, adam.zarychta@polsl.pl, bartlomiej.hrapkowicz@polsl.pl, julia.popis@polsl.pl

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Spawalnictwa
email: santina.topolska@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań, dotyczących wpływu parametrów obróbki cieplnej na strukturę stali niestopowej, jakościowej, do ulepszania cieplnego 1.0503 (C45). Brano pod uwagę różne temperatury wygrzewania, czas jego trwania jak i wpływ medium chłodzącego. Wygrzewanie prowadzone było w różnych wariantach temperaturowych ze skokiem co 50°C w celu sprawdzenia w jaki sposób temperatura wygrzewania wpływa na zmianę struktury. Następnie po wybraniu temperatury optymalnej dla procesu, próbki wygrzano stosując: odpowiedni czas, zdecydowanie zbyt krótki czas oraz zdecydowanie za długi czas obróbki cieplnej. Dzięki temu, zbadano drugi z parametrów wpływających na własności badanej stali. Wykonano zglądy poprzeczne metalograficzne, na których przeprowadzone zostały badania na mikroskopie świetlnym, metalograficznym.

Abstract: The article presents the results of research on the influence of heat treatment parameters on the structure of a quality non-alloy steel for quenching and tempering 1.0503 (C45). Various annealing temperatures, its duration and the influence of the cooling medium were taken into consideration. Heating was carried out in varied temperatures, ranging from 740°C to 1200°C. The aim was to check how the annealing temperature affects the structure change. After selecting the optimum temperature for the process, the samples were annealed with following parameters: the right time, too short and too long heat treatment time. Transverse metallographic specimens were made and characterized using optical microscopy.

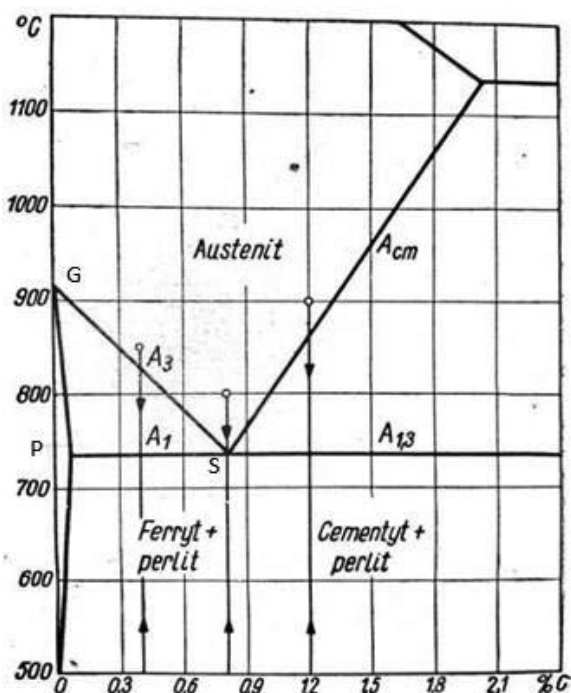
Słowa kluczowe: obróbka cieplna, stal konstrukcyjna, struktura

1. WSTĘP

Wymagania stawiane przez współczesny przemysł, zmuszają nas do stosowania coraz lepszych materiałów. Czyste metale oraz ich stopy, w stanie surowym nie osiągają wymaganych własności. Odpowiedzią na coraz bardziej wygórowane potrzeby jest metaloznawstwo a szczególnie obróbka cieplna – czyli proces technologiczny, którego celem jest zmiana własności mechanicznych, poprzez wywołanie przemian fazowych metali, w stanie stałym. Przemiany fazowe zachodzą wskutek działania temperatury i czasu. Do zabiegów obróbki cieplnej należą np. nagrzewanie, wygrzewanie i chłodzenie [1, 2, 3].

1.1. Nagrzewanie

Podczas nagrzewania stali dochodzi do szeregu określonych zmian w jej strukturze. W temperaturze otoczenia w stali podutektoidalnej, której zawartość węgla wynosi około 0,4%, możemy wyróżnić głównie ferryt oraz perlit (rys. 1). Przemiana podczas nagrzewania występuje od punktu A_{c1} , wtedy ziarna perlitu zaczynają przemianę w austenit (rys. 1). Przekroczenie tego punktu jest równoznaczne z tym, że stal będzie miała budowę dwufazową ferrytu i austenitu, co skutkuje zawartością węgla równej eutektoidalnej w austenicie. Następne zjawisko jakie zachodzi, to przemiana alotropowa w ferrytycie, spowodowana dalszym wzrostem temperatury. Przemiana ta wiąże się z powstaniem nowych ziaren austenitu, których zawartość węgla jest bardzo niska. Ziarna ulegają „ujednorodnieniu” poprzez rozpuszczanie niskowęglowych ziaren austenitu w tych, które zostały utworzone z perlitu (których zawartość węgla jest znacznie wyższa). Przemiana trwa do punktu A_{c3} , który jest równoznaczny z jej zakończeniem, a cały nowopowstały austenit, osiąga zawartość węgla równą tej początkowej, czyli około 0,4 % (rys.1) [4].



Rysunek 1. Fragment wykresu równowagi faz Fe-Fe₃C [4]
Figure 1. Portion of the Fe-Fe₃C phase equilibrium diagram

1.2 Chłodzenie i hartowność stali

Chłodzenie, odwrotnie do procesu nagrzewania jest ciągłym bądź stopniowym obniżaniem temperatury wsadu, z wykorzystaniem określonego medium chłodzącego, do temperatury ustalonej przy planowaniu operacji obróbki cieplnej. Do mediów chłodzących zaliczamy:

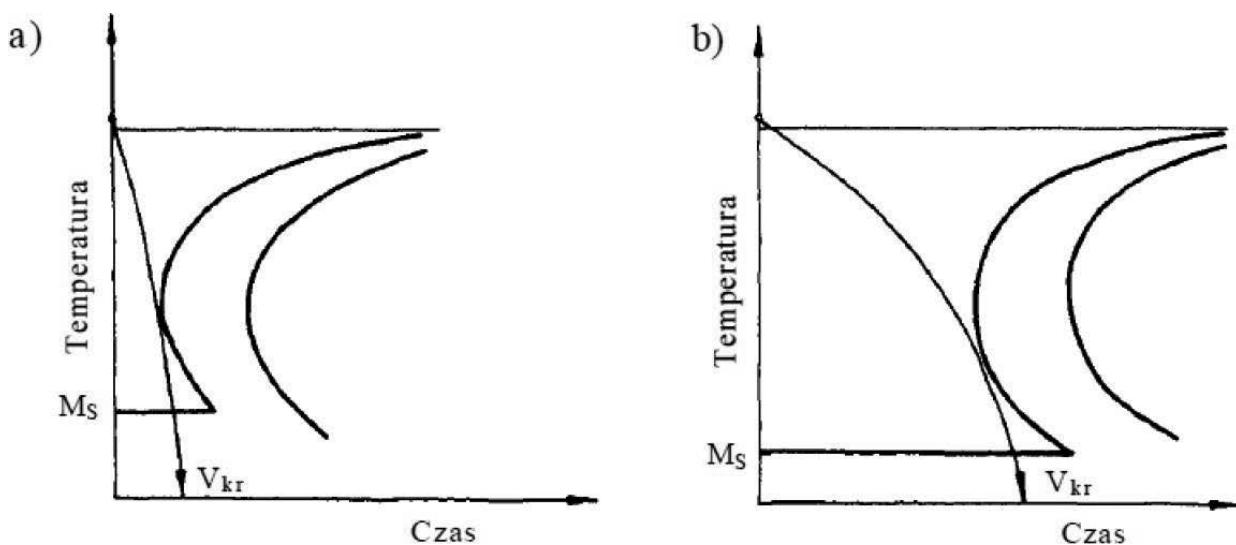
- wodę,
- oleje hartownicze,
- powietrze lub inne gazy,
- solanki,
- ośrodki sfluidyzowane,
- emulsje oleju i wody [1, 5].

Hartownością stali nazywa się jej podatność do hartowania się w głąb na strukturę martenzytyczną, jej miarą jest głębokość zahartowanej warstwy. Pojęcia tego nie należy mylić z utwardzalnością, która jest zdolnością materiału do zwiększania swojej twardości. Wyrażana jest ona najwyższą możliwą do uzyskania twardością [6].

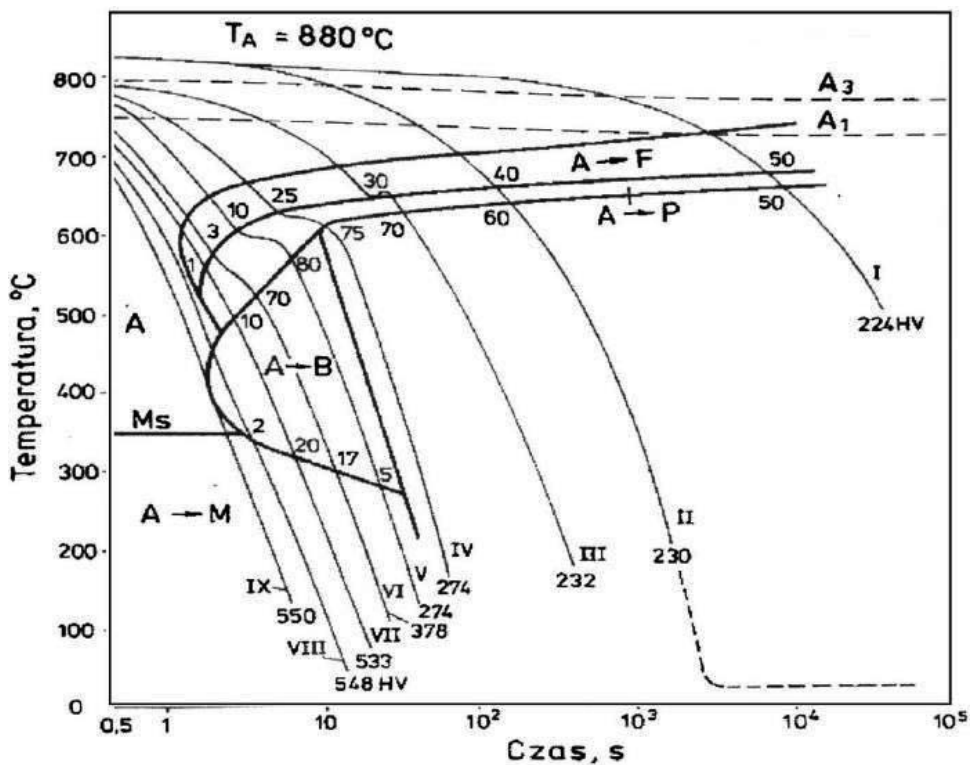
Na hartowność stali wpływ mają takie czynniki jak:

- skład chemiczny – wszystkie składniki stopowe, poza kobaltem, zwiększają hartowność, dzięki zmniejszeniu krytycznej szybkości chłodzenia,
- wielkość ziarna austenitu – wraz ze wzrostem ziarna austenitu, zwiększa się głębokość hartowania. Powiększanie się ziarna austenitu, powoduje zmniejszenie się długości granic ziaren, przypadających na jednostkę powierzchni,
- jednorodność austenitu – stal składająca się z jednorodnej fazy austenitu jest bardziej podatna na hartowanie w wyniku braku obecności dodatkowych zarodków przyspieszających przemianę austenitu w perlit. W celu ujednorodnienia austenitu wsad wygrzewa się w temperaturze austenitowania, przez określony czas potrzebny do całkowitej przemiany fazy dwuskładnikowej ferrytu i perlitu w drobne ziarna austenitu [5, 7].

Wykresy *CTPc* umożliwiają jakościową ocenę hartowności stali. Głębokość zahartowanej warstwy, zależy głównie od krytycznej szybkości chłodzenia. Stale charakteryzujące się wysoką krytyczną szybkością chłodzenia, cechuje mała hartowność, a stale o niskiej krytycznej szybkości chłodzenia, cechuje wysoka hartowność (rys. 2) [5, 6]. Wykres stali wykorzystywanej w przeprowadzonych badaniach znajduje się na rysunku 3.



Rysunek 2. Schematyczne porównanie wykresów CTP_c dla stali o:
 a) małej hartowności, b) dużej hartowności [6]
 Figure 2. Schematic comparison of CCT diagrams for steels with:
 a) low hardenability, b) high hardenability



Rysunek 3. Wykres CTP_c stali konstrukcyjnej C45 [7]
 Figure 3. CCT diagram of C45 structural steel

W stali nagrzanej do temperatury austenitowania, podczas jej chłodzenia następują przemiany. Podczas chłodzenia austenitu, w zależności od parametrów: szybkości chłodzenia oraz temperatury przechłodzenia mogą zachodzić przemiany:

- martenzytyczna,
- bainityczna,
- perlityczna [1, 5].

Perlitem nazywamy mieszaninę eutektoidalną utworzoną z na przemian leżących płytek ferrytu i cementytu. Zamiana austenitu w perlit, zachodzi po obniżeniu temperatury nieznacznie poniżej temperatury A_{r1} . Różnica energii swobodnej austenitu oraz perlitu (mieszaniny ferrytu i cementytu) jest siłą napędową tej przemiany, która jest przemianą czysto dyfuzyjną (związaną z ruchem atomów węgla) i przebiega przez zarodkowanie oraz wzrost zarodków. Zarodkowanie odbywa się heterogenicznie, to znaczy uprzywilejowanie, na cząstkach cementytu, płytkach ferrytu lub na granicach ziaren w przypadku jednorodnego austenitu. Rozwój płytki cementytu zaopatrzonej w węgiel prowadzi do gwałtownego zmniejszenia udziału procentowego węgla w austenicie, prowadząc do powstania płytki ferrytu. Nadmiar węgla wynikający z ograniczeń rozpuszczalności, prowadzi do wzbogacenia austenitu w pobliżu nowo utworzonej płytki ferrytu, co umożliwia utworzenie następnej płytki cementytu. Proces ten trwa do momentu wyczerpania się zasobów austenitu. Przemiana perlityczna zachodzi także przez rozwój czołowy płytek wcześniej utworzonych [1].

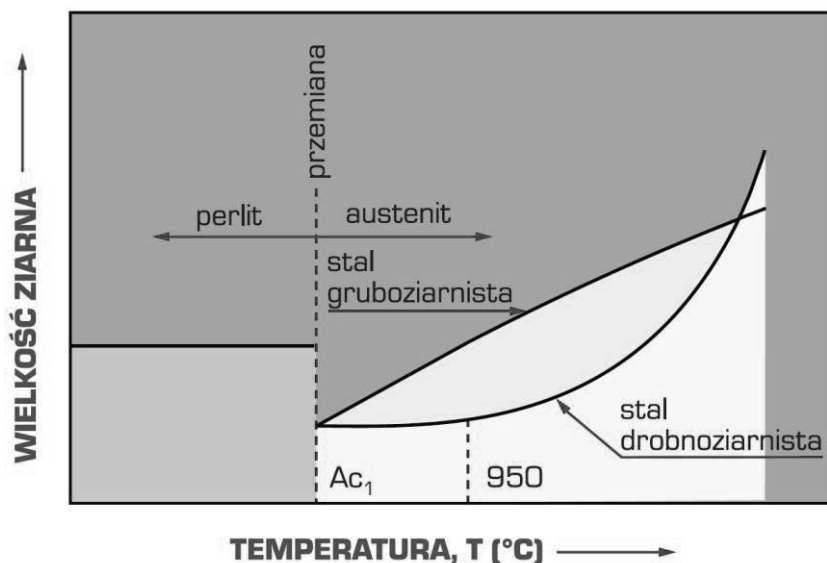
Martenzytem nazywamy składnik mikrostrukturalny stali, który tworzy się podczas przemiany fazowej austenitu o charakterze bezdyfuzyjnym. Inną definicją martenzytu może być określenie go przesyconym roztworem węgla w żelazie α , o mikrostrukturze płytkowej lub listwowej. Przemiana martenzytyczna polega na bezdyfuzyjnej przemianie sieci regularnej ściennie centrowanej austenitu, w tetragonalną przestrzennie centrowaną martenzytu. Komórka martenzytu nieznacznie różni się od komórki Fe α , lecz zawiera znacznie więcej węgla niż ferryt, którego maksymalna zawartość węgla wynosi 0,022% w temperaturze 727°C i spada do 0,008% w temperaturze otoczenia [1, 8].

Przemianą bainityczną nazywamy przemianę pośrednią pomiędzy przemianą perlityczną (która jest przemianą dyfuzyjną), a przemianą martenzytyczną. Bainitem określamy mieszaninę dwóch faz: przesyconego węglem ferrytu (będącego osnową) oraz dyspersyjnych wydzielań węglkowych (cementytu lub węglika żelaza ϵ). Ze względu na zakresy temperatur powstawania bainitu, wyróżniamy bainit górny oraz bainit dolny. W temperaturze 550°C-350°C bainit górny o strukturze pierzastej powstaje w wyniku bezdyfuzyjnej przemiany austenitu w iglasty przesycony ferryt oraz wydzieleniu się cienkich płytek cementytu. W temperaturach poniżej 350°C do temperatury początku przemiany martenzytycznej rozpoczyna się bezdyfuzyjna przemiana austenitu w iglasty ferryt przesycony węglem, o strukturze zbliżonej do martenzytu nazywana bainitem dolnym. Wraz ze spadkiem temperatury przemiany, liczba węglków jest mniejsza, a ferryt jest bardziej przesycony [1].

Wielkość ziarna pełni kluczową rolę przy uzyskaniu wymaganych własności obrabianej stali. Najważniejszymi czynnikami wpływającymi na wielkość ziarna są m.in. parametry obróbki cieplnej, skład chemiczny oraz sposób wytapiania stali [1].

Na rysunku 4 przedstawiono zależność rozrostu ziarn austenitu podczas nagrzewania stali. Wykres przedstawia skutki podwyższania temperatury nagrzewania stali eutektoidalnej grubo- i drobnoziarnistej.

Podczas podwyższenia temperatury nagrzewania nieznacznie powyżej A_{c1} , zaczynają pojawiać się pierwsze bardzo drobne wydzielenia austenitu na granicach ziaren. Dla stali eutektoidalnej w tym zakresie temperaturowym, struktura stali jest jednofazowa i składa się wyłącznie z austenitu. Stale gruboziarniste mają tendencję do bardzo szybkiego rozrostu ziarna wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania (rys. 4). W przypadku stali z natury drobnoziarnistych wywołanie rozrostu ziarna odbywa się po znacznym przekroczeniu temperatury austenitizowania od około 950°C (rys. 4). W obróbce cieplnej ważnym parametrem oprócz temperatury, jest czas. W przypadku, gdy dobrany czas wygrzewania wsadu jest zbyt długi, to również może doprowadzić do rozrostu ziarna w strukturze, lecz nie powinien on być tak drastyczny jak w przypadku temperatury [1].



Rysunek 4. Schemat rozrostu ziarn austenitu utworzonego podczas nagrzewania stali eutektoidalnej grubo i drobnoziarnistej [1].

Figure 4. Scheme of growth of austenite grains formed during the heating of coarse and fine-grained eutectoid steel.

Zależność w równaniu 1 przedstawia twierdzenie Halla-Petcha, definiujące wpływ zmiany wielkości ziarna na wartość dolnej granicy plastyczności stali, która obniża się wraz ze zwiększeniem się średnicy ziarna. Opierając się na wykresie (rys 4.) oraz na równaniu 1 można zauważyć związek między poprawnie zaprojektowanym procesem obróbki cieplnej a uzyskanymi własnościami stali. Najwyższe własności stali po wyżarzaniu uzyskać można, poprzez obróbkę cieplną gwarantującą najdrobniejsze ziarno.

$$R_{ed} = \sigma_0 + k * d^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

gdzie:

σ_0 - naprężenie wewnętrzne tarcia sieci,

k – stała,

d – średnica ziarn [1]

2. BADANIA WŁASNE

W tym artykule skupiono się na analizie wpływu parametrów obróbki cieplnej (temperatury i czasu wyżarzania) na strukturę stali konstrukcyjnej. Za materiał do badań obrane zostały pręty $\phi 25 \times 1000$ mm ze stali niestopowej, jakościowej, do ulepszenia cieplnego 1.0503 (C45) według PN-EN 10083-2:1993 [9], których skład chemiczny został przedstawiony w tablicy 1.

Tablica 1. Procentowy skład chemiczny stali konstrukcyjnej C45

Table 1. Percentage chemical composition of C45 structural steel

| C | Si | Mn | Cr | V | Ni | Mo | Cu | S | P | W | Al |
|------|------|------|------|---|------|------|------|------|------|---|----|
| 0,42 | 0,10 | 0,50 | max | – | max | max | max | max | max | – | – |
| 0,50 | 0,40 | 0,80 | 0,30 | – | 0,30 | 0,10 | 0,30 | 0,04 | 0,04 | – | – |

Materiał do badań pocięto w laboratorium wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej na maszynie Struers Discotom-6 na pręty o długości 25 mm. Wybito numerami oznaczenia próbek, gdzie liczby wskazują wariant stosowanej obróbki cieplnej (tab. 2). Próbką z oznaczeniem 00 była próbką bazową, dla której nie były prowadzone żadne procesy cieplne. Próbki parzyste były chłodzone wodą, natomiast próbki z oznaczeniem nieparzystym chłodzone były powietrzem.

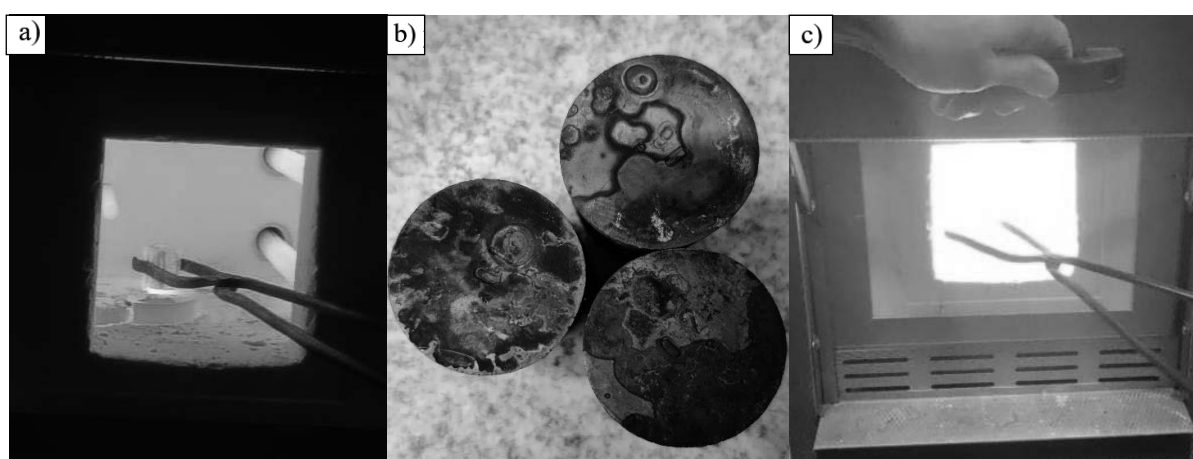
Tablica 2. Warianty przeprowadzonej obróbki cieplnej

Table 2. Heat treatment parameter's variations

| Temperatura | - | 740°C | 790°C | 840°C | 840°C | 840°C | 890°C | 940°C | 1200°C |
|-------------|----|--------|--------|-------|--------|---------|--------|--------|--------|
| Czas | - | 25 min | 25 min | 3 min | 25 min | 130 min | 25 min | 25 min | 25 min |
| Powietrze | 00 | 03 | 05 | 07 | 09 | 11 | 13 | 15 | 17 |
| Woda | | 04 | 06 | 08 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |

Obróbkę przeprowadzono w laboratorium Politechniki Śląskiej korzystając z pieca muflowego Nabertherm P330 (rys. 5c). Następnie przygotowane i obrobione cieplnie pręty, przecięto w połowie, zainkludowano na inkludziarce Struers CitoPress-20 i szlifowano mechanicznie na papierach ściernych o gradacji ścierniwa 220, 400, 600, 800 i 1200. Wyszlifowane zglądy polerowano na tarczach filcowych przy użyciu zawieszin diamentowych 6 μm , 3 μm i 1 μm , wykorzystując polerkę Struers Tegramin-25.

Obserwacje metalograficzne struktury badanych prętów przeprowadzono na zglądach trawionych w 4%-wym roztworze kwasu azotowego (HNO_3), w alkoholu etylowym ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Badania mikroskopowe realizowano przy użyciu mikroskopu świetlnego Zeiss Observer Z1 wyposażonego w oprzyrządowanie umożliwiające dokumentowanie przeprowadzonych obserwacji. Badania wykonano przy powiększeniu od 100x do 1000x.



Rysunek 5. Obróbka cieplna: a) wygrzewanie próbek w piecu muflowym, b) próbki zahartowane w wodzie, c) piec muflowy nagrany do temperatury 1200°C

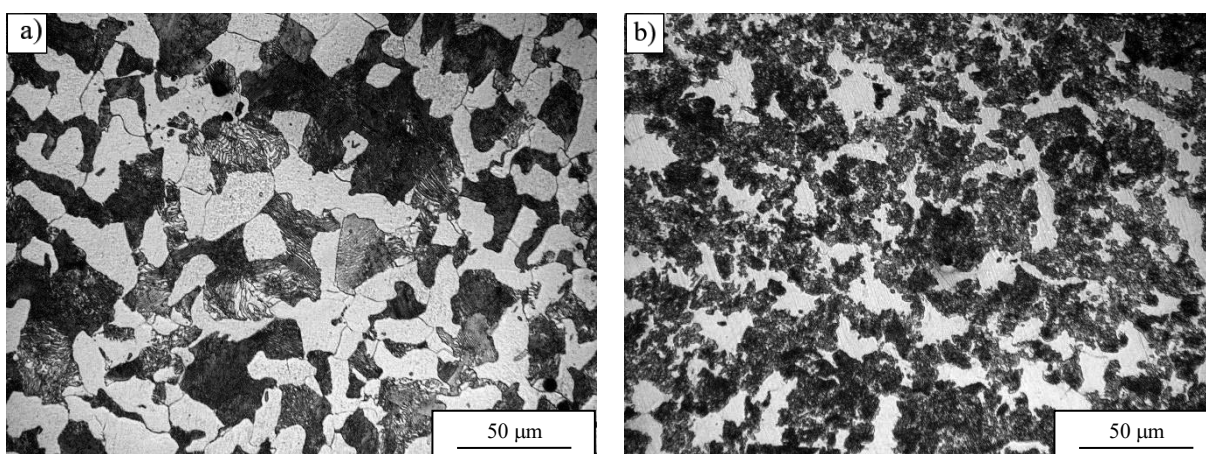
Figure 5. Heat treatment: a) samples annealing in a muffle furnace, b) samples quenched in water, c) a muffle furnace heated to 1200°C temperature

3. WYNIKI BADAŃ

Analizę mikrostruktury rozpoczęto od próbki bazowej, która nie była poddawana operacji obróbki cieplnej. Rysunek 6a przedstawia niezmienną strukturę próbki. Bazując na wykresie Fe-Fe₃C (rys. 1) oraz w oparciu o wykonane zdjęcie po wytrawieniu 4% roztworem nitalu stwierdzić można, że struktura składa się z ferrytu i perlitu w stosunku około 50/50. Dalsze obserwację przeprowadzono oddzielnie dla próbek chłodzonych na powietrzu i dla próbek chłodzonych w wodzie (hartowanych). Obserwacja po nagrzewaniu oraz studzeniu na powietrzu zwanym wyżarzaniem polegała na określeniu wpływu temperatury i czasu na ziarno i jego ewentualne zmiany. Zgodnie z wykresem Fe-Fe₃C (rys. 1) zmiany strukturalne rozpoczynają się od momentu przekroczenia temperatury 727°C. Operacje obróbki cieplnej wykonywane poniżej tej temperatury, która definiuje początek przemiany eutektoidalnej nie wpływają na zmiany struktury oraz wielkość ziarna (rys. 4) [1, 5].

Wyżarzanie w temperaturze 790°C przez 25 min doprowadziło do zmiany morfologii perlitu. Na zdjęciu metalograficznym (rys. 6b) widoczne jest zmniejszenie wielkości ziaren perlitu, przy bardzo małej zmianie ziaren ferrytu. Należy zauważyć, że tylko niektóre z ziaren ferrytu zostały rozdrobnione, podczas gdy pozostałe praktycznie nie uległy zmianie. Powołując się na wykres Fe-Fe₃C (rys. 1), podczas wygrzewania w temperaturze 790°C miało miejsce pierwsze wydzielenie się drobnych ziaren austenitu, a struktura w obrębie pola trójkąta GPS (rys. 1) powinna składać się z dwóch faz ferrytu oraz austenitu.

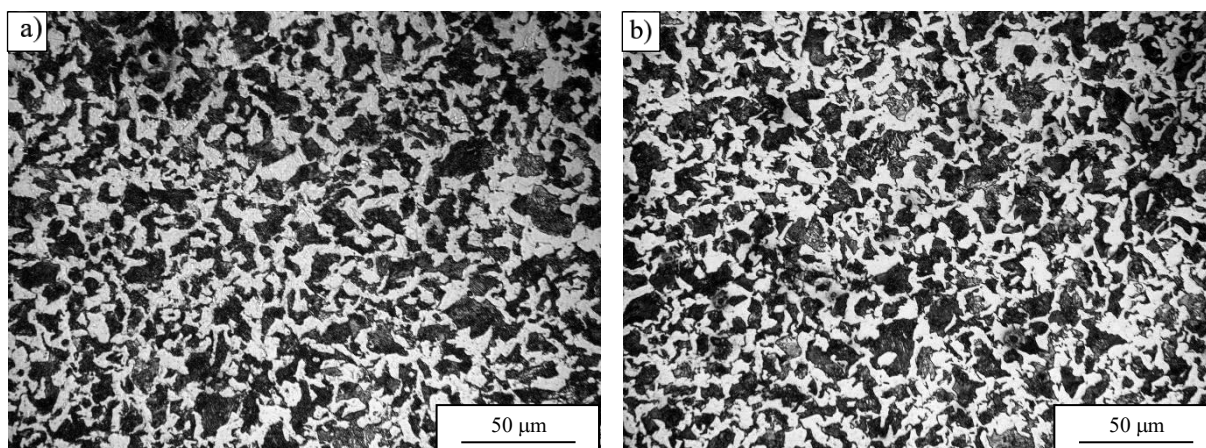
Podczas powolnego chłodzenia austenit przemienił się w drobniejsze ziarna perlitu względem struktury bazowej. Wyżarzanie w temperaturze 840°C w czasie 3 minut (rys. 7a) doprowadziły do rozdrobnienia struktury dwufazowej wyłącznie na powierzchni zewnętrznej próbki. Wiąże się to ze zbyt krótkim czasem austenitowania, przez który próbka nie osiągnęła docelowej temperatury (840°C) w całej objętości i nie doszło do całkowitej przemiany fazowej w jednorodną strukturę austenityczną o znacznie drobniejszym ziarnie. Wydłużenie czasu wygrzewania do 25 minut (rys. 7b) zapewniło oczekiwane rezultaty również w środku obrabianej próbki. Struktura pozostała dwufazowa w takim samym stosunku, lecz kilkakrotnie razy drobniejsza. Taka konfiguracja parametrów obróbki cieplnej zgodnie z twierdzeniem Halla-Petcha (równanie 1) może zagwarantować najlepsze własności stali po wyżarzaniu. Po wyznaczeniu optymalnej temperatury i czasu rozpoczęto badania wpływu zbyt długiego czasu wyżarzania na strukturę.



Rysunek 6. Struktury stali C45: a) próbka nieobrządzana cieplnie, b) próbka wygrzewana w temperaturze 790°C, przez 25 minut, chłodzona na powietrzu (powiększenie 500x)

Figure 6. Structures of C45 steel: a) sample not heat-treated, b) sample annealed at 790°C, for 25 minutes, then air-cooled (zoom 500x)

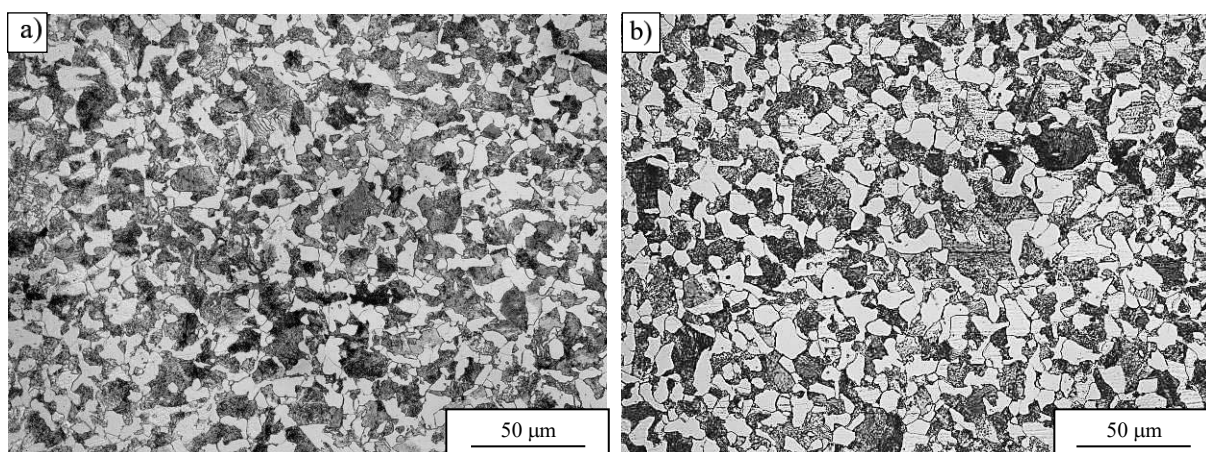
Wygrzewanie w temperaturze 840°C w czasie 130 minut (rys. 8a) doprowadziło do rozdrobnienia ziarna w stosunku do próbki bazowej, jednak dokładna analiza wykazała niewielki rozrost ziarna w stosunku do operacji prowadzonej w czasie 25 minut. Mimo optymalnej temperatury wygrzewania nie udało się uzyskać struktury charakteryzującej się wielkością ziarna jak na rysunku 7b, co dowodzi, że czas wygrzewania w temperaturze austenitowania był zbyt długi.



Rysunek 7. Struktury stali C45: a) próbka wygrzewana w temperaturze 840°C przez 3 min chłodzona na powietrzu (powierzchnia zewnętrzna próbki), b) próbka wygrzewana w temperaturze 840°C, przez 25min, chłodzona na powietrzu (środek próbki, powiększenie 500x)

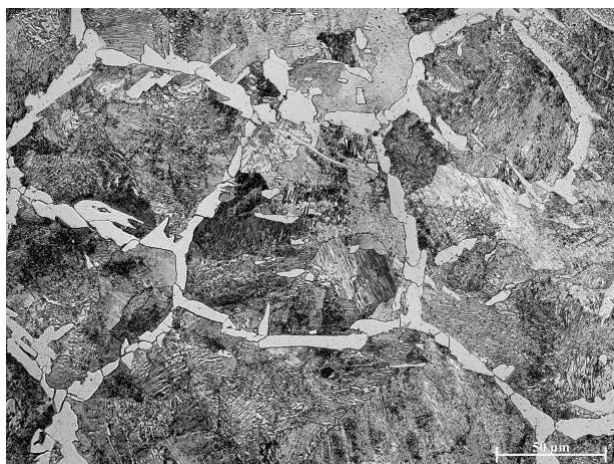
Figure 7. Structures of C45 steel: a) sample annealed at 840°C, for 3 minutes cooled in air (outer surface of the sample), b) sample annealed at 840 ° C, for 25 minutes, then air-cooled (center of the sample, zoom 500x)

Następne podwyższenia temperatury intensyfikowały proces rozrostu ziarna. Rysunek 8b przedstawia strukturę próbki austenitizowanej w temperaturze 890°C, w czasie 25 minut. Zgodnie z wykresem (rys. 4) ziarna struktury pozostały drobniejsze względem próbki nieobrobionej lecz podwyższenie temperatury spowodowało rozrost struktury względem optymalnych parametrów wyżarzania (840°C i 25 min). Najwyższą temperaturą wygrzewania była temperatura 1200°C (rys. 9). Wykorzystanie temperatury przewyższającej temperaturę optymalną o 350°C doprowadziło do gigantycznego rozrostu ziarna a w konsekwencji do prawdopodobnego pogorszenia własności mechanicznych zgodnie z twierdzeniem Halla-Petcha (równanie 1) [1].



Rysunek 8. Struktury stali C45: a) próbka wygrzewana w temperaturze 840°C, przez 130 min, chłodzona na powietrzu, b) próbka wygrzewana w temperaturze 890°C, przez 25 min chłodzona na powietrzu (powiększenie 500x)

Figure 8. Structures of C45 steel: a) sample annealed at 840°C, for 130 minutes, then cooled in air, b) sample annealed at 890°C, for 25 minutes, then cooled in air (zoom 500x)

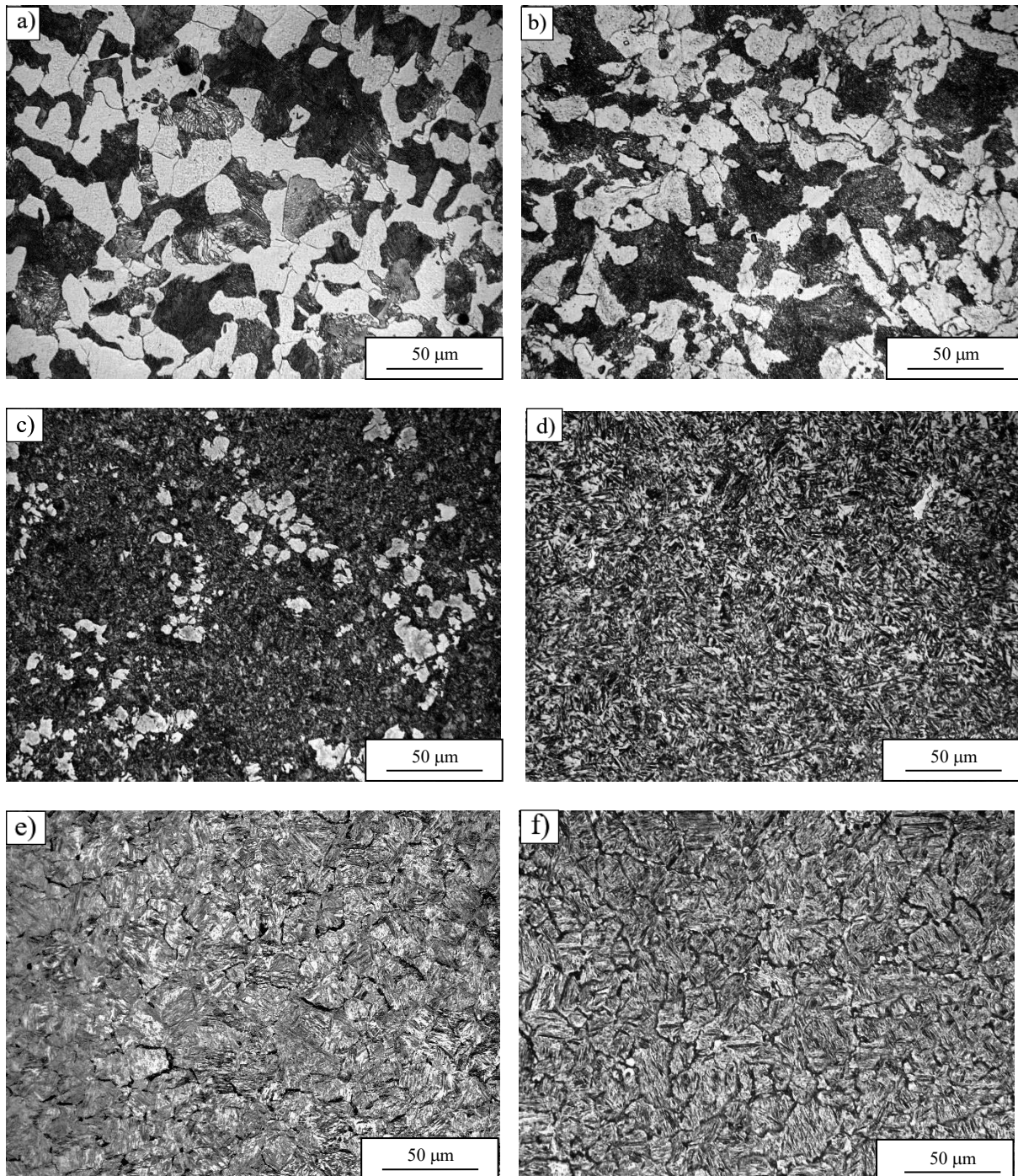


Rysunek 9. Struktura próbki wygrzewanej w temperaturze 1200 °C, przez 25 minut, chłodzona na powietrzu (powiększenie 500x)

Figure 9. Structure of the sample annealed at 1200°C, for 25 minutes, then air-cooled (zoom 500x)

Następnie obserwacjom zmiany struktury poddane zostały próbki hartowane w wodzie po wygrzewaniu w czasie 25 minut. Badania rozpoczęto od próbek hartowanych z temperatury 740°C (rys. 10b). W temperaturze powyżej 727°C zaczynają wydzielać się na granicy ziaren pierwsze zarodki austenitu (rys. 1). Podczas badań mikrostruktury próbki hartowanej z temperatury 740°C (rys. 10b) w wodzie, zaobserwowana została struktura drobnych listw martenzytu powstałych w miejscach wcześniej występującego perlitu wraz ze znacznym udziałem fazy ferrytycznej, która nie uległa przemianie. Temperatura nieznacznie przekraczająca temperaturę A_1 (rys. 1) dla stali o zawartości węgla 0,45% była zbyt niska do uzyskania struktury jednorodnego austenitu. Austenitizowanie z temperatury 790°C (rys. 10c) doprowadziło do zmniejszenia się udziału ziaren ferrytu, a więc zwiększeniu się ilości martenzytu w strukturze. Znajdując się w polu GPS (rys. 1) struktura jest dwufazowa, lecz z coraz mniejszym udziałem ferrytu (kosztem martenzytu). Następne zwiększenie temperatury do 840°C (rys. 10d) umieszcza nas w polu jednofazowej struktury austenitu (rys. 1). Struktura próbki po chłodzeniu w wodzie charakteryzuje się wydzieleniami drobnych listw martenzytu w całej objętości próbki.

Otrzymany drobnolistwowy martenzyt jest optymalną strukturą prawdopodobnie gwarantującą najwyższe własności wytrzymałościowe stali po wykonaniu obróbki cieplnej. Następnie badano próbkę, dla której obróbka cieplna była prowadzona w podwyższonej temperaturze wynoszącej 890°C (rys. 10e). Zdjęcia również przedstawiają otrzymaną strukturę martenzytyczną w całej objętości próbki.



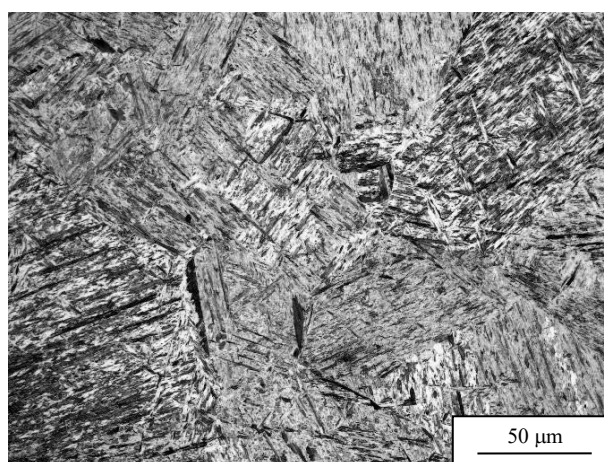
Rysunek 10. Struktury próbek hartowanych w wodzie z temperatury: a) Próbka bazowa b) 740°C, c) 790°C, d) 840°C, e) 890°C, f) 940°C (powiększenie 500x)

Figure 10. Structures of samples quenched in water from the temperature: a) sample not heat-treated, b) 740°C, c) 790°C, d) 840°C, e) 890°C, f) 940°C (zoom 500x)

Wykorzystanie większego powiększenia wyraźnie ukazuje zwiększenie się rozmiarów listw martenzytu w stosunku do obróbki prowadzonej z temperatury 840°C, co zgodnie z twierdzeniem Halla-Petcha musi niekorzystnie wpływać na własności stali (równanie 1) [1].

Przyczyną rozrostu ziarna jest zwiększenie temperatury austenitowania (rys. 4), bezpośrednio wpływającej na rozrost ziarna austenitu, który podczas chłodzenia przemienia się w grubolistwowy martenzyt. Podczas austenitowania w temperaturze 890°C (rys. 10e) zaczęły pojawiać się tlenki, czego przyczyną może być brak obecności atmosfer ochronnych chroniących przed utlenieniem się próbek podczas wygrzewania.

Ostatnie dwa zabiegi hartowania były przeprowadzone z temperatury 890°C (rys. 10f) oraz 1200°C (rys. 11). Konsekwencją znacznego podwyższenia temperatury jest drastyczny rozrost listw martenzytu, poprzedzający rozrost ziaren austenitu i pojawienie się jeszcze większej ilości tlenków. Na rysunku 11 można zauważyć strukturę uzyskaną w wyniku hartowania po wygrzewaniu w temperaturze 1200°C. Wynikiem znacznego podwyższenia temperatury wygrzewania jest martenzyt o rozmiarach kilkunastokrotnie przewyższających strukturę próbki hartowanej z 840°C (rys. 10d).



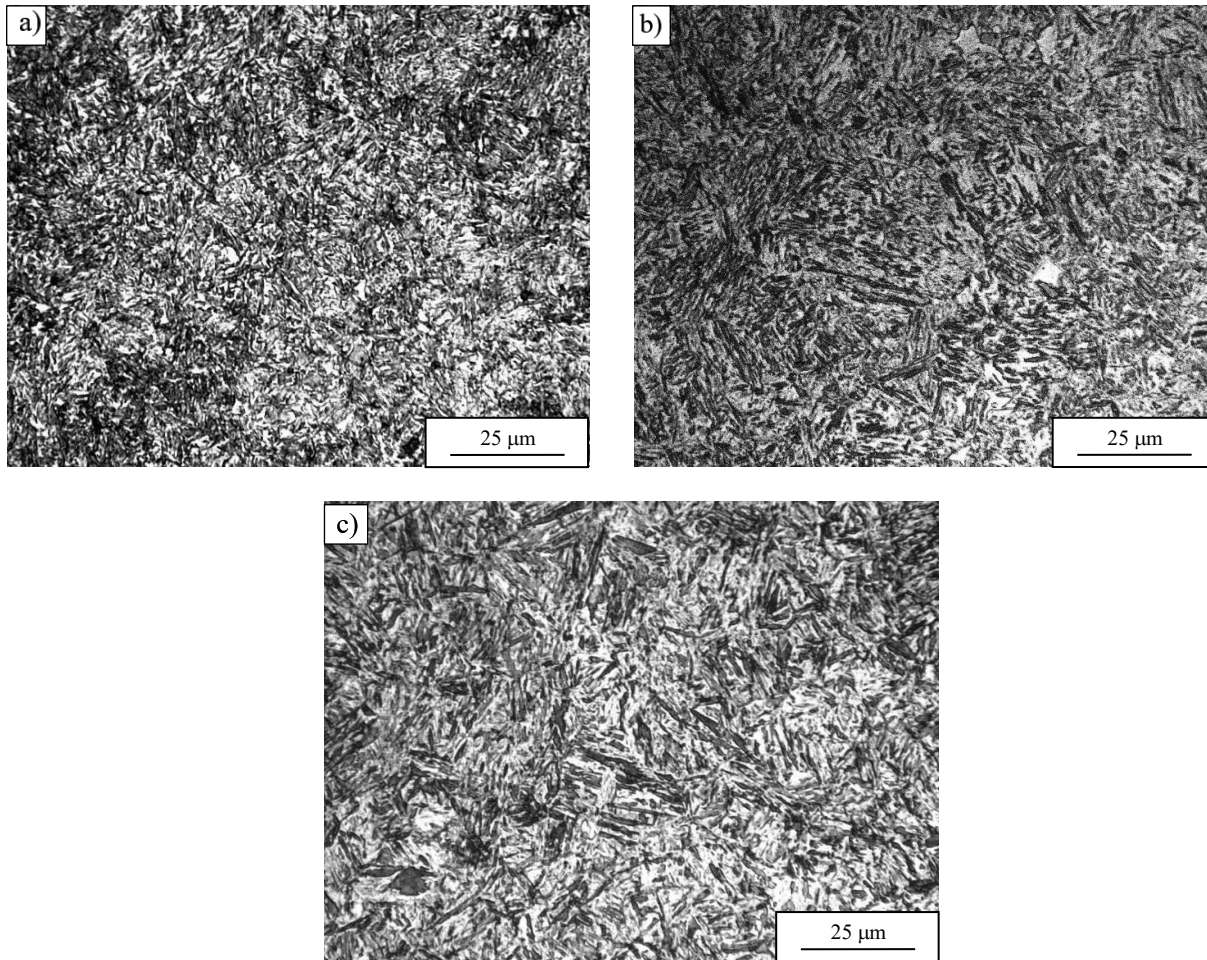
Rysunek 11. Struktura próbki hartowanej w wodzie z temperatury 1200°C (powiększenie 500x)

Figure 11. Structure of sample quenched in water from the temperature 1200°C (zoom 500x)

Podczas austenitowania próbek w temperaturze 840°C dla trzech różnych czasów (rys. 12 a, b, c) można zauważyć różnice w strukturze martenzytu. Nagrzanie stali do temperatury 840°C oraz wygrzanie jej w czasie 3 minut (rys. 12a) prowadzi do otrzymania struktury martenzytu wyłącznie na zewnętrznej powierzchni próbki. W porównaniu do dłuższych czasów wygrzewania ta struktura jest najdrobniejsza. Zastosowanie tak krótkiego czasu wygrzewania skutkuje zmianą struktury tylko w warstwie wierzchniej materiału, a struktura rdzenia pozostaje praktycznie niezmieniona. Zbyt krótki czas wygrzewania, może mieć negatywny wpływ, gdy zależy nam na własnościach w całej objętości materiału.

Zwiększenie czasu wygrzewania do 25 minut (rys. 12b) gwarantuje uzyskanie struktury martenzytu w całej objętości próbki i charakteryzują się on niewielkim rozrostem względem poprzedniej próbki. Przyczyną zwiększenia wielkości ziarna jest wydłużenie czasu wygrzewania, który był konieczny do zahartowania próbki w całej jej objętości, a nie tylko warstwy na powierzchni.

Do jeszcze większego rozrostu listw martenzytu doszło podczas wygrzewania w czasie 130 minut (rys. 12c). Wszelkie zmiany powodujące zwiększenie wielkości ziarna prowadzą najprawdopodobniej do zmniejszenia się własności wytrzymałościowych stali, w tym twardości (równanie 1) [1].



Rysunek 12. Struktury w warstwach zewnętrznych próbek hartowanych w wodzie z temperatury 840°C wygrzewanych przez: a) 3 min, b) 25 min, c) 130 min (powiększenie 1000x)

Figure 12. Structures in outer layers of samples quenched in water from the temperature 840°C soaking for: a) 3 min, b) 25 min, c) 130 min (zoom 1000x)

4. PODSUMOWANIE

W ramach projektu przeprowadzono obróbkę cieplną niestopowej stali jakościowej do ulepszania cieplnego 1.0503 (C45). Zadaniem studentów było przeprowadzenie obróbki cieplnej, przygotowanie zglądów metalograficznych oraz ich przebadanie pod względem zmian strukturalnych, na które bezpośredni wpływ miały parametry obróbki cieplnej. Po przeprowadzonych badaniach wyciągnięto wnioski, iż najbardziej optymalna obróbka cieplna była przeprowadzona w czasie 25 minut i temperaturze 840°C. Wynikiem przeprowadzonej obróbki była struktura drobnolistwowego martenzytu, gwarantująca najpewniej najlepsze własności wytrzymałościowe [8]. Przeprowadzenie wygrzewania w czasie 3 minut, doprowadziło do uzyskania struktury jeszcze drobniejszego martenzytu, lecz próbka została zahartowana tylko na powierzchni zewnętrznej. Przeprowadzenie wygrzewania w zbyt długim czasie doprowadziło do niekorzystnego rozrostu ziarna w strukturze. Skutkiem wyżarzania w temperaturze austenitzowania (840°C) i w 25 minutowym czasie wygrzewania, jest największe rozdrobnienie ziarna w całej objętości próbki, które zgodnie z twierdzeniem Halla-Petcha powinno prowadzić do polepszenia wytrzymałości stali. Wydłużenie czasu wygrzewania wpływa na rozrost ziarna jednak w mniejszym stopniu niż w przypadku znacznego wzrostu temperatury, podczas którego doszło do kilkunastokrotnego zwiększenia wielkości ziarna (rys. 9).

W czasie przeprowadzanych badań, obróbkę cieplną wykonywano w piecu bez chronienia próbek atmosferami gazów, w celu unaocznienia do czego może prowadzić brak ochrony przed utlenieniem i odwęglaniem. Jednocześnie mając świadomość, iż takie sytuacje mają miejsce w przemyśle, pokazano do czego mogą prowadzić błędy obróbki cieplnej w poprawnie dobranych parametrach, ale bez ochrony na przykład atmosferą złożoną z gazów szlachetnych (Argon).

5. WNIOSKI

- Wykorzystana stal niestopowa, jakościowa, do ulepszania cieplnego C45 przed obróbką posiadała strukturę ferrytyczno – perlityczną w stosunku około 50/50
- Optymalnymi parametrami wyżarzania jest temperatura 840°C i czas 25 minut.
- Wyżarzanie stali w temperaturach do 727°C nie może powodować żadnych zmian w strukturze i jest bezcelowe (rys. 1, rys. 4) [1, 4]. Zmiany zostały zauważone po wygrzewaniu w temperaturze wyższej niż 727°C. Jest to spowodowane wydzielaniem się pierwszych zarodków austenitu na granicy ziaren, w pierwszej kolejności na granicy płytek ferrytu i cementytu w perlicie.
- Podczas wyżarzania stali parametrami gwarantującymi najdrobniejsze ziarno względem próbki bazowej, była temperatura o około 30÷50 °C większa od temperatury A_{c3} (około 840°C) oraz czas wygrzewania trwający 25 minut.
- Zastosowanie temperatury i czasu znacznie przewyższających optymalne parametry obróbki cieplnej prowadziło do rozrostu ziarna, który powinien negatywnie wpływać na własności stali [1].

LITERATURA

1. L. A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, WNT 2002

2. S. Rudnik, Metaloznawstwo, WNT, Warszawa 1998
3. Red. F. Stauba, Atlas metalograficzny struktur, WNT, Warszawa 1964
4. S. Prowans; S. Okoniewski, Obróbka Ciepłna Metali, PWSZ, Warszawa 1962
5. L. A. Dobrzański, Wprowadzenie do nauki o materiałach, WNT 2007
6. Joanna Hucińska, Metaloznawstwo – materiały do ćwiczeń laboratoryjnych, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 1995
7. Red. M. Głowacka, Metaloznawstwo Gdańsk: Wyd. Politechniki Gdańskiej 1996
8. Marek Blicharski, Inżynieria materiałowa stal, WNT 2017
9. PN-EN 10083-2:1993 Stale do ulepszania cieplnego – Techniczne warunki dostawy niestopowych stali jakościowych

Wpływ dodatku Cu i Sr na kinetykę krystalizacji stopu Al-Si-Mg

H. Góralczyk^a, P. Grabias^a, K. Rutkowski^b, B. Krupińska^{c*}, M. Krupiński^c

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Mechanika i Budowa Maszyn

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Automatyka i Robotyka

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

*email: beata.krupinska@polsl.pl

Streszczenie: Artykuł przedstawia wpływ dodatku Cu i Sr na kinetykę krystalizacji, mikrostrukturę oraz własności fizyczne stopu Al-Si-Mg. W pracy wykonano badania kinetyki krystalizacji z zastosowaniem urządzenia UMSA (Universal Metallurgical Simulator and Analyzer), badania mikrostruktury z zastosowaniem mikroskopii świetlnej oraz pomiar twardości. W wyniku wykonanych badań wyznaczono temperaturę T_L oraz T_{sol} , twardość oraz rozkład temperatury w próbkach badanych stopów.

Abstract: The article presents the effect of the addition of Cu and Sr on the crystallization kinetics, microstructure and physical properties of the Al-Si-Mg alloy. The study included crystallization kinetics researches with the use of UMSA (Universal Metallurgical Simulator and Analyzer) device, microstructure researches using light microscopy and hardness measurements. As a result of the researches performed, the T_L and T_{sol} temperature, hardness and temperature distribution in the samples of the tested alloys were determined.

Słowa kluczowe: ATD, stopy aluminium, miedź, obróbka cieplna

1. WSTĘP

W dzisiejszych czasach można zauważyć zwiększającą się liczbę konstrukcji ze stopów o obniżonej masie przy jednoczesnym wzroście wymagań dotyczących warunków pracy. Mając powyższe na uwadze, prowadzone są różnorodne i niejednokrotnie czasochłonne badania mające na celu stworzenie i opracowanie nowych i coraz to bardziej atrakcyjnych materiałów i technologii. Drugim co do popularności najczęściej używanego produktu są stopy aluminium, wykorzystywane głównie w przemyśle motoryzacyjnym i lotniczym [1-3].

Głównym celem obu branż jest redukcja emisji dwutlenku węgla, co w rosnącym tempie szeroko rozumianego przemysłu ma nadrzędne znaczenie w ochronie środowiska. Najwięksi producenci samochodów (Stany Zjednoczone, Chiny, Europa) prześcigają się w innowatorskich pomysłach co do zastosowania lżejszych, trwalszych materiałów celem zmniejszenia emisji CO₂ do atmosfery [1-3].

Stopy aluminium, które łączą niską gęstość oraz wysoką wytrzymałość są coraz częściej stosowane w projektach, w których redukcja wagi komponentów jest niezbędna i opłacalna, co wiąże się bezpośrednio z obniżeniem kosztów. Przewiduje się że użycie aluminium będzie rosło mimo silnej konkurencji ze strony polimerów i kompozytów [1-3].

Stopy aluminium, które łączą niską gęstość oraz wysoką wytrzymałość są coraz częściej stosowane w projektach, w których redukcja wagi komponentów jest niezbędna i opłacalna, co wiąże się bezpośrednio z obniżeniem kosztów [4]. Przewiduje się że użycie aluminium będzie rosło mimo silnej konkurencji ze strony polimerów i kompozytów. Właściwości stopów aluminium to jest niska masa, dobre właściwości mechaniczne, odporność na korozję, skrawalność, wysoki procent recyklingu, a co za tym idzie niskie koszty prowadzą do rozpowszechnienia materiału zarówno w fazie tworzenia nowych konstrukcji jak również podczas wprowadzania nowych technologicznych rozwiązań [5]. Odlewnicze stopy aluminium mają szerokie zastosowanie do wykonywania odlewów o skomplikowanym kształcie, dużej wytrzymałości i ciągłości, stąd wykorzystywane są m. in. w przemyśle motoryzacyjnym, okrętowym, kolejowym [6].

2. BADANY MATERIAŁ ORAZ METODOLOGIA

Materiałem do badań był odlewniczy stop aluminium EN 42100 należący do stopów typu Al-Si-Mg, do którego dodano Cu oraz Sr w celu zbadania wpływu na kinetykę krystalizacji. Skład chemiczny analizowanych stopów został zamieszczony w tablicy 2. Badane stopy zostały również podane obróbce cieplnej w celu określenia zdolności materiału do umocnienia. Parametry obróbki cieplnej zamieszczono w tablicy 3.

Tablica 2. Skład chemiczny badanych stopów Al.

Table 2. Chemical composition of the tested Al alloys.

| | Stężenie masowe pierwiastków, % | | | | | | | | | | |
|--------------------|---------------------------------|------|------|-----|------|------|------|------|--------|----|-----|
| | Si | Fe | Mn | Mg | Cr | Ni | Zn | Ti | Al | Cu | Sr |
| AlSi7Cu2Mg0,3Sr0,1 | 7 | 0,14 | 0,02 | 0,3 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,13 | reszta | 2 | 0,1 |
| AlSi7Mg0,3 | 7 | 0,14 | 0,02 | 0,3 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,13 | reszta | - | - |

Tablica 3. Parametry obróbki cieplnej

Table 3. Heat treatment parameters

| | Przesycanie | | Starzenie | |
|--------------------|-----------------|---------|-----------------|---------|
| | Temperatura, °C | Czas, h | Temperatura, °C | Czas, h |
| AlSi7Cu2Mg0,3Sr0,1 | 480 | 10 | 180 | 6 |
| AlSi7Mg0,3 | 480 | 10 | 180 | 6 |

W celu określenia zależności pomiędzy składem chemicznym, zastosowaną obróbką cieplną a mikrostrukturą i twardością wykonano następujące badania:

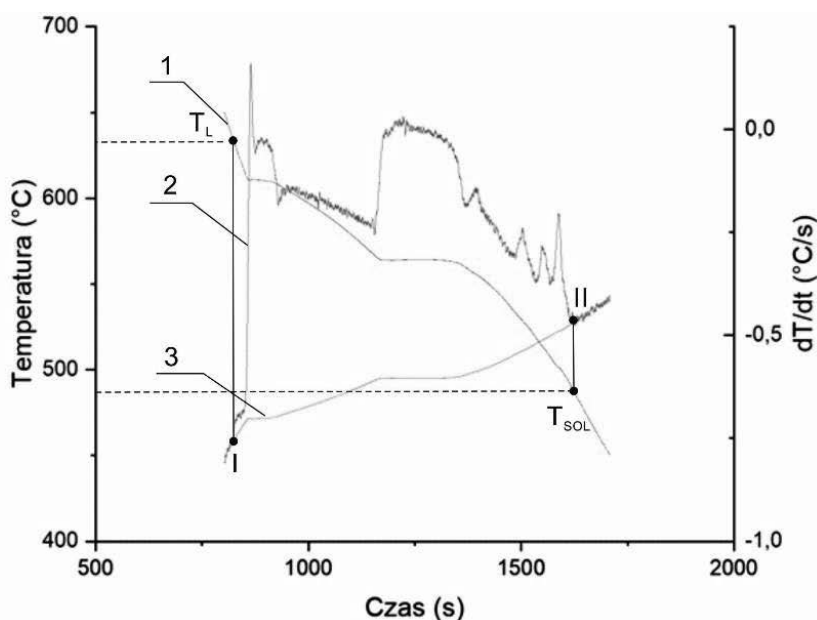
- Analiza Termiczno-Derywacyjna wykonana z wykorzystaniem stanowiska UMSA MT5 (Universal Metallurgical Simulator and Analyzer) z wygrzewaniem w temperaturze 750 °C w czasie 5 minut, a następnie swobodnego chłodzenia z pomiarem temperatury poprzez termoparę umieszczoną w węźle cieplnym próbki. Zastosowano termopary typu K.

- Obróbka cieplna: Przesycanie w temperaturze 480°C przez 10 godzin, starzenie w temperaturze 180°C przez 6 godzin.
- Analiza mikrostruktury wykonana z zastosowaniem mikroskopu optycznego Axio Observer firmy ZEISS z wykorzystaniem powiększeń x100, x200, x500 i x1000.
- Pomiary twardości wykonana zgodnie z normą PN-EN ISO 6508-1:2016-10, z zastosowaniem wgłębnika diamentowego o kącie wierzchołkowym 120° i promieniu zaokrąglenia 0,2mm. Dla skali HRA siła obciążająca wynosiła 60 N.
- Analiza Termiczna z wykorzystaniem programu ANSYS

3. WYNIKI

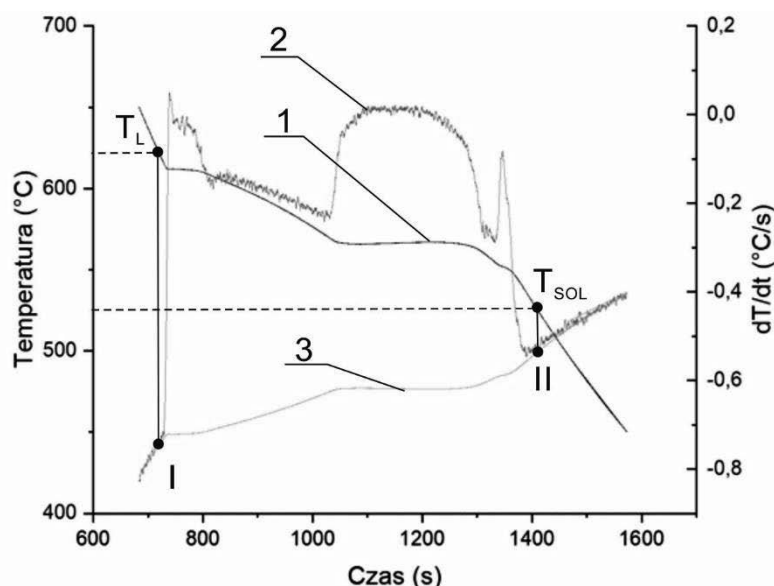
3.1 Analiza Termiczno-Derywacyjna

Zastosowanie analizy Termiczno-Derywacyjnej pozwoliło wstępnie określić jakie fazy wchodzi w skład analizowanego materiału, jednocześnie znajomość temperatur T_L i T_{sol} pozwoliła na określenie parametrów obróbki cieplnej, która z założenia jest przeprowadzana w temperaturach niższych niż T_{sol} . (Rys.1,2, tab. 3,4).



Rysunek 1. Wykres szybkości chłodzenia od temperatury dla próbki AlSi7Cu2Mg0,3Sr0,1 (1 – krzywa chłodzenia, 2 – krzywa derywacyjna, 3 – krzywa bazowa).

Figure 1. Cooling rate vs. temperature graph for sample AlSi7 Cu2Mg0,3Sr0,1 (1 - cooling curve, 2 - derivative curve, 3 - base curve).



Rysunek 2. Wykres szybkości chłodzenia od temperatury dla próbki AlSi7Mg0,3 (1 – krzywa chłodzenia, 2 – krzywa derywacyjna, 3 – krzywa bazowa).

Figure 2. Cooling rate vs. temperature graph for sample AlSi7Mg0,3 (1 - cooling curve, 2 - derivative curve, 3 - base curve).

W wyniku analizy powyższych wykresów zostały określone temperatury T_L i T_{sol} dla każdej z próbek. (tab. 4)

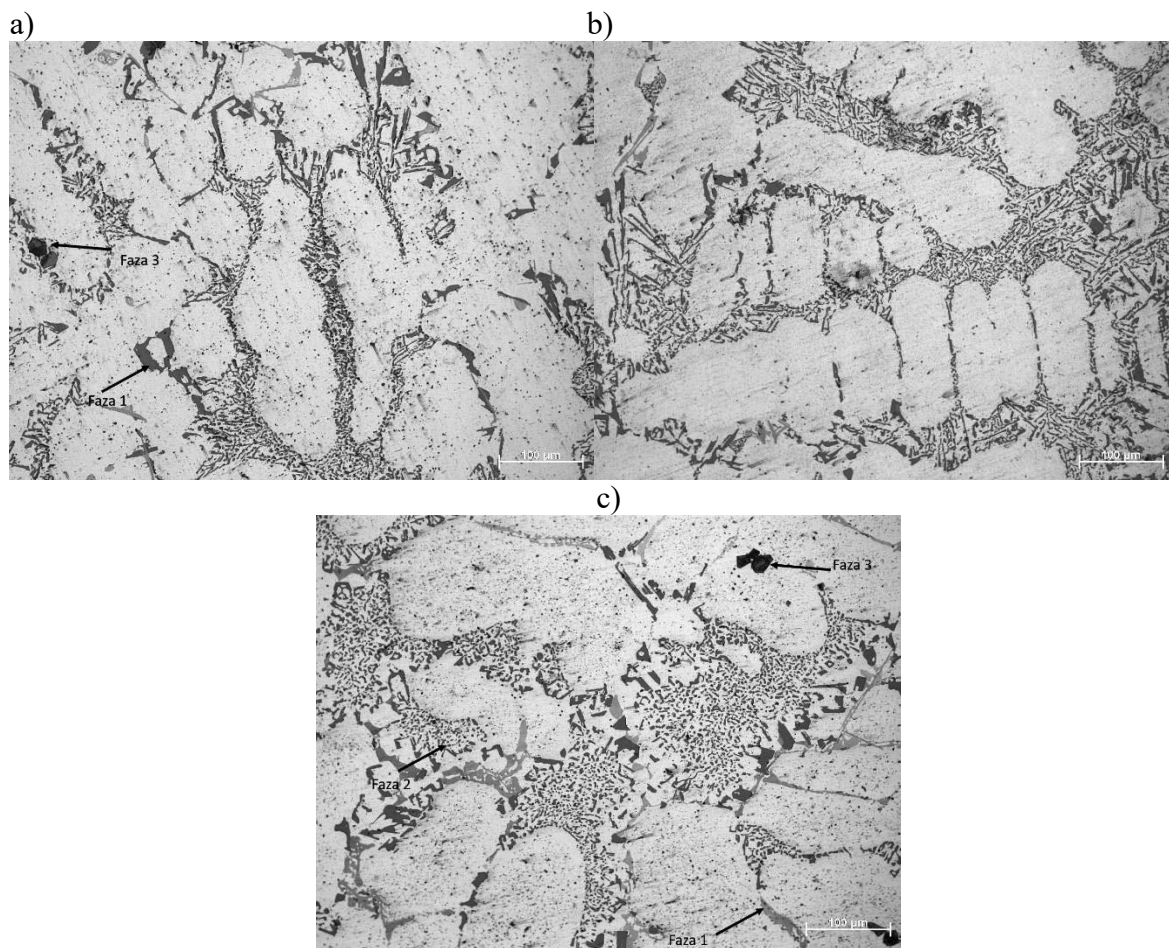
Tablica 4. Wyznaczone temperatury likwidus i solidus badanych stopów.

Table 3. Determined liquidus and solidus temperatures of the tested samples.

| | AlSi7Cu2Mg0,3Sr0,1 | AlSi7Mg0,3 |
|---------------------|--------------------|------------|
| Szybkość chłodzenia | 0,19°C/s | 0,11°C/s |
| T_L | 635 °C | 615°C |
| T_{sol} | 488 °C | 535 °C |

3.2 Analiza Mikrostruktury

Na rysunku 3 przedstawiono mikrostrukturę stopów AlSi7Cu2Mg0,3Sr0,1 oraz AlSi7Mg0,3 przed (rys.3a,b) i po obróbce cieplnej (rys.3c,d). Po wykonaniu analizy próbek pod mikroskopem oraz obliczeń można stwierdzić że procentowy udział miedzi w stopie AlSi7Cu2Mg0,3Sr0,1 wynosi około 3% (tab.5). Na rysunku 3 można zauważyć fazę (1), gdzie występują wtrącenia miedzi. Jej dodatek skutkuje zmianą makrostruktury odlewu, co w konsekwencji wpływa na twardość materiału. Po przesycaniu materiał wykazuje dużą ciągliwość, ale niewielką trwałość. W związku z tym wykonuje się starzenie, aby zwiększyć wytrzymałość i twardość. Podczas tego procesu obserwujemy wydzielenie się z roztworu składnika przesycającego w postaci drobnych faz o określonym stopniu dyspersji. (Rys.3c,d)



Rysunek 3. a) $AlSi_7Cu_2Mg_{0,3}Sr_{0,1}$ stan wyjściowy; b) $AlSi_7Mg_{0,3}$ stan wyjściowy; c) $AlSi_7Cu_2Mg_{0,3}Sr_{0,1}$ przesycona i starzona.

Faza 1 - Al_2Cu , Faza 2 - β , Faza 3 - Al_4Cu .

Figure 3. a) $AlSi_7Cu_2Mg_{0,3}Sr_{0,1}$ initial state; b) $AlSi_7Mg_{0,3}$ initial state; c) $AlSi_7Cu_2Mg_{0,3}Sr_{0,1}$ supersaturated and aged.

Phase 1 - Al_2Cu , Phase 2 - β , Phase 3 - Al_4Cu .

Tablica 5. Wyniki analizy mikrostruktury.

Table 5. Results of microstructure analysis.

| | Średni rozmiar fazy Al_2Cu (μm) | Udział procentowy fazy Al_2Cu |
|-------------------------|---|------------------------------------|
| Stan wyjściowy | 185 | 8% |
| Przesycanie i starzenie | 70 | 6% |

3.4 Pomiary twardości

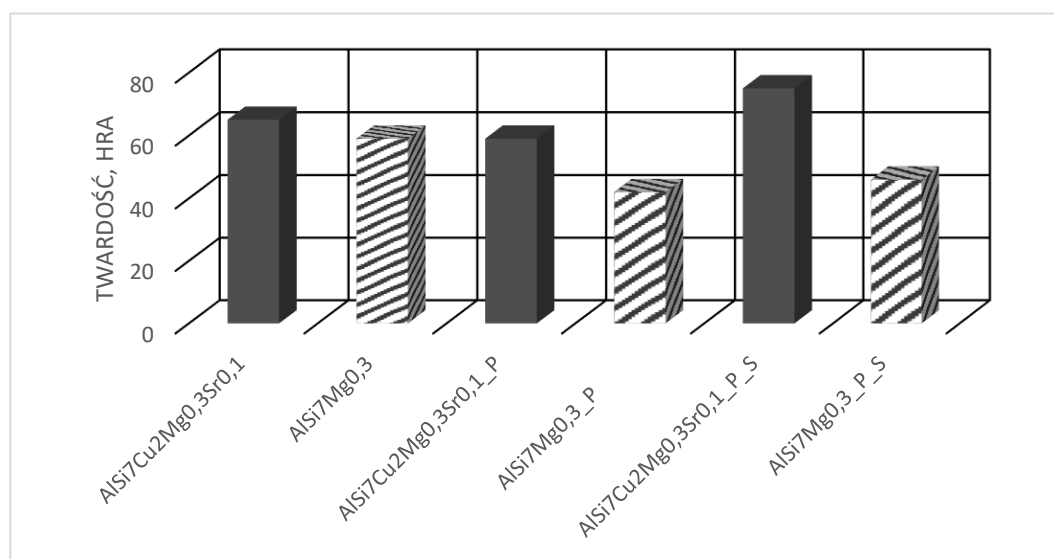
Średnie wyniki pomiarów twardości zostały zestawione w tablicy 6, jak również na wykresie przedstawiających wartość średnią twardości (rys.4).

Na rysunku 4, przedstawiającym wykres twardości badanych materiałów w stanie wyjściowym ($AlSi7Cu2Mg0,3Sr0,1$; $AlSi7Mg0,3$), po przesycaniu ($AlSi7Cu2Mg0,3Sr0,1_P$; $AlSi7Mg0,3_P$) oraz po przesycaniu i starzeniu ($AlSi7Cu2Mg0,3Sr0,1_P_S$; $AlSi7Mg0,3_P_S$) można zaobserwować zmianę twardości stopu $AlSi7Cu2Mg0,3Sr0,1$ po kolejnych etapach obróbki cieplnej. Zgodnie z założeniami postawionymi na podstawie znajomości mechanizmów zachodzących w metalach podczas obróbki cieplnej, twardość stopu $AlSi7Cu2Mg0,3Sr0,1$ początkowo po przesycaniu zmalała o około 9% w stosunku do stopu w stanie wyjściowym, a następnie po starzeniu twardość wzrosła również o około 15% w porównaniu do stopu w stanie wyjściowym. Brak wzrostu twardości, a tym samym wytrzymałości próbki niemodyfikowanej, wynika z braku umacniającej fazy z Cu.

Tablica 6. Wyniki pomiarów twardości dla badanych stopów.

Table 6. Hardness measurement results for the tested alloys.

| | Twardość HRA | Odchylenie standardowe |
|----------------------------|--------------|------------------------|
| $AlSi7Cu2Mg0,3Sr0,1$ | 65 | 1,31 |
| $AlSi7Cu2Mg0,3Sr0,1_P$ | 59 | 2,05 |
| $AlSi7Cu2Mg0,3Sr0,1_P_S$ | 75 | 1,75 |
| $AlSi7Mg0,3$ | 59 | 3,37 |
| $AlSi7Mg0,3_P$ | 42 | 2,87 |
| $AlSi7Mg0,3_P_S$ | 46 | 3,70 |



Rysunek 4. Wykres wartości twardości badanych materiałów.

Figure 4. Graph of the hardness values of the tested materials.

3.5 Analiza Termiczna

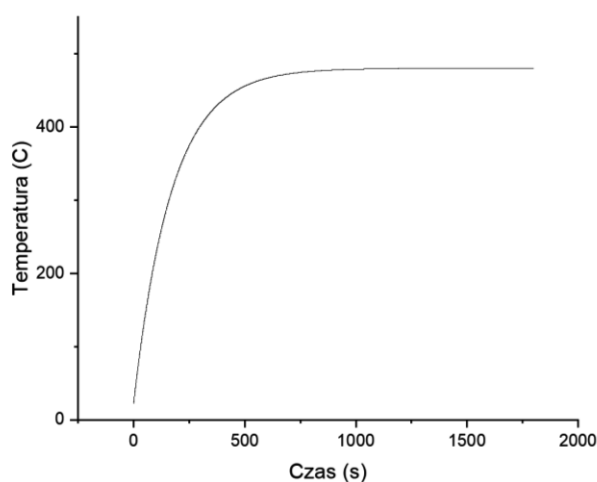
W celu określenia rozkładu temperatury oraz czasu potrzebnego na rozgrzanie próbek do temperatury 480 °C podczas przesycania skorzystano z oprogramowania MES Ansys z modułem

Transient Thermal. W celu przeprowadzenia analizy próbka została zamodelowana w programie Siemens NX.

W celu zasymulowania procesu rozgrzewania próbki zostały założone następujące warunki brzegowe:

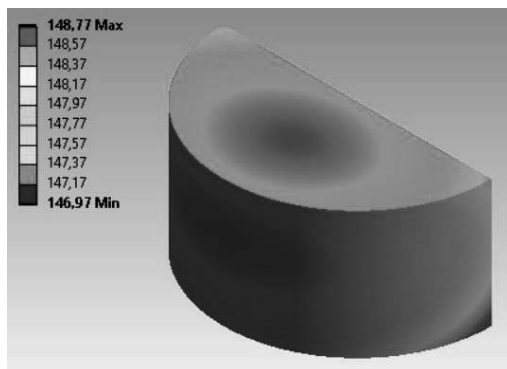
- Na ścianie dolnej zasymulowany kontakt z trzonem pieca – konduktywność
- Na pozostałych ścianach przepływ ciepła poprzez zjawisko konwekcji od powietrza

Współczynniki przewodzenia ciepła zostały pobrane z bazy danych materiałowych programu Ansys. Na podstawie analizy został określony czas wymagany do rozgrzania całej objętości badanej próbki do temperatury przesycaenia 480 °C który wynosi około 1550 sekund co daje około 30 minut. Średnia temperatura panująca w próbce została przedstawiona na rysunku 5.



Rysunek 5. Wykres przedstawiający średnią temperaturę próbki podczas rozgrzewania.
Figure 5. Graph showing the average temperature of the sample during warm-up.

Proces rozgrzewania został również przedstawiony z wykorzystaniem mapy kolorów przedstawiającej temperaturę panującą w elemencie. Wyniki zostały utworzone dla czasów 60s, 300s, 600s, 1200s i 1800s. Na poniższych zdjęciach można zaobserwować różnice temperatur panujących w próbce które wynosiły na początku procesu ogrzewania 1-2 °C, oraz wraz z trwaniem ogrzewania nierównomierność temperatury spada praktycznie. (rys.6)



Rysunek 6. Porównanie temperatur panujących w badanej próbce dla czasu 60s.
Figure 6. Comparison of temperatures in the tested sample for the time 60s.

4. WNIOSKI

W wyniku wykonanych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Dodanie do stopu AlSi7Mg0,3 strontu (0,1% mas.) podniosło temperaturę T_L z 615°C do 635°C czyli o ok. 3%, natomiast dodanie miedzi (3% mas.) obniżyło temperaturę T_{sol} dla stopu AlSi7Cu2Mg0,3Sr0,1 z 535°C do 488°C czyli o ok. 10%.
2. W stopie bazowym (AlSi7Mg0,3) nie ma miedzi i umocnienie nie występuje. W stopie AlSi7Cu2Mg0,3Sr0,1 powstały drobne wydzielenia po obróbce cieplnej co spowodowało umocnienie fazą z miedzią. W wyniku dodatku Sr nastąpiło rozdrobnienie mikrostruktury.
3. W stopie Al z Cu umocnienie po przesycaniu i starzeniu o 15 % lub w porównaniu ze stopem bez Cu.

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu PBL na Politechnice Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, V edycja: Analiza termiczno-derywacyjna modyfikowanych stopów metali nieżelaznych.

LITERATURA

1. K. Oczó, A. Kawalec, Shaping of light metal, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012.
2. S.J. Skrzypek, K. Przybyłowicz, Engineering of metals and their alloys, Wydawnictwo AGH, Kraków, 2012.
3. S. Pietrowski, Siluminy, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2001.
4. L.A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach, Wydawnictwo WNT, Warszawa, 2002.
5. W. Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A.J. Wittebrood, P. De Smet, A. Haszler, A. Vieregge, Recent Development in Aluminium Alloys for the Automotive Industry, Materials Science and Engineering A280, 2000, 37–49.
6. P.E. Smolarczyk, M. Krupiński, Thermal-Derivative Analysis and Precipitation Hardening of the Hypoeutectic Al-Si-Cu Alloys, Archives of Foundry Engineering, Vol.19(1), 2019, 41-46.

Analiza wpływu zmian struktury na własności eksploatacyjne materiałów narzędziowych przetapianych laserowo

P. Janiak^a, J. Kierepka^a, E. Kocyan^a, M. Konieczny^a, A. Wójtowicz^a, M. Bonek^b,
O. Polishchuk^c

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

email: andrwoj101@student.polsl.pl

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

^c Khmelnytskyi National University, Faculty of Engineering Mechanics, Khmelnytskyi, Ukraine

Streszczenie: W pracy omówiono podstawowe własności i wykorzystanie stali narzędziowych, ze szczególnym zwróceniem uwagi na stal X40CrMoV5-1. Przedstawiono wpływ stopowania węglikiem wolframu na własności warstwy wierzchniej stali X40CrMoV5-1 przy użyciu lasera diodowego dużej mocy HPDL. Omówiono dobór parametrów pracy lasera oraz grubości warstwy stopującej na strukturę i skład chemiczny stali. Przedstawiono analizę wpływu warunków procesu na głębokość warstwy stopowanej i strefy wpływu ciepła.

Abstract: The paper discusses the basic properties and use of tool steels, with particular attention to X40CrMoV5-1. The effect of alloying with tungsten carbide on the properties of the surface layer of X40CrMoV5-1 steel using a high-power HPDL diode laser is presented. The choice of laser operating parameters and the thickness of alloying layer on the structure and chemical composition of steel has been discussed. An analysis of the effect of process conditions on the depth of the alloyed layer and the heat affected zone is presented.

Słowa kluczowe: struktura, własności, stal narzędziowa, laser diodowego HPDL

1. WSTĘP

Narzędzia są stosowane przez człowieka od czasów prehistorycznych. Głównym celem stosowania narzędzi jest ułatwienie bądź przyśpieszenie danej czynności. Istnieje wielka różnorodność narzędzi pod względem budowy jak i zastosowania. Obecnie, narzędzie stanowi nieodłączny element w każdym przemyśle produkcyjnym. W zależności od warunków pracy - narzędzie powinno się cechować wysoką twardością, odpornością na ścieranie, odpornością na uderzenia, czy tych samych własnościach mechanicznych wraz ze wzrostem temperatury. Dobra jakość narzędzi jest gwarancją długiego okresu użytkowania narzędzi oraz pewnością co

do wymaganej jakości elementów wytwarzanych. Do produkcji narzędzi stosuje się głównie stale narzędziowe [1,2].

Jednym z celów aktualnie stawianych ośrodkom naukowym pracującym w obszarze inżynierii materiałowej jest poprawa własności powierzchni materiałów dotychczas stosowanych. Stal jest jednym z najpopularniejszych materiałów konstrukcyjnym na świecie. Swoją sławę zawdzięcza własności, które dodatkowo można modyfikować poprzez obróbkę termiczną, zmianę składu chemicznego czy zmianę warunków wytwarzania. W niemiejszej pracy szczególną uwagę poświęcono stali narzędziowej. Możliwości zwiększenia własności użytkowych stali narzędziowych stopowych do pracy na gorąco, przez zmianę składu chemicznego w sposób konwencjonalny, są już bardzo ograniczone. Narzędziem szczególnie obiecującym w rozwiązaniu problemów współczesnej inżynierii powierzchni jest technika laserowa, która dzięki własnościom fizycznym wiązki laserowej pozwala skupić dostarczoną energię w postaci ciepła precyzyjnie w warstwie wierzchniej. Ponadto coraz szersze zastosowanie w modyfikacji warstwy wierzchniej znajdują metody oparte, nie tylko na powierzchniowym nadtapianiu, ale nadtapianiu z równoczesnym wprowadzeniem dodatków stopowych o dużej twardości, takich jak węgliki [3].

2. STALE NARZĘDZIOWE

Ze względu na warunki pracy materiałów narzędziowych stopowych, możemy rozróżnić [4]:

- stale narzędziowe do pracy na zimno,
- stale narzędziowe do pracy na gorąco,
- stale szybko tnące.

W stalach narzędziowych stopowe wyróżnia się trzy pierwiastki: wolfram, molibden, wanad. Wolfram zwiększa drobnoziarnistość stali, powiększa wytrzymałość, odporność na ścieranie. Molibden zwiększa hartowność stali. Podnosi wytrzymałość i zmniejsza kruchość, oraz podnosi odporność na pełzanie. Molibden w stali zwiększa odporność na działanie wysokich temperatur, poprawia spawalność, zwiększa odporność na działanie wodoru i siarkowodoru. Wanad natomiast zwiększa drobnoziarnistość stali i znacznie powiększa jej twardość. Zwiększa hartowność stali. Tworzy trwałe węgliki typu MC. Skład chemiczny badanej stali X40CrMoV5-1 przedstawiono w tabelicy 1 [4,5].

Tablica 1. Skład chemiczny stali X40CrMoV5-1

Table 1. Chemical composition of X40CrMoV5-1 steel

| Pierwiastek | C | Si | Mn | P | S | Cr | Mo | V |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Procentowa zawartość | 0,35-0,42 | 0,80-1,20 | 0,25-0,50 | Max 0,030 | Max 0,030 | 4,80-5,50 | 1,20-1,50 | 0,85-1,15 |

Trwałość narzędzi zależy od prawidłowego doboru materiału pod względem struktury i składu chemicznego – głównie stężenia węgla oraz pierwiastków stopowych. Różny skład chemiczny niesie za sobą różne przemiany fazowe w materiale. Aby uzyskać narzędzie o odpowiednich właściwościach fizycznych oraz chemicznych wymaga się stosowania odpowiednich operacji metalurgicznych, obróbki plastycznej i cieplnej. Jedną z takich operacji jest przetapianie laserowe materiałów narzędziowych [6].

3. OBRÓBKA LASEROWA

Laser czyli generator światła spójnego jest oparty w swoim działaniu na zjawisku emisji wymuszonej, na co również wskazuje pełna nazwa samego urządzenia czyli Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. Teorię opisującą zasadę działania lasera napisał Albert Einstein w 1917r., a następnie w roku 1958r. dr L. Maiman zbudował pierwsze urządzenie. Do podstawowych elementów lasera zalicza się ośrodek aktywny, układ pompujący, rezonator optyczny oraz układ chłodzący. Każdy ze wspomnianych elementów jest konieczny do zapewnienia poprawnego działania urządzenia [7-9].

Laser umożliwia wąskie, ale głębokie wtopienie w materiał lub szerokie i płytkie, w zależności m.in. od współczynnika TEM czyli wielkość opisująca rozkład emitowanej wiązki. Czynnikiem istotnym dla obróbki laserowej są również takie parametry jak moc lasera, rodzaj gazu osłonowego oraz jego ciśnienie, średnica i długość ogniska wiązki lasera oraz prędkość obróbcza. Obróbka laserowa powierzchni wyróżnia się na tle innych przez to, że jest silnie skoncentrowana i w krótkim odstępie czasu jest w stanie dostarczyć dużą ilość ciepła. Niesie to ze sobą takie korzyści jak mała strefa wpływu ciepła oraz dobra jakość wykonywanych obróbek laserowych w porównaniu z innymi metodami termicznymi [7,10-12].

3.1. Laser diodowy dużej mocy HDPL

Laser HDPL jest to laser diodowy dużej mocy. Wyróżnia go stosunkowo proste sterowanie oraz stabilność procesu. Taki laser bazuje na złączu p-n i jest on elementem czynnym w urządzeniu. Wzbudzenie następuje w skutek oddziaływania prądu elektrycznego. Laser diodowy wyróżnia na tle innych laserów stosowanych w spawalnictwie najwyższą sprawność energetyczną. Jednak nie jest to idealne urządzenie przez wzgląd na dość niską spójność wiązki. Zakres długości fali elektromagnetycznej mieści się od 670 do 940 nm. Równomiernie doprowadzana energia oraz wydajność tego typu urządzenia przemawia za tym, że jest to narzędzie, które idealnie nadaje się do modyfikacji powierzchni. W każdym typie lasera mamy do czynienia z dużą skondensowaną energią, a razem z nią często idzie wysoka temperatura. Problem chłodzenia takiego typu urządzenia został rozwiązany za pomocą kanałów chłodzących, w których w większości przypadków płynie woda [13,14]

3.2. Zastosowanie lasera w obróbce powierzchniowej

Powierzchniami najczęściej poddawanych obróbce laserowej są płaskie długie powierzchnie, powierzchnie obrotowo symetryczne albo o przekroju pryzmatycznym. Powyżej wspomniany rodzaj obróbki umożliwia ingerowanie we właściwości wybranych niedużych obszarów materiału poddanego działaniu lasera poprzez ograniczoną ilość doprowadzanego ciepła w dłuższym okresie czasu [16-18].

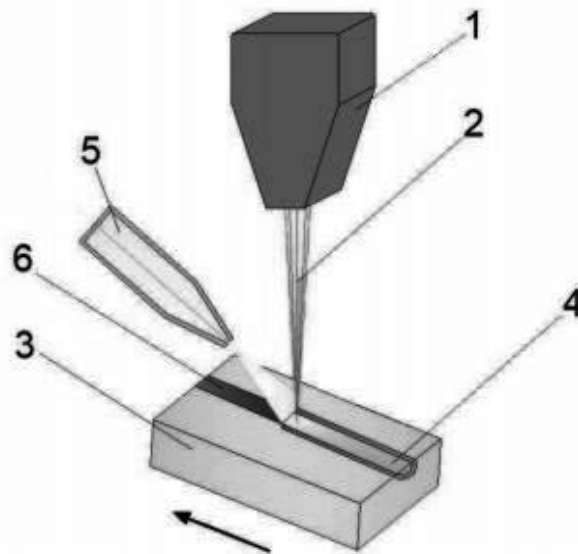
Działania jakie możemy podejmować realizując laserową obróbkę powierzchni to m.in. :

- utwardzenie z użyciem szoku termicznego,
- znaczenie laserowe,
- hartowanie i wyżarzanie za pośrednictwem warstwy wierzchniej,
- laserowe czyszczenie i usuwanie powłok,
- zwiększenie chropowatości powierzchni,
- zmiana struktury materiału w warstwie wierzchniej,

- poprawa odporności korozyjnej i odporności na zużycie dzięki procesom wzbogacania powierzchni,
- platerowanie.

3.3. Laserowe przetapianie powierzchni

Podstawowym celem przetapiania warstwy wierzchniej za pomocą lasera jest zmiana struktury, która docelowo powinna zapewnić dużą odporność na ścieranie korozję i erozję. Warstwa uzyskana w ten sposób charakteryzuje się jednorodnością chemiczną drobnoziarnistością oraz wysoką twardością. Ilość ciepła dostarczonego do materiału podczas procesu jest niewielka. Laserowe przetapianie powierzchni jest procesem dwuetapowym, na które składa się naniesienie materiału stopianego na materiał podstawowy, a następnie stopnieniu go wraz z warstwą wierzchnią podłoża. Po procesie laserowym zachodzi dynamiczne krzepnięcie za pośrednictwem gradientu temperaturowego [17,18].



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

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

4. MATERIAŁ DO BADAŃ I METODYKA BADAWCZA

4.1. Cel pracy

Celem niniejszej pracy jest określenie warunków technologicznych stopowania węglikiem wolframu warstwy wierzchniej stali narzędziowej stopowej do pracy na gorąco z użyciem lasera diodowego dużej mocy (HPDL) oraz ustalenia zależności między parametrami obróbki laserowej, a strukturą i składem chemicznym stali.

4.2. Materiał do badań

Materiał do badań stanowiły próbki wykonane ze stali narzędziowej stopowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1. Testowany materiał dostarczony w postaci prętów o średnicy $\phi 75$ mm, otrzymany został z wytopu próżniowego. Z materiału dostarczonego w stanie zmiękczonym wytoczono próbki o wymiarach $\phi 70$ i grubości 6 mm, które następnie austenitzowano w piecu kąpielowym solnym i odpuszczano w piecu komorowym z atmosferą ochronną argonu. Próbki stopniowo podgrzewano do temperatury austenitzowania, z wytrzymaniem w 650°C przez 15 min oraz austenitzowano przez 30 min w temperaturze 1060°C . Chłodzenie wykonano w gorącym oleju. Po hartowaniu próbki poddano dwukrotnie odpuszczaniu, każdorazowo przez 2 godziny, w temperaturze 510°C .

W celu przygotowania powierzchni próbek, próbki piaskowano, a także poddano obróbce mechanicznej na szlifierce magnetycznej. Na odtuszczone próbki nakładano pastę w postaci powłok o grubości 0,06 i 0,11 mm, zawierającą proszek węgla wolframu WC, z lepiszczem nieorganicznym. Próbki stali X40CrMoV5-1, zamocowane w obrotniku, przetapiono wiązką lasera dużej mocy (HPDL) Rofin DL 020. Wykonano po dwie ścieżki przetopienia o promieniu 12 i 22 mm na każdej z powierzchni czołowych próbek. Wymiary wiązki lasera zogniskowanej na powierzchni materiału wynosiły 1,8 x 6,8 mm. Robocza długość ogniskowa (mierzona od powierzchni szkła ochronnego w głowicy) wynosiła 92 mm. Przetapianie zrealizowano w kierunku prostopadłym do dłuższego boku zogniskowanej wiązki przy wielomodowym rozkładzie energii, co zapewnia uzyskanie szerokiego lica ściegu. Opisane parametry dodatkowo zebrano i przedstawiono w tabelicy 2

Tablica 2. Parametry techniczne wykonanych przetopów

Table 2. Technical parameters of remelted products

| Promień ścieżki przetopienia | Wymiar wiązki lasera | Robocza długość ogniskowa |
|------------------------------|----------------------|---------------------------|
| 12 mm | 1,8 x 6,8 mm | 92 mm |
| 22 mm | | |

4.3. Badania metalograficzne mikroskopowe

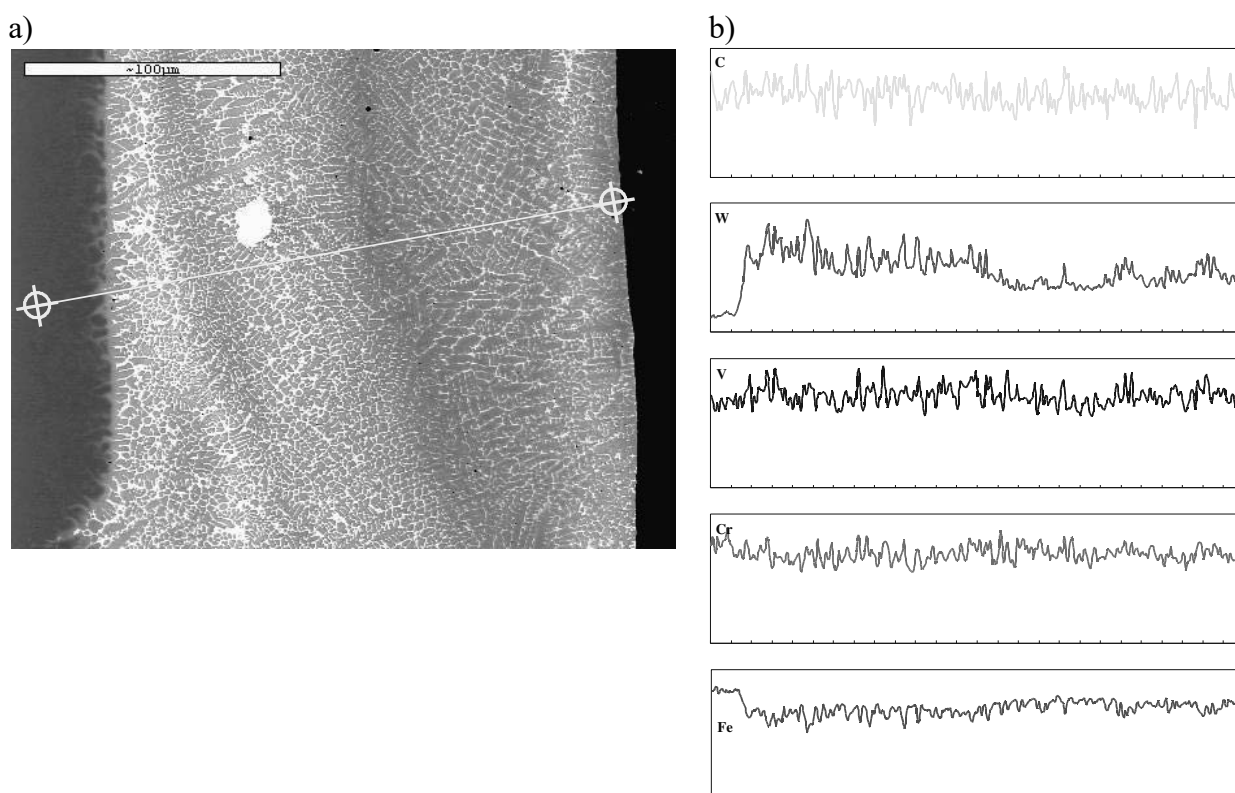
Badania metalograficzne struktur materiału po laserowym stopowaniu warstwy wierzchniej wykonano na mikroskopie świetlnym LEICA MEF4A przy powiększeniach od 100 do 1000x. Badania struktury oraz pomiar grubości odpowiednich stref w warstwie wierzchniej przeprowadzono również na zglądach poprzecznych w mikroskopie skaningowym DSM 940 firmy OPTON przy powiększeniach od 1000 do 5000x.

4.4. Powierzchniowa analiza składu chemicznego

Badania składu chemicznego w mikroobszarach oraz analizę rozkładu liniowego pierwiastków stopowych w próbkach badanej stali wykonano w mikroskopie skaningowym DSM-940 firmy Opton ze spektrometrem rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS LINK ISIS firmy Oxford przy napięciu przyspieszającym 20 kV.

5. WYNIKI BADAŃ

W przypadku stopowania proszkiem węgla wolframu, którego temperatura topnienia jest znacznie wyższa od temperatury topnienia stali, przy wstępnie określonej mocy lasera następuje wtapienie nierozpuszczonych ziarn proszku WC w roztopione podłoże stalowe. Stwierdzono silną cyrkulację ciekłego metalu, a po przejściu wiązki laserowej gwałtowne krzepnięcie prowadzące do zamrażania struktury. Na podstawie badań metalograficznych stwierdzono, iż struktura materiału krzepnącego po przetapianiu laserowym charakteryzuje się występowaniem obszarów o zróżnicowanej morfologii (rys. 2a) związanej z krystalizacją stali.

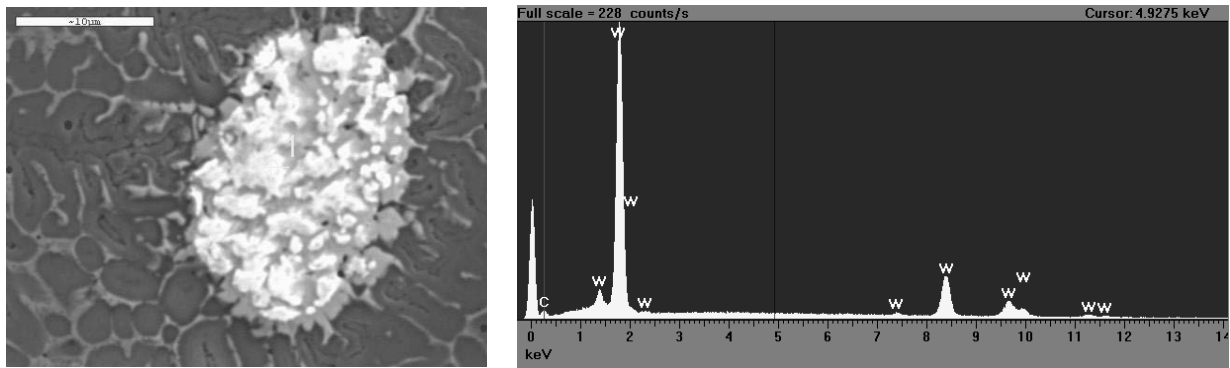


Rysunek 2. Warstwa wierzchnia stali X40CrMoV5-1 po stopowaniu przy parametrach: moc wiązki – 1,3 kW, grubość powłoki – 0,11 mm; a) struktura SEM, b) liniowa analiza zmian składu chemicznego

Figure 2. Surface layer of X40CrMoV5-1 steel after alloying with parameters: beam power - 1.3 kW, coating thickness - 0.11 mm; a) SEM structure, b) linear analysis of chemical composition changes

W zależności od zastosowanych parametrów obróbki zaobserwowano zróżnicowane mechanizmy mieszania się materiału. Przy małych energiach oddziaływania lasera na materiał linie kapilarne nie są ze sobą połączone, a struktura przetopienia jest stosunkowo jednorodna. Wraz ze zwiększeniem mocy lasera stwierdzono występowanie zawirowań linii kapilarnych. W obszarze, znajdującym się na granicy między fazami stałą i ciekłą, występują duże dendryty, których główne osie zorientowane są zgodnie z kierunkami odprowadzania ciepła. Obserwuje się charakterystyczną dla tych obszarów wielokrotną zmianę kierunku wzrostu kryształów. W obszarze centralnym strefy przetopionej, gdzie odprowadzanie ciepła następuje we

wszystkich kierunkach, tworzy się struktura drobnych równoosiowych kryształów z siatką węglików. Liniowa analiza składu chemicznego wykazała występowanie wolframu jedynie w strefie przetopionej (rys. 2). Nie wykazano obecności wolframu w strefie wpływu ciepła. Stwierdzono również występowanie nierozpuszczonych węglików wolframu w otoczeniu gęstych siatek superdrobnych eutektyk (rys. 3).



Rysunek 3. Mikrostruktura stali X40CrMoV5-1 (SEM) po stopowaniu przy parametrach: moc wiązki – 0,9 kW, grubość powłoki – 0,11 mm oraz wykres natężenia w funkcji energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego przedstawiający punktową analizę składu chemicznego węglika WC

Figure 3. Microstructure of X40CrMoV5-1 steel (SEM) after alloying with the following parameters: beam power - 0.9 kW, coating thickness - 0.11 mm and intensity plot as a function of diffused X-ray energy showing a spot analysis of the chemical composition of WC carbide

Stwierdzono, iż przetapianie laserowe wpływa na rozdrobnienie struktury w całym zakresie mocy lasera. Podczas badań stwierdzono różną wielkość ziarna w poszczególnych strefach warstwy wierzchniej po stopowaniu laserowym. Kształt i wielkość ziarn osnowy nie zmienia się podczas przetapiania. Jedynie na granicy frontu krystalizacji, pomiędzy obszarem przetopionym i strefą wpływu ciepła, stwierdzono wydłużone i zmniejszone ziarna, które podczas laserowej modyfikacji podlegają częściowemu nadtopieniu i rekrytalizacji.

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Stopowanie węglikiem wolframu badanej stali powoduje utworzenie warstwy wierzchniej, w której można wyodrębnić strefę przetopioną, strefę wpływu ciepła oraz strefy przejściowe. Ich grubość jest ściśle zależna od parametrów przetapiania, przy czym wraz ze wzrostem mocy wiązki lasera istotnym zmianom ulega grubość warstwy przetopionej. W strefie przetopionej uzyskano drobnokrystaliczną, dendrytyczną strukturę o kierunku krystalizacji związanym z dynamicznym odprowadzaniem ciepła ze strefy oddziaływania wiązki lasera. Stwierdzono występowanie w strukturze nieprzetopionych ziarn węglika wolframu oraz podwyższoną w stosunku do materiału rodzimego zawartość wolframu, którego zmienne stężenie jest związane z fluktuacją ciekłego metalu w jeziorce podczas stopowania.

7. WNIOSKI

Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich za pomocą obróbki laserowej jest metodą bardzo precyzyjną. Dzięki właściwościom fizycznym wiązki lasera, jesteśmy w stanie wpłynąć na zmianę struktury warstwy wierzchniej materiałów narzędziowych, manipulując głębokością wtopienia, a co za tym idzie – uzyskać w tej warstwie pożądane właściwości. Wraz ze wzrostem mocy lasera zauważono co raz to większe zawirowania linii kapilarnych oraz zmianę w budowie krystalicznej warstwy wierzchniej.

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu w ramach kształcenia zorientowanego projektowo - PBL, w konkursie V w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, Politechnika Śląska. Praca jest efektem współpracy na mocy umowy międzynarodowej pomiędzy Politechniką Śląską i Chmielnickim Uniwersytetem Narodowym na Ukrainie.

LITERATURA

1. Dobrzański. L. A.: Metalowe materiały inżynierskie, WNT, Warszawa, 2004T. Suntola, J. Anlson, U.S. Patent 4,058.430, 1977.
2. Królikowski Zbigniew, Stale konstrukcyjne, narzędziowe i specjalne : (zestawienie wg obowiązujących norm), Gliwice, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 1958
3. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, Open Access Library, Volume 5, 2011.
4. Dobrzański. L.A.: Metaloznawstwo z podstawami nauki o materiałach, WNT, Warszawa, 1999
5. Aniela Topulos, Leksykon naukowo-techniczny z suplementem. T. A-O. Warszawa: PWN, 1989.
6. Dobrzański L.A., Hajduczek E., Marciniak J., Nowosielski R.: Metaloznawstwo i obróbka cieplna materiałów narzędziowych, Warszawa, WNT, 1990
7. Czupryński A., Rzeźnikiewicz A., Specjalne technologie spawalnicze w ćwiczeniach laboratoryjnych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2020
8. Klimpel A. Technologie laserowe w spawalnictwie, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2011.
9. Vanderwerf D.F., “The story of light science”, Springer International Publishing AG, 2017
10. Pilarczyk J., Spawalnictwo 2”, Wydawnictwo Naukowo-techniczne, Warszawa, 2005
11. Klimpel A. Spawanie Zgrzewanie i cięcie metali, Wydawnictwo Naukowo-techniczne, Warszawa, 1999
12. Carpenne E., Höche D., Schaaf P., “Fundamentals of Laser-Material Interactions, in Laser Processing of Materials” Fundamentals, Applications and Developments, vol. 139, ed. by P. Schaaf, Springer Series in Materials Science, Heidelberg, 2010, 21–48.
13. Li L., The advances and characteristics of high power diode laser materials processing, Optics and Lasers in Engineering 34,231-253,2000
14. Kusiński J.: Metalurgiczne podstawy kształtowania struktury i własności warstwy wierzchniej materiałów podczas obróbki laserowej, Materiały konferencji nt. „Obróbka Powierzchniowa III”, Częstochowa-Kule’96
15. Vilar R.: Laser Alloying and Laser Cladding, Materials Science Forum, Vol. 301, 1999, 229-252.

16. 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, 478-481.
17. 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, 397-399



28 stycznia 2022
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

MIĘDZYNARODOWA STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Aspekty praktyczne, teoretyczne i prawne procesu technologicznego laserowej obróbki powierzchniowej

P. Janiak^a, J. Kierepka^a, E. Kocyan^a, M. Konieczny^a, A. Wójtowicz^a, M. Bonek^b,
O. Polishchuk^c

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

email: andrwoj101@student.polsl.pl

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

^c Khmelnytskyi National University, Faculty of Engineering Mechanics, Khmelnytskyi, Ukraine

Streszczenie: W pracy omówiono laserową obróbkę powierzchniową jako złożoną dziedzinę nauki. Przedstawiono technologiczne założenia procesu, ze szczególnym uwzględnieniem zasady działania nowoczesnych laserów i charakterystyki obrabianych powierzchni. Scharakteryzowano postępujący rozwój automatycznych centrów obróbkowych oraz linii produkcyjnych. Przybliżono zagadnienia kontroli jakości i bezpieczeństwa pracy operatorów obrabiarek wyposażonych w urządzenia laserowe. Zwrócono uwagę na istotny aspekt, jakim jest ochrona intelektualna uzyskanych wyników oraz zgłoszonych patentów.

Abstract: The paper discusses laser surface treatment as a complex field of science. The technological assumptions of the process were presented, with particular emphasis on the principles of operation of modern lasers and the characteristics of the treated surfaces. The progressive development of automatic machining centers and production lines was characterized. The issues of quality control and work safety of machine tool operators equipped with laser devices were discussed. An important aspect of intellectual protection of the obtained results and of the patents submitted has been emphasized.

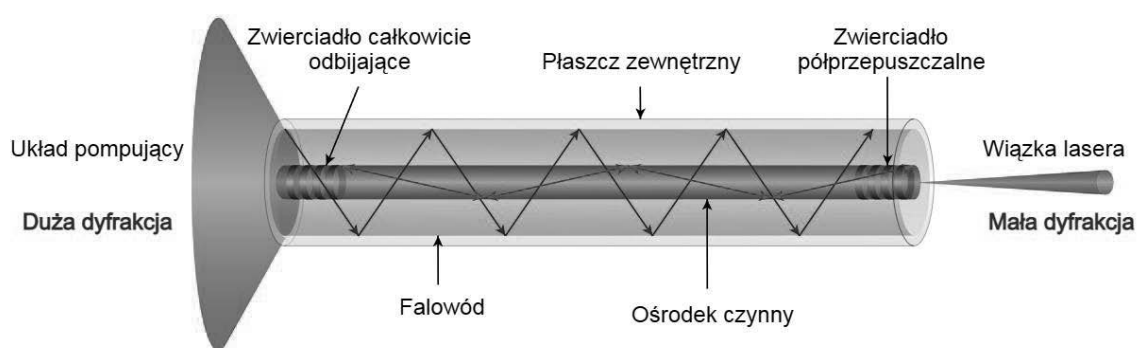
Słowa kluczowe: laser, obróbka powierzchni, automatyzacja, kontrola jakości, bezpieczeństwo pracy, własność intelektualna

1. WSTĘP

Historia laserów (LASER z ang. *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) sięga lat 60-tych XX wieku, kiedy to Amerykanin - Theodore Maiman pobudził do emisji pierwszej wiązki światła laserowego pręt z rubinu (kryształ korundu domieszkowany chromem), umieszczony wewnątrz potężnej lampy błyskowej. Jednak dopiero opracowane

w latach 80-tych lasery dużej mocy pozwoliły na używanie ich do celów komercyjnych. Dzięki postępującemu rozwojowi tej technologii, coraz częściej jest ona wykorzystywana na co dzień w przemyśle [1, 2].

Lasery jest źródłem spójnego, monochromatycznego promieniowania elektromagnetycznego. Ogólna zasada działania lasera opiera się na wymuszeniu promieniowania z materiału (ośrodka czynnego) poprzez doprowadzenie do niego wymaganej energii. Każdy laser składa się z rezonatora optycznego, zewnętrznego układu pompującego oraz wzbudzonego ośrodka czynnego i działa dzięki zjawisku emisji wymuszonej. Układ pompujący dostarcza energię do ośrodka czynnego, w celu wytworzenia w nim tzw. inwersji obsadzeń (doprowadzenie do stanu wzbudzonego, w którym znajduje się większa liczba atomów, niż w stanie podstawowym). Wyłącznie w takim przypadku liczba wyemitowanych fotonów jest większa od liczby zaabsorbowanych. Liczba fotonów ulega zwielokrotnieniu przechodząc przez ośrodek czynny, gdzie każdy z nich wymusza emisję dwóch kolejnych. Rezonator optyczny, który składa się z dwóch zwierciadeł (jedno całkowicie odbijające, drugie częściowo przepuszczalne) równoległych do siebie i prostopadłych do osi optycznej ośrodka czynnego pozwala na uporządkowaną emisję promienia lasera, poprzez umożliwienie fotonom o danej długości fali oraz odpowiednim kierunku wielokrotne przejście przez ośrodek czynny i ich powielenie w zjawisku emisji wymuszonej. Samą wiązkę lasera można na końcu zogniskować do bardzo małych średnic, rzędu nawet kilku μm . Schemat budowy i działania współczesnego lasera przedstawia rysunek 1 [1, 3].



Rysunek 1. Schemat budowy lasera [4].

Figure 1: Schematic of the laser structure [4].

Znane i używane na co dzień m. in w efektach wizualnych, czy jako wskaźniki podczas prezentacji lasery różnią się od tych stosowanych w przemyśle nie tylko mocą, ale również sposobem pracy czy widmem promieniowania, w którym dany laser pracuje. Wobec powyższego, lasery ze względu na moc możemy podzielić na [1]:

- Lasery o dużej mocy – *ang. soft lasers*,
- Lasery o średniej mocy – *ang. mid lasers*,
- Lasery o małej mocy – *ang. hard lasers*.

Kolejnym podziałem jest klasyfikacja laserów ze względu na charakter pracy [5, 6]:

- Lasery pracy ciągłej (CW) z *ang. continuous wave mode* – wiązka lasera generowana jest w sposób stały, a układ pompujący zapewnia nieustanne wzbudzenie ośrodka czynnego,

- Lasery impulsowe (PM) z *ang. pulse mode* – aktywne medium jest wzbudzone skokowo. Wielkościami charakterystycznymi pracy dla tego rodzaju lasera są: czas trwania, częstotliwość i energia impulsu,
- Lasery udarowe (GMP) z *ang. giant pulses* – charakteryzuje je bardzo krótki czas trwania impulsu, który jest mierzony w nano lub nawet pikosekundach. Warunkiem tworzenia się promieniowania udarowego jest stałe pompowanie aktywnego medium przy małej mocy oraz moc impulsu większa od mocy wzbudzenia. Wiązka udarowa odznacza się mocą rzędu kilkuset kW i częstotliwością kilkuset kHz

Lasery można również kategoryzować w zależności od widma promieniowania, w których pracują [7]:

- Lasery pracujące w podczerwieni,
- Lasery pracujące w części widzialnej,
- Lasery pracujące w nadfiolecie.

| Typ lasera | dł. fali μm |
|--------------------------------------|---------------------------|
| Fluorek Argonu (ultrafiolet) | 0.193 |
| Chlorek Ksenonu (ultrafiolet) | 0.308 |
| Fluorek Ksenonu (ultrafiolet) | 0.351 |
| Azot | 0.337 |
| Hel Kadm (fiolet) | 0.441 |
| Krypton (niebieski) | 0.476 |
| Argon (niebieski) | 0.488 |
| miedź - opary (zielony) | 0.514 |
| Hel Neon (zielony) | 0.543 |
| Krypton (żółty) | 0.568 |
| miedź - opary (żółty) | 0.570 |
| Hel Neon (żółty) | 0.594 |
| Hel Neon (pomarańczowy) | 0.610 |
| Hel Neon (czerwony) | 0.633 |
| Hel Neon (bliska-podczerwień) | 1.15 |
| Erb (bliska-podczerwień) | 1.504 |
| CO ₂ (daleka-podczerwień) | 10.6 |

Rysunek 2. Widmo promieniowania, w których pracują różne typów laserów [7].
 Figure 2: The spectrum of radiation in which different types of lasers operate [7].

Jednym z najistotniejszych kryteriów podziałowym dla laserów jest występujący ośrodek czynny. Ma on niebagatelny wpływ na długość i moc emitowanej fali, co bezpośrednio definiuje spektrum zastosowań danego lasera. Wyróżnia się [8, 9]:

- Lasery oparte na ciele stałym – ich ośrodki czynne składają się z substancji o budowie amorficznej lub krystalicznej. Przykładem jest klasyczny laser rubinowy, a także laser półprzewodnikowy (diodowy).
- Lasery oparte na cieczy – jako ośrodek czynny występują aktywne centra zawieszone w cieczy. Tą grupę reprezentują lasery barwnikowe.

- Lasery oparte na gazach – ośrodkiem czynnym są gazy, pary metali lub mieszaniny gazów z parami metali. Występują tutaj lasery argonowe, helowo-neonowe czy lasery na tlenku węgla.

Analizując obecne tendencje światowego przemysłu warto zauważyć, że prym wiodą lasery stałe z czynnym elementem krystalicznym typu Nd:YAG, Yb:YAG o geometrii dyskowej lub prętowej. Istotny udział mają również lasery o charakterze włóknowym (diodowe, światłowodowe), których moc wiązki laserowej dochodzi do 100 kW. W poniższej tabeli 1 scharakteryzowano podstawowe własności wybranych laserów spawalniczych [10, 8].

Tabela 1 Charakterystyka cech fizycznych i parametrów technicznych wybranych laserów [8].
Table 1 Characteristics of physical features and technical parameters of selected lasers [8].

| Rodzaj lasera | Laser CO ₂ | Nd:YAG | Laser włóknowy Yb |
|---|-----------------------|-------------------|-------------------|
| Ośrodek czynny | Gaz | Pręt krystaliczny | Włókno |
| Długość emitowanej fali, μm | 10,6 | 1,06 | 1,07 |
| Moc wyjściowa, kW | Ponad 15 | Ponad 5 | Ponad 20 |
| Mobilność lasera | Mała | Mała | Duża |
| Gabaryty lasera | Bardzo duże | Średnie | Małe |
| Przybliżony koszt lasera na 1 kW mocy, 1000 USD | 60 | 150 | 130 |

Porównując informacje, dotyczące mechanizmu działania współczesnych laserów oraz ich podstawowe parametry, można sformułować następujące zalety tych urządzeń [1-11]:

- Są łatwe w sterowaniu.
- W ich budowie nie muszą znajdować się złożone układy optyczne, przeznaczone do prowadzenia wiązki laserowej, a które generują straty energii rzędu 30%.
- Są stabilne.
- Mają niewielkie gabaryty.
- Posiadają wysoki współczynnik absorpcji promieniowania.
- Umożliwiają uzyskanie dowolnego kształtu ogniska wiązki laserowej (kwadratowy, prostokątny, kołowy lub liniowy).

2. TECHNOLOGICZNE I MATERIAŁOWE ASPEKTY LASEROWEJ OBRÓBKII POWIERZCHNIOWEJ

Podstawowymi wyznacznikami technologiczności procesów laserowej obróbki powierzchniowej są zarówno parametry pracy lasera, jak i obrabianej przez niego powierzchni. Wobec powyższego rozwój technik laserowych jest nierozdzielnie połączony z postępującymi modyfikacjami własności materiałów. Źródła literaturowe prezentują wiele ściśle powiązanych ze sobą zależności, dzięki którym wyznacza się optymalne wartości określonych współczynników. Kluczowymi dla procesu laserowej obróbki powierzchni są parametry [11, 12]:

- Średnica i długość ogniska wiązki lasera – ma bezpośredni wpływ na głębokość penetracji lasera. Im dłuższa ogniskowa tym łatwiej obrabiać grubsze materiały.
- Prędkość obróbki – ściśle zależna od mocy urządzenia i skomplikowania danego detalu. Proporcjonalnie zmniejsza się wraz ze stopniem skomplikowania kształtów.
- Gęstość mocy źródła promieniowania laserowego – aby zapewnić wysokiej jakości obróbkę nie jest konieczne stosowanie maksymalnej możliwej mocy lasera. Ten parametr ściśle zależy od rodzaju i grubości obrabianego materiału.
- Rodzaj gazu towarzyszącego – wywiera bezpośredni wpływ na prędkość obróbki i jej jakość.
- Ciśnienie gazu roboczego – dobierane jest na podstawie rodzaju i grubości materiału obrabianego. Zgodnie z praktyką inżynierską unika się stosowania gazów aktywnych, które mogą powodować nadmierne wypalanie materiału.

Rodzaj stosowanej atmosfery gazowej jest ściśle powiązany z rodzajem materiału, który może być poddany obróbce laserowej. Nowoczesne technologie obróbki laserowej powierzchni umożliwiają kształtowanie praktycznie wszystkich dostępnych materiałów. Zdecydowanie najpopularniejsze są stale, szczególnie należące do grupy stali odpornych na korozję i trudnordzewiejących. W ten sposób poprawiane są ich własności trybologiczne i antykorozyjne [2]. Laserowo obrabiane są również materiały kompozytowe, czego przykładem jest metoda laserowego stopowania. Znane są także metody obróbki powierzchniowej materiałów ceramicznych, nawet tych z grupy trudnoobrabialnych, czyli monokrystalicznego diamentu i ZrO_2 [13]. W poniższej tabeli 2 scharakteryzowano wybrane gazy robocze, a także przedstawiono korelację między zastosowanym gazem a preferencyjnie dobranym do niego materiałem [11, 12]:

Tabela 2 Charakterystyka wybranych gazów roboczych i obrabianych laserowo materiałów [11, 12]
 Table 2 Characteristics of selected work gases and laser-treated materials [11, 12]

| Gaz | Charakterystyka gazu | Obrabiany materiał |
|-----------|--|---|
| Powietrze | Powszechnie stosowane ze względu na cenę i ogólnodostępność, pod warunkiem, że nie jest wymagana dobra jakość obrabianych powierzchni. | Aluminium, tworzywa sztuczne, drewno, materiały kompozytowe, tlenki glinu, szkło, guma, kwarc |
| Tlen | Chętnie stosowane w stalach, w których występuje duża zawartość żelaza, ze względu na agresywną egzotermiczną reakcję między tymi pierwiastkami. Umożliwia to stosowanie niższego ciśnienia gazu, co przekłada się na niższe koszty eksploatacji. Istotna jest czystość tego gazu, która warunkuje precyzję i jakość obróbki. Materiały o dużym powinowactwie do tworzenia tlenków są bezwzględnie zdyskwalifikowane do obróbki z wykorzystaniem tlenu, np. tytan. | Stale węglowe, stale niskostopowe, stale odporne na korozję, miedź |

| | | |
|-------|---|---|
| Azot | Jego czystość nie wpływa na jakość i precyzję obróbki, a ponadto przy odpowiedniej czystości azotu obrabiane powierzchnie są wolne od tlenków, co ma duże znaczenie dla stali odpornych na korozję. | Stale odporne na korozję, aluminium, stopy niklu |
| Argon | Jako gaz doskonały jest preferowany do obróbki powierzchni reaktywnych i trudnotopliwych, szczególnie tych z dużym powinowactwem do tworzenia tlenków i azotków. | Stale specjalne, wysokostopowe i stopy niklu, aluminium i jego stopy, tytan, tantal, cyrkon |

Równie istotne co materiały wzbogacane na drodze technik laserowej obróbki powierzchniowej są materiały stopujące. W zależności od struktury i własności chemicznych można podzielić je na grupy [10]:

- Metale: Co, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Ta, W.
- Stopy metali: Co-Cr, Co-W, Fe-Cr, C-Cr-Mn, Cr-Ti.
- Tlenki: Cr₂O₃, TiO₂.
- Węgliki: TiC, NbC, TaC, WC, VC.
- Niemetale: C, N₂, B, Si.

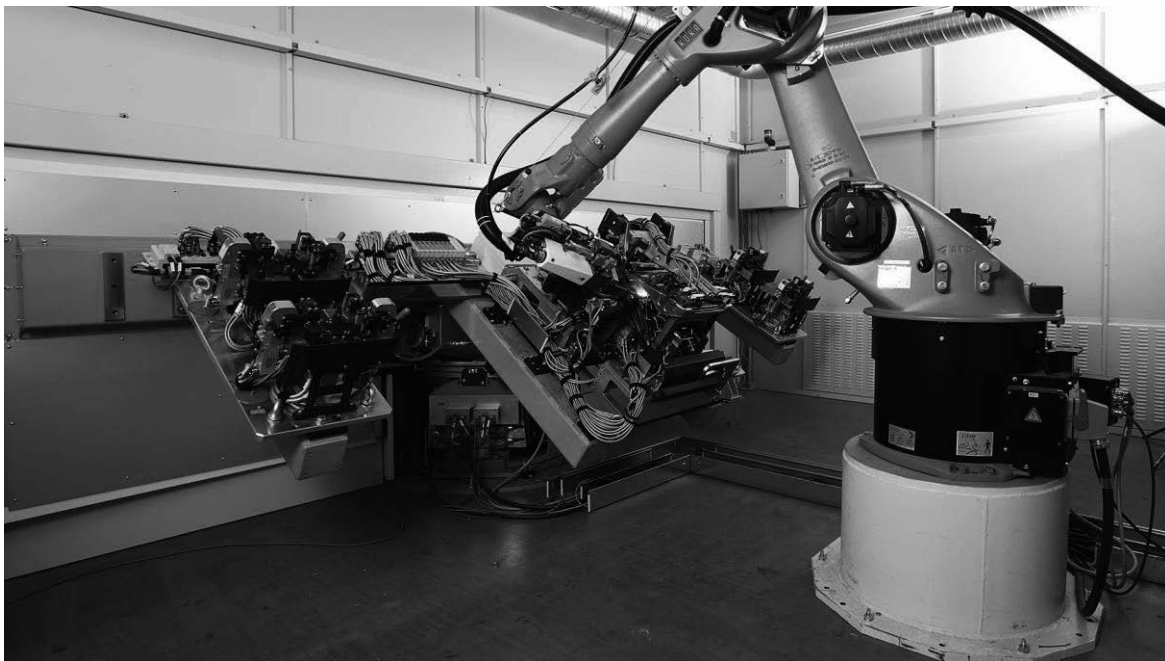
Wraz z zastosowaniem technologii CNC, technika laserowa zrewolucjonizowała proces wytwarzania i obróbki przedmiotów. Jest wykorzystywana między innymi do cięcia, spawania czy obróbki powierzchniowej. Wyróżnia się procesy [10, 14]:

- Laserowej obróbki cieplnej – głównie jest to hartowanie oraz wyżarzanie. Dzięki generowaniu wysokiej temperatury nagrzewania oraz prędkości chłodzenia większej od krytycznej umożliwia uzyskanie roztworów silnie przesyconych. Utworzone zmiany struktury prowadzą do znacznego polepszenia własności mechanicznych i trybologicznych.
- Laserowego przetapiania powierzchni – proces zachodzący w bardzo krótkim czasie, podczas którego niewielka część energii przenika w głąb materiału, generując duży gradient temperaturowy między poszczególnymi warstwami. Prowadzi to do szybkiego krzepnięcia, które owocuje uzyskaniem jednorodnej i drobnokrystalicznej warstwy wierzchniej, o dużej odporności na ścieranie.
- Laserowego stopowania – określanego jako wzbogacanie, które polega na wprowadzeniu pierwiastków stopowych do warstwy wierzchniej w postaci folii, taśm czy płytek. Uzyskana warstwa wierzchnia ma odmienne właściwości zarówno w stosunku do materiału rodzimego jak i stopującego. Cechuje się zwiększoną twardością, wytrzymałością zmęczeniową, polepszonymi własnościami trybologicznymi i antykorozyjnymi. Należy zwrócić uwagę, iż proces prowadzi do zwiększenia chropowatości powierzchni, dlatego zalecana jest następnie obróbka mechaniczna.
- Laserowego wtapienia – proces polegający na topieniu osnowy materiału poprzez działanie wiązki lasera, w celu dostarczenia do niej cząstek wzmocnienia. Operacja przebiega w osłonie gazów roboczych obojętnych, np. argonu lub helu.

- Laserowego natapiania – znane również jako napawanie lub platerowanie, polegające na stopieniu masywnej części materiału wierzchniego i cienkiej warstwy podłoża. Proces przeprowadzany jest powszechnie w celu regeneracji części maszyn oraz przywrócenia ich dokładności wymiarowo-kształtowej. Jest to proces wysoko zautomatyzowany.

3. AUTOMATYZACJA I MECHANIZACJA PROCESÓW LASEROWEJ OBRÓBKII POWIERZCHNI

Pierwotnie laser skonstruowany był na wzór ówczesnie znanych masywnych urządzeń do obróbki mechanicznej. W miarę rozwoju przemysłowego jego gabaryty znacznie pomniejszono i zoptymalizowano. Stale rosnące wymagania odnośnie dokładności wymiarowo-kształtowej detali, które mogą posiadać skomplikowane powierzchnie wymusiły opracowanie technologii o zwiększonej dokładności. Szczególnie procesy teksturowania i piaskowania powierzchni, które będą pełniły odpowiedzialne funkcje, np. w procesach przetwórstwa tworzyw sztucznych jako matryce. Dzięki możliwości sterowania samą wiązką, a nie obrabianym przedmiotem, technologia laserowa zaczęła pozwalać na obróbkę dużo większych przedmiotów oraz w trudno dostępnych miejscach. Przykładem może być grawerowanie danych alfanumerycznych czy tzw. blasting, czyli technika umożliwiająca nadawanie powierzchni ściśle określonej chropowatości w skali Ra. Należy zwrócić uwagę, że operacje te byłyby niemożliwe do przeprowadzenia bez sterowanych automatycznie maszyn obróbkowych wyposażonych w głowice laserowe [15]. Przykład urządzenia do obróbki laserowej pokazano na rysunku 3 [16].



Rysunek 3. Rozwiązanie automatycznego lasera firmy KUKA CEE GmbH [16].

Figure 3: An automated laser solution from KUKA CEE GmbH [16].

Obecnie odnotowuje się stale rosnący wzrost automatyzacji linii produkcyjnych. Osiągnięcia współczesnego przemysłu umożliwiły skonstruowanie kompleksowych i rozbudowanych stanowisk produkcyjnych, gdzie roboty są w stanie wykonywać operacje

zarówno autonomicznie jak i synchronicznie. Roboty wykorzystujące proces laserowej obróbki powierzchni zapewniają wysoką powtarzalność, łatwość manipulacji w czasie produkcji oraz pozwalają na wyeliminowanie błędów spowodowanych długotrwałą pracą operatora. Branża motoryzacyjna szczególnie czerpie z osiągnięć automatyzacji obróbki laserowej. To sztandarowy przykład produkcji seryjnej, od której wymaga się wysokiej powtarzalności i porównywalnej jakości produkowanych elementów. Zautomatyzowany laser jest w stanie ukształtować skomplikowane i rozwinięte powierzchnie z bardzo dużą dokładnością. Mimo oczywistych superlatyw nawet najbardziej zaawansowanym na chwilę obecną robotom brakuje elastyczności i swego rodzaju inteligencji w działaniu. Powoduje to, że nie są w stanie sprostać elementom, od których oczekuje się najwyższej jakości wykonania. Kompromisem w tych przypadkach są lasery półautomatyczne, które podlegają w pewnym stopniu kontroli operatora, łącząc precyzję z decyzyjnością. Źródła literaturowe donoszą o szeroko zakrojonych pracach nad metodami sztucznej inteligencji w aspekcie uczenia automatów laserowych reagowania na zaburzenia w produkcji [17-19].

Powszechnie stosowanym rozwiązaniem do laserowego cięcia jest laser ze stołem obróbczym i bramowym manipulatorem wyposażonym właśnie w laser. Taki układ umożliwia wiele konfiguracji ze względu na wielkość stołu czy moc lasera. Przykład takiego urządzenia przedstawia Rysunek 4. Takie urządzenie posiada napędy liniowe, które zapewniają precyzję ruchów w dwóch osiach, układ chłodzenia chroniący maszynę przed przegrzaniem, układ próżniowy, którego zadaniem jest unieruchomienie elementu obrabianego oraz system sterowania maszyną. Nowoczesne maszyny tego typu umożliwiają przygotowanie programu całego procesu cięcia, a co za tym idzie optymalizują proces pod względem czasu, wykorzystania materiału oraz najkorzystniejszego przejścia wiązki tnącej [20].

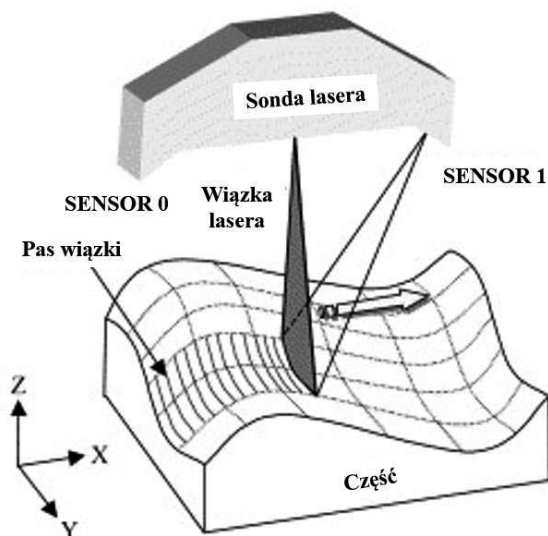


Rysunek 4 Laser z zastosowanym rozwiązaniem bramowego manipulatora [21]
Figure 4 Laser with gated manipulator solution applied [21]

Zdecydowanymi zaletami zrobotyzowanych stanowisk do cięcia laserowego jest, tak jak wspomniano powyżej, szeroko pojęta optymalizacja procesu. Takie maszyny cechują się większą elastycznością produkcyjną czyli szybciej niż tradycyjne metody cięcia pozwalają

wprowadzić do produkcji nawet niewielkie partie nowo produkowanych elementów. Możliwe jest ich szybkie przystosowanie do nowo powstałych potrzeb produkcyjnych. Ponadto nowe zrobotyzowane systemy cięcia laserowego dają sposobność do tego aby wykonywać przestrzenną obróbkę detali. Przez zastosowanie sterowania numerycznego dużo prostsze staje się archiwizowanie oraz ponowne wdrażanie już kiedyś używanych programów obróbczych w bardzo krótkim czasie operacji przygotowawczych. Dodatkowo używając takiego rodzaju sterowania spotykamy się z dużo większą powtarzalnością procesu czyli jednoznacznie przemawia to za większą dokładnością i jakością powierzchni ciętych laserowo. Wydajne zrobotyzowane stanowisko do cięcia redukuje koszty pracownicze, materiałowe oraz zmniejsza niebezpieczeństwo pracy dla pracowników produkcji. Cechuje je również duża wszechstronność, ponieważ na tym samym stanowisku możemy przeprowadzać proces cięcia jak i np. spawania. Jedynym ograniczeniem jest zainstalowanie odpowiedniej głowicy w robocie [20].

Pozyskiwanie danych o kształcie części fizycznej jest niezbędnym procesem w inżynierii odwrotnej (z ang. reverse engineering), a także przy kontroli kształtu gotowych wyrobów. Jakość zrekonstruowanego modelu powierzchni zależy od rodzaju i dokładności mierzonych danych punktowych, a bieżąca kontrola wytwarzanych elementów pozwala na wczesne wychwycenie błędów produkcyjnych. Obecnie CMM (współrzędnościowa maszyna pomiarowa) i trójwymiarowy (3D) skaner laserowy są szeroko stosowane w dziedzinie inżynierii odwrotnej i kontroli jakości. Większość maszyn współrzędnościowych wykorzystuje sondę wyzwalającą, ale istnieją te z mechaniczną, analogową sondą skanującą. Z kolei skanery laserowe mogą w krótkim czasie uzyskać dużą ilość danych punktowych metodą bezkontaktową. Dokładność skanerów laserowych wzrasta, dlatego znajdują one coraz szersze zastosowania w przemyśle [22,23].



Rysunek 5. Mechanizm skanowania laserowego [23]

Figure 5: Laser scanning mechanism [23].

W skanowaniu laserowym złożonych części 3D trudno jest określić liczbę niezbędnych skanów, kierunki skanów i ścieżki skanowania, ponieważ urządzenie ma kilka ograniczeń optycznych, takich jak głębokość ostrości (DOF), pole widzenia (FOV) i samookluzja. Ręczne

skanowanie części zajmuje dużo czasu, często wymaga wielu prób i jest obciążone błędem ludzkim. Aby rozwiązać ten problem, potrzebny jest zautomatyzowany system pomiarowy, w którym generowanie planu skanowania i skanowanie odbywa się automatycznie. Mechanizm laserowego skanera ilustruje Rysunek 5 [23,24].

Pas wiązki lasera jest rzutowany na powierzchnię, a odbita wiązka jest wykrywana przez kamery CCD. Dzięki przetwarzaniu obrazu i metodzie triangulacji pozyskiwane są trójwymiarowe współrzędne. Sonda laserowa jest zamontowana na trójosiowym mechanizmie transportowym i porusza się po ścieżce skanowania, która składa się z szeregu z góry określonych odcinków linii. Obraca się również w dwóch kierunkach. Gdy skaner laserowy przechwyci obraz, system automatycznie wyszukuje ostrość optyczną i zachowuje odległość. Operator nie może zmienić długości paska laserowego i odległości odstawienia. Ponieważ skaner laserowy składa się z czujników optycznych i mechanicznych części ruchomych, podczas pomiaru określonego punktu na części muszą być spełnione różne ograniczenia. Robotyzacja systemu pozwala na automatyczne wygenerowanie optymalnego planu skanowania, badając złożoną część o dowolnym kształcie, której podany jest model CAD. Plan skanowania zawiera liczbę skanów, kierunki skanowania i ścieżki skanowania. Również kąt obrotu i wartość przesunięcia wymagane do transformacji współrzędnych są wyodrębniane z informacji o kierunku skanowania. Dzięki tym wartościom część może być automatycznie pozycjonowana i precyzyjnie skanowana w krótkim czasie za pomocą zmotoryzowanego stołu obrotowego. Zautomatyzowany system pozycjonowania części może zaoszczędzić dużo czasu i poprawić jakość przechwyconych danych. Ponadto proces rejestracji jest uproszczony, dzięki czemu nadmierne przetwarzanie danych jest drastycznie zmniejszone, a błędy spowodowane przez operatora zminimalizowane [23,24].

4. KONTROLA JAKOŚCI ELEMENTÓW OBRABIANYCH LASEROWO

Kontrola jakości elementów poddawanych obróbce laserowej jest bardzo ważnym etapem procesu, ponieważ pozwala na wykrycie defektów przed dostarczeniem elementów do klienta. Jednak w zależności od technologii wykorzystywanej w procesie, kontrola jakości potrafi się znacząco różnić. Uwarunkowane jest to dużą różnorodnością laserowej obróbki laserowej, ponieważ laserem jesteśmy w stanie obrabiać warstwę wierzchnią detalu, jesteśmy w stanie trwale połączyć dwa elementy lub trwale podzielić dany detal oraz wiele innych działań. Tak jak różne są wyżej wspomniane operacje i procesy technologiczne tak samo różnią się od siebie sposoby ich kontroli i poprawności ich przeprowadzania [2].

Przykładem kontroli jakości elementów obrabianych laserowo są np. badania opisane w normie PN-EN ISO 9013:2017, która dotyczy cięcia termicznego, klasyfikacji cięcia termicznego i specyfikacji geometrii wyrobu i tolerancji jakości. Podczas operacji cięcia laserowego zależy nam, aby powierzchnia cięcia była jak najlepsza pod względem chropowatości przy możliwie jak najmniejszej ilości dostarczonego do materiału ciepła oraz aby cięcie było liniowe i prostopadłe do powierzchni cięcia. Najistotniejszymi z parametrów służącymi do określania jakości cięcia są średnia wysokość profilu (Rz5) oraz tolerancja prostopadłości lub nachylenia (u). Pierwsza z podanych wielkości charakterystycznych określa chropowatość powierzchni, której uzyskanie na odpowiednim poziomie, wymaga w każdej metodzie cięcia, dobrania odpowiednich parametrów wyznaczanych zazwyczaj licznymi próbami. Chropowatość powierzchni jest tym większa im większa jest grubość ciętego materiału. Tolerancja prostopadłości lub nachylenia dotyczy zagadnienia zachowania prostoliniowości cięcia. Do określania poziomu jakości powierzchni ciętych na podstawie

średniej wysokości profilu i tolerancji prostopadłości służą, podane w normie PN-EN:ISO 9013:2017 przedziały poszczególnych wartości, określające poszczególne zakresy. Im większa wartość liczbową określonego zakresu tym jakość cięcia termicznego jest gorsza. Wartości graniczne danych zakresów są wartościami zależnymi od grubości (a) obrabianego elementu. Przedziały powyżej wspomnianych wartości przedstawione zostały w tabelach 3 i 4. Dodatkowymi wartościami charakterystycznymi wykorzystywanymi do oceny jakości cięcia są: odchyłka cięcia (n), topienie górnej krawędzi (r) oraz możliwość wystąpienia żuźla lub stopionych kropli na dolnej krawędzi cięcia. Jednak nie zawsze są one wykorzystywane, ponieważ ich dobór zależy od wykorzystywanej metody oraz przeznaczenia detalu obrabianego [25].

Tabela 3 Zakresy dla średniej wysokości profilu Rz5 [25]
Table 3 Ranges for average profile height Rz5 [25].

| Zakres | Średnia wysokość profilu Rz5 [μm] |
|--------|--|
| 1 | 10 + (0,6a mm) |
| 2 | 40 + (0,8a mm) |
| 3 | 70 + (1,2a mm) |
| 4 | 110 + (1,8a mm) |

Tabela 4 Zakresy dla tolerancji prostopadłości i nachylenia [25]
Table 4 Ranges for perpendicularity and inclination tolerances [25]

| Zakres | Tolerancja prostopadłości lub nachylenia, u [mm] |
|--------|--|
| 1 | 0,05 + 0,003a |
| 2 | 0,15 + 0,007a |
| 3 | 0,4 + 0,01a |
| 4 | 0,8 + 0,02a |
| 5 | 1,2 + 0,035a |

W przypadku operacji spawania laserowego kontroli jakości podlegają złącza, których kontrola jest określona przez szeregi norm, ustaleń projektowych, ustaleń odbioru z klientami oraz inspektorami odbierającymi dany projekt. Dobór metod badawczych zależy również od stopnia skomplikowania wykonania złącza oraz zastosowania przedmiotu. Zbiór badań niszczących i nieniszczących pozwala kompleksowo poznać właściwości i ujawnić wady detalu. Do badań niszczących możemy zaliczyć statyczną próbę rozciągania, próbę zginania, próbę udarności, badanie twardości, wszelkie badania metalograficzne związane z poprawnym kształtem spoiny, określeniem strefy wpływu ciepła, określeniem struktury materiału i zmian, które pod wpływem ciepła zaszły w materiale i wiele innych. Badania niszczące są istotnym elementem procesu produkcyjnego czy też remontowego, ponieważ odgrywają kluczową rolę przy doborze parametrów obróbki cieplnej i plastycznej, które znacząco wpływają na własności mechaniczne danego materiału. Jednakże wadą tego rodzaju badań jest fakt, że aby zbadać dany element musi on zostać ówczesnie zniszczony. Natomiast do badań nieniszczących zaliczamy badania wizualne (VT), penetracyjne (PT), magnetyczno – proszkowe (MT),

radiograficzne (RT) oraz ultradźwiękowe (UT) oraz badanie prądami wirowymi. Każda z metod pozwala na kontrolę detalu bez potrzeby jego wcześniejszego zniszczenia i ujawnia wady lub niezgodności możliwe do wykrycia za pomocą danej metody. Badania VT, PT, MT umożliwiają np. wykrycie wad lub niezgodności powierzchniowych takich jak pęknięcia czy pęcherze otwarte, metody RT i UT są nazywane badaniami objętościowymi co oznacza, że pozwalają nam określić jakość wykonania spoiny w miejscach niedostępnych dla ludzkiego oka np. wewnątrz spoiny. Wykorzystują do tego promieniowanie rentgenowskie albo ultradźwięki. Każda z metod posiada swoje zalety, ale również wady dlatego aby uzyskać wiarygodne wyniki badań należy badać dany element przemyślaną kombinacją poszczególnych badań. Dla przykładu jeżeli chcielibyśmy zbadać złącze wielościgowe ukosowane na „v” ze stali ferromagnetycznej to wskazane byłoby przeprowadzenie badania VT i MT w celu wykrycia wad i wskazań na powierzchni oraz RT i UT, aby wykluczyć możliwość wystąpienia niezgodności i wad objętościowych występujących wewnątrz złącza. Oczywiście znaczącym czynnikiem mającym na celu ograniczenie ilości wykonywanych badań jest ich cena, ponieważ przy dużej ilości elementów znacząco wzrastają koszty wykonania projektu dlatego należy rozważyć planować takie prace [26-29].

Interesującym kierunkiem rozwoju badań wykorzystywanych w kontroli jakości jest hybryda badań niszczących i nieniszczących. Przykładem takiego badania jest pomiar twardości metodą ultradźwiękową (UCI) wykorzystująca moduł Younga. Rysunek nr 6 przedstawia sposób dokonywania pomiarów oraz rozmiary urządzenia, które jest mobilne w przeciwieństwie do tradycyjnych, stacjonarnych urządzeń do pomiarów twardości. Wadą tej metody jest mniejsza dokładność pomiarów względem stacjonarnych pomiarów, niemniej jednak niedokładność ta nie jest bardzo duża. Zdecydowaną zaletą metody UCI jest mobilność urządzenia oraz brak potrzeby niszczenia elementu w celu dokonania pomiaru [30].



Rysunek 6 Przedstawienie urządzenia do badania UCI [30]

Figure 6 Depiction of the UCI testing device [30].

Obecnie coraz powszechniejsze jest posiadanie różnego rodzaju certyfikatów jakościowych i spełnianie wymagań związanych z różnego rodzaju systemów zarządzania jakością. Jednym z takich dokumentów jest norma PN-EN ISO 9001, a dla jednostek

zajmujących się m.in. takimi badaniami jak opisano powyżej określających jakość detali poddawanych obróbce laserowej obowiązuje norma PN-EN ISO 17025, która w ostatnich latach jest wymagana przez coraz to szersze grono klientów [31-32].

5. OCENA BEZPIECZEŃSTWA INTERAKCJI NA OPERATORA ZE ŚRODOWISKIEM OBRÓBKİ LASEROWEJ

Obróbka laserowa powierzchni poza tym, że niesie za sobą wiele własności niespotykanych w żadnym innym rodzaju obróbki, posiada również wady. Jedną z nich jest narażenie na niebezpieczeństwo operatora lasera. Wiązka lasera jest silnie skoncentrowaną wiązką energii, która jest w stanie obrabiać materiały bardzo wytrzymałe więc z łatwością jest w stanie wyrządzić krzywdę człowiekowi. Dlatego tak ważne jest zachowanie wszelkich środków ostrożności i przestrzegania zasad BHP [6].

Aby zapewnić bezpieczeństwo operatora Polska Norma PN-EN 60825-1:2014-11 uporządkowała urządzenia laserowe według 7 klas. Każda z nich prezentuje skutek oddziaływania lasera na tkanki biologiczne człowieka [33].

Tabela 5 Klasyfikacja urządzeń laserowych [33]

Table 5 Classification of laser devices [33]

| Klasa lasera | Opis |
|--------------|---|
| 1 | Lasery bezpieczne w racjonalnych warunkach pracy |
| 1M | Lasery emitujące promieniowanie w zakresie długości fal od 302,5 do 4000 nm, które są bezpieczne w racjonalnych warunkach pracy, ale mogą być niebezpieczne podczas patrzenia w wiązkę przez przyrządy optyczne |
| 2 | Lasery emitujące promieniowanie widzialne w przedziale długości fal od 400 do 700 nm. Ochrona oka jest zapewniona w sposób naturalny przez instynktowne reakcje obronne |
| 2M | Lasery emitujące promieniowanie widzialne w przedziale długości fal od 400 do 700 nm. Ochrona oka jest zapewniona w sposób naturalny przez instynktowne reakcje obronne, ale mogą być niebezpieczne podczas patrzenia w wiązkę przez przyrządy optyczne |
| 3R | Lasery emitujące promieniowanie w zakresie długości fal od 302,5 nm do 10 ⁶ nm, dla których bezpośrednie patrzenie w wiązkę jest potencjalnie niebezpieczne |
| 3B | Lasery, które są niebezpieczne podczas bezpośredniej ekspozycji promieniowania. Patrzenie na odbicia rozproszone jest zwykle bezpieczne |
| 4 | Lasery, które wytwarzają niebezpieczne odbicia rozproszone. Mogą one powodować uszkodzenie skóry oraz stwarzają zagrożenie pożarem. Podczas obsługi laserów klasy 4 należy zachować szczególną ostrożność |

Podstawowym zagrożeniem dla obsługi urządzeń laserowych jest uszkodzenie wzroku i skóry. Laser skierowany w stronę oka skupia energię oddziaływania na małej powierzchni

siatkówki, a w konsekwencji ją uszkadza. Skutkami nieodpowiedniego zabezpieczenia wzroku może być: oparzenie rogówki, katarakta, przymglenie rogówki, oparzenie siatkówki, zapalne uszkodzenie rogówki albo fotochemiczne i termiczne uszkodzenia siatkówki. W większości stosowanych laserów zagrożenia dla skóry są mniejsze niż dla oka. Jednak nie można bagatelizować tego zagrożenia, ponieważ światło laserowe może doprowadzić do poparzenia skóry, raka skóry albo efektu starzenia. Sposobem radzenia sobie z powyżej wspomnianymi zagrożeniami jest poprawnie skonstruowane stanowisko do obróbki laserowej oraz stosowanie wszystkich środków ochrony osobistej przez operatora [34, 35].

Do innych zagrożeń związanych z obróbką laserową powierzchni zaliczamy zagrożenie pożarowe związane z używaniem łatwopalnych gazów roboczych. Zapobiegać im możemy za pomocą doboru odpowiednich parametrów procesu oraz częstą kontrolą układów odpowiedzialnych za dostarczanie gazów. Aby laser mógł funkcjonować poprawnie, potrzebna jest mu duża ilość prądu, z którym wiąże się groźba porażenia pracownika. Powinna temu zapobiegać poprawna konstrukcja urządzenia. Niebezpieczeństwem dla dróg oddechowych i prawdopodobnemu zatruciu organizmu są gazy i pary powstałe podczas obróbki. Przepisy BHP wymagają, aby w wypadku takiej sytuacji zapewnić wyciąg lub zagwarantować odpowiednią wentylację pomieszczenia, w którym pracuje laser. Podsumowując powyżej wspomniane zagrożenia można stwierdzić, że obróbka laserowa niesie za sobą wiele niebezpieczeństw, ale stosując się do wszystkich przepisów bezpieczeństwa i zaleceń producenta z łatwością można ich uniknąć [34, 35].

6. OPRACOWANIE WYNIKÓW BADAŃ W ASPEKTCIE OCHRONY WŁASNOŚCI INTELEKTUALNEJ

Prowadząc jakiegokolwiek badania warto chronić własność intelektualną szanując przy tym również ciężką pracę innych. W Polsce widnieją cztery ustawy związane z ochroną własności intelektualnej. Jest to Ustawa o zwalczaniu nieuczciwej konkurencji z 16 kwietnia 1993 r., Ustawa o prawie autorskim i prawach pokrewnych z 4 lutego 1994 r., Ustawa Prawo własności przemysłowej z 30 czerwca 2000 r. oraz Ustawa o ochronie baz danych z 27 lipca 2001 r [36].

Badania laboratoryjne wymagają wielkiego zaangażowania ze strony naukowców. Wiązą się one z wielkimi kosztami, które ponosi się podczas badań. Aby uzyskać ich zadowalające efekty, musimy liczyć się z setką godzin spędzonych w laboratorium. Innowacje, które zostały opracowane przez pracowników laboratorium, mogą stać się początkiem nowych technologii i rozwiązań, które ulepszą proces produkcji takich aspektach jak czas produkcji, czy jakość otrzymywanych elementów. Patenty, które zostają określane mianem „rewolucyjnym” chętnie są wykupowane przez producentów, przez co laboratorium może otrzymać godne wynagrodzenie za włożoną pracę badawczą. Chroniąc własność intelektualną zapobiegamy bezprawnemu wykorzystywaniu pomysłu przez inne firmy, czy instytucje badawcze [37].

7. PODSUMOWANIE

Liczne doniesienia naukowe dowodzą wszechstronności laserowej obróbki powierzchniowej. Innowacyjność tych metod wynika z szerokiego spektrum modyfikacji parametrów procesu, takich jak moc lasera czy skład atmosfer ochronnych. Obecny przemysł ma do zaoferowania wachlarz urządzeń zaopatrzonych w głowice laserowe. Każda z nich

charakteryzuje się innymi parametrami, umożliwiającymi optymalny dobór dopasowany do wymagań obrabianych powierzchni. Wszystkie można ocenić jako wysoko zmechanizowane i zautomatyzowane, co skutkuje dużą precyzją urządzeń. Z tego względu stale rozwijająca się dziedzina laserowej obróbki powierzchniowej stanowi obiecującą ścieżkę dla współczesnego przemysłu.

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu w ramach kształcenia zorientowanego projektowo - PBL, w konkursie V w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, Politechnika Śląska. Praca jest efektem współpracy na mocy umowy międzynarodowej pomiędzy Politechniką Śląską i Chmielnickim Uniwersytetem Narodowym na Ukrainie.

LITERATURA

1. Ziętek B. Lasery, Wydawnictwo Naukowe UMK, Toruń 2008
2. Radziejowska J. Laserowa modyfikacja właściwości warstwy wierzchniej wspomaganą nagniataniem, Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polska Akademia Nauk, Warszawa, 2011
3. <http://matel.p.lodz.pl/show.php?s=e&file=LIM5.pdf> dostęp: 05.01.2022
4. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schematic_diagram_of_high_power_fiber_laser_using_a_double-clad_fiber.svg dostęp: 02.01.2022
5. Arecchi E.T., Schulz-Dubois E.O., Laser handbook volume 1, North-holland Publishing Company, Amsterdam, 1972
6. Czupryński A., Rzeźnikiewicz A., Specjalne technologie spawalnicze w ćwiczeniach laboratoryjnych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2020
7. http://cmf.p.lodz.pl/iowczarek/materialy/fizyka/14lasery_new12i.pdf dostęp: 05.01.2022
8. E. Kannatey-Asibu Jr., Principles of Laser Materials Processing, John Wiley, 2009.
9. Li L., The advances and characteristics of high power diode laser materials processing, Optics and Lasers in Engineering 34,231-253,2000.
10. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, Open Access Library (5) 2011.
11. Pilarczyk J., Spawalnictwo 2”, Wydawnictwo Naukowo-techniczne, Warszawa, 2005
12. Klimpel A. Spawanie Zgrzewanie i cięcie metali, Wydawnictwo Naukowo-techniczne, Warszawa, 1999
13. Mierzwiński D., Walter J. Laserowa modyfikacja warstwy wierzchniej, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej Czasopismo Techniczne 6 (106), 2009.
14. Kusiński J. Lasery i ich zastosowanie w inżynierii materiałowej, Wydawnictwo Naukowe Akapit, Kraków 2000.
15. Cieciska B., Kluz R. Obróbka laserowa powierzchni z wykorzystaniem robota przemysłowego, Technologia i Automatykacja Montażu, 3, 2014, 205-208.
16. Folder reklamowy firmy KUKA CEE GmbH, dostęp: 02.01.2022
17. Lifeng L., Xichen Y., Haiming Z. Planning Strategies for Surface Hardening by Laser Robot, Advanced Materials Research Vols. 433-440, 2012, 5775-5779.
18. Xichen Y. Laser Processing Robot and Its Industrial Applications, Chinese Journal of Lasers, 36, 2009, 2780-2798.
19. Haiming Z., Xichen Y., Lifeng L., Path Planning and Off-line Programming in Laser Remanufacturing Robot System, MACE2010, 2010, 3796-3798.

20. Barczyk J., Kłosowiak M., „Robotyzacja cięcia laserowego”, *Pomiary Automatyka Robotyka*, 6, 2005
21. <http://sklep.cncprofi.com/laser-cnc-profi-620w-3000-x-1500mm.html> dostęp: 06.01.2022
22. K.H. Lee, H. Park, S. Son, A framework for laser scan planning of freeform surfaces, *International Journal of Advance Manufacturing Technology* 171-180 (2001).
23. S. Son, H. Park, K. H.Lee, Automated laser scanning system for reverse engineering and inspection, *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 889-897 (2002).
24. A. Bernard, M. Véron, Analysis and validation of 3D laser sensor scanning process *Annals of the CIRP* 111-114 (1999).
25. Polski komitet normalizacyjny, PN-EN ISO 9013 „*Cięcie termiczne. Klasyfikacja cięcia termicznego. Specyfikacja geometrii wyrobu i tolerancje jakości.*”, Warszawa, 2017
26. Polski komitet normalizacyjny PN-EN ISO 5817:2014-05 „*Spawanie. Złącza spawane ze stali, niklu, tytanu i ich stopów. Poziomy jakości według niezgodności spawalniczych*” Warszawa 2014
27. Polski komitet normalizacyjny PN-EN ISO 23277:2015-05 „*Badanie nieniszczące spoin – Badanie penetracyjne – poziomy akceptacji*” Warszawa 2015
28. Polski komitet normalizacyjny PN-EN ISO 23278:2015-05 „*Badanie nieniszczące spoin – Badanie magnetyczno-proszkowe – poziomy akceptacji*” Warszawa 2015
29. Polski komitet normalizacyjny PN-EN ISO 11666:2018-04 „*Badanie nieniszczące spoin – Badanie ultradźwiękowe – poziomy akceptacji*” Warszawa 2015
30. <https://www.mme-group.com/non-destructive-testing/hardness-testing/> dostęp: 04.01.2022
31. Polski komitet normalizacyjny PN-EN ISO 9001:2015 „*Systemy zarządzania jakością. Wymagania.*” Warszawa 2015
32. Polski komitet normalizacyjny PN-EN ISO 17025:2018 „*Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących*” Warszawa 2018
33. Polski komitet normalizacyjny PN-EN 60825-1:2014-11 „*Bezpieczeństwo urządzeń laserowych – Część 1: Klasyfikacja sprzętu, wymagania i przewodnik użytkownika*”
34. Cenian A., Zaremba E., Frankowski M., Materiały do kursu "Lasery w medycynie", https://www.imp.gda.pl/implaser/nasze_wyklady/bhp/med_main.htm dostęp: 31.12.21r.
35. Abramczyk H., „Potencjalne zagrożenia wynikające z niewłaściwego korzystania z laserów”, Technical University of Lodz, Faculty of Chemistry, Institute of Applied Radiation Chemistry, <http://mitr.p.lodz.pl/raman/LTD5.pdf> dostęp: 31.12.2021
36. <https://poradnikprzedsiębiorcy.pl/-patenty-i-prawo-autorskie-czyli-czym-jest-ochrona-wlasnosci-intelektualnej> dostęp: 02.01.2022
37. Sieńczyło-Chlabicz J., Nowikowska M., Zawadzka Z., Rutkowska-Sowa M., „*Prawo własności intelektualnej, Teoria i praktyka*”, Wolters Kluwer, Warszawa, 2021



28 stycznia 2022
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

MIĘDZYNARODOWA STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Laserowa modyfikacja własności trybologicznych warstwy wierzchniej stali

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

^a Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, SKN Laserowej Obróbki Powierzchniowej
email: patrjan233@student.polsl.pl

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

^c Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva, Žilina, Slovak Republic

Streszczenie: W pracy został przedstawiony przegląd literaturowy z zakresu laserowej modyfikacji własności trybologicznych warstw wierzchnich stali. Dzięki zastosowaniu wielu technik obróbki laserowej możliwe jest uzyskanie pożądanych własności mechanicznych i trybologicznych warstw wierzchnich obrabianych materiałów, co znacząco poprawia czas eksploatacji detalu. Do kluczowych własności należy przede wszystkim twardość obrabianej powierzchni. Przedstawiono również założenia techniki wykorzystującej laser na swobodnych elektronach (FEL).

Abstract: The paper presents a literature review in the field of laser modification of tribological properties of steel surface layers. Thanks to the use of many laser processing techniques, it is possible to obtain the desired mechanical and tribological properties of the surface layers of the processed materials, which significantly improves the service life of the detail. The key properties include, first of all, the hardness of the treated surface. The assumptions of the technique using free electron laser (FEL) are also presented.

Słowa kluczowe: warstwy wierzchnie, obróbka laserowa, inżynieria powierzchni, trybologia

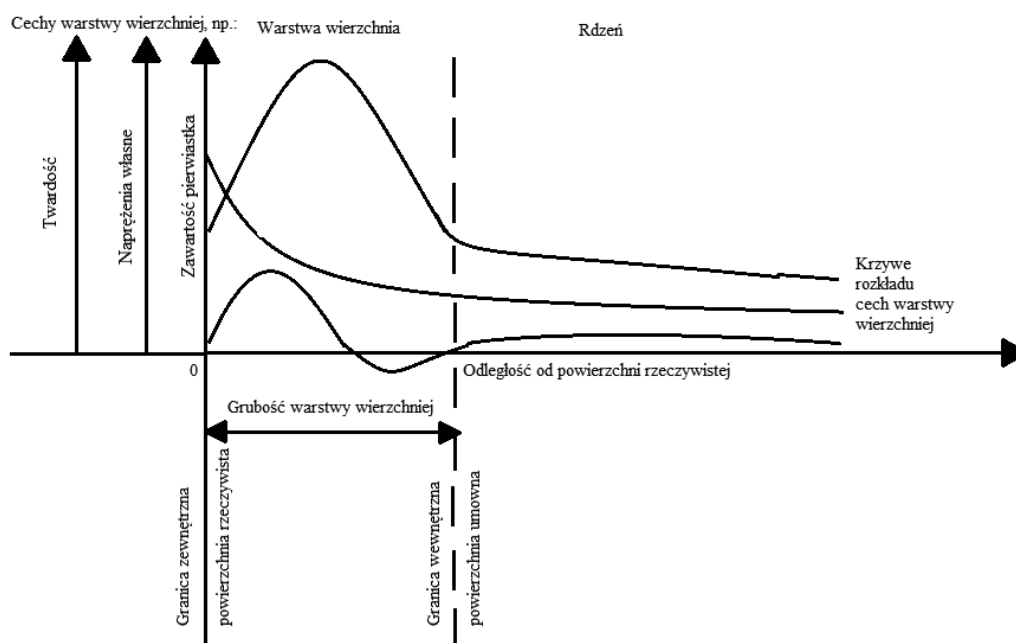
1. WSTĘP

Historia laserów sięga początku lat 60 XIX wieku, kiedy to w 1960 roku Theodore Maiman, zakończył budowę oraz uruchomił pierwszy laser na świecie - laser rubinowy. W przeciągu następnej dekady, powstała imponująca ilość laserów na ośrodkach innych niż rubinowe. Błyskawiczny rozwój technologii laserowych, zawdzięcza się bardzo dużym nadziejom konstruktorów, dotyczącym możliwości zastosowania w bardzo wielu dziedzinach. W dzisiejszych czasach, po ponad 60 latach od wynalezienia pierwszego lasera, technologie laserowe są wykorzystywane niemal w każdym elemencie życia codziennego. Lasery stosowane są m.in. w poziomicach, dalmierzach, termometrach, myszkach komputerowych, napędach CD/DVD do nagrywania i odczytywania danych z nośników, reflektorach

samochodowych, terapiach medycznych, kosmetologii, wskaźnikach. To tylko nieliczne z przykładów, gdzie już zastosowano technologię laserową, jednak pokazują to jaki potencjał i możliwości tkwią w laserach, mimo już i tak bardzo szerokiego spektrum zastosowania w życiu codziennym. Jednak, laser daje również duże możliwości rozwoju w dziedzinach przemysłu. Pozwala na wytwarzanie, przetwarzanie oraz modyfikowanie materiałów czy elementów, w sposób niemożliwy innymi technikami, jak tylko laserowymi. Jednym, z takich zagadnień jest modyfikacja własności trybologicznych warstwy wierzchniej materiałów metalowych. Dzięki laserom, możliwe jest zahartowanie tylko pewnej, określonej części powierzchni próbki, a nie zaś powierzchni całego elementu. Umożliwia to np. podwyższenie odporności na ścieranie elementu, w miejscu styku z innym elementem. W poniższej pracy zweryfikowano wpływ laserowej obróbki powierzchniowej na własności mechaniczne i trybologiczne warstw wierzchnich, na przykładzie stali.

2. CHARAKTERYSTYKA WARSTW WIERZCHNICH MATERIAŁÓW

Według polskiej normy PN-M-04250:1987 warstwa wierzchnia to „warstwa materiału ograniczona rzeczywistą powierzchnią przedmiotu i obejmująca tę powierzchnie oraz część materiału w głąb od powierzchni rzeczywistej, która wskazuje zmienione cechy fizyczne i niekiedy chemiczne w stosunku do cech materiału w głębi przedmiotu”. Warstwa wierzchnia od pozostałej części materiału - rdzenia, możliwa jest do odróżnienia poprzez różnicę umownych wielkości badanych cech (rys. 1). Porównywanymi cechami mogą być: mikrotwardość, naprężenia własne, granica plastyczności, własności sprężyste [1].



Rysunek 1. Schemat przedstawiający różnice w wybranych cechach warstwy wierzchniej i rdzeniu danego materiału [2]

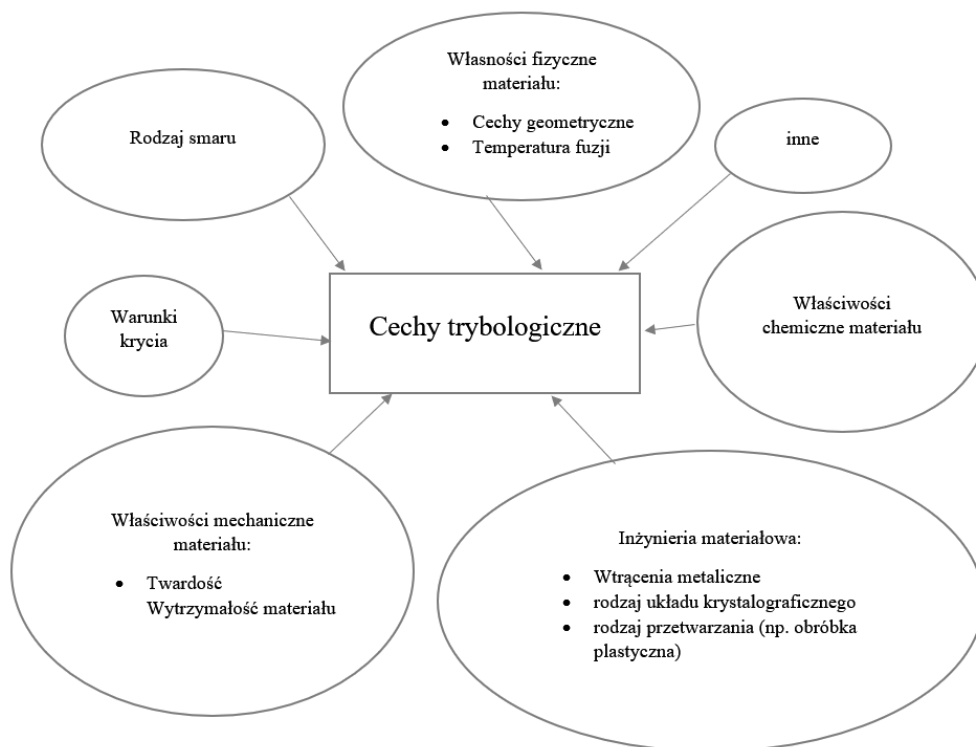
Figure 1. Diagram showing differences in selected top layer features and the core of the material [2]

Technologiczne warstwy wierzchnie powstają na materiale w wyniku prowadzenia badań technicznych, dzięki którym znajdują odpowiednie zastosowanie. Dzięki nim materiał zyskuje lepszą trwałość i wytrzymałość. Jest również bardziej odporny na korozję, zużycie mechaniczne oraz zmęczenie. Istnieje kilka grup wytwarzania technologicznych warstw wierzchnich [1]:

- Mechaniczne
- Ciepłno - mechaniczne
- Ciepłne
- Ciepłno - chemiczne,
- Elektrochemiczne,
- Chemiczne,
- Fizyczne.

3. WŁASNOŚCI TRYBOLOGICZNE WARSTW WIERZCHNICH

Fundamentalnym celem laserowej modyfikacji warstwy wierzchniej stali jest uzyskanie jej pożądanych własności mechanicznych i trybologicznych, które jednoznacznie przekładają się na wydłużenie czasu eksploatacji obrabianego elementu. Na własności przetopionej warstwy bezpośredni wpływ ma nie tylko rodzaj materiału podłoża i tworzywo wykorzystane do stopowania. Kardynalne znaczenie mają parametry przeprowadzonej obróbki laserowej, które implementują przebieg i charakter zachodzących w materiale procesów grzania, topnienia i krystalizacji [2-3].



Rysunek 2. Schemat obrazujący cechy trybologiczne warstw wierzchnich [2-5]

Figure 2. Diagram illustrating the tribological features of the top layers [2-5]

Ze względu na występujące podczas laserowej obróbki powierzchniowej bardzo duże prędkości nagrzewania (sięgające rzędu $10^4 - 10^5$ K/s), przemiany fazowe i uzyskiwane w toku procesu struktury są dalekie od równowagowych. W literaturze opisywane są przypadki nakładania się na siebie przemian fazowych, a także zmiany ich charakteru z dyfuzyjnego na bezdyfuzyjny [3]. Hegge i współautorzy zweryfikowali wpływ prędkości obróbki laserowej na wielkość ziarna stali o zawartości 0,2% węgla. Zauważono, że im wyższa prędkość przesuwu próbki względem padającej wiązki lasera tym mniejsze jest uzyskiwane ziarno austenitu dla stali o zawartości 0,2% węgla [5]. Prędkości chłodzenia podczas laserowej modyfikacji warstw wierzchnich lokalnie przewyższają prędkości nagrzewania, osiągając wartości do 10^{11} K/s. Również sprzyja to powstawaniu struktur nierównowagowych oraz struktury krystalicznej o dużym rozdrobnieniu. Gremand M. i inni wykazali, że duże szybkości chłodzenia promują powstawanie naprężeń, postępującą deformację struktury materiału i dynamiczny wzrost liczby defektów punktowych i liniowych [6].

Liczne doniesienia naukowe sugerują, że warstwy wierzchnie, modyfikowane poprzez obróbkę laserową, cechują się strukturą silnie drobnoziarnistą, dużą gęstością defektów strukturalnych o charakterze punktowym i liniowym, stałością i jednorodnością składu chemicznego oraz równomiernym jego rozmieszczeniem w strukturze warstwy. Wszystkie te czynniki, powstałe w skutek przetopienia warstwy wierzchniej wiązką laserową, promują znaczny wzrost twardości materiału. Jednakże kluczowym aspektem, dzięki któremu uzyskiwane są pożądane własności mechaniczne warstw wierzchnich, są naprężenia własne występujące jako bezpośredni efekt dużych prędkości nagrzewania i chłodzenia powierzchni. Są to naprężenia o charakterze cieplnym, w których dominują siły rozciągające. Na ich wartość ma wpływ wiele czynników, takich jak [1-8]:

- Rodzaj materiału.
- Zachodzące przemiany fazowe.
- Gęstość mocy promieniowania.
- Typ obróbki laserowej.
- Ilość i stopień przykrycia ścieżek.

4. PRZEMYSŁOWE ZASTOSOWANIA LASEROWEJ OBRÓBKII POWIERZCHNIOWEJ

Powłoki funkcjonalne i inteligentne powierzchnie odgrywają decydującą rolę w wydajności i zastosowaniu nowoczesnych materiałów. Z przemysłowego punktu widzenia istnieją duże wymagania w odniesieniu do odporności wytrzymałościowej materiału, korozyjnej oraz innych właściwości eksploatacyjnych. Opracowano wiele metod służących do poprawy odpowiednich właściwości powierzchni, ale i samych materiałów. Tradycyjnie metody te obejmują zarówno proste procesy nakładania powłok trudnościernych PVD (Physical Vapour Deposition) i CVD (Chemical Vapour Deposition), jak i skomplikowane metody obróbki plazmowych oraz zabiegi hybrydowe [7, 8]. Ostatnio ustalono, że krótkie impulsy laserowe o wysokiej energii mogą indukować bezpośrednią syntezę laserową powłok funkcjonalnych, jeśli powierzchnia materiału zostanie napromieniowana w atmosferze reaktywnej [4, 5]. Wspomniany proces opiera się na skomplikowanej kombinacji oddziaływań lasera plazma-gaz-powierzchnia materiału [9]. Przeprowadzono pomyślnie testy w przypadku materiałów takich jak stal, aluminium, magnezu, tytanu i krzem w atmosferze azotu, metanu i wodoru. W przypadku tych materiałów ciekawe powłoki można wytworzyć metodą bezpośredniej syntezy laserowej, m.in. AlN i SiC. Do tego celu można wykorzystać różne typy laserów: światłowodowy (Fiber),

ekscymerowy, lasery stałe na kryształach Nd:YAG, laser CO₂, a nawet laser na swobodnych elektronach (ang. Free-electron laser – FEL). Pomimo prostoty samego zabiegu, dotychczas proces ten nie został w pełni zrozumiany ani uznany za odpowiedni do zastosowania w przemyśle, być może ze względu na brak laserów impulsowych dużej mocy o dużej częstotliwości, umożliwiających szybką i łatwą obróbkę dużych powierzchni i elementów. W tym przypadku jedynie FEL ze swoimi unikalnymi właściwościami jest wystarczającym narzędziem do wprowadzenia wspomnianego procesu do zastosowania w przemyśle [8].

5. LASER NA SWOBODNYCH ELEKTRONACH (FEL)

Naświetlanie powierzchni światłem z lasera na swobodnych elektronach (FEL) to stosunkowo nowy temat w badaniach nad przetwarzaniem materiałów. Laser FEL to unikalne narzędzie do modyfikacji właściwości materiałów. Źródłem promieniowania w przeciwieństwie do zwykłych laserów, w których promieniowanie powstaje w materii, są elektrony bardzo szybko poruszające się w próżni w specjalnie ukształtowanym polu magnetycznym. W laserze na swobodnych elektronach długość emitowanej fali nie jest ograniczona przez konkretne przejścia między dyskretnymi poziomami energii w materii, a wynika z konstrukcji urządzenia, dzięki temu lasery tego typu są łatwo przestrajalne i mają najszerszy zakres emitowanych częstotliwości spośród wszystkich laserów emitując promieniowanie w zakresie długości fal od mikrofali, przez podczerwone, świetlne, ultrafioletowe aż do rentgenowskiego [10]. Rysunek 3 przedstawia schemat obiektu FEL w laboratorium Jeffersona [9,11]. Wiązki elektronów utworzono przez fotoemisję z GaAs i wstrzyknięto do nadprzewodnikowego przewodu zasilającego z napięciem przyspieszającym do 10 MeV. Następnie zostały przyspieszone do 150 MeV i wyrównane przez kilka układów optycznych wiązki. Zanim elektrony wyemitują światło, wiązki zostają ściśnięte w magnetycznej szykanie. Dopiero następnym krokiem jest wydobywanie szerokopasmowej wiązki THz, wykorzystywanej do zbadania funkcjonalności FEL. Same krótkie wiązki zostały skierowane przez wnękę optyczną i w wyniku przyspieszenia elektronów w wigglerze emitują przestrajalne wąskopasmowe światło zwane wiązką laserową. Dodatkowo źródło światła jest spójne i ma dobre właściwości polaryzacyjne o stosunku około 6000:1. Wszystkie te elastyczności inicjują nowe pola zastosowań i możliwości badawcze, zwłaszcza w zakresie obróbki materiałów. Co więcej, możliwe jest uruchomienie FEL w linii UV, ale ze zmniejszoną mocą wyjściową. Tabela 1 pokazuje rzeczywiste parametry linii w Jefferson Lab [6,8,13].

Tabela 1. Parametry linii UV oraz IR w laserze FEL [11]

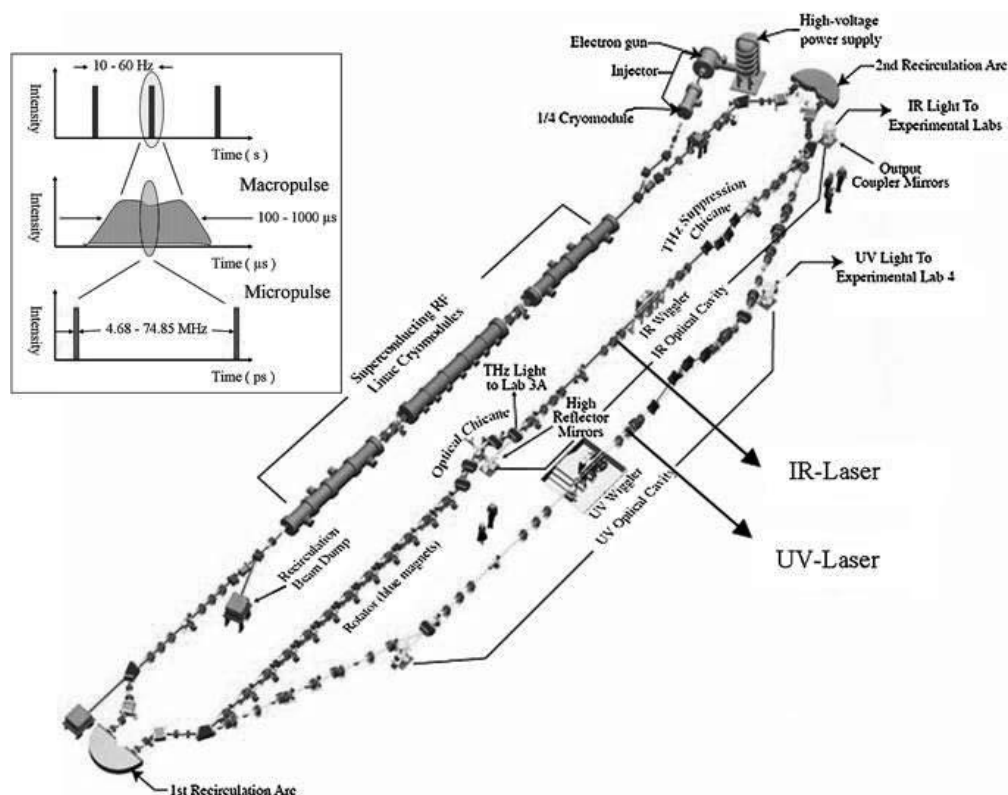
Table 1. Parameters of UV and IR lines in FEL laser [11]

| Rodzaj linii | Zakres długości fal (λ) | Długość wiązki (FWHM ps) | Moc lasera / impuls (IJ) | Całkowita moc lasera (kW) | Częstotliwość repetycji (MHz) |
|--------------|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| IR | 1 ÷ 14 | 0,2 ÷ 2 | 100 ÷ 300 | >10 | 4,68 ÷ 74,85 |
| UV | 0,25 ÷ 1 | 0,2 ÷ 2 | 25 | >1 | 4,68 ÷ 74,85 |

Laser na swobodnych elektronach wykorzystywany jest do [12]:

- Badania poziomów energetycznych w fizyce atomowej i jądrowej.
- Badania mikrostruktur.

- Badania plazmy i gęstej gorącej materii.
- Litografii wielkiej skali integracji.
- Badań dynamiki reakcji chemicznych w materii skondensowanej.



Rysunek 3. Schemat instalacji lasera na swobodnych elektronach w laboratorium Jeffersona. Wstawka pokazuje strukturę czasu w trybie pulsacyjnym [10-13]

Figure 3. Diagram of the installation of a free-electron laser in Jefferson's laboratory. The insert shows the time structure in pulsed mode [10-13]

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Warstwą wierzchnią materiału nazywamy powierzchnię materiału wraz z obszarem podpowierzchniowym, które różnią się właściwościami od rdzenia materiału. Zwykle, warstwa wierzchnia modyfikowana jest w kierunku zwiększenia twardości oraz odporności na ścieranie. Istnieje wiele metod obróbki cieplnej powierzchni, jednak jedną z najczęściej badanych w ostatnich latach, są metody wykorzystujące techniki laserowe. Wynika to z faktu, iż laser, ze względu na dużą gęstość energii przekazywanej do materiału, stapia go bardzo szybko, a następnie materiał ulega ochłodzeniu, z jeszcze większą prędkością, co korzystnie wpływa na powstawanie drobnoziarnistej struktury, w odpowiednio grubej warstwie materiału. Do obróbki laserowej wykorzystywane są różnego rodzaju lasery. Do najczęściej stosowanych zaliczamy lasery neodymowe Nd:YAG, lasery neodymowe Nd:Glass, lasery CO₂. Coraz częściej, jednak stosuje się lasery FEL, ze względu na ich bardzo korzystne właściwości użytkowe, m.in. wysoka przestrajalność długości emitowanych fal. Lasery te można wykorzystać również do badań. Dlatego, techniki laserowe, wciąż cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem wśród

naukowców, badaczy i wizjonerów. Z jednej strony na przestrzeni lat, lasery wykazały możliwości zastosowania w każdym elemencie życia, z drugiej zaś strony, wciąż jest bardzo wiele możliwości rozwoju i dalszego odkrywania rzeczy do których można ów laser wykorzystać.

PODZIĘKOWANIE

Praca jest efektem współpracy na mocy umowy międzynarodowej pomiędzy Politechniką Śląską i Uniwersytetem w Żylinie na Słowacji.

LITERATURA

1. G. Starzyński, Naturalna warstwa wierzchnia metali - opis fizyczny i model fenomenologiczny, Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polska Akademia Nauk, Warszawa, 1998.
2. B. Augustyniak, Elementy wiedzy o powierzchni ciała stałego, dostępny online: http://mif.duo.netstrefa.pl/badstruk_files/powierzchnia.pdf
3. Radziejowska J. Laserowa modyfikacja właściwości warstwy wierzchniej wspomagana nagniataniem, Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polska Akademia Nauk, Warszawa, 2011
4. Meijer J. Laser Beam machining (LMB), state of the art and new opportunities. *Journal of Material Processing Technology* 149, 2004.
5. Dobrzański L.A., Piec M., Bonek M., Jonda E., Klimpel A. Mechanical and tribological properties of the laser alloyed surface coatings, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 20, 1-2, 2007
6. Hegge H.J., De Hosson Th.M. Microstructure of laser treated aluminium alloy, *Acta Metall. Mater.*, 38, 12, 1990
7. Gremard M., Carrard M., Kurz W. Microstructure of Rapidly Solidified Al.-Fe- Alloys subjected to laser Surface treatment, *Acta Metall. Mater.*, 38, 12, 1990
8. P. Schaaf, D. Höche, Free Electron Laser Synthesis of Functional Coatings, in *Laser-Surface Interactions for New Materials Production—Tailoring Structure and Properties*, vol. 130, ed. by A. Miotello, P. M. Ossi, Springer Series in Materials Science, Berlin, 2010.
9. M. Castillejo, P. M. Ossi, L. Zhigilei: *Lasers in Materials Science*, Springer Series in Materials Science Volume 191, 2014
10. E. Carpenne, D. Höche, P. Schaaf, *Fundamentals of Laser-Material Interactions*, in *Laser Processing of Materials: Fundamentals, Applications and Developments*, vol. 139, ed. by P. Schaaf, Springer Series in Materials Science, Heidelberg, 2010, 21–48.
11. P. Schaaf, *Laser Processing of Materials: Fundamentals, Applications and Developments*, vol. 139, Springer Series in Materials Science, Heidelberg, 2010.
12. H.P. Freund: *Principles of Free-electron Lasers*. T.M. Antonsen. Springer Science & Business Media, 1996.
13. S. Benson, G. Biallas, J. Boyce, D. Bullard, J. Coleman, D. Douglas, F. Dylla, R. Evans, P. Evtushenko, A. Grippo, The 4th Generation Light Source at Jefferson Lab, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A* 582, 2007, 14-17.



28 stycznia 2022
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

MIĘDZYNARODOWA STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Wpływ parametrów spawania laserowego z materiałem dodatkowym na własności złączy doczołowych ze stali S700MC

D. Jankowska^a, J. Górka^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Spawalnictwa
email: jacek.gorka@polsl.pl

Streszczenie: W pracy zaprezentowano wyniki badań złączy doczołowych wykonanych za pomocą procesu spawania laserowego z materiałem dodatkowym. Celem pracy było określenie wpływu parametrów procesu na własności złączy ze stali S700MC o grubości 8 mm. Wykonano złącza próbne, a następnie przeprowadzono serię badań, do których zaliczały się: analiza składu chemicznego, badania wizualne, badania penetracyjne, badania metalograficzne makroskopowe i mikroskopowe, badania twardości, badania udarności, badanie wytrzymałości na zginanie oraz badanie wytrzymałości na rozciąganie. Poszczególne badania opisano i zaprezentowano ich wyniki, które następnie poddano analizie i na ich podstawie opracowano wnioski.

Abstract: This paper presents the results of research on butt joints made by laser welding with an additional material. The aim of the work was to determine the influence of the process parameters on the properties of joints made of S700MC steel with a thickness of 8 mm. The test joints were made, and then a series of tests was carried out, which included: chemical composition analysis, visual tests, penetration tests, macroscopic and microscopic metallographic tests, hardness tests, impact tests, bending strength tests and tensile strength test. The tests and their results were described and then analyzed drawing up the conclusions on their basis.

Słowa kluczowe: spawanie laserowe, spawanie zrobotyzowane, stal walcowana termomechanicznie

1. WSTĘP

Obecny postęp technologii i rosnące zapotrzebowanie na ściśle określone własności sprawiają, że coraz większe zastosowanie w przemyśle znajdują techniki laserowe. Metody te znane są z wysokiej dokładności, estetyki i możliwości doboru parametrów tak, aby uzyskać cechy pożądane dla przewidzianych zastosowań. Jedną z takich technologii jest proces spawania laserowego, coraz powszechniej wykorzystywany do łączenia materiałów o wysokich własnościach wytrzymałościowych, do których zaliczyć można między innymi stale

walcowane termomechanicznie, wykorzystywane często w budownictwie, przemyśle stoczniowym czy motoryzacyjnym.

1.1. Spawanie laserowe z materiałem dodatkowym

Spawanie laserowe z materiałem dodatkowym jest technologią polegającą na stopieniu elementów za pomocą wiązki laserowej z dodatkiem stopiwa. Do tego procesu wykorzystywane jest urządzenie zwane laserem, które generuje wcześniej wspomnianą wiązkę laserową, ogniskowaną w obszarze spawania na powierzchni materiału. Wytwarzane jest wtedy ciepło, powodujące stopienie materiału. Jako gazy osłonowe w tym procesie stosowane są najczęściej argon, hel, mieszanki argonu z helem lub dwutlenek węgla doprowadzane z wiązką promieniowania, z drutem, bądź też z niezależnej dyszy [1-3].

Technologia ta umożliwia otrzymanie spoin cechujących się dużą głębokością i małą szerokością wtopienia. Duża koncentracja wiązki powoduje powstanie dużych różnic temperaturowych, czego konsekwencją jest bardzo wąska SWC. Proces spawania laserowego jest stosunkowo łatwy do zautomatyzowania i zrobotyzowania [1-4].

1.2. Stale walcowane termomechanicznie

Stale walcowane termomechanicznie są materiałami, których pożądane własności otrzymuje się na skutek obróbki cieplno-plastycznej. Obróbka ta polega na ustalonym, kontrolowanym procesie walcowania, w którym kolejnym ze stopni odkształcania stali przypisane są określone temperatury. Po walcowaniu, w czasie chłodzenia odkształconej stali mają miejsce przemiany fazowe [3,5]. Stale walcowane termomechanicznie są materiałami ze znaczącą zawartością mikrododatków stopowych, których obecność skutkuje podwyższonymi własnościami wytrzymałościowymi. Cechują się lepszą spawalnością niż stale o podobnej granicy plastyczności normalizowane lub ulepszone cieplnie [5,6].

Materiały te znajdują zastosowanie w budownictwie mostowym, technologii energetycznej, przy produkcji rur do rurociągów naftowych lub gazowych i przemyśle stoczniowym. Stosowane są też przy budowie elektrowni wodnych czy platform morskich [6-8].

2. BADANIA WŁASNE

2.1. Materiały do badań

Materiał podstawowy stanowiła stal S700MC o numerze materiałowym 1.8974, której skład chemiczny zaprezentowano w Tablicy 1. Jest to stal konstrukcyjna o strukturze drobnoziarnistej i o minimalnej granicy plastyczności 700 MPa. Należy do grupy wysokowytrzymałych stali walcowanych termomechanicznie [9].

Tablica 1. Skład chemiczny według analizy wytopowej stali S700MC zgodnie z normą PN-EN 10149-2:2014-02 [10]

Table 1. Chemical composition of S700MC steel according to the melting analysis in accordance with PN-EN 10149-2: 2014-02 [10]

| C _{max} | Mn _{max} | Si _{max} | P _{max} | S _{max} | Al _{min} | Nb _{max} | V _{max} | Ti _{max} | Mo _{max} | B _{max} |
|------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| 0,12 | 2,10 | 0,60 | 0,025 | 0,015 | 0,015 | 0,09 | 0,20 | 0,22 | 0,50 | 0,005 |

Materiałem dodatkowym wybranym do procesu spawania był drut elektrodowy lity średniostopowy G 69 5 M Mn4Ni1,5CrMo o średnicy $\varnothing 1,2$ mm (inne oznaczenia: SG700,

Union NiMoCr). Drut ten stosowany jest przeważnie przy spawaniu drobnoziarnistych stali konstrukcyjnych obrabianych termomechanicznie. Uzyskuje się dzięki niemu spoiny cechujące się dobrą udarnością w niskich temperaturach [11]. Skład chemiczny drutu SG700 przedstawiono w Tabelicy 2.

Tablica 2. Skład chemiczny drutu G 69 5 M Mn4Ni1,5CrMo [11]

Table 2. Chemical composition of the wire G 69 5 M Mn4Ni1.5CrMo [11]

| C | Si | Mn | Cr | Mo | Ni |
|------|------|------|------|------|------|
| 0,08 | 0,60 | 1,70 | 0,20 | 0,50 | 1,50 |

2.2. Wykonanie złączy

Wykonanie złączy próbnych obejmowało proces spawania laserowego blach ze stali S700MC o grubości 8 mm. Jako spoiwo wykorzystano drut SG700 o średnicy 1,2 mm. Gaz osłonowy stanowił argon podawany przy stałym natężeniu dla wszystkich próbek: 16 l/min, przy średnicy dyszy równej 5 mm. Proces przeprowadzony został w Instytucie Spawalnictwa w Gliwicach należącym do Sieci Badawczej Łukasiewicz. Wykorzystano do niego zautomatyzowane stanowisko Trulaser Robot 5120 składające się z: robota przemysłowego KUKA KR30HA, stołu obrotowo uchylnego DKP-400 oraz lasera TruDisk 12002 o maksymalnej mocy 12 kW. Wykonano 4 złącza doczołowe. Parametry techniczne głowicy lasera przedstawiono w Tabelicy 3., natomiast parametry procesu w Tabelicy 4.

Tablica 3. Parametry techniczne głowicy lasera

Table 3. Technical parameters of the laser head

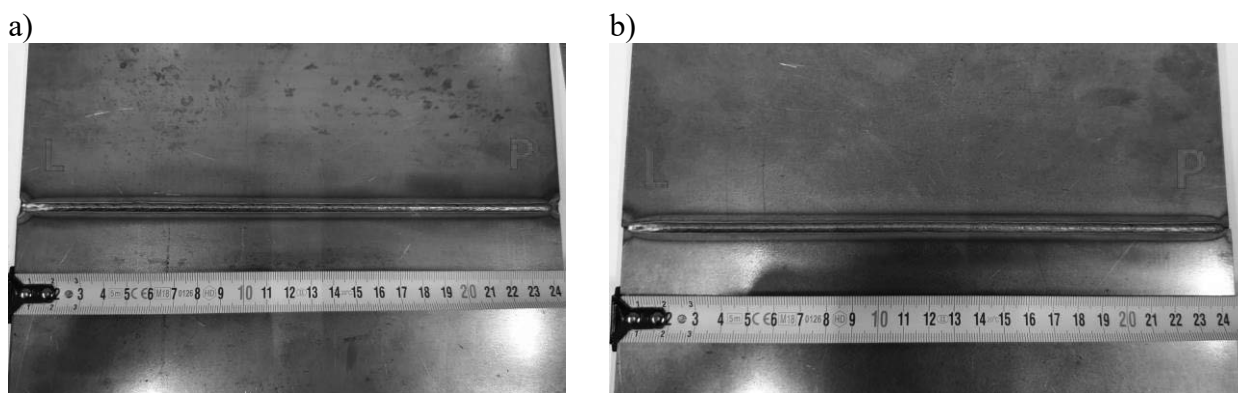
| | |
|--|-------------|
| Pochylenie głowicy | 7° |
| Długość ogniskowej kolimatora (F_k) | 200 mm |
| Długość ogniskowej soczewki skupiającej (F_{og}) | 200 mm |
| Średnica światłowodu | 300 μ m |

Tablica 4. Parametry procesu

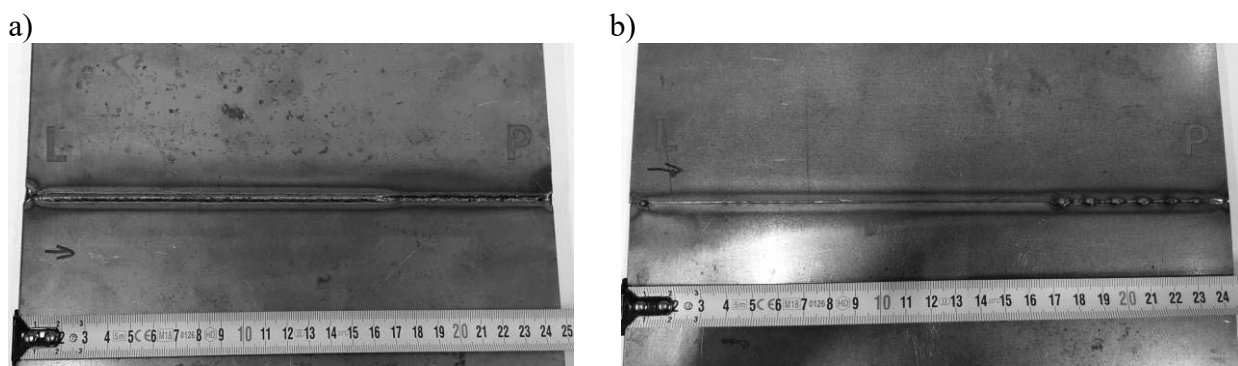
Table 4. Process parameters

| | Moc wiązki, P [kW] | Prędkość spawania, V [m/min] | Prędkość podawania drutu, V_d [m/min] | Położenie ogniska wiązki laserowej, f [mm] |
|-----------------|-------------------------------|---|--|---|
| Złącze 1 | 6 | 1 | 1,5 | 0 |
| Złącze 2 | 6 | 1 | 1,5 | 0 |
| Złącze 3 | 5 | 1 | 1,5 | 0 |
| Złącze 4 | 5,5 | 1 | 1,5 | 0 |

Wszystkie z wytworzonych złączy poddano selekcji, na podstawie której zdecydowano, że dalszym badaniom poddane zostaną złącze 3 (Rysunek 1.) oraz złącze 4 (Rysunek 2.). Złącze 1 zostało wyeliminowane z dalszych badań przez wzgląd na niewłaściwe przygotowanie blach do spawania, czego konsekwencją było wklęsnięcie lica oraz wyciek grani. Złącze 2 mimo braku szczeliny także wykazało wklęsnięcie lica i wycieki od strony grani, toteż zostało ono odrzucone.



Rysunek 1. Lico złącza 3: a) pierwszy ścieg, b) drugi ścieg
 Figure 1. Joint face 3: a) first stitch, b) second stitch



Rysunek 2. a) lico złącza 4, b) grzą złącza 4
 Figure 2. a) face of the joint 4, b) ridge of the joint 4

2.3. Wykonanie badań

- analiza składu chemicznego

W celu określenia składu chemicznego materiału wykorzystanego do badań, przygotowano próbkę stali o wymiarach 30 mm x 30 mm x 8 mm o wyszlifowanej i oczyszczonej powierzchni. Analizę wykonano na spektrometrze emisyjnym LECO GDS500A. Wykonano 4 pomiary, tworząc tym samym 4 wypalenia na powierzchni próbki. Skład chemiczny badanej próbki pokrywał się ze składem stali S700MC ujętym w normie. Na jego podstawie obliczono równoważnik CEV, którego wartość wyniosła 0,36%, co potwierdziło, że stal jest materiałem dobrze spawalnym.

- badania wizualne

Zakres badań wizualnych obejmował :

A) Złącze 3: 100% złącza (lico + grzą) z pominięciem obszarów skrajnych (po 10 mm od każdej ze stron złącza).

B) Złącze 4: 100% złącza (lico + grzą) z pominięciem obszarów skrajnych (10 mm od lewej strony i 80 mm od prawej strony złącza).

Odnutowano następujące obserwacje:

Złącze 3:

- Lico: wysokość spoiny: 1 mm, szerokość spoiny: 3 mm. Na całej długości spoiny obecne pojedyncze, nieliczne pory. Widoczne przebarwienia spowodowane procesem cieplnym.

- Grań: wysokość spoiny: 1 mm, szerokość spoiny: 3,5 mm. Na całej długości spoiny obecne pojedyncze, nieliczne pory oraz jeden większy na długości 100 mm od lewej strony blachy. Średnica porów nie przekracza 3 mm. Widoczne przebarwienia spowodowane procesem cieplnym.

Wynik: Złącze spełnia wymagania poziomu jakości C ujętego w PN-EN ISO 13919-1:2020-04.

Złącze 4:

- Lico: wysokość spoiny: 1 mm, szerokość spoiny: 3 mm. Na całej długości spoiny obecne pojedyncze, nieliczne pory. Średnica porów nie przekracza 3 mm. Widoczne przebarwienia spowodowane procesem cieplnym.
- Grań: brak przetopu na całej długości, widoczne przebarwienia spowodowane procesem cieplnym.

Wynik: Złącze nie spełnia wymagań żadnego z poziomów jakości ujętych w PN-EN ISO 13919-1:2020-04.

- badania penetracyjne

Zakres badania obejmował:

A) Złącze 3: 100% złącza (lico + grań + 10 mm z każdej strony spoiny) z pominięciem obszarów skrajnych (po 10 mm od każdej ze stron złącza).

B) Złącze 4: 100% złącza (lico + grań + 10 mm z każdej strony spoiny) z pominięciem obszarów skrajnych (80 mm od lewej strony i 10 mm od prawej strony złącza).

Odnotowano następujące obserwacje:

Złącze 3:

- Lico: ujawniono występowanie dwóch wskazań punktowych o średnicy 1,5 mm na długości 85 mm i na długości 210 mm licząc od lewej strony złącza.
- Grań: nie ujawniono niezgodności.

Wynik: złącze spełnia kryteria poziomu akceptacji 1 odpowiadającego poziomowi jakości B według PN-EN ISO 23277:2015-05.

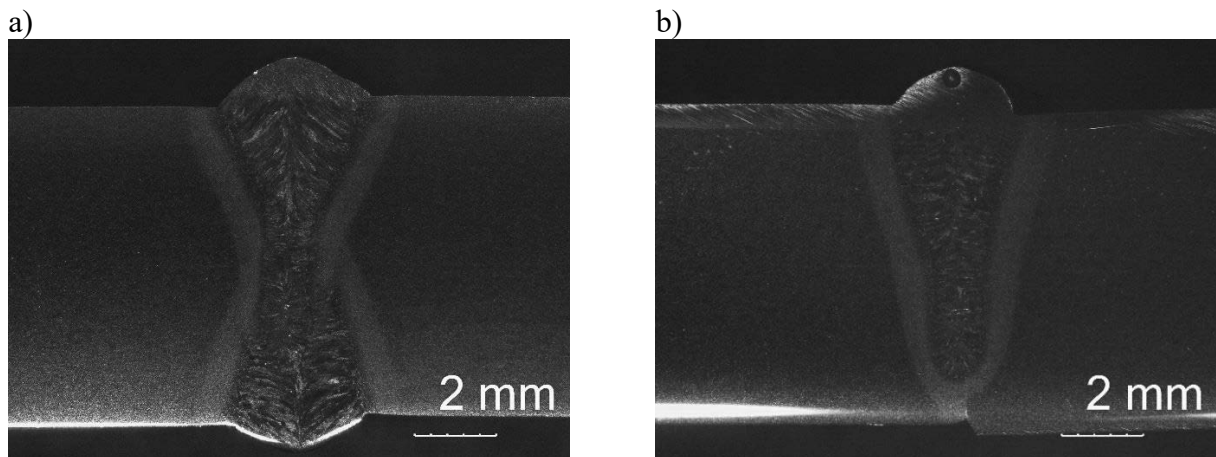
Złącze 4:

- Lico: ujawniono występowanie dwóch wskazań punktowych o średnicy 3 mm na długości 170 mm i na długości 200 mm licząc od lewej strony złącza.
- Grań: nie ujawniono niezgodności.

Wynik: złącze spełnia kryteria poziomu akceptacji 1 odpowiadającego poziomowi jakości B według PN-EN ISO 23277:2015-05.

- badania makroskopowe

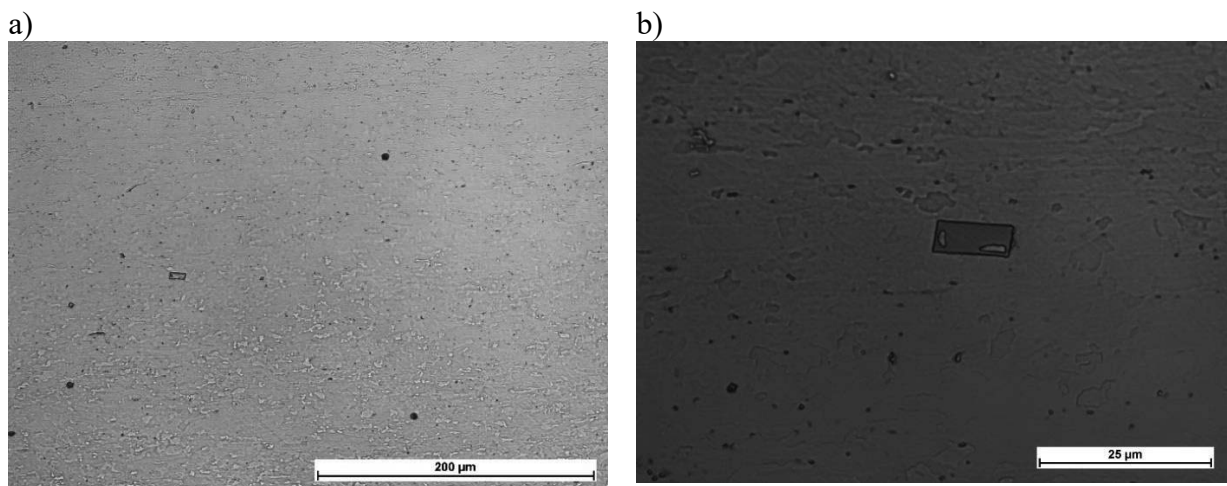
Przygotowanie próbek do badań makro- i mikroskopowych obejmowało szlifowanie, polerowanie oraz trawienie wyciętych fragmentów złączy w 4% nitalu. Badania makroskopowe wykonane zostały na mikroskopie stereoskopowym OLYMPUS SZX9. Makrofotografie przedstawiające złącza zaprezentowano na Rysunku 3.

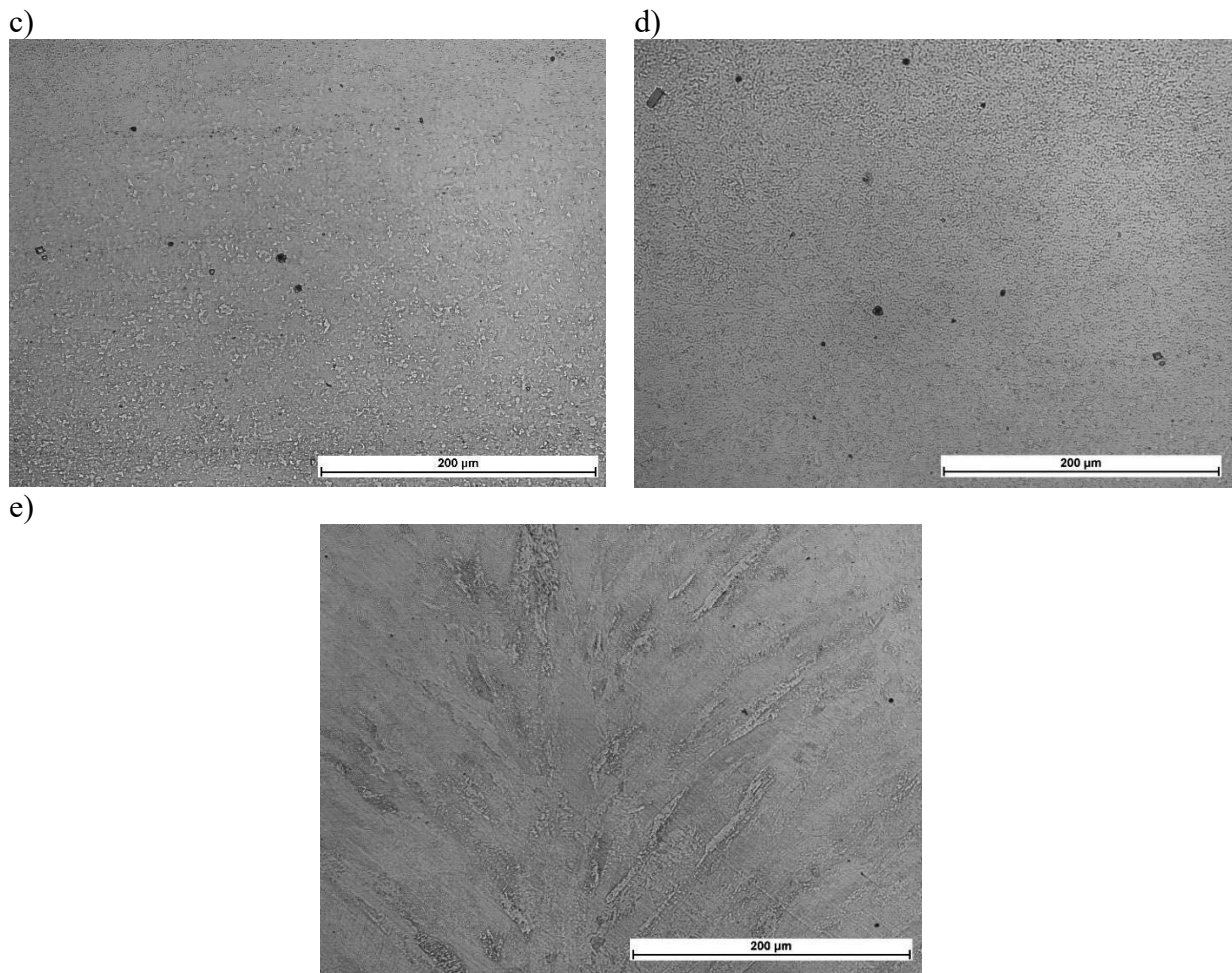


Rysunek 3. Obraz makroskopowy a) złącza 3, b) złącza 4
Figure 3. Macroscopic image of a) joint 3, b) joint 4

- badania mikroskopowe

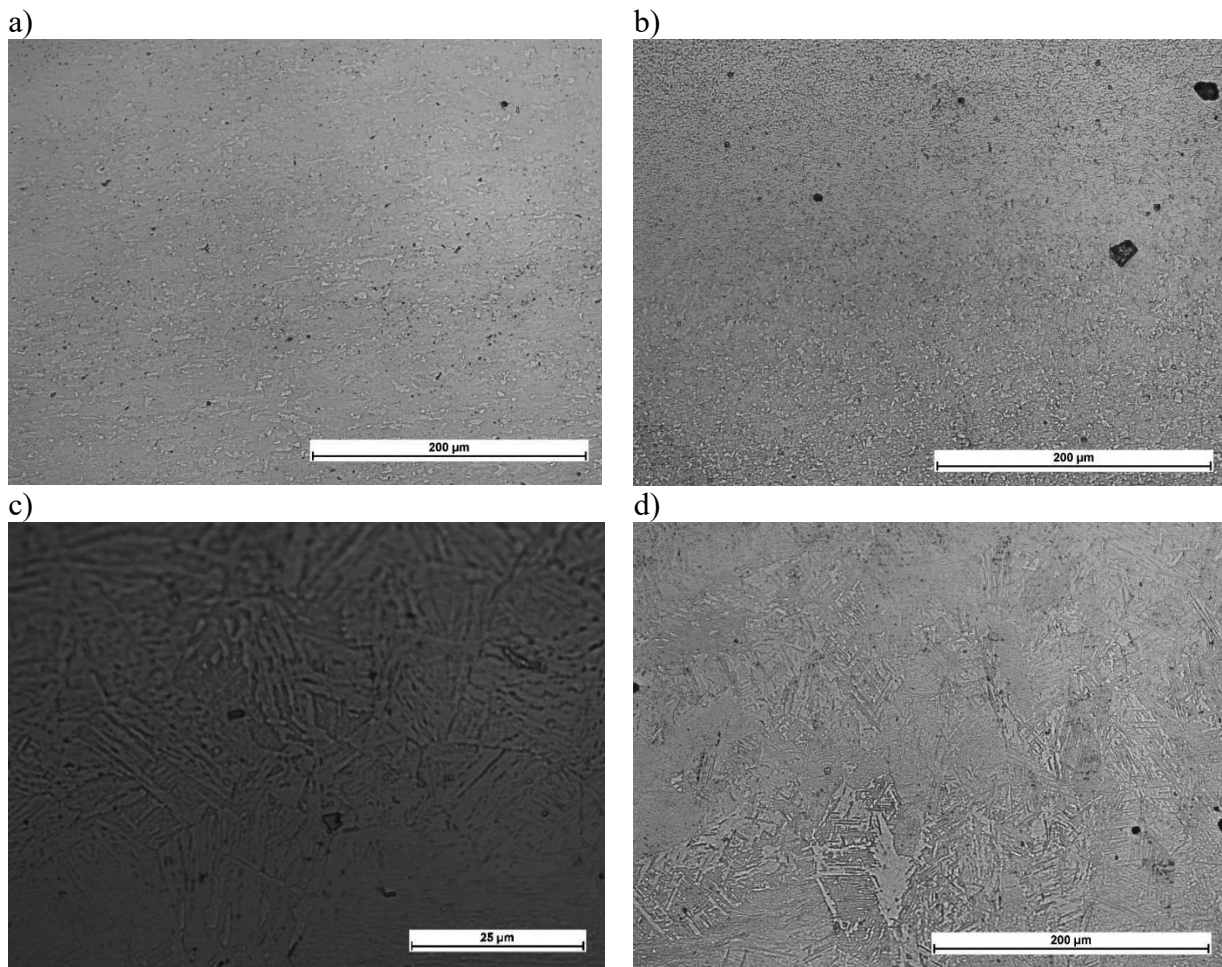
Do zbadania mikrostruktury wykorzystano mikroskop metalograficzny Nikon ECLIPSE MA100. Obserwacje prowadzono w materiale rodzimym, w SWC, w linii wtopienia i w spoinie. Wykonane mikrofotografie przedstawiono na Rysunku 4 (złącze 3) oraz na Rysunku 5 (złącze 4).





Rysunek 4. Sekwencja mikrofotografii przedstawiająca poszczególne strefy w złączy 3: a) materiał rodzimy D, powiększenie 200x, b) azotek w materiale rodzimym D, powiększenie 1000x, c) SWC G, powiększenie 200x, d) azotek na linii wtopienia G, powiększenie 200x, e) spoina drugi ścieg, powiększenie 200x

Figure 4. A sequence of microphotographs showing the zones in joint 3: a) base material D, zoom 200x, b) nitride in the base material D, zoom 1000x, c) HAZ G, zoom 200x, d) nitride on the fusion line G, zoom 200x, e) second stitch weld, zoom 200x

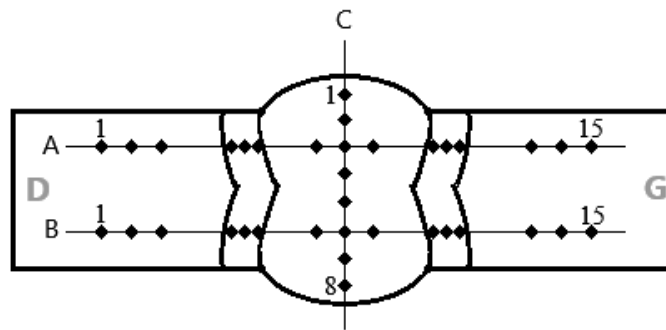


Rysunek 5. Sekwencja mikrofotografii przedstawiająca poszczególne strefy w złączu 4: a) materiał rodzimy G, powiększenie 200x, b) SWC D, powiększenie 200x, c) azotek w linii wtopienia G, powiększenie 1000x, d) spoina od strony lica, powiększenie 200x

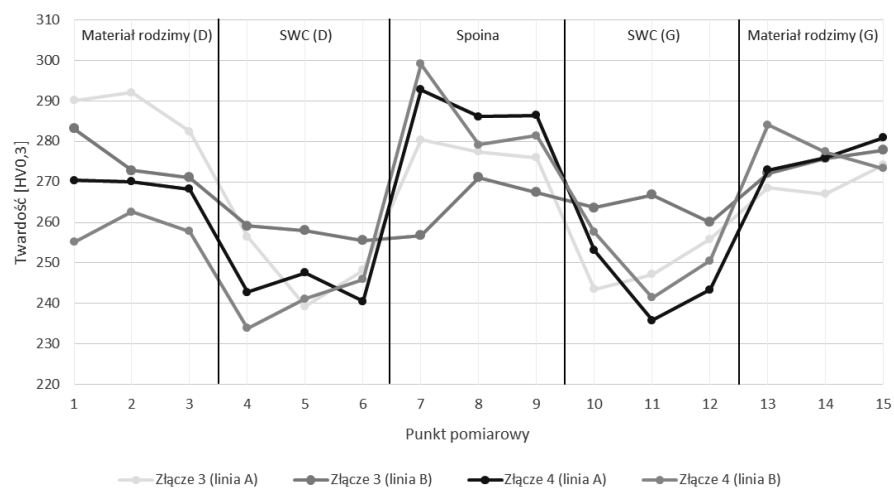
Figure 5. The sequence of microphotographs showing the zones in joint 4: a) base material G, zoom 200x, b) HAZ D, zoom 200x, c) nitride in the fusion line G, zoom 1000x, d) weld from the face side, zoom 200x

- badania twardości

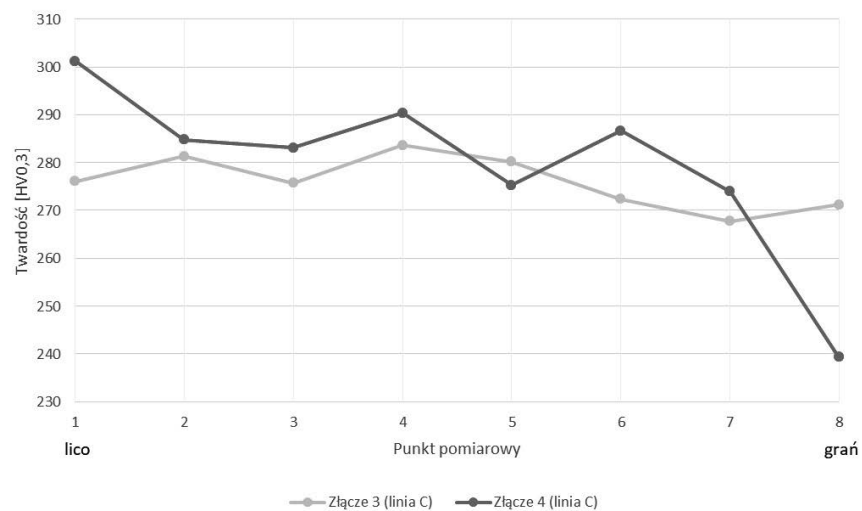
Pomiar twardości złączy przeprowadzony został przy wykorzystaniu metody Vickersa. Do badania wykorzystano twardościomierz Wilson Wolpert 401MVD. Czas oddziaływania wglębniaka wynosił 10 sekund, natomiast zadane obciążenie miało wartość 300 g. Na obu złączach pomiary prowadzono w 3 liniach pomiarowych. Odległości pomiędzy poszczególnymi punktami pomiarowymi na liniach A i B wynosiły: 0,5 mm w materiale rodzimym, 0,25 mm w SWC, 0,5 mm w spoinie, natomiast w spoinie, na linii pomiarowej C odległości te wynosiły 1 mm. Schematy pomiarów przedstawiono na Rysunku 6. W oparciu o uzyskane wyniki wygenerowano wykresy zaprezentowane na Rysunkach 7-8.



Rysunek 6. Schemat pomiarów twardości
Figure 6. Scheme of hardness tests



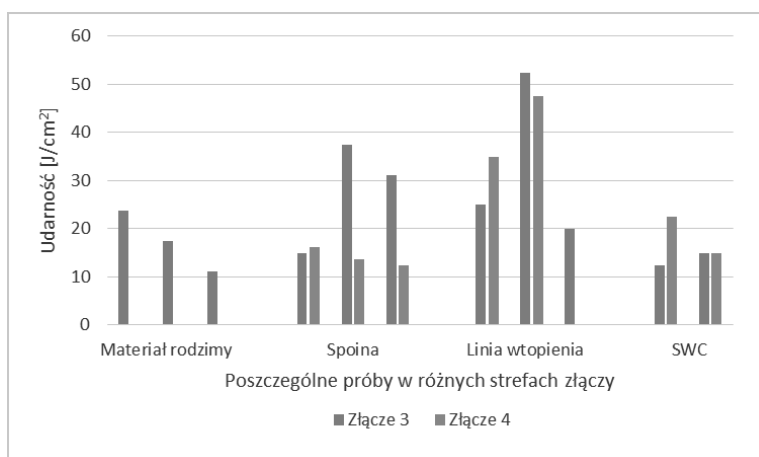
Rysunek 7. Wykres obrazujący rozkład twardości w poszczególnych strefach złączy 3 i 4
Figure 7. Graph showing the hardness in individual zones of joints 3 and 4



Rysunek 8. Wykres obrazujący rozkład twardości w spoinach złączy 3 i 4
Figure 8. Graph showing the hardness in the welds of joints 3 and 4

- badania udarności

Badanie udarności przeprowadzono przy wykorzystaniu młota Charpy'ego SUNPOC IMPACT TESTER JB 300B. Na jego potrzeby przygotowano 18 próbek z 2 milimetrym karbem w kształcie litery V, o wymiarach 10 x 10 x 15 mm, wyciętych z różnych stref złączy 3 i 4. Przez 24 godziny poprzedzające badanie, próbki mrożone były w temperaturze -30°C . Po zniszczeniu próbek, w celu ocieplenia do temperatury pokojowej, umieszczano je w pojemniku z alkoholem izopropylowym na czas około 1 minuty, a następnie osuszano. Wykres obrazujący porównanie wyników badania zaprezentowano na Rysunku 9.

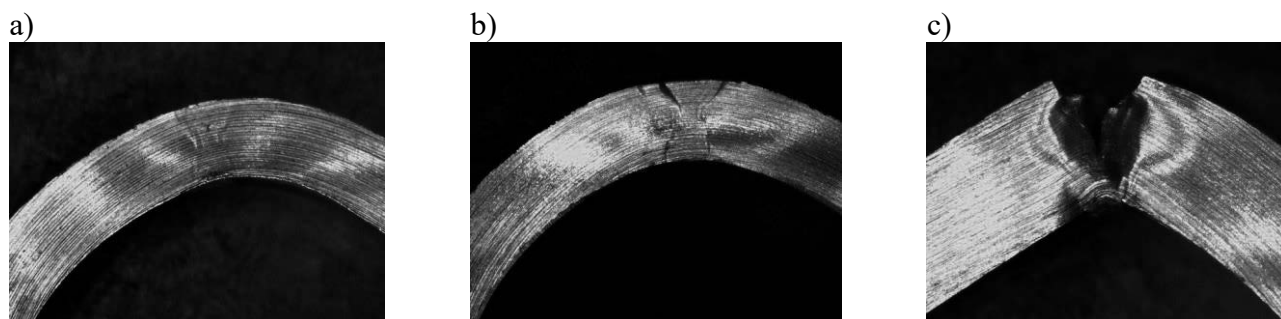


Rysunek 9. Wykres przedstawiający wyniki badania udarności uzyskane w poszczególnych próbach w różnych strefach złączy 3 i 4

Figure 9. Graph showing the results of the impact toughness test obtained in individual tests in different zones of joints 3 and 4

- próba zginania

Na potrzeby próby zginania, w kierunku poprzecznym do osi wycięto 2 próbki ze złącza nr 3 oraz 1 próbkę ze złącza nr 4, o szerokości 20 mm, obejmujące całą długość złącza. Makrofotografie złączy po badaniu uwidoczniono na Rysunku 10.

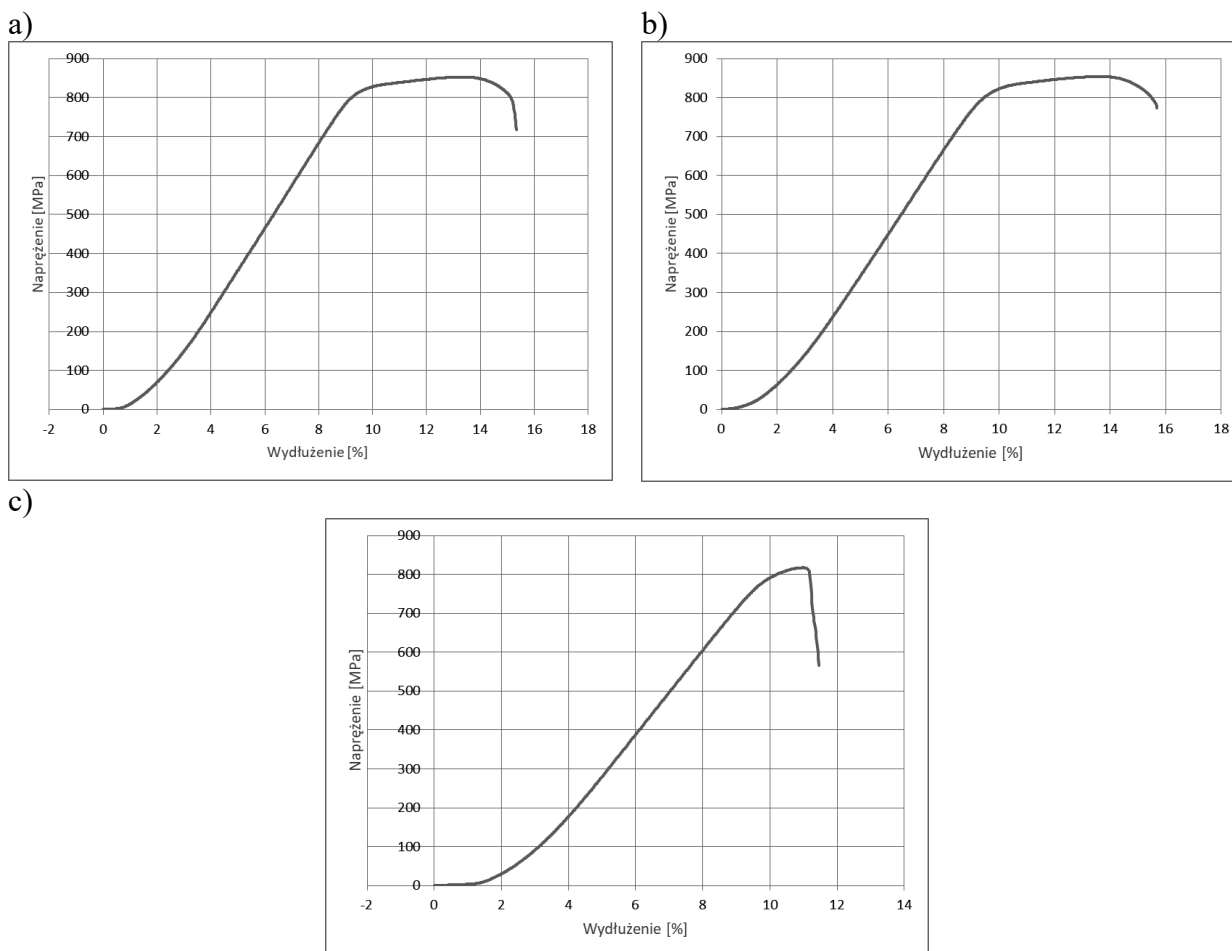


Rysunek 10. Makrofotografie przedstawiające złącza po próbie zginania, powiększenie 3,15x: a) złącze 3- pierwszy ścieg, b) złącze 3- drugi ścieg, c) złącze 4

Figure 10. Macrophotographs of the joints after the bend test, zoom 3.15x: a) joint 3- first stitch, b) joint 3- second stitch, c) joint 4

- **próba rozciągania**

W celu wykonania próby rozciągania przygotowano 3 próbki: dwie ze złącza 3 oraz jedną ze złącza 4, obejmujące całą długość złącza o szerokości w miejscu przewężenia równej 13 mm i grubości 8 mm. Wykresy przedstawiające krzywe rozciągania poszczególnych próbek zaprezentowano na Rysunku 11.



Rysunek 11. Wykres przedstawiający krzywą rozciągania: a) próbki ze złącza 3a (rozciąganej od strony pierwszego ściegu), b) próbki ze złącza 3b (rozciąganej od strony drugiego ściegu), c) próbki ze złącza 4

Figure 11. Graph showing the tensile curve: a) sample from joint 3a (stretched from the side of the first stitch), b) sample from joint 3b (stretched from the side of the second stitch), c) sample from joint 4

ANALIZA WYNIKÓW

Analiza składu chemicznego próbki wykazała, że zawartość poszczególnych pierwiastków w badanej próbce mieści się w dopuszczalnej granicy, o której mowa w normie. Obliczona wartość CEV potwierdziła, że stal wybrana do badań jest materiałem dobrze spawalnym.

Na podstawie przeprowadzonych badań wizualnych stwierdzono, że złącze 3 spełnia wymagania poziomu jakości C ujętego w PN-EN ISO 13919-1:2020-04, natomiast złącze 4 nie spełnia wymagań żadnego z poziomów jakości ujętych w tej normie.

Badania penetracyjne wykazały że zarówno złącze 3 jak i złącze 4 spełniają kryteria poziomu akceptacji 1 odpowiadającego poziomowi jakości B według PN-EN ISO 23277:2015-05.

Badania metalograficzne makroskopowe uwidocznily w złączu 4 niezgodności takie jak: niepełny przetop grani, pęcherz gazowy w spoinie oraz niewielkie przesunięcie blach.

Analizując mikrofotografie próbek zaobserwowano, że w materiale rodzimym występuje struktura ferrytyczno-bainityczna, natomiast w spoinie widoczny jest nieznaczny wzrost udziału bainitu. W obszarze SWC wzrasta udział ferrytu, co potwierdziły pomiary twardości. W materiale rodzimym, SWC oraz na linii wtopienia widoczne są wydzielenia w postaci azotków tytanu.

Analiza badań twardości prowadzonych w liniach pomiarowych A i B wykazała, że najwyższa twardość w złączach występuje w spoinach (średnio 280 HV), natomiast najmniejsza w strefach wpływu ciepła (250 HV). Twardość w spoinie złącza 4 jest o około 10 HV większa niż w spoinie złącza 3. Biorąc pod uwagę wyniki pomiarów wzdłuż linii C zauważyć można, że twardość w spoinie w złączu 4 jest o około 5 HV większa, niż w spoinie złącza 3 (z wyjątkiem dwóch punktów: w środku spoiny oraz tuż przy grani).

Zarówno w złączu 3 jak i w złączu 4 największą udarnością cechuje się obszar linii wtopienia. W złączu 4 najmniejszą udarnością cechuje się obszar spoiny, natomiast w złączu 3 obszar SWC.

Rezultatem przeprowadzonej próby zginania było pęknięcie próbki złącza 4.

Wyniki wykazały, że najmniejszą wytrzymałość na rozciąganie - około 820 MPa oraz najmniejsze wydłużenie próbki, rzędu około 11% uzyskano w złączu 4. Wydłużenie w złączu 3 w obu próbkach było porównywalne podobnie jak i wytrzymałość na rozciąganie, która wyniosła około 850 MPa. Wszystkie próbki zerwane zostały w obszarze spoiny.

WNIOSKI

- Najlepszym sposobem na uzyskanie połączenia metalurgicznego stali S700MC o grubości 8 mm, przy wykorzystaniu procesu spawania laserowego z materiałem dodatkowym, jest spawanie dwustronne przy mocy 5 kW, prędkości spawania równej 1 m/min oraz prędkości podawania drutu 1,5 m/min.
- Większa ilość wprowadzonego ciepła skutkuje lepszą plastycznością złącza i niższą twardością w obszarze spoiny. Twardość w spoinie złącza spawanego jednostronnie nieznacznie maleje wraz ze zbliżaniem się do grani a w przypadku złącza spawanego dwustronnie utrzymuje się na podobnym poziomie.
- Widoczne na mikrofotografiach azotki tytanu są skutkiem dużej zawartości tytanu w badanej stali, co skutkowało jego związaniem przez azot i utworzeniem wydzieleni mikroskopowych.
- Złącze spawane dwustronnie jest najbardziej narażone na pęknięcie w obszarze SWC, który cechuje się najmniejszą udarnością. Świadczy to o możliwym wpływie powtórnego cyklu cieplnego na zmiany strukturalne obniżające odporność na pękanie.

LITERATURA

1. Mazur M.: Podstawy Spawalnictwa, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1999.

2. Ferenc K.: Spawalnictwo, WNT, Warszawa, 2016.
3. Pilarczyk J.: Poradnik inżyniera. Spawalnictwo, WNT, Warszawa, 2005. Atomic Layer Deposition, Beneq, <http://www.beneq.com/atomic-layer-deposition.html>, 2013.
4. O'Shea D. C., Callen W. R., Rhodes W. T., An Introduction to Lasers and Their Application, Addison- Wesley Publishing Company, 1977.
5. Brózda J., Jachym R., Kwieciński K., Łomozik M., Węglowski Marek St.: Stale konstrukcyjne i ich spawalność, Instytut Spawalnictwa, Gliwice, 2017.
6. Górka J.: Własności i struktura złączy spawanych stali obrabianej termomechanicznie o wysokiej granicy plastyczności, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013.
7. Schröter F., Lehnert T., Anwendung von TM-Stählen in Bauwerken des Brückenbaus und der Energietechnik, Schweißtechnische Fachtagung, 2015, s. 59.
8. Martin F., Schröter F., Neuste Entwicklungen von thermomechanisch gewalzten Feinkornbaustählen – Erfahrungen aus Offshore-Industrie und Stahlwasserbau, Stahlbau 75/2006, H. 11, s. 875-881.
9. <https://kts-stahl.de/brennteile/s700mc-feinkornbaustahl-18974/>
10. PN-EN 10149-2:2014-02, Wyroby płaskie walcowane na gorąco ze stali o podwyższonej
11. <https://www.testgorzow.pl/pl/p/file/f10b3f906b9c8b141dc1f66126f28089/DTR-NiMoCr-Pantinox.pdf>



28 stycznia 2022
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

MIĘDZYNARODOWA STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Kształowanie drobnokrystalicznej struktury warstwy wierzchniej stali poprzez laserowe przetapianie

D. Jankowska^a, M. Jędrzejczyk^a, M. Szweda^a, K. Kurka^a, Sz. Gancarz^a, M. Bonek^a, E. Tillova^c

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny,

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

^c Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva, Žilina, Slovak Republic

Streszczenie: W artykule opisano zagadnienia związane z kształtowaniem struktury drobnokrystalicznej w warstwie wierzchniej stali poprzez technologie laserowe, ze szczególnym uwzględnieniem procesu przetapiania laserowego. Przeanalizowano również strukturę i własności warstw gradientowych wytwarzanych metodami laserowymi. W artykule zwrócono także uwagę na ważny aspekt jakim jest zużycie ściernie.

Abstract: The article describes the issues related to the formation of the fine-crystalline structure in the steel surface layer by laser technologies, with particular emphasis on the laser remelting process. The structure and properties of the gradient layers, formed by laser methods have also been analysed. An important aspect, which was also emphasized in the article, is abrasive wear.

Słowa kluczowe: przetapianie, obróbka laserowa, stal, struktura drobnokrystaliczna

1. WSTĘP

1.1. Kształowanie struktury materiałów metalowych

Kształowanie struktury i własności materiałów metalowych oraz ich powierzchni ściśle wiąże się z mechanizmami, które zachodzą podczas przeprowadzania różnych procesów technologicznych. Oczywiście stają się zatem związane z tym aspektem rozważania na temat znaczenia krystalizacji metali i stopów oraz tworzenia szkieł metalicznych, metalurgii proszków, mechanizmów odkształcenia plastycznego na zimno i na gorąco, procesów aktywowanych cieplnie następujących po odkształceniu plastycznym, przemian fazowych podczas obróbki cieplnej i cieplnomechanicznej, a także zjawisk fizykochemicznych związanych z wytwarzaniem warstw powierzchniowych. Stosowanie różnych metod obróbki

materiałów ma na celu ukształtowanie pożądanej struktury, a przez to i własności, na skutek zachodzenia różnych zjawisk i przemian. Zabiegi te są wysoce cenione, ponieważ dzięki nim możemy ocenić jak dany materiał będzie się zachowywał w warunkach eksploatacji [1-2].

Wymagania stawiane warstwie wierzchniej materiału i rdzeniowi są zazwyczaj odmienne. Związane jest to z różnorodnością form zużycia metalowych materiałów inżynierskich. Najczęściej występującymi mechanizmami zużycia wśród materiałów metalowych są mechanizmy trybologiczne, wywoływane procesami tarcia. Stanowią one ponad 80% wszystkich przypadków zużywania materiałów [1-2].

1.2. Przetapianie laserowe i jego wpływ na strukturę materiałów metalowych

Metody spawalnicze są szeroko stosowane do kształtowania warstw wierzchnich materiałów metalowych (m.in. stali niestopowych, niskostopowych i wysokostopowych, wysokostopowych żeliw, stopów kobaltu, niklu, miedzi, stali odpornych na korozję). Zazwyczaj uzyskuje się w ten sposób poprawę odporności na zużycie ściernie, erozyjne, cieplne lub chemiczne, bez konieczności dysponowania odpowiednio dużym elementem z kosztownego materiału lub trudnym do wytworzenia [1-3].

Uzyskiwane w wyniku procesów spawalniczych warstwy powierzchniowe charakteryzują się grubością od dziesiątych części milimetra do kilku milimetrów, podwyższonymi własnościami użytkowymi, wysoką twardością oraz dużą odpornością na zużycie ściernie i zmęczenie cieplne. Odpowiedni dobór warunków technologicznych obróbki laserowej umożliwia nawet uzyskanie powierzchni o chropowatości, która nie wymaga obróbki wykończającej. Dzięki temu możliwe są oszczędności, ponieważ możemy wykorzystać relatywnie tani materiał podłoża, a równocześnie uzyskać powierzchnię o wysokich własnościach eksploatacyjnych [1-3].

Metody laserowej obróbki powierzchni materiałów metalowych należą do najbardziej awangardowych i efektywnych technologii stosowanych w inżynierii powierzchni. Na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat obserwujemy znaczący wzrost znaczenia obróbki laserowej stosowanej do kształtowania struktury i własności materiałów inżynierskich. Zjawisko to ma miejsce pomimo istotnej konkurencji nie tylko ze strony innych nowoczesnych procesów spawalniczych, ale również innych metod obróbki powierzchniowej materiałów inżynierskich, co jest bardzo imponujące [1-3].

Oddziaływanie wiązki laserowej na powierzchnię obrabianego materiału skutkuje absorpcją energii cieplnej w wyniku czego następuje przetapianie warstwy powierzchniowej i wnikanie w głąb materiału części zaabsorbowanej energii cieplnej, a 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 [1-3].

Jednym z najbardziej perspektywicznych procesów jest przetapianie laserowe. Przetapianiu laserowemu warstwy powierzchniowej towarzyszy zjawisko powstawania plazmy i parowania materiału. Plazma ekranuje powierzchnię przed dalszym nagrzewaniem laserowym, oddziałując przy tym aktywnie na powierzchnię jeziora ciekłego materiału poprzez zwiększanie ciśnienia i mieszanie roztopionego materiału. W miejscu wnikania wiązki laserowej, w jeziorce powstaje lejkowate zagłębienie, na którego powierzchnię działa ciśnienie hydrostatyczne cieczy od strony roztopionego materiału oraz ciśnienie par od strony wiązki. Chwiejna równowaga między tymi oddziaływaniami jest nieustannie zaburzana, między

innymi przez względny ruch obrabianego elementu i wiązki laserowej. W wyniku tego następuje ruch względny zagłębienia w stronę nieroztopionego materiału, czyli przeciwnie do ruchu elementu względem wiązki. Ciśnienie par powoduje wypełnienie zagłębienia po jego przesunięciu się. Procesowi towarzyszy jednak powstanie charakterystycznej wypłytki na obrzeżu przetopienia. Na powierzchni przetopionego materiału występuje więc pofałdowanie, podobne do występujących na spoinach spawalniczych. Wymieniony efekt może być osłabiony przez zdmuchiwanie plazmy przez gaz obojętny, korzystnie przy powtórny skierowaniu odbitego promieniowania laserowego pierwotnego do strefy obróbki przez układ zwierciadeł płaskich lub zwierciadlaną czaszę. Elementy optyczne głowicy lasera są równocześnie zabezpieczane przez gaz ochronny przed osiadaniami na nich gazów, par i cząstek stałych powstających w czasie obróbki [1-4].

Proces przetapiania laserowego warstwy wierzchniej materiału metalowego powoduje powstanie drobnokrystalicznej struktury oraz częściowe lub całkowite rozpuszczenie występujących w niej wydzielen lub wtrąceń m.in. węglików, grafitu lub tlenków. W wyniku szybkiej krystalizacji przy szybkości chłodzenia do ok. 100°C/s, fazy te nie wydzielają się ponownie lub mają znacznie drobniejszą postać, a roztwór stały jest silnie przesycony pierwiastkami pochodzącymi z rozpuszczonych faz, czemu towarzyszy zwykle oczyszczenie granic ziarn, powodujące zwiększenie odporności korozyjnej.

W wyniku poddania stali laserowej modyfikacji warstwy wierzchniej z przetopieniem, w warstwie wierzchniej zauważyć można występowanie dwóch stref, którymi są strefa przetopiona, o podwyższonej koncentracji pierwiastka stopującego i strefa wpływu ciepła, o składzie chemicznym takim jak podłoże, lecz o zmienionej strukturze. Własności warstwy przetopionej zależą od rodzaju materiału stopującego, podłoża oraz parametrów obróbki laserowej, wpływających bezpośrednio na procesy zachodzące w materiale podczas grzania, topnienia i krystalizacji [3-6].

Skład chemiczny stali oraz warunki jej krystalizacji wpływają na przemiany fazowe zachodzące podczas procesów krzepnięcia i chłodzenia. Szybka krystalizacja prowadzi do zróżnicowania struktury w przekroju strefy przetopionej, a także do powstania struktury dendrytycznej [5-8].

Przemiany fazowe, występujące podczas procesu przetapiania związane są z szybkością odprowadzania ciepła ze strefy przetopionej, na którą wpływ ma grubość przetapianej warstwy, zależna od zaabsorbowanej energii promieniowania i czasu oddziaływania wiązki lasera na powierzchnię stali. Przy stałej prędkości przetapiania moc lasera wpływa tylko na energię dostarczoną do warstwy wierzchniej. Z kolei przy niskiej mocy wiązki laserowej głębokość przetopienia jest niewielka, przez co szybkość odprowadzania ciepła jest najwyższa. Ta duża szybkość chłodzenia generuje tym samym następowanie szybkich przemian fazowych [5-6].

1.3. Warstwy gradientowe

Problemem występującym podczas wytwarzania warstw wierzchnich metodą przetapiania laserowego jest skłonność do pęknięcia tych warstw. Zjawisko to można ograniczyć lub całkowicie wyeliminować dzięki zastosowaniu gradientowego udziału twardych faz ceramicznych lub gradientowego stężenia składnika stopującego w warstwie wierzchniej. Innym rozwiązaniem jest zastosowanie warstwy pośredniej pomiędzy warstwą wierzchnią, a podłożem, co zapewnia utworzenie strefy gradientowej i poprawne połączenie metalurgiczne. Warstwy gradientowe wytwarzane techniką laserową, oprócz tego, że charakteryzują się bardzo dobrym połączeniem metalurgicznym z podłożem, zapewniają wysoką odporność korozyjną,

odporność na zużycie, wysoką żaroodporność i twardość, jak i ciągliwość, plastyczność i wytrzymałość zmęczeniową, co jest trudne do uzyskania stosując inne technologie [1-2].

Globalny przemysł już teraz wykorzystuje technologie laserowe w szerokim zakresie. Największą popularnością w procesach laserowej obróbki materiałów mają obecnie lasery stałe z elementem czynnym krystalicznym – Nd:YAG oraz lasery gazowe – CO₂. Jednak obserwowany dynamiczny rozwój technik oraz urządzeń laserowych spowodował wprowadzenie do przemysłu światowego laserów diodowych dużej mocy HPDL. Stwarza to możliwość dalszego rozwoju oraz znacznego rozszerzenia zastosowania technologii obróbki powierzchniowej, jak i stopowania oraz napawania laserowego [1-2].

Wykorzystanie metodyki napawania laserowego warstw gradientowych stanowi nowoczesne podejście do problemu dodatkowego zwiększenia twardości oraz odporności na zużycie ściernie. Przy zastosowaniu tej technologii jednocześnie istotne jest zmniejszenie kosztów produkcji. Technologia napawania laserowego z regulacją składu chemicznego napoiny w czasie procesu napawania oraz sposób laserowego wytwarzania warstw gradientowych pozwalają na ich napawanie warstw z bardzo dużą dokładnością regulacji gradientu stężenia składników ceramicznych lub metalowych stopujących warstwę gradientową. Gradient stężenia składników stopujących regulowany może być jednocześnie trzema parametrami: natężeniem podawania proszku ceramicznego lub metalowego, prędkością podawania drutu tworzącego osnowę metalową napoiny oraz liczbą i grubością poszczególnych ściegów napoiny. Bardzo duża gęstość mocy wiązki laserowej, sprawia, że oddziaływanie cieplne na napawany przedmiot jest bardzo ograniczone, powodując minimalne naprężenia i odkształcenia spawalnicze. Regulowana z dużą dokładnością głębokość nadtopienia metalu podłoża zapewnia minimalny jego udział w napoinie. Można uzyskać warstwy metalowe np. o budowie nanokrystalicznej, warstwy zawierające w miękkiej osnowie metalowej twarde fazy międzymetaliczne, warstwy cermetalowe i ceramiczne o bardzo wysokiej twardości, odporności na korozję, żaroodporności i odporności na zużycie ściernie. Jest to szczególnie cecha procesu napawania laserowego proszkowego, niewystępująca w innych procesach napawania [1-2].

1.4. Zużycie trybologiczne

Zużyciem nazywane jest uszkodzenie powierzchni materiału, które polega na stopniowej utracie materiału z warstwy wierzchniej spowodowanej jej współdziałaniem (m.in. ruchem) lub reakcją chemiczną z innymi elementami lub ośrodkiem. Z biegiem czasu na skutek zużycia następuje stopniowe zmniejszanie się masy i wymiarów obiektu. Proces ten występuje podczas kontaktu powierzchni z materiałami metalowymi, niemetalowymi, a także przepływającymi cieczami lub cząstkami stałymi [1-2].

Nauka o tarcia oraz o procesach towarzyszących temu procesowi nazywana jest trybologią. Nazwa ta wywodzi się od greckich słów „tribos” oznaczającego tarcie i „logos”, które po przetłumaczeniu oznacza naukę. Dziedzina ta zajmuje się opisem zjawisk fizycznych (mechanicznych, elektrycznych, magnetycznych itp.), chemicznych, biologicznych i innych w obszarach tarcia. Omówieniem technicznych zastosowań trybologii zajmuje się natomiast trybotechnika [9-12].

Trybologia to nie tylko procesy tarcia występujące w maszynach. Dotyczy ona wszystkich procesów tarcia zachodzących w przyrodzie i technice. Istotnymi zjawiskami, które towarzyszą procesowi tarcia jest zużywanie materiałów trących oraz smarowanie [10-12].

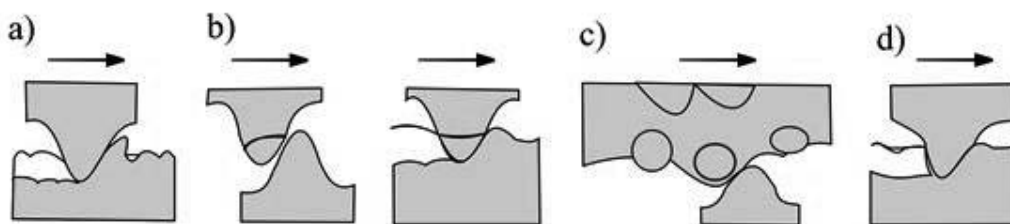
Zużycie trybologiczne jest spowodowane zachodzącymi procesami tarcia. Podczas tego zjawiska następuje zmiana masy oraz struktury i fizycznych własności warstw wierzchnich obszarów stykających się ze sobą. Często, chociaż pośrednią przyczyną niesprawności i niezdatności maszyn i urządzeń jest intensywność zużycia trybologicznego, które można podzielić między innymi na [9-12]:

- Zużycie ściernie,
- Zużycie adhezyjne,
- Scuffing,
- Zużycie z udziałem utleniania,
- Zużycie zmęczeniowe.

Zużycie ściernie występuje gdy występują utwardzone albo luźne cząstki ścierniwa, lub wystające nierówności twardego materiału w obszarach tarcia współpracujących elementów. Zużycie ściernie może mieć miejsce w skutek oddziaływania [10-12]:

- Ziarn umocowanych we współpracujących powierzchniach
- Luźnych pojedynczych ziarn ściernych, w tym także tych powstających w obszarze tarcia w wyniku utleniania produktów zużycia
- Warstwy ścierniej, występującej między współpracującymi powierzchniami,
- Strumienia ścierny, tj. strumienia płynu, w którym są zawieszone cząstki ścierniwa
- Ścierania w środowisku ściernym, gdy styk ziarna ze ścieraną powierzchnią następuje pod działaniami sił wykonujących pracę ścierania i zgniatania materiału ścierniwa.

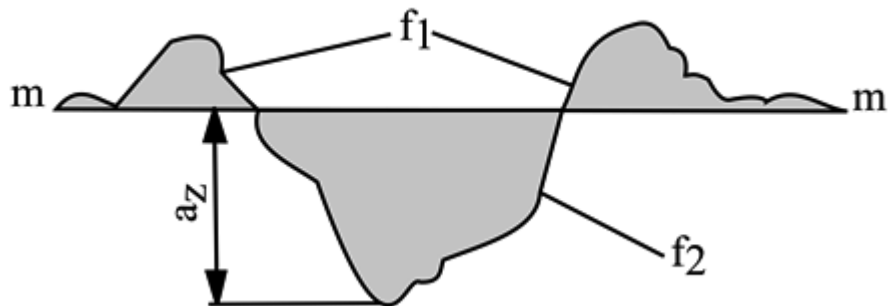
Elementy procesu zużywania ściernego zostały przedstawione na rysunku 1.



Rysunek 1. Model dynamiczny elementarnych procesów zużywania a) brzdowanie, b) ścinanie nierówności, c) ścinanie nierówności ścierniwem przez występ nierówności, d) odkształcenie plastyczne materiału [11]

Figure 1. Dynamic model of elementary wear processes a) furrowing, b) unevenness shearing, c) unevenness shearing with abrasive by the protrusion of unevenness, d) plastic deformation of the material [11]

Zasadniczym kryterium podziału zużycia ściernego jest iloraz powierzchni przekrojów poprzecznych sumy obustronnych spęczeń materiału obok rysy F_1 i zagłębienia rysy F_2 (rysunek 2).



Rysunek 2. Kryterium wyróżniające rodzaje zużycia: a_z -głębokość bruzdy, m-m-poziom odniesienia [11]

Figure 2. The criterion distinguishing the types of wear: a_z -furrow depth, m-m- reference level [11]

Występujący w skutek zużycia ściernego ubytek materiału w warstwie wierzchniej związany jest z [10-11]:

- Bruzdowaniem, czyli procesem odkształcenia plastycznego obszarów styków i spęcenia materiału z obu stron bruzdy, gdy stosunek $F_1/F_2=1$
- Mikro skrawaniem, gdy stosunek $F_1/F_2=0$
- Rysowaniem, gdy materiał jest częściowo odkształcany plastycznie oraz częściowo skrawany w postaci wiórów jako produktów zużycia gdy stosunek $0 \leq F_1/F_2 \leq 1$.

Zużyciem adhezyjnym nazywamy proces polegający na lokalnym szczepianiu metalicznym (adhezji) powierzchni tnących w mikroobszarach odkształcenia plastycznego warstwy wierzchniej. Zjawisko to ma miejsce zwłaszcza w miejscach najwyższych wierzchołków chropowatości zbliżonych na odległość działania sił molekularnych. O zużyci adhezyjnym mówimy gdy tak szczepione powierzchnie są następnie poddawane rozrywaniu związanym z odrywaniem cząstek metalu lub jego rozmazywaniem na powierzchniach tarcia. Ten typ zużycia jest charakterystyczny dla dwóch powierzchni metali, charakteryzujących się dużym powinowactwem chemicznym. To siły elektrodynamiczne decydują o skłonności metali do szczepiania się. Są one wywołane drganiem atomów powierzchniowych. Struktura elektronowa atomów, rodzaj sieci i plastyczność są to czynniki, od których zależy zdolność metali do tworzenia połączeń adhezyjnych. Mniejszą intensywnością szczepiania charakteryzują się metale wzajemnie nierozpuszczalne w stanie stałym lub tworzące fazy międzymetaliczne. Atomy obce w sieci, dodatki stopowe i domieszki zwykle wpływają negatywnie na proces szczepiania, utrudniają go [10-11].

Czynnikiem sprzyjającym szczepianiu się powierzchni materiałów jest podobieństwo struktury krystalicznej oraz zbliżone wartości parametru sieci. Skłonność do szczepiania się elementów wykonanych z tego samego metalu lub metali o zbliżonej strukturze krystalicznej zawiesza się w podwyższonej temperaturze. Procesowi temu pomagają także zgniot oraz sprężyste odkształcenie sieci [10-11].

Zrastanie tarciove jest to odmiana szczepiania adhezyjnego, które występuje przy dużych odkształceniach plastycznych mikroobszarów tarcia. Proces ten polega na trwałym łączeniu się, za pomocą dyfuzji przez granicę styku, stykających się obszarów tnących powierzchni metalowych [10-11].

Czynnikami, od których zależy proces zrastania tarcowego są wzajemna rozpuszczalność w stanie stałym materiałów pary trącej, współczynniki dyfuzji lub samodyfuzji, temperatura mikroobszarów tarcia, czasu styku i wartość odkształcenia plastycznego [10-11].

Tworzenie na powierzchni metalu warstw tlenkowych jest drugim czynnikiem, obok skłonności metali do szczepiania i zrastania, decydującym o podatności na zużycie adhezyjne [10-11].

Tlenki metali, w których występuje wiązanie atomowe wykazują zdolność do tworzenia potencjału sił elektrostatycznych na powierzchni. Zasięg tych sił jest mniejszy od sił charakterystycznych dla metali. Warstwy tlenkowe właściwie nie wykazują skłonności do szczepiania. Warstwa tlenków występująca na powierzchni metalu przyczynia się do zmniejszenia oddziaływania adhezyjnego obszarów styku metal [10-11].

Wartości siły międzycząsteczkowych i rzeczywista powierzchnia styku to dwa parametry, od których zależy całkowita siła przyciągania adhezyjnego. Występujące między dwoma powierzchniami przyciąganie adhezyjne bez trwałych wiązań między powierzchniowych nie powoduje zużycia [10-11].

Rozrywanie szczepień jest procesem niekorzystnym. W wyniku takich działań na granicy umocnionego materiału często występują ubytki na powierzchni oraz można zaobserwować tworzenie się na drugiej powierzchni narostów o twardości większej od rdzenia. Działanie narostów można porównać do działania mikroostrza umocowane w jednej z powierzchni [10].

Scuffingiem nazywane jest gwałtowne zużycie spowodowane zachwianiem równowagi termicznej i mechanicznej w wyniku przzerwania warstwy olejowej. Zjawisko to polega na zaczepieniu nierówności powierzchni i podwyższeniu temperatury w warunkach gdy warstwa olejowa istnieje, lecz jest zbyt cienka w stosunku do wysokości nierówności [10-11].

Ten typ zużycia jest połączeniem zużycia ściernego i adhezyjnego. Polega ono na szczepianiu się i następnym rozrywaniu połączeń wierzchołków nierówności w mikroobszarach styku [10-11].

Zużycie z udziałem utleniania ma miejsce, gdy intensywność niszczenia powierzchni przez ścieranie jest mniejsza od intensywności tworzenia warstw tlenków. Istotą tego procesu jest niszczenie warstwy wierzchniej metali i stopów w warunkach tarcia, w wyniku oddzielania warstw tlenków, które zostały utworzone w strefie tarcia wskutek adsorpcji tlenu i warstw roztworów stałych powstałych podczas procesu [10-11].

Zużycie z udziałem utleniania występuje przy tarcu ślizgowym i tarcu tocznym [10-11].

W przypadku gdy mamy do czynienia z tarcem tocznym (zużyciu z udziałem utleniania), zawsze procesowi temu towarzyszy proces zużycia zmęczeniowego. Miejscowa utrata spójności i związane z tym ubytki materiału stanowią podstawowy efekt zużycia zmęczeniowego. Powstają one wskutek cyklicznego oddziaływania naprężeń kontaktowych w warstwach wierzchnich współpracujących elementów tarcowych. Ubytek masy występuje dopiero gdy zostanie przekroczona graniczna liczba cykli obciążenia i granica zmęczenia przez poszczególne mikroobszary materiału. W zależności od parametrów i rodzaju procesu tarcia oraz od wielkości obciążenia to mikropęknięcia, a następnie makropęknięcia poprzedzają ubytek masy materiału [10-12].

Zużycie zmęczeniowe może mieć charakter [10-12]:

- Powierzchniowego zużycia zmęczeniowego, które charakteryzuje się miejscowymi ubytkami warstwy wierzchniej materiału spowodowanymi obciążeniami kontaktowymi,
- Objętościowego zużycia zmęczeniowego, które jest związane z tworzeniem się pęknięć zmęczeniowych. Powstają one w wyniku wielokrotnych makroskopowych odkształceń

sprężystych oraz wielokrotnych odkształceń sprężysto-plastycznych lub plastycznych spowodowanych przez tarcie i wywołujących powierzchniowe pęknięcia zmęczeniowe.

Do rodzajów zużycia zmęczeniowego należą [10-12]:

- Zużycie przez łuszczenie
- Zużycie gruzelkowe

Istotą procesu zużycia przez łuszczenie jest odpadania od podłoża cząstek materiału, które zostały utworzone w wyniku rozprzestrzeniania się mikropęknięć i dochodzenia tych mikropęknięć do powierzchni przez narastanie naprężeń. Mikropęknięcia te zostały zainicjowane wewnątrz warstwy wierzchniej skojarzonych elementów tarciovych, wskutek cyklicznego oddziaływania naprężeń kontaktowych [10-11].

Czynnikami wpływającymi na zużycie przez łuszczenie są głębokość warstwy wierzchniej odkształconej plastycznie i wartość odkształcenia plastycznego warstwy wierzchniej [10-11].

Ze zjawiskiem zużycia poprzez łuszczenie mamy do czynienia w przypadku procesu tarcia tocznego metali twardych o wysokiej granicy plastyczności. Procesami towarzyszącymi zużyciu zmęczeniowemu przez łuszczenie są zwykle procesy utleniania materiału warstwy wierzchniej [10-11].

Ze zużyciem gruzelkowym mamy najczęściej do czynienia w obecności oleju i w warstwach wierzchnich skojarzonych elementów tarciovych wskutek cyklicznego oddziaływania naprężeń kontaktowych. Możemy wyróżnić następujące etapy zużycia gruzelkowego przez pitting [10-11]:

- Zmęczenie materiału oraz inicjacja pęknięć, które jest opóźnione w obecności oleju w stosunku do zużycia niesmarowanych skojarzonych elementów tarciovych,
- Rozwój i rozprzestrzenianie się pęknięć, proces ten następuje w wyniku włączania oleju pod znacznym ciśnieniem w szczeliny istniejące na powierzchni, w skutek działania dużych nacisków następuje ich rozklinowywanie,
- Wyrwanie przez olej cząstek, które utraciły lub zmniejszyły spójność z rodzimym materiałem.

Frettingiem nazywamy zjawisko zużycia, które jest związane ze zjawiskami mechanicznymi, cieplnymi, chemicznymi i elektrycznymi. Zjawiska te zachodzą w obszarze kontaktu skojarzonych elementów tarciovych, przemieszczających się w wyniku drgań lub pulsacji obciążeń wzajemnie względem siebie. Przemieszczenie to ma odległość od kilkudziesięciu do kilkuset mikrometrów, przy ruchu postępowo- lub obrotowo-zwrotnym [10-11].

2. PODSUMOWANIE

Pożądana struktura i własności materiału ukształtowane mogą zostać przez zastosowanie różnorodnych metod obróbki, do których zaliczamy przetapianie laserowe. Skutkiem tego procesu jest rozpuszczenie wydzielen występujących w nowo powstałej, drobnokrystalicznej strukturze. Metoda ta pozwala uzyskać szereg korzystnych własności takich jak m. in.: odporność na zużycie, odporność korozyjna, wysoka żaroodporność i twardość oraz plastyczność. Cecha jaką jest odporność na zużycie pozwala zapobiec stopniowej utracie materiału z warstwy wierzchniej spowodowanej jej współdziałaniem lub reakcją chemiczną z innymi elementami lub ośrodkiem. Warstwy wierzchnie wykonane tą metodą mają niestety skłonność to pęknięcia, czemu można zapobiec poprzez zastosowanie gradientowego udziału

twardych faz ceramicznych lub gradientowego stężenia składnika stopującego w warstwie wierzchniej.

PODZIĘKOWANIE

Praca jest efektem współpracy na mocy umowy międzynarodowej pomiędzy Politechniką Śląską i Uniwersytetem w Żylinie na Słowacji.

LITERATURA

1. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz „Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich”
2. L.A. Dobrzański „Podstawy nauki o materiałach”
3. Joanna Radziejewska, Laserowa modyfikacja właściwości warstwy wierzchniej wspomagana nagniataniem, Instytut podstawowych problemów techniki, Polskie Akademii Nauk, Warszawa 2011 [s.28-29]
4. Shigeo Fukumoto, Wilfried Kurz, Prediction of the Fe (δ) to Fe (γ) during Laser Treatment Transition in Austenitic Stainless Steels, ISIJ International, Vol. 38 (1 998), No. 1, [p. 71-77]
5. Vamsi Krishna Balla, Sangeetha Dey, Adiyen A. Muthuchamy, G. D. Janaki Ram, Mitun Das, Amit Bandyopadhyay, Laser surface modification of 316L stainless steel , 2017
6. Marek Piec, Leszek A. Dobrzański, Krzysztof Labisz, Z. Trojanova, Andrzej Klimpel, Poprawa własności warstwy wierzchniej stali narzędziowej stopowej do pracy na gorąco metodą obróbki laserowej, Przegląd Spawalnictwa, nr. 11/2007
7. Joanna Radziejewska, Stan warstwy wierzchniej po laserowej oraz laserowo-mechanicznej modyfikacji powierzchni, Przegląd Spawalnictwa, Vol. 88 3/2016, [s. 9-13]
8. Zhiyuan Yu, Yi Zheng, Junmei Chen, Chuanfeng Wu, Jijin Xu, Hao Lu, Chun Yu: Effect of laser remelting processing on microstructure and mechanical properties of 17-4 PH stainless steel during laser direct metal deposition, Journal of Materials Processing Tech. 284 (2020) 116738
9. <https://www.anton-paar.com/pl-pl/>
10. S. Fryska, J. Baranowska, Odporność tribokorozyjna powłok ze stali austenitycznej stabilizowanej azotem, Instytut Inżynierii Materiałowej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
11. <https://technolutions.pl/tribotestery/>
12. T.S.N.Sankara Narayanan, 8 - Nanocoatings to improve the tribocorrosion performance of materials, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2012, [p. 167-212]

Wpływ parametrów natryskiwania na mikrostrukturę i wybrane własności powłok natryskiwanych cieplnie na podłoże ze stopu magnezu AZ91

J. Jaworska^a, M. Gruszka^a, M. Nabrdalik^a, M. Marcinkowski^a, W. Mikołajko^a, E. Augustyn^a,
E. Jonda^b, A. Maciej^c, A. Kiljan^b

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

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

e-mail: ewa.jonda@polsl.pl; anna.kiljan@polsl.pl

^c Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii.

email: artur.maciej@polsl.pl

Streszczenie: W artykule opisano wyniki badań mikrostruktury oraz wybranych własności powłok natryskiwanych przy użyciu komercyjnych proszków WC-Co-Cr (AI) oraz WC-Co (AII) metodą HVOF (High Velocity Oxy Fuel) na podłożu ze stopu magnezu AZ91. Celem pracy było porównanie wpływu składu chemicznego zastosowanych proszków na mikrostrukturę otrzymanych powłok, ich chropowatość, mikrotwardość oraz odporność na korozję. Na podstawie badań mikroskopowych stwierdzono, że powłoki charakteryzują się porowatością typową dla powłok natryskiwanych metodą HVOF, o zwartym ułożeniu ziaren. Wyniki badań odporności elektrochemicznych powłok wskazują na nieznaczną różnicę wartości oporu polaryzacyjnego (R_p) i gęstości prądu (j_{kor}) wyznaczonych metodami Sterna oraz Tafela, więc można uznać je za w miarę spójne i porównywalne. Powłoka IA wykazuje nieznacznie wyższą odporność korozyjną niż powłoka IIA. Charakteryzuje się ona również większą grubością oraz chropowatością powierzchni, przy jednocześnie mniejszej mikrotwardości.

Abstract: The manuscript describes the results of the microstructure and selected properties investigation of coatings sprayed with commercial WC-Co-Cr (AI) and WC-Co (AII) powders by the HVOF (High Velocity Oxy Fuel) method onto AZ91 magnesium alloy. The aim of the study was to compare the influence of the chemical composition of the powders used on the microstructure of the obtained coatings, their roughness, microhardness and resistance against corrosion. On the basis of microscopic examination, it was found that the coatings are characterized by porosity typical for coatings sprayed with the HVOF method, with a compact arrangement of grains. The results of the tests on the resistance of electrochemical coatings indicate a slight difference in the values of the polarization resistance (R_p) and the current density (j_{kor}) determined by the Stern and Tafel methods, so they can be considered as relatively consistent and comparable. The IA coating has a slightly higher corrosion

resistance than the IIA coating. It is also characterized by a greater thickness and roughness of the surface, with a lower microhardness at the same time.

Słowa kluczowe: natryskiwanie cieplne naddźwiękowe HVOF, mikrostruktura, porowatość, mikrotwardość, odporność na korozję.

1. WSTĘP

Jednymi z kluczowych czynników, które determinują cechy materiałów są ich mikrostruktura i własności warstwy powierzchniowej. Powszechnie stosowaną technologią dziedziny inżynierii powierzchni, służącą do ochrony bądź regeneracji elementów roboczych części maszyn i urządzeń jest natryskiwanie cieplne powłok charakteryzujące się konkretnym składem chemicznym oraz fazowym. Pozwala to na poprawę własności użytkowych i eksploatacyjnych obrabianych elementów, np. antykorozyjnych, czy też ściernych. Metoda HVOF (High Velocity Oxy Fuel) jest procesem naddźwiękowego natryskiwania płomieniowego, w wyniku którego wytwarzane są powłoki o dużej gęstości, niskiej porowatości i wysokiej przyczepności do materiału podłoża. Dzięki zastosowaniu tej metody możliwe jest wytwarzanie powłok m.in. cermetalowych o wysokiej jakości. Ochronne lub regeneracyjne powłoki natryskiwane technologią HVOF charakteryzują się lepszymi własnościami oraz przedłużają czas eksploatacji wielu elementów, m.in: korpusów, łożysk ślizgowych, rolek transportowych, tulei, przewodnic, wymienników ciepła, czopów wałów oraz elementów pomp [1-10].

Węglik cermetali na bazie węgla wolframu wykorzystywane są w wielu procesach przemysłowych, w tym do produkcji odpornych na zużycie narzędzi, matryc i powłok. Powłoki na bazie WC-Co są szeroko aplikowane w celu zwiększenia odporności na zużycie ściernie z uwagi na ich twardość i wytrzymałość. Twarde cząstki WC zapewniają odporność na zużycie, a kobalt ciągliwość. Z kolei powłoki WC-Co-Cr są często stosowane w procesach przemysłowych ze względu na ich dobrą odporność trybologiczną. Najbardziej charakterystycznymi własnościami powłok WC-Co-Cr są wysoka twardość, dobra przyczepność oraz niewielka różnica sztywności pomiędzy podłożem, a warstwą wierzchnią [11-15].

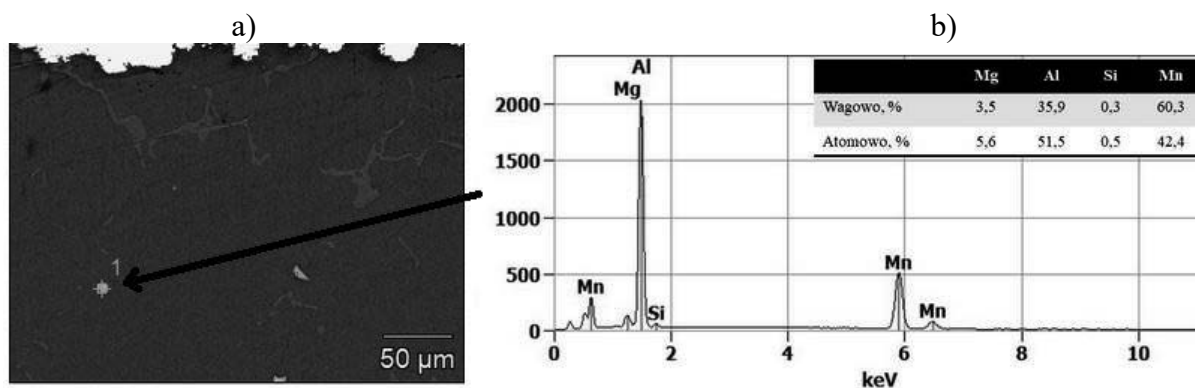
2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

2.1. Materiał do badań

Badania wykonano na próbkach ze stopu magnezu AZ91. Próbki do badań miały średnicę 60 mm i grubość 10 mm. Na rysunku 1 przedstawiono mikrostrukturę oraz skład chemiczny stopu magnezu AZ91.

Przed wykonaniem natryskiwania cieplnego powierzchnię materiału podłoża poddano piaskowaniu korundem i czyszczeniu w płuczce ultradźwiękowej. Na tak przygotowanej powierzchni stopu magnezu AZ91 natryskiwano powłoki z komercyjnych proszków:

- I. WC - Co - Cr (86-10-4, Höganäs, Amperit 558.074);
- II. WC - Co (88-12, Höganäs, Amperit 518.074);



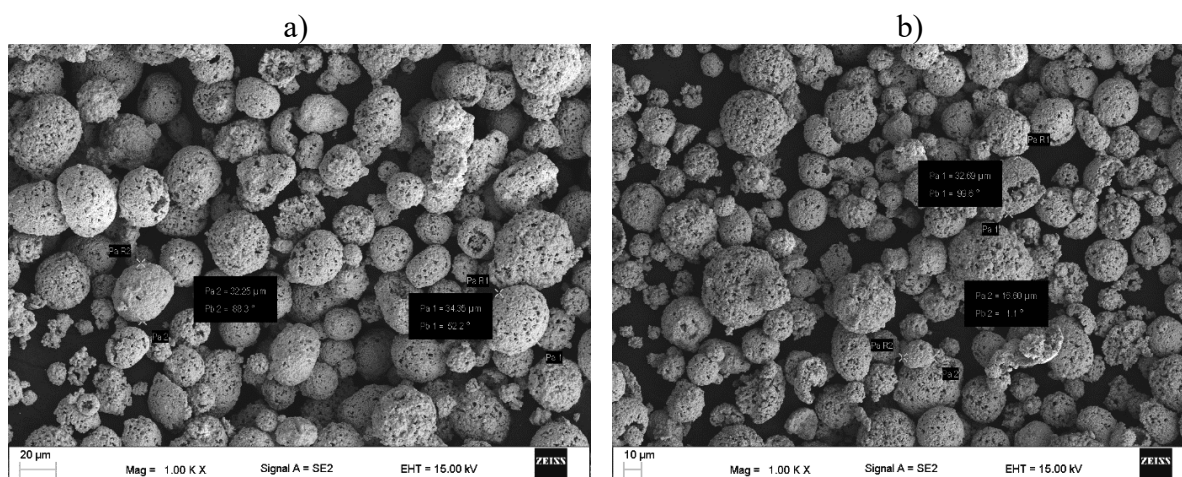
Rysunek 1. a) Mikrostruktura (SEM), b) skład chemiczny (EDS) stopu AZ91

Figure 1. a) The microstructure (SEM) and b) chemical composition (EDS) of AZ91 alloy

W dalszej części opracowania przyjęto oznaczenia powłok analogicznie do użytego materiału powłokowego:

- IA - próbka z nałożoną powłoką proszku WC - Co - Cr;
- IIA - próbka z nałożoną powłoką proszku WC - Co;

Skład chemiczny proszków podano w % wag. Wszystkie proszki były spiekane oraz aglomerowane, a zakres wielkości cząstek każdego z nich wynosił $45 \pm 15 \mu\text{m}$. Morfologię proszków użytych do natryskiwania przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Morfologia proszków użytych do natryskiwania cieplnego: a) WC-Co-Cr, b) WC-Co

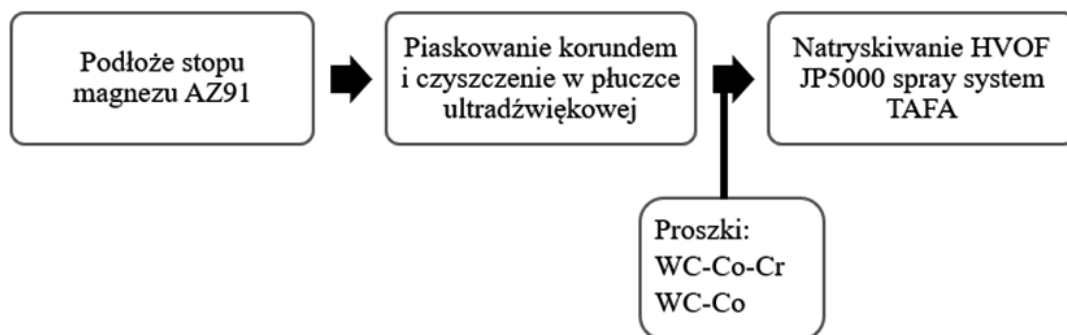
Figure 2. Morphology of powders used for thermal spraying process: a) WC-Co-Cr, b) WC-Co

Do procesu wytwarzania powłok HVOF użyto pistoletu do natryskiwania JP 5000 TAFE (Indianapolis, USA) - RESURS (Warszawa, Polska). Paliwami użytymi w procesie była nafta oraz tlen, natomiast gazem nośnym azot. Parametry procesu przedstawiono w tabelicy 1, natomiast schemat natryskiwania powłok pokazano na rysunku 3.

Tablica 1. Parametry procesu natryskiwania metodą HVOF

Table 1. Spray parameters of the HVOF process

| | |
|-----------------------------------|------|
| Przepływ tlenu, l/min | 900 |
| Przepływ paliwa, l/h | 26,1 |
| Przepływ azotu, l/min | 12 |
| Prędkość podawania proszku, g/min | 70 |
| Przepływ wody, l/min | 23 |
| Odległość dyszy od podłoża, mm | 320 |



Rysunek 3. Schemat natryskiwania powłok metodą HVOF

Figure 3. Scheme of spraying coatings by the HVOF method

2.2. Metodyka badań

Materiał do badań cięto w płaszczyźnie prostopadłej do powierzchni natryskiwanej przy użyciu urządzenia Discotom-60. Próbki inkludowano na zimno w żywicy chemoutwardzalnej oraz poddano obróbce mechanicznej, polegającej na szlifowaniu na papierach ściernych o gradacji: 240, 320, 600, 800, 1000, 1200 μm i następnie polerowaniu na tarczy polerskiej, z wykorzystaniem zawiesiny diamentowej o gradacji 3 μm . Po zakończeniu polerowania próbki wypłukano w płuczce ultradźwiękowej przez 3 min oraz przepłukano alkoholem etylowym.

Obserwacje mikrostruktur otrzymanych powłok, pomiar ich grubości, a także analizę składu chemicznego na przekroju poprzecznym próbek wykonano przy użyciu skaningowych mikroskopów elektronowych Phenom ProX firmy ThermoFisher Scientific oraz Supra 35 firmy Zeiss wyposażonego w detektory elektronów wtórnych oraz wstecznie rozproszonych. Analizę składu chemicznego przeprowadzono metodą EDS w losowo wybranych obszarach każdej z badanych powłok. W celu wyznaczenia średniej grubości powłok wykonano po 6 pomiarów, a otrzymane wyniki opracowano statystycznie.

W celu scharakteryzowania topografii powierzchni powłok oraz dokonania pomiarów ich chropowatości wykorzystano mikroskop konfokalny skanujący laserowo LSM5 Excite Zeiss. Pomiary chropowatości zostały również wykonane przy użyciu profilometru liniowego firmy Mitutoyo SJ-210, wykonując po 10 pomiarów na każdej z powłok, a następnie obliczając wartość średnią oraz odchylenie standardowe.

Badania odporności na korozję natrykiwanych powłok wykonano w komorze do cyklicznych testów korozyjnych firmy ASCOTT S450xp. w środowisku mgły solnej (5 %

NaCl), w temperaturze 35°C. W celu określenia odporności korozyjnej badanych powłok dokonano obserwacji ich powierzchni po 1, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 i 192 godzinach.

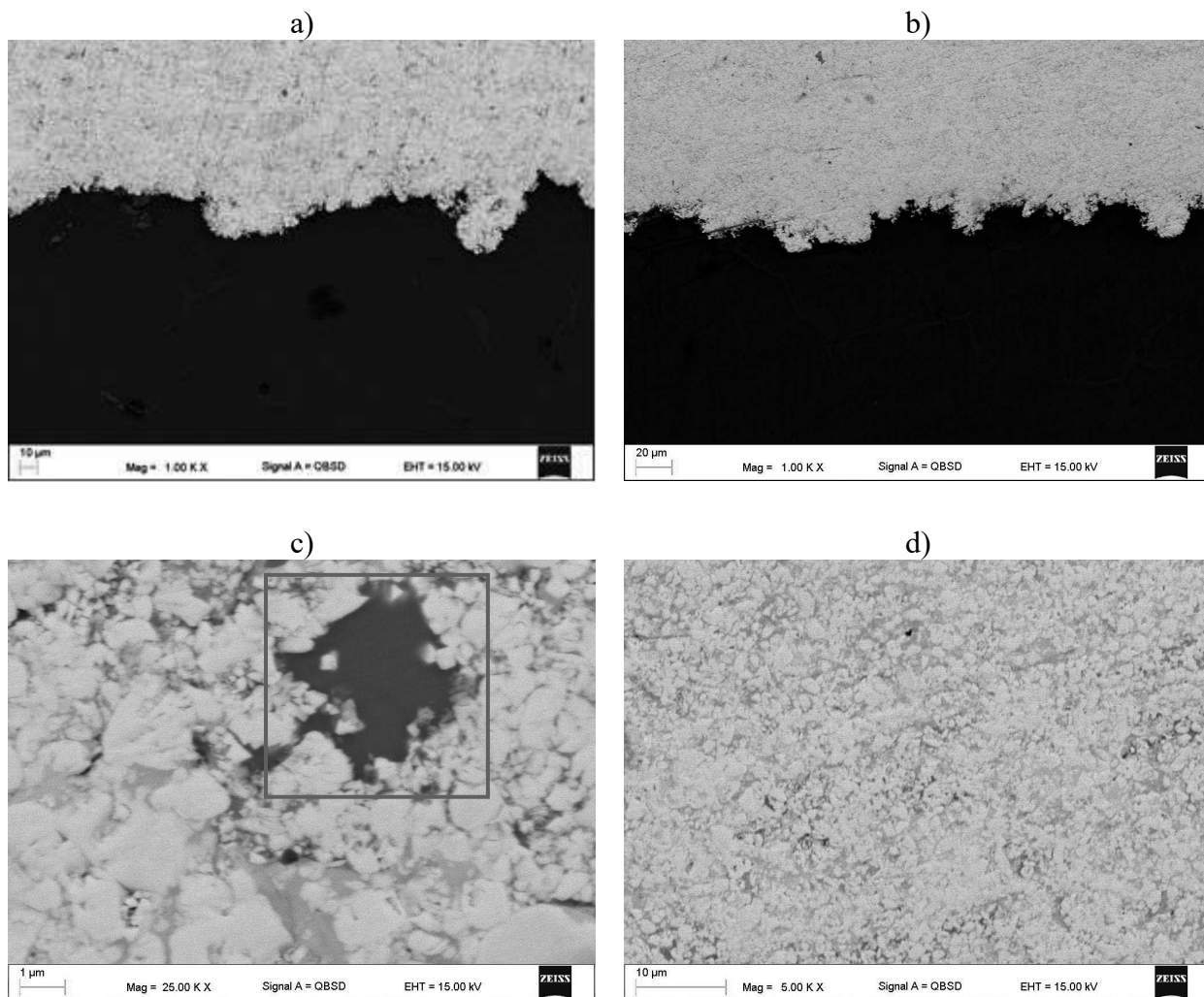
Elektrochemiczne badania odporności na korozję wykonano w 3,5 % roztworze NaCl na potencjostacie wysokiego napięcia firmy Autolab PGSTAT 100N. Technika charakterystyk potencjodynamicznych polega na polaryzacji elektrody za pomocą liniowo zmieniającego się potencjału. Otrzymane charakterystyki potencjodynamiczne, czyli graficzne zależności między gęstością prądu na elektrodzie, a jej potencjałem umożliwiają określenie własności badanych materiałów. W badaniach elektrodą odniesienia była nasycona elektroda kamelowa (NEK), natomiast elektroda pomocnicza była wykonana z tytanu platynowanego. Powierzchnia próbki poddana badaniom wynosiła 1 cm². Analizę odporności korozyjnej wykonano za pomocą metody polaryzacji liniowej (metody Sterna). Wykorzystuje się ją w warunkach niewielkiej polaryzacji, w których reakcje anodowe i katodowe kontrolowane są aktywacyjnie. W takich przypadkach w obszarach nietafelowskich wykorzystuje się równanie Sterna-Gaery'ego, wiążące gęstość prądu korozji j_{kor} z rezystancją polaryzacyjną. Przedstawione jest to jako prosta i służy do wyznaczania oporu polaryzacji. Początkowo, przez pierwsze 3600 sekund w próbkach zachodziła stabilizacja temperatury. Pomiar potencjału obwodu otwartego (E_{OCP}) odczytywano po 1 godzinie od momentu kontaktu próbki z medium korozyjnym. W celu wykonania pomiaru metodą Sterna oraz Tafela przeprowadzono polaryzację powłok w zakresie potencjału od $E_{OCP} - 25$ mV do $E_{OCP} + 25$ mV-w metodzie Sterna, oraz od $E_{OCP} - 150$ mV do $E_{OCP} + 150$ mV w metodzie Tafela. Szybkość zmiany potencjału wynosiła 10 mV/min. Na podstawie otrzymanych krzywych potencjodynamicznych wyznaczono opór polaryzacji (R_p) oraz gęstość prądu korozji (j_{kor}), które są wielkościami określającymi odporność na korozję.

Badania mikrotwardości powłok IA, IIA oraz podłoża ze stopu magnezu AZ91 wykonano przy użyciu testera twardości Mitutoyo HM100. Przeprowadzono po 6 pomiarów wgłębnikiem Vickersa pod obciążeniem 2,94 N, a następnie wyznaczono wartości średnie oraz odchylenie standardowe.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

3.1. Mikrostruktura badanych powłok

Mikrostruktury wytworzonych powłok IA i IIA przedstawiono na rysunku 4 a-d. Powłoki dobrze przylegają do podłoża, a cząsteczki materiału powłokowego są równomiernie rozłożone na powierzchni. Ponadto wytworzone powłoki charakteryzują się w miarę jednolitą strukturą o gęstym ułożeniu ziaren, co zostało również opisane w innych publikacjach naukowych [8, 14]. Falista linia połączeń, która powstała na skutek mechanicznego zakleszczania uplastycznionych ziaren proszku w trakcie procesu natryskiwania świadczy o adhezyjnym połączeniu powłok z podłożem (rys. 4 a, b). Nie zaobserwowano także widocznych śladów delaminacji powłok. Średnia grubość powłok zawiera się w zakresie 117±21 μm do 145± 42 μm. Natryskiwane powłoki IA i IIA charakteryzują się gęstą strukturą z drobnymi porami (rys. 4 c, d) oraz porowatością typową dla powłok natryskiwanych metodą HVOF, która wynika z charakterystyki procesu (wysoka energia kinetyczna cząstek). W powłoce IA zaobserwowano także występowanie niestopionych cząstek chromu (rys. 4 c).

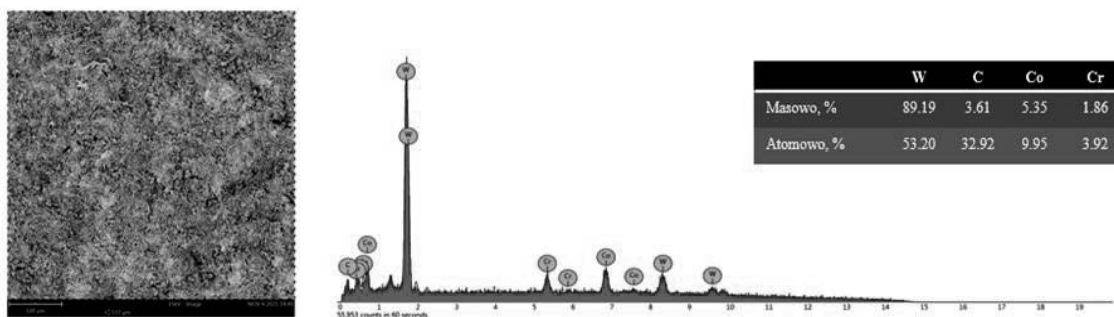


Rysunek 4. Mikrostruktura (SEM) wytworzonych powłok: IA (a, c) i IIA (b, d)

Figure 4. Microstructure (SEM) of the manufactured coatings: IA (a, c) and IIA (b, d)

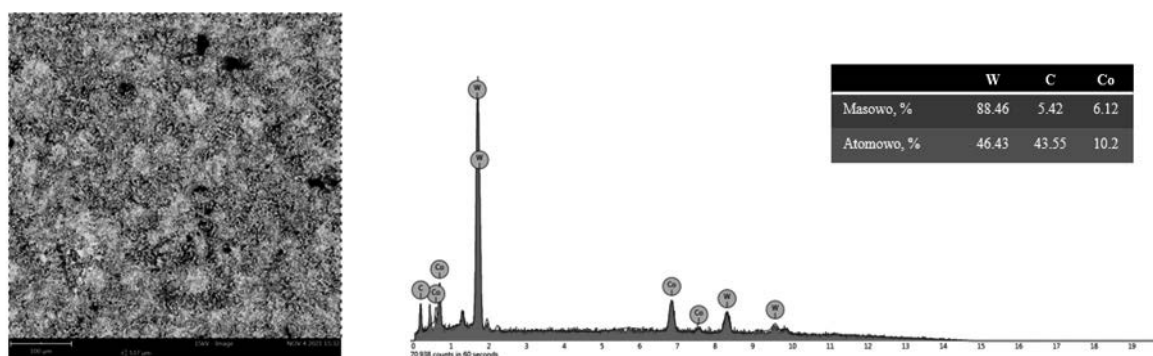
3. 2. Skład chemiczny badanych powłok

Wyniki badania składu chemicznego EDS wytworzonych warstw potwierdziły występowanie pierwiastków W, C, Co i Cr w przypadku powłoki IA oraz W, C i Co dla IIA, w ilościach zbliżonych do zastosowanych proszków wyjściowych (rys. 5-6). Podobne wyniki zaobserwowano w publikacjach innych autorów [13, 16-20].



Rysunek 5. Mikrostruktura oraz skład chemiczny powłoki IA

Figure 5. Microstructure and chemical composition analysis (EDS) of IA sprayed coating

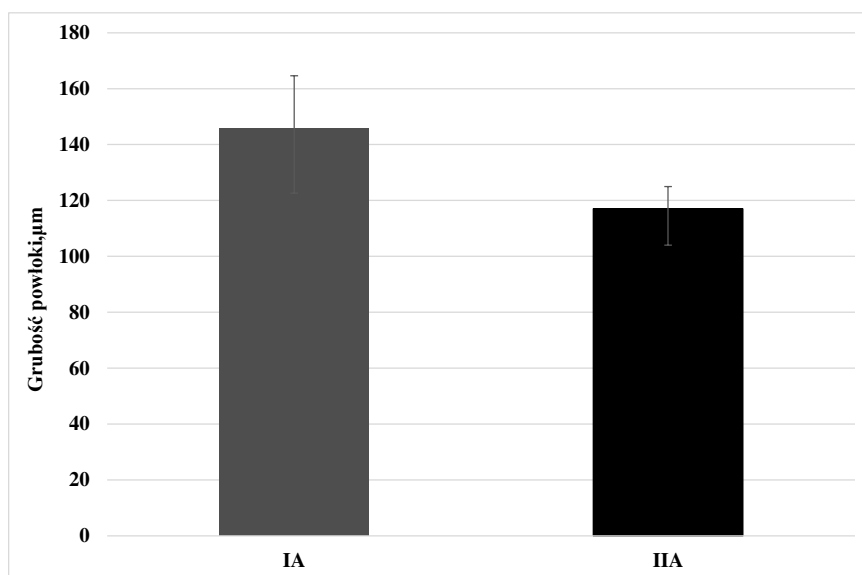


Rysunek 6. Mikrostruktura oraz skład chemiczny powłoki IIA

Figure 6. Microstructure and chemical composition analysis (EDS) of IIA sprayed coating

3.3. Grubość badanych powłok

Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów grubości wytworzonych powłok stwierdzono, że największą grubością wynoszącą $145 \pm 42 \mu\text{m}$ charakteryzuje się powłoka IA, natomiast najmniejszą - $117 \pm 21 \mu\text{m}$, powłoka IIA. Wyniki pomiarów grubości przedstawiono na rysunku 7. Według danych literaturowych [18,22-23] grubość warstw natrykiwanych ciepłnie metodą HVOF, wynosi około 0,1-2 mm, zatem grubość badanych powłok jest zbieżna z danymi przedstawionymi w literaturze.

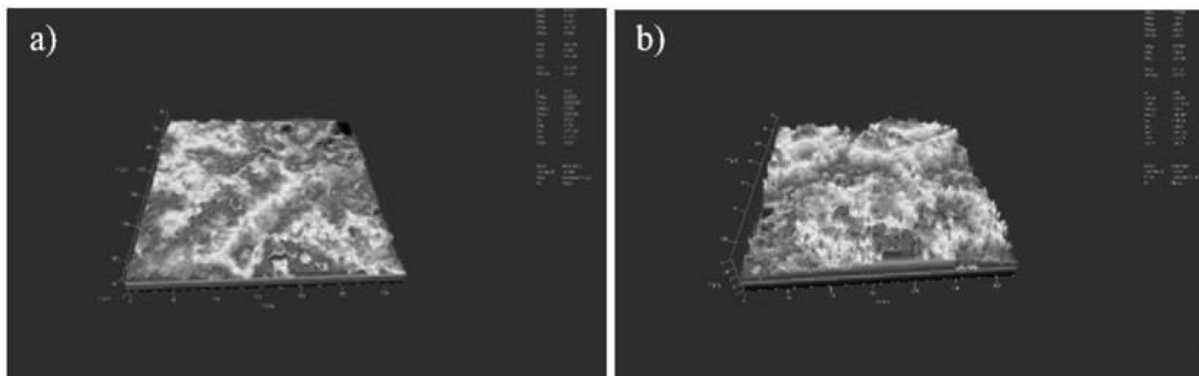


Rysunek 7 Średnia grubość wytworzonych powłok IA i IIA wraz z odchyleniem standardowym

Figure 7. Average thickness of the manufactured coatings IA and IIA with a standard deviation

3. 4. Topografia powierzchni wytworzonych powłok

Na rysunku 8 a, b przedstawiono topografię powierzchni powłok w widoku 3D. Wykonana analiza wykazała, że powłoki wytworzone metodą HVOF charakteryzują się rozwiniętą topografią powierzchni o wielu nierównościach z widocznymi ostrymi szczytami, obniżeniami oraz defektami. Można jednak zauważyć, iż powierzchnia powłoki IA (rys. 8 a) charakteryzuje się stosunkowo wyższymi uwypuklenieniami, niż IIA. Takie ukształtowanie topografii jest typowe dla procesu wytwarzania powłok metodą HVOF, ze względu na jego charakterystyczny przebieg [16-18,21].

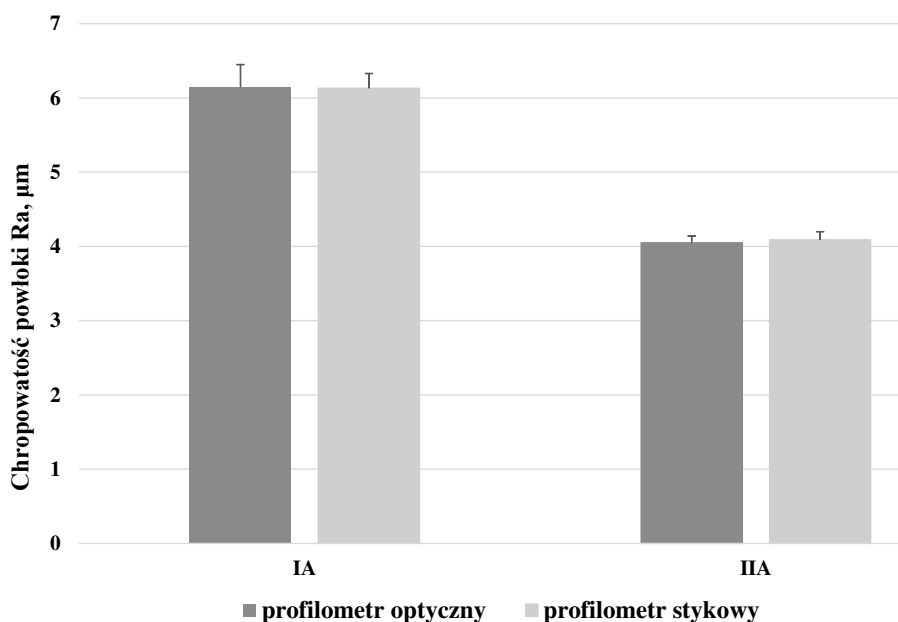


Rysunek 8. Topografia fragmentu powierzchni powłok: a) IA, b) IIA, natrykiwanych metodą HVOF

Figure 8. Topography of the surface fragment of coatings: a) IA, b) IIA, sprayed the HVOF method

3.5. Chropowatość powłok

Na rysunku 9 przedstawiono porównanie średnich wartości chropowatości Ra (Ra - średnia arytmetyczna rzędnych profilu chropowatości) uzyskane w wyniku badania profilometrem optycznym oraz stykowym liniowym.



Rysunek 9. Porównanie średnich wartości chropowatości powłok IA i IIA z odchyleniami standardowymi

Figure 9. Comparison of the average roughness values of IA and IIA coatings with standard deviations

Analizując otrzymane wyniki pomiarów wykonanych zarówno profilometrem optycznym, jak i stykowym, wywnioskowano, że powłoka IA charakteryzuje się bardziej zróżnicowanym profilem powierzchni. Wartości uzyskane przy użyciu dwóch rodzajów profilometrów są ze sobą porównywalne, jednakże w przypadku pomiarów z wykorzystaniem profilometru optycznego uzyskano większe odchylenia standardowe od wartości średniej (tab. 2). Chropowatość powierzchni badanych powłok zawiera się w przedziale od 3,98 μm [24] do 6,22 μm [18]. W literaturze najczęściej mówi się o chropowatości wynoszącej mniej więcej 5 μm , zatem uzyskane wartości chropowatości badanych powłok mieszczą się w tym zakresie.

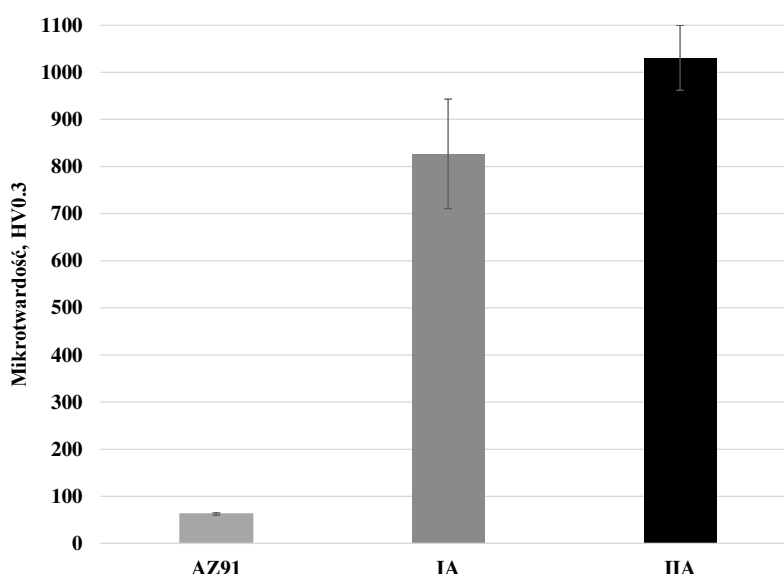
Tablica 2. Porównanie średniej chropowatości powłok - profilometr optyczny i liniowy stykowy

Table 2. Comparison of the average roughness of coatings - optical and linear contact profilometer

| Oznaczenie próbki | Chropowatość Ra, μm | |
|-------------------|--------------------------------|---------------------|
| | Profilometr optyczny | Profilometr stykowy |
| IA | 6,13±0,09 | 6,15±0,03 |
| IIA | 4,09±0,11 | 4,05±0,02 |

3.6. Mikrotwardość

Na podstawie wyników badań stwierdzono, że powłoka IA, której mikrotwardość wynosi $827,0 \pm 116,16$ HV0.3 charakteryzuje się mniejszą mikrotwardością niż IIA ($1030,8 \pm 68,96$ HV0.3) o ponad 20 %. Ze względu na dużą wartość uzyskanego odchylenia standardowego można stwierdzić, iż w powłoce zawierającej chrom występuje także bardziej nierównomierny rozkład mikrotwardości. Mikrotwardość materiału podłoża jest o 94 % mniejsza w porównaniu do powłoki WC-Co. Na wielkość mikrotwardości mają wpływ wiele czynników, m.in. wielkość cząstek węglików oraz stopień odwęglenia. Odległość dyszy pistoletu od podłoża w trakcie procesu natryskiwania, wpływa na wysokość temperatury cząstek, która z kolei ma istotne znaczenie w przypadku wielkości twardości powłoki. Wzrost temperatury cząstek powoduje podwyższenie twardości. Uzyskane wyniki pomiarów mikrotwardości przedstawiono na rysunku 10. Uzyskana średnia wartość mikrotwardości powłoki IIA odpowiada wielkościom mikrotwardości zamieszczonym w dostępnej literaturze, według których twardość powłok z grupy WC-Co wynosi 900-1500 HV [20], natomiast mikrotwardość powłoki IA nie ma odniesienia do danych literaturowych, co może świadczyć o jej większej porowatości, która ma istotny wpływ na własności natryskiwanych powłok.



Rysunek 10. Porównanie średniej mikrotwardości wytworzonych powłok IA i IIA oraz podłoża stopu magnezu AZ91

Figure 10. Comparison of the average microhardness of the produced IA and IIA coatings and the substrate of the magnesium alloy AZ91

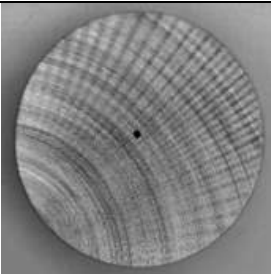
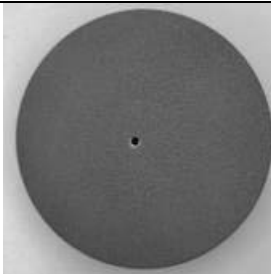
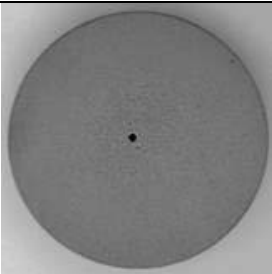
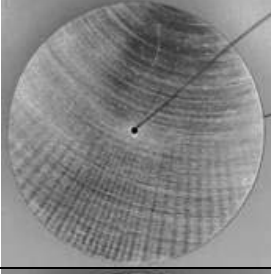
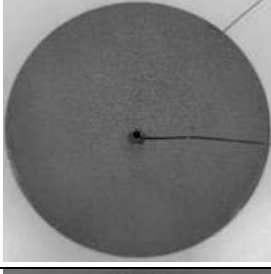
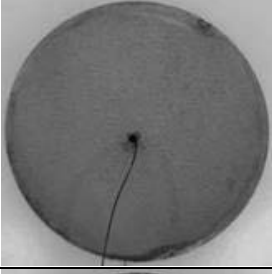
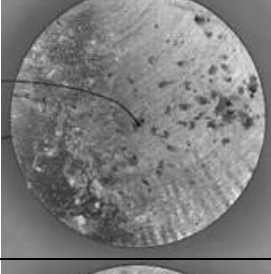
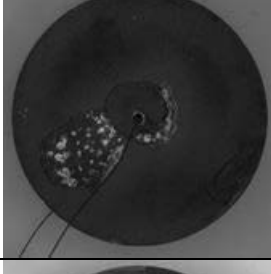
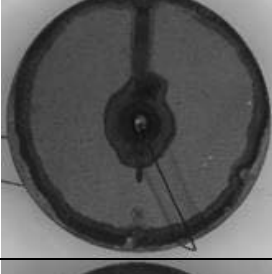
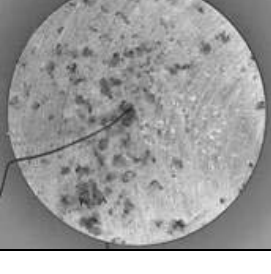
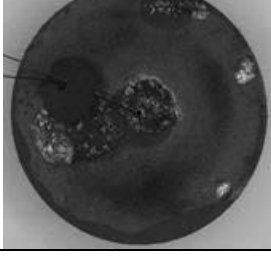
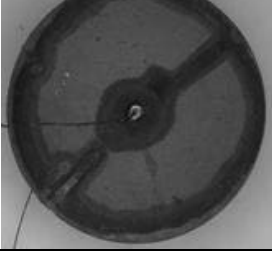
3.7. Odporność korozyjna - badania przy użyciu komory solnej

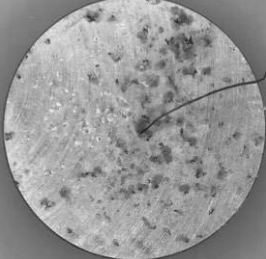
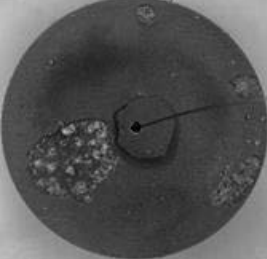

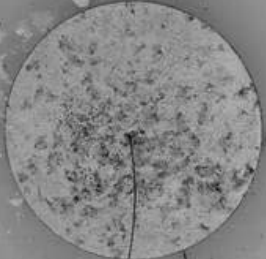

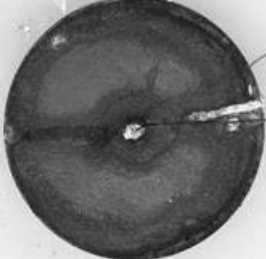
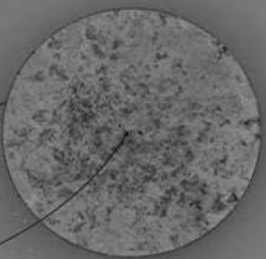


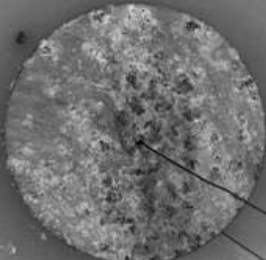
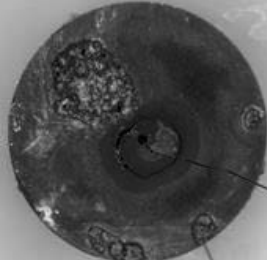

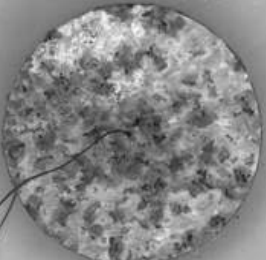

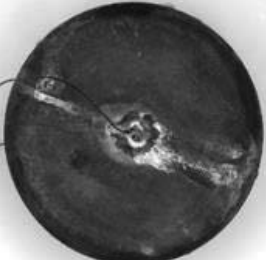
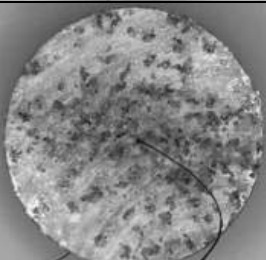
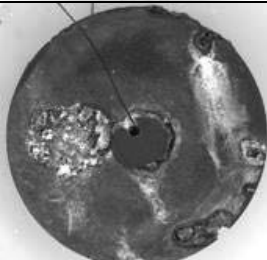

Na podstawie wyników badań odporności na korozję wykonanych w komorze solnej, zaobserwowano, że największą odpornością charakteryzuje się powłoka IIA, której powierzchnia jako jedyna nie uległa korozji, nawet po upływie 192h ekspozycji w komorze solnej. Natomiast próbka ze stopu magnezu AZ91 oraz powłoka IA zaczęły korodować już po 24h przebywania w komorze. Po tym czasie zaobserwowano również defoliację powłoki IA, co dodatkowo przyspieszyło przebieg korozji, w wyniku odsłonięcia podłoża. Analizując

dane zawarte w literaturze, ślady korozji na powłoce WC-Co nałożonej na stop glinu widoczne są dopiero po czasie ekspozycji wynoszącym 3000h [25]. W związku z tym, że badano powłoki wytworzone na stopie magnezu, który jest metalem bardziej reaktywnym chemicznie niż glin, nie założono tak długiego czasu badania. W tabelicy 3 przedstawiono wygląd powierzchni próbek przed rozpoczęciem badania oraz w miarę postępującej wraz z upływem czasu korozji.

Tablica. 3. Przebieg korozji przed badaniem oraz wraz z upływem czasu ekspozycji w komorze solnej

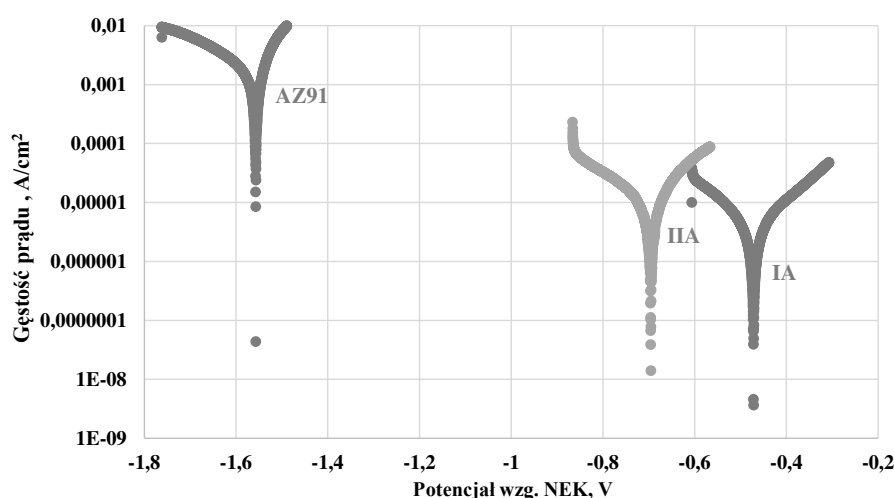
Table. 3. The course of corrosion before the test and with the lapse of exposure time in the salt spray chamber

| Czas ekspozycji próbki w komorze solnej ,h | AZ91 | IA | IIA |
|--|---|--|---|
| Stan wyjściowy - 0 |  |  |  |
| 1 |  |  |  |
| 24 |  |  |  |
| 48 |  |  |  |

| | | | |
|------|---|--|---|
| 72 |  |  |  |
| 96 |  |  |  |
| 120 |  |  |  |
| 144 |  |  |  |
| 168 |  |  |  |
| 192h |  |  |  |

3.8. Odporność korozyjna - badania potencjodynamiczne

Na podstawie krzywych potencjodynamicznych przedstawionych na rysunku 11 określono opór polaryzacyjny (R_p) oraz gęstość prądu korozji (j_{kor}), które są podstawowymi wartościami charakteryzującymi szybkość zachodzących procesów korozyjnych.



Rysunek 11. Zestawienie krzywych potencjodynamicznych otrzymanych dla powłok IA, IIA oraz stopu magnezu AZ91

Figure 11. Summary of potentiodynamic curves obtained of coatings IA, IIA and magnesium alloy AZ91

W tabelicy 4 przedstawiono zestawienie otrzymanych wyników badań potencjodynamicznych. Wyższe wartości R_p oznaczają, że próbki są bardziej odporne na korozję (w środowisku NaCl). Na podstawie wykonanych badań potencjodynamicznych stwierdzono, że najwyższą wartością oporu polaryzacyjnego R_p (mierzoną metodą Tafela) - $8907,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ charakteryzuje się powłoka IA. Wynik ten jest zbliżony do wartości R_p zmierzonej dla tej samej próbki metodą Sterna, wynoszącej odpowiednio $6952,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Również w przypadku powłoki IIA wyniki pomiarów wartości oporu polaryzacyjnego z wykorzystaniem obu metod są porównywalne, przy czym są dużo niższe, niż w przypadku powłoki IA, co świadczy o jej mniejszej odporności na korozję. W przypadku pomiarów gęstości prądu korozji (j_{kor}) występuje odwrotna zależność, tzn.: im mniejsza wartość j_{kor} , tym wolniej postępuje proces korozji. Najmniejszą wartością gęstości prądu (mierzoną metodą Tafela), wynoszącą $3,46 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^2$ charakteryzuje się powłoka IA, natomiast dla powłoki IIA wartość j_{kor} wynosi $9,31 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^2$,

co świadczy o jej gorszej odporności korozyjnej. Powłoka IA wykazuje nieznacznie wyższą odporność niż powłoka II A. Najniższą wartość zarówno oporu polaryzacyjnego, jak i gęstości prądu stwierdzono w przypadku próbki wykonanej ze stopu magnezu AZ91, co jednoznacznie potwierdza słabą odporność korozyjną materiału podłoża. Na podstawie uzyskanych wyników badań, stwierdzono, że pomimo nieznacznej różnicy w wartościach oporu polaryzacyjnego R_p i gęstości prądu j_{kor} wyznaczonych metodami Sterna oraz Tafela można uznać je za w miarę spójne i porównywalne. Świadczy to tym, że obie powłoki IA i IIA istotnie poprawiają odporność korozyjną, zatem stanowią skuteczne zabezpieczenie stopu AZ91 przed korozją. Analizując dane literaturowe [26-27] stwierdzono również, że obecność

chromu w matrycy WC-Co wpływa na podwyższenie odporności korozyjnej powłok natryskiwanych metodą HVOF.

Tablica 4. Wyniki badań potencjodynamicznych dla badanych próbek

Table 4. Results of potentiodynamic tests for tested samples

| Oznaczenie próbki | EOCP wzgl. NEK, V | Metoda Sterna | | Metoda Tafela | |
|-------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|---|--|
| | | $R_p, \Omega \cdot \text{cm}^2$ | $R_p, \Omega \cdot \text{cm}^2$ | $j_{\text{kor}}, \mu\text{A} \cdot \text{cm}^2$ | |
| I A | -0,456 | 6952,7 | 8907,2 | 3,46 | |
| II A | -0,717 | 3236,7 | 3362,6 | 9,31 | |
| AZ91 | -1,620 | 18,3 | 16,88 | 1631,9 | |

4. PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy zbadano mikrostrukturę oraz wybrane własności dwóch rodzajów powłok wytworzonych z komercyjnych proszków WC-Co-Cr oraz WC-Co, natryskiwanych metodą HVOF na podłoże ze stopu magnezu AZ91. Wykonano obserwacje mikrostruktury wraz z analizą składu chemicznego, scharakteryzowano topografię powierzchni powłok oraz pomiary chropowatości i mikrotwardości. Zbadano także odporność na korozję przy użyciu elektrochemicznych oraz nieelektrochemicznych metod badania odporności korozyjnej.

Obserwacje w skaningowym mikroskopie elektronowym pozwoliły na stwierdzenie obecności wydzieleni chromu, który wchodzi w skład materiału powłokowego użytego do natryskiwania powłoki. Natryskiwane powłoki IA i IIA charakteryzują się gęstą strukturą z występującymi drobnymi porami oraz porowatością typową dla powłok natryskiwanych metodą HVOF. Analizy składu chemicznego (EDS) potwierdzają obecność pierwiastków wchodzących w skład materiałów powłokowych użytych do natryskiwania. Zgodne jest to z danymi literaturowymi, w których określone jest, iż skład chemiczny powłok wytwarzanych przy użyciu metody HVOF nie odbiega od składu używanych substratów.

Wyniki badań topografii powłok wykazały, że charakteryzują się one nierównomierną i rozwiniętą powierzchnią. Nie zauważono jednak znaczących pęknięć czy nieciągłości. Stopione cząstki nakładane są nierównomiernie na siebie, tworząc szczyty i nieregularności z widocznymi porami. Grubość badanych powłok mieści się w zakresie od 117 μm do 145 μm , co odpowiada danym literaturowym. Badania mikrotwardości wykazały, że powłoka IIA charakteryzuje się większą mikrotwardością o bardziej równomiernym rozkładzie w badanym obszarze niż powłoka IA. Wielkość chropowatości powierzchni powłok ma istotne znaczenie na ich własności, co zaobserwowano podczas badań odporności na korozję, w wyniku których stwierdzono, że powłoka IA (charakteryzująca się najwyższą chropowatością) znacznie szybciej ulega procesom korozji. Na podstawie otrzymanych wyników badań korozji w komorze solnej, można stwierdzić, że tylko powierzchnia próbki IIA nie uległa korozji po czasie ekspozycji wynoszącym 192h. Po upływie 24h próbki stopu magnezu AZ91 oraz z powłoką IA zaczęły korodować, a wraz z upływem czasu ubytki powłoki oraz wydzielenia były coraz większe. Badania potencjodynamiczne wykazały, że powłoka IA wykazuje nieznacznie wyższą odporność od powłoki II A, jednakże różnica ta jest tak niewielka, iż można stwierdzić, że obie powłoki istotnie poprawiają odporność korozyjną, zatem stanowią skuteczne zabezpieczenie stopu AZ91 przed korozją.

5. WNIOSKI

Na podstawie wykonanych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Natryskiwanie płomieniowe naddźwiękowe HVOF stanowi odpowiednią metodę wytwarzania ochronnych powłok o wybranym składzie chemicznym na lekkich materiałach konstrukcyjnych.
2. Topografia oraz wielkość chropowatości powłoki wpływają na jej odporność korozyjną.
3. Powłoki wytwarzane metodą HVOF, zarówno WC-Co-Cr, jak i WC-Co, mogą zwiększyć zakres zastosowania stopów magnezu, gdyż charakteryzują się o wiele większą mikrotwardością od materiału podłoża.
4. Powłoka IA wykazuje nieznacznie wyższą odporność korozyjną od powłoki IIA, zatem można stwierdzić, że obie stanowią skuteczną ochronę antykorozyjną stopu magnezu AZ91.

LITERATURA

- [1] L. A. Dobrzański, Kształtowanie struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich, International OSCO World Press (2009).
- [2] A. Klimpel, Napawanie i natryskiwanie cieplne WNT (2000).
- [3] T. Hejowski, Nowoczesne powłoki nakładane cieplnie odporne na zużycie ściernie i erozyjne, Politechnika Lubelska Lublin (2013).
- [4] M. Al-Anazi, S. J. Hashmi, B. S. Yilbas, High-velocity oxy-fuel thermally sprayed CoNiCrAlY coatings on Ti-6Al-4V alloy: high cycle fatigue properties of coating, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part B Journal of Engineering Manufacture 221/4 (2007), 647-654.
- [5] L. Pawlowski, The science and engineering of thermal spray coatings, John Wiley & Sons (2008).
- [6] J.R. Davis, Handbook of Thermal Spray Technology ASM International (2004).
- [7] J. Borowiecka - Jamrozek, Natryskiwanie Detonacyjne Powłok WC-12%Co i WC-17%Co Na Spieki Metaliczno-Diamentowe, Archives of Metallurgy and Materials 59/4 (2014) 1327-1330.
- [8] M. Niedzielska, T. Chmielewski, Warunki natryskiwania HVOF powłoki Cr₃C₂-NiCr na stal 316L, Przegląd Spawalnictwa 89/3 (2017) 46-50
- [9] M.A Zavareh., A.A.D. Sarhan, P.A. Zavarehc, B.A. Razak, S. Kakooei, Fundamentals and Applications of Thermal Spray Coating 5 (2017) 1-11.
- [10] T.C. Hanson, C.M. Hackett, G.S. Settles, Independent Control of HVOF Particle Velocity and Temperature, Journal of Thermal Spray Technology 11/1 (2002) 75-85.
- [11] M.A. Javed, A.S.M. Ang, C.M. Bhadra, R. Piola, W.C. Neil, C.C. Berndt, M. Leigh, H. Howse, S.A. Wade, Corrosion and mechanical performance of HVOF WC-based coatings with alloyed nickel binder for use in marine hydraulic applications, Surface and Coatings Technology 418 (2021) 52-56.
- [12] S. García-Rodríguez, B. Torres, A.J. López, E. Otero, J. Rams, Characterization and mechanical properties of stainless steel coatings deposited by HVOF on ZE41 magnesium alloy, Surface and Coatings Technology 359 (2019) 73-84.
- [13] Eickhoff L.M., P.C. Pedrali, Study and characterization of the alloy WC-Co-Cr deposited by HVOF, Materials Today 45/5 (2021) 4315-4320.

- [14] B. Song, J. W. Murray, R. G. Wellman, Z. Pala, T. Hussain, Dry sliding wear behaviour of HVOF thermal sprayed WC-Co-Cr and WC-CrxCy-Ni coatings, 442–443 (2020) 158-167.
- [15] E. Jonda, L. Łatka, A. Tomiczek, M. Godzierz, W. Pakieła, P. Nuckowski, Microstructure Investigation of WC-Based Coatings Prepared by HVOF onto AZ31 Substrate, *Materials* 15/40 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15010040>.
- [16] G. Ghosh, A. Sidpara, P.P. Bandyopadhyay, High efficiency chemical assisted nanofinishing of HVOF sprayed WC-Co coating, *Surface & Coatings Technology* 334 (2018) 204-214.
- [17] M. Madej, M. Ozimina, Właściwości powłok kompozytowych natryskiwanych naddźwiękowo metodą HP/HVOF, *Inżynieria Maszyn* 16/4 (2011).
- [18] G. Ghosh, A. Sidpara, P.P. Bandyopadhyay, Understanding the role of surface roughness on the tribological performance and corrosion resistance of WC-Co coating, *Surface and Coatings Technology* 398 (2019) 236-245.
- [19] A. G. Bulnes, V. A. Fuentes, I. G. Cano, S. Dosta, Understanding the Influence of High Velocity Thermal Spray Techniques on the Properties of Different Anti-Wear WC-Based Coatings, *Coatings* 10 (2020) 1157-1160.
- [20] Y.Y. Ozbek, N. Canikoğlu, M. İpek, The Surface Properties of WC-Co-Cr Based Coatings Deposited by High Velocity Oxygen Fuel Spraying, *Acta Physica Polonica A* 131/1 (2017) 186-189.
- [21] D. Soboń, W. Żórawski, M. Makrenek, Właściwości mechaniczne powłok Cr₃C₂-25(Ni₂₀Cr) natryskiwanych zimnym gazem, *MECHANIK* 2 (2019) 128-130.
- [22] Strona internetowa: <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/what-is-a-high-velocity-oxygen-fuel-coating> [dostęp z dnia: 13.12.2021].
- [23] M. Parco, L. Zhao, J. Zwick, K. Bobzin, E. Lugscheider, Investigation of HVOF spraying on magnesium alloys, *Surface and Coatings Technology* 201/6 4 (2006) 3269-3274.
- [24] F. Agüero, J. Camon, J.C. Garcia de Blas, R. del Hoyo, A. Muelas, S. Santaballa, Ulargui, and P. Valles, HVOF-Deposited WCCoCr as Replacement for Hard Cr in Landing Gear Actuators, *Journal of Thermal Spray Technology* 20/6 (2011) 1292-1309.
- [25] F.S. da Silva, N. Cinca, S. Dosta, I.G. Cano, M. Couto, J.M. Guilemany, A.V. Benedetti, Corrosion behavior of WC-Co coatings deposited by cold gas spray onto AA 7075-T6, *Corrosion Science* 136 (2018) 231-243.
- [26] J. M. Perry, T. Hodgkiess, A. Neville, A comparison of the corrosion behavior of WC-Co-Cr and WC-Co HVOF thermally sprayed coatings by in situ atomic force microscopy (AFM), *Journal of Thermal Spray Technology* 11 (2002) 536-541.
- [27] H. V.Özkavak, Ş. Şahin, M. F. Saraç Z. Alkan, Comparison of wear properties of HVOF sprayed WC-Co and WC-CoCr coatings on Al alloys, *Materials Research Express* 6/9 (2019) 152-166.



28 stycznia 2022
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

MIĘDZYNARODOWA STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Wpływ parametrów napawania laserowego na mikrostrukturę oraz makrostrukturę napoin wykonanych proszkiem na osnowie stopu NiSiB z dodatkiem WC

M. Jędrzejczyk^a, D. Jankowska^a, O. Białas^b, M. Adamiak^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny,

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Badania Materiałów
email: marcin.adamiak@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań napoin wytworzonych na stali konstrukcyjnej za pomocą metody napawania laserowego. Celem procesu było otrzymanie warstw wierzchnich napawanych proszkami na osnowie stopu niklu z krzemem i borem (NiSiB) z dodatkiem węgla wolframu (WC), odpornych na zużycie ściernie. Wykonano badania makrostrukturalne, mikrostrukturalne oraz badania penetracyjne. Badania są wstępem do testów odporności na zużycie ściernie wytworzonych warstw.

Abstract: The article presents the results of research on padding welds produced on structural steel using the laser surfacing method. The aim of the process was to obtain beads padded with NiSiB matrix with WC powders addition, resistant to abrasion. Macrostructural, microstructural and penetrant tests were performed. The tests are an introduction to the research of abrasion resistance of the produced layers.

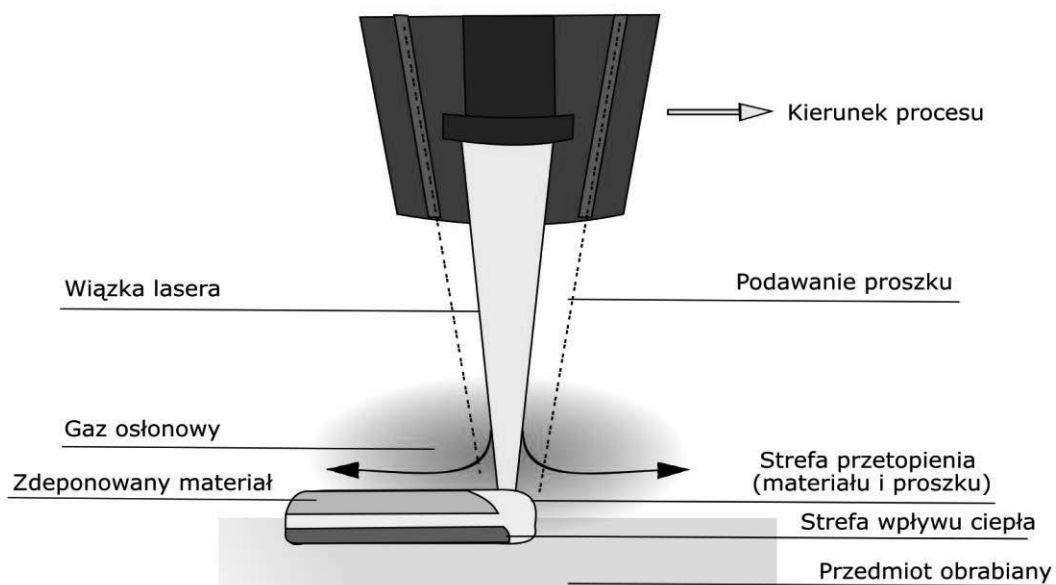
Słowa kluczowe: napawanie, napawanie laserowe, warstwy trudnościeralne, węgiel wolframu, laser, zużycie ściernie, mikrostruktura

1. WSTĘP

Współczesny rozwój technologii i rosnące zapotrzebowanie na poprawę własności użytkowych sprawiają, że stale dąży się do osiągnięcia takich celów jak wydłużenie żywotności części maszyn i urządzeń poprzez zwiększenie ich odporności na zużycie ściernie. Jednym z możliwych rozwiązań jest zastosowanie technologii regeneracyjnych, które wydłużają czas eksploatacji maszyn i urządzeń [1-6].

Napawanie laserowe jest technologią, która wykazuje duży potencjał w przypadku rozwiązywania problemów ze zużyciem ściernym i jego poprawą. Metoda ta polega na wykorzystaniu skoncentrowanej wiązki światła, celem precyzyjnego nałożenia na podłoże warstwy materiału o bardziej korzystnych charakterystykach. W procesie napawania laserowego (Rysunek 1.) wiązka laserowa przetapia materiał dodatkowy w postaci proszku lub drutu oraz

materiał rodzimy, powodując ich częściowe przemieszanie i utworzenie trwałego połączenia metalurgicznego. Oddziaływanie wiązki fotonów na powierzchnię obrabianego materiału powoduje absorpcję energii cieplnej do objętości metalu, następnie przetopienie warstwy wierzchniej i umożliwienie wprowadzenia nowych składników do objętości otrzymanej napoiiny. Duży gradient temperatury (zwłaszcza w obszarze przetopienia) skutkuje dynamicznym odprowadzaniem ciepła z obszaru przetopienia, a tym samym wpływa na szybkie krzepnięcie przetopionego i wymieszanego materiału warstwy powierzchniowej oraz zapewnia odpowiednie własności uzyskanej powierzchni. Zastosowanie procesu napawania laserowego eliminuje konieczność stosowania kosztownych, wysokogatunkowych stopów metali do wytwarzania elementów urządzeń i maszyn dając alternatywę tańszego rdzenia i wysokiej jakości napoiiny. W wyniku takiego procesu uzyskuje się warstwy powierzchniowe o grubości od dziesiątych części milimetra do kilku milimetrów, które wykazują podwyższone własności użytkowe, wysoką twardość, oraz dużą odporność na zużycie ścierne i zmęczenie cieplne [1-5,7-9].



Rysunek 1. Schemat procesu napawania laserowego [10]

Figure 1. Scheme of laser surfacing process [10]

Podczas procesu napawania laserowego wykorzystywane są gazy osłonowe, którymi są argon (Ar) lub dwutlenek węgla (CO₂). Ich zadaniem jest ochrona obszaru napawania przed gazami zawartymi w otaczającej atmosferze, np. tlenem, parą wodną czy azotem [11-12].

Technologia napawania laserowego stanowi wciąż rozwijający się obszar zarówno powierzchniowej jak i objętościowej obróbki materiałów. Przy wykorzystaniu procesu napawania laserowego zdeponowane mogą zostać różnorodne materiały metalowe, ceramiczne i kompozytowe. Ze względu na niewielkie wtopienie w materiał podłoża możliwe jest otrzymanie znacznie lepszych właściwości warstwy napawanej niż otrzymanych technologiami konwencjonalnymi. Dużą zaletą jest też ograniczony wpływ oddziaływania cieplnego wiązki lasera na materiał, czego efektem jest powstanie małych naprężeń i odkształceń elementu [1-4, 11-12].

2. MATERIAŁ DO BADAŃ I METODYKA

W ramach badań przeprowadzono proces napawania laserowego stali stopowej konstrukcyjnej. W procesie napawania zastosowano proszki na osnowie stopu NiSiB z cząstkami ceramicznymi WC o różnych proporcjach zawartości materiału wzmocnienia i osnowy. Jako gaz osłonowy zastosowano Ar.

Materiał podłoża stanowiła stal konstrukcyjna o składzie chemicznym przedstawionym w Tabelicy 1.

Tablica 1. Skład chemiczny stali wykorzystanej do badań
Table 1. Chemical composition of the steel used for the tests

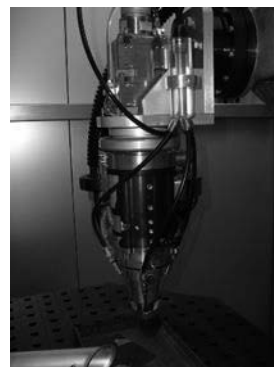
| | | | | | |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Stężenie pierwiastka % wag. | C | Cr | Si | Mn | Ni |
| | 0,188 | 0,692 | 0,356 | 0,914 | 0,816 |
| | Mo | Co | Cu | Al | P |
| | 0,679 | 0,017 | 0,133 | 0,017 | 0,012 |
| | S | Pb | Nb | Sn | Ti |
| 0,006 | 0,003 | 0,018 | 0,079 | 0,002 | |

Stanowisko do procesu napawania laserowego składało się z 6-osiowego robota REIS RV-30-26 z laserem włóknowym Ytterbium Laser System YLS-4000 IPG, głowicą optyczną połączoną z koaksjalną dyszą podawania proszków oraz podajnikiem proszku z regulacją ilości podawanego proszku (Rysunek 2.).

a)

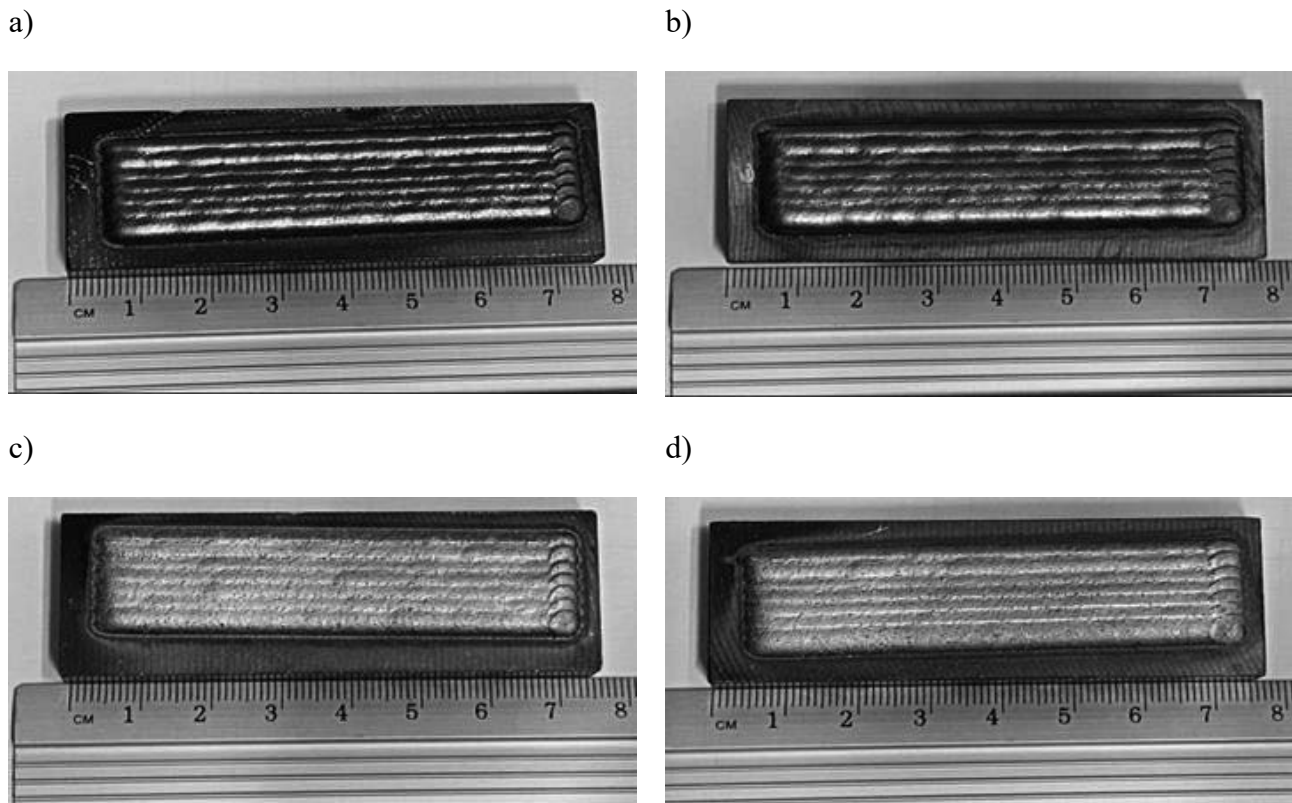


b)



Rysunek 2. a) Stanowisko zrobotyzowane- robot REIS RV-30-26, b) Głowica optyczna systemu laserowego z koaksjalnym podajnikiem proszku- laser włóknowy YLS-4000
Figure 2. a) Robotized station - REIS RV-30-26 robot, b) Optical head of the laser system with a coaxial powder feeder - YLS-4000 fiber laser

Wytworzono napoiny zakładkowe, składające się z 7 ściegów. Otrzymane po napawaniu próbki przedstawiono na Rysunku 3. Parametry procesu zamieszczono w Tabelicy 2.



Rysunek 3. Makroskopowy obraz a) próbki nr 1, b) próbki nr 2, c) próbki nr 3, d) próbki nr 4.
 Figure 3. Image macro of a) sample no.1, b) sample no.2, c) sample no.3, d) sample no.4.

Tablica 2. Parametry procesu napawania laserowego
 Table 2. Process parameters

| Nr próbki | Skład proszku | Przepływ gazu [l/min] | Prędkość podawania proszku [g/min] | Prędkość napawania [m/min] | Odstęp między przejściami [s] | Moc lasera [kW] |
|-----------|--------------------|-----------------------|------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------|
| 1 | 40%NiSiB, 60%WC | 4 | 8 | 0,2 | 10 | 1,5 |
| 2 | 40%NiSiB, 60%WC | 4 | 8 | 0,2 | 10 | 2 |
| 3 | 65%NiSiB, 35%WC | 4 | 8 | 0,2 | 10 | 1,5 |
| 4 | 65%NiSiB, 35%WC | 4 | 8 | 0,2 | 10 | 2 |

W początkowym etapie badań wykonano badania nieniszczące- penetracyjne wytworzonych napoin. Następnie w celu przebadania wpływu wybranych parametrów napawania laserowego na mikrostrukturę wytworzonych napoin, próbkę przecięto prostopadle do kierunku napawania i przygotowano zglądy metalograficzne. Proces preparatyki polegał na zainkludowaniu na gorąco wyciętej próbki w żywicy epoksydowej, szlifowaniu na papierach

ściernych o zmniejszającej się gradacji oraz polerowaniu z wykorzystaniem zawiesiny diamentowej. Za pomocą mikroskopu stereoskopowego wykonano również badania makrostrukturalne przygotowanych zglądów.

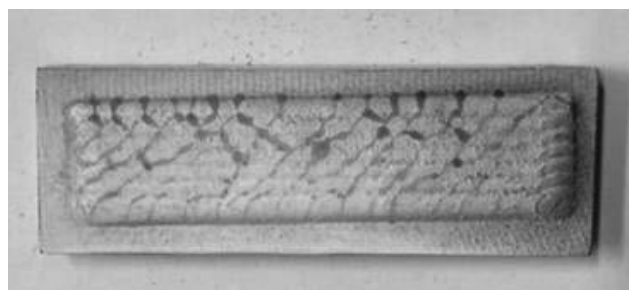
3. WYNIKI BADAŃ

Badania penetracyjne wykazały, że największa liczba defektów powierzchni została wykryta w próbce nr 3, natomiast największe objętościowo pojedyncze wady znajdują się w próbce nr 4. Próbki 1 i 2 napawane proszkiem o większej zawartości osnowy w stosunku do fazy wzmacniającej WC charakteryzują się mniejszą ilością pęknięć. Na Rysunku 4. zaprezentowano fotografie próbek poddanych badaniom penetracyjnym.

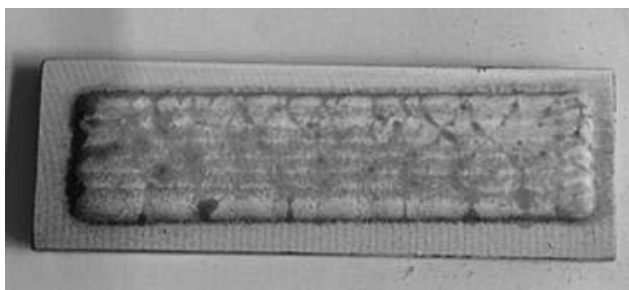
a)



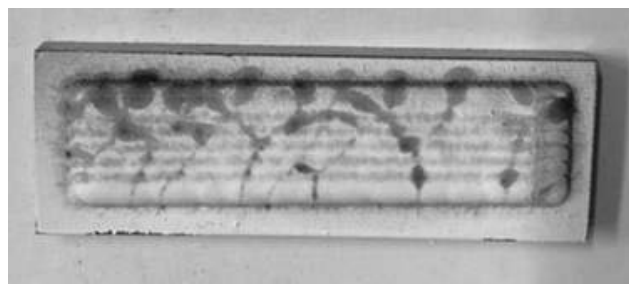
b)



c)



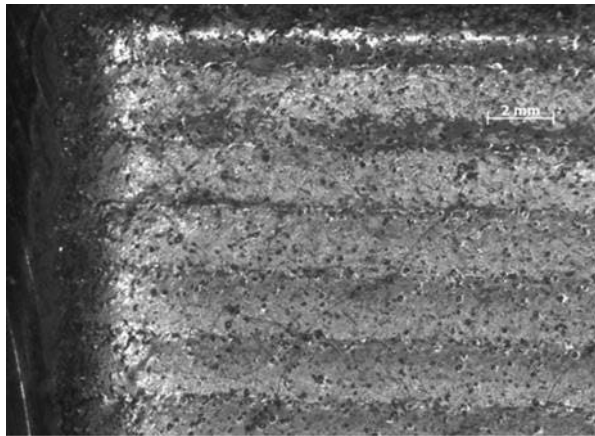
d)



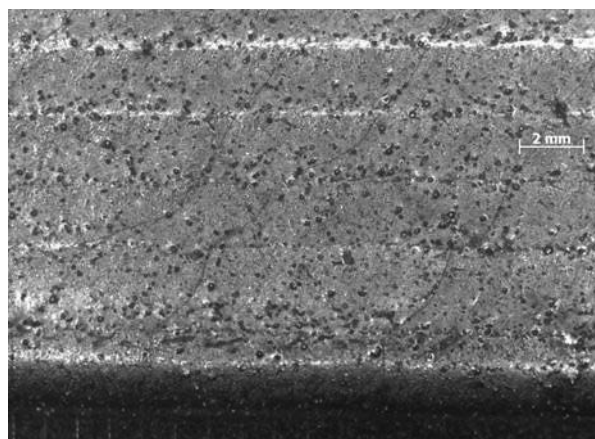
Rysunek 4. Fotografie próbek poddanych badaniom penetracyjnym: a) próbka nr 1, b) próbka nr 2, c) próbka nr 3, d) próbka nr 4

Figure 4. Color penetrant tests: a) Sample no.1, b) Sample no.2, c) Sample no.3, d) Sample no.4

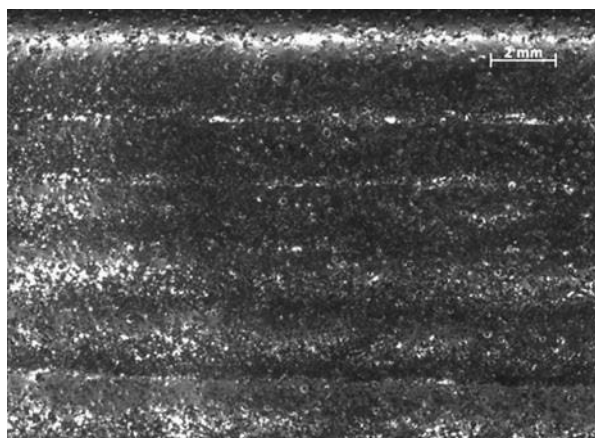
Obrazy uzyskane podczas badań makroskopowych zestawiono na Rysunkach 5-8. Badania wykazały, że próbki nr 1 i nr 3 napawane przy zastosowaniu mniejszej mocy lasera charakteryzują się bardziej równomiernym rozłożeniem węglików na powierzchni napoiny. Próbki nr 2 i nr 4 charakteryzują się większym połyskiem przy większej mocy lasera doszło do przemieszczenia fazy węglikowej w głąb napoiny.



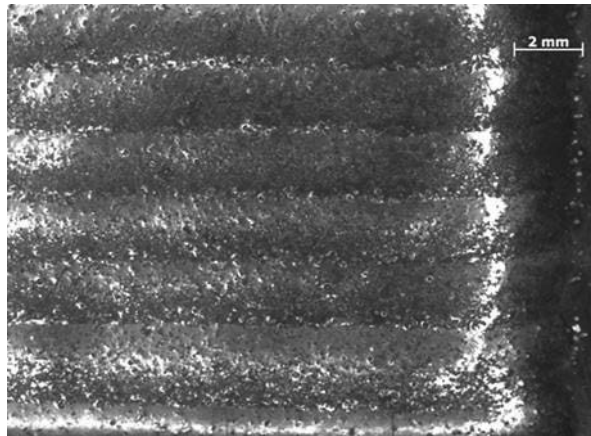
Rysunek 5. Makrostruktura napoiny próbki nr 1, powiększenie 25x
Figure 5. Macro of weld onto sample no.1: magnification 25x



Rysunek 6. Makrostruktura napoiny próbki nr 2, powiększenie 25x
Figure 6. Macro of weld onto sample no.2: magnification 25x

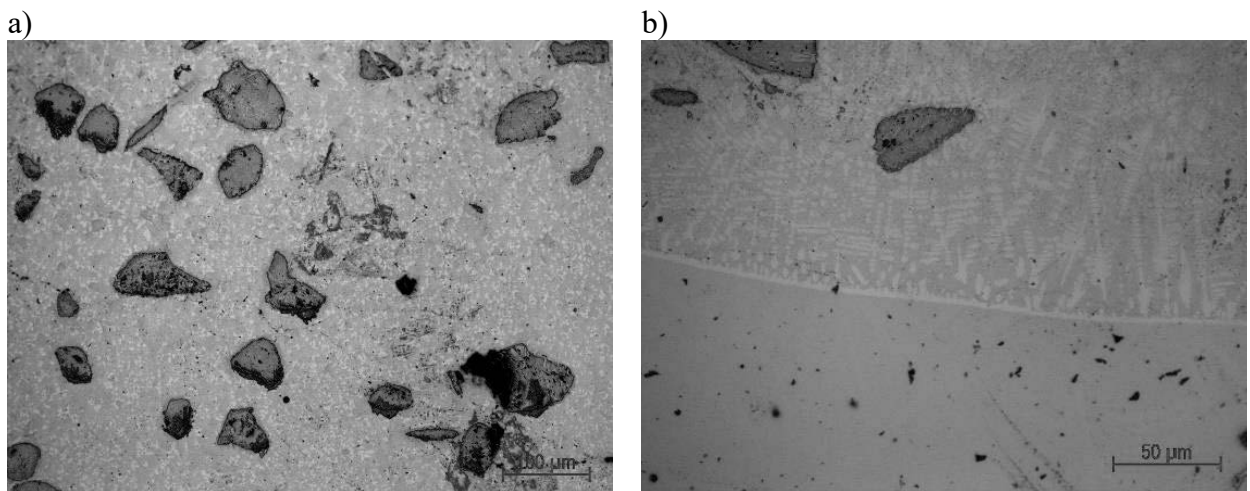


Rysunek 7. Makrostruktura napoiny próbki nr 3, powiększenie 25x
Figure 7. Macro of weld onto sample no.3: magnification 25x

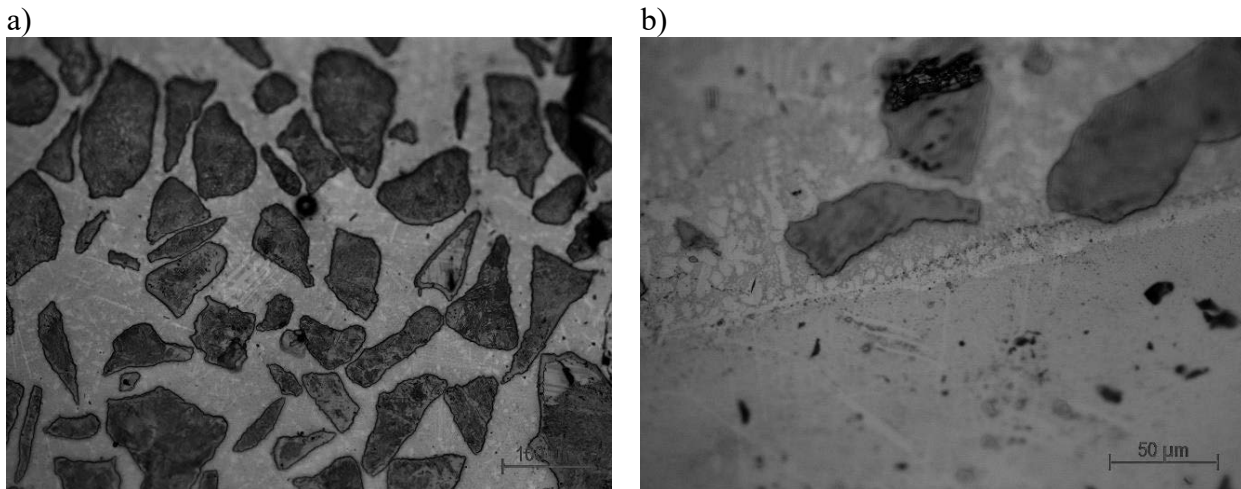


Rysunek 8. Makrostruktura napoiny próbki nr 4, powiększenie 25x
Figure 8. Macro of weld onto sample no.4: magnification 25x

Mikrofotografie próbek zarejestrowane podczas badań mikroskopowych zobrazowano na Rysunkach 9-12. We wszystkich badanych próbkach widoczna jest dendrytyczna struktura osnowy oraz węgliki o nieregularnym kształcie.

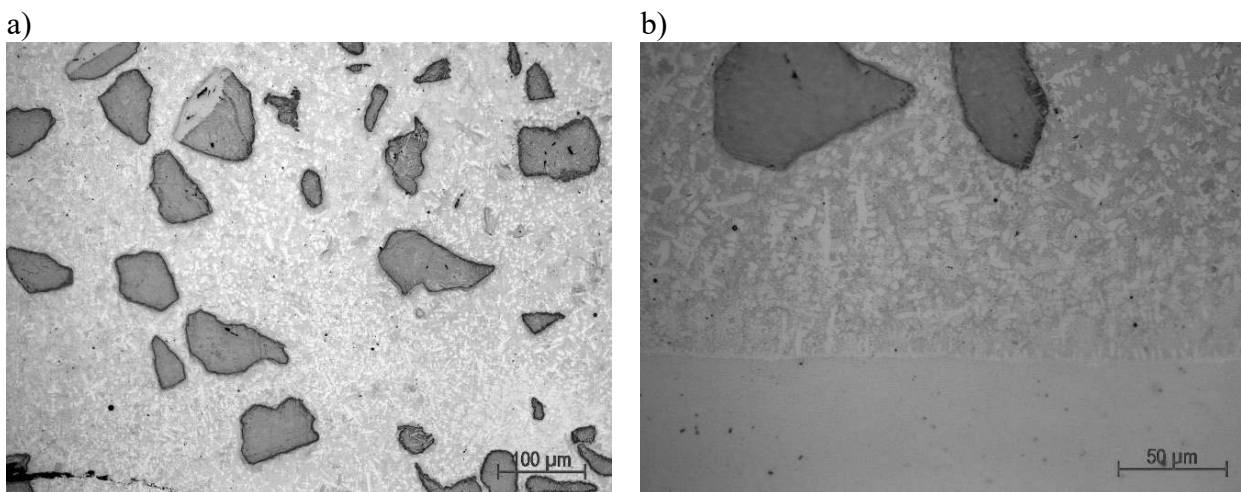


Rysunek 9. Napoina nr 1: a) mikrostruktura napoiny, powiększenie 200x, b) mikrostruktura napoiny, powiększenie 500x
Figure 9. Weld no.1: a) weld microstructure, zoom 200x, b) weld microstructure, zoom 500x



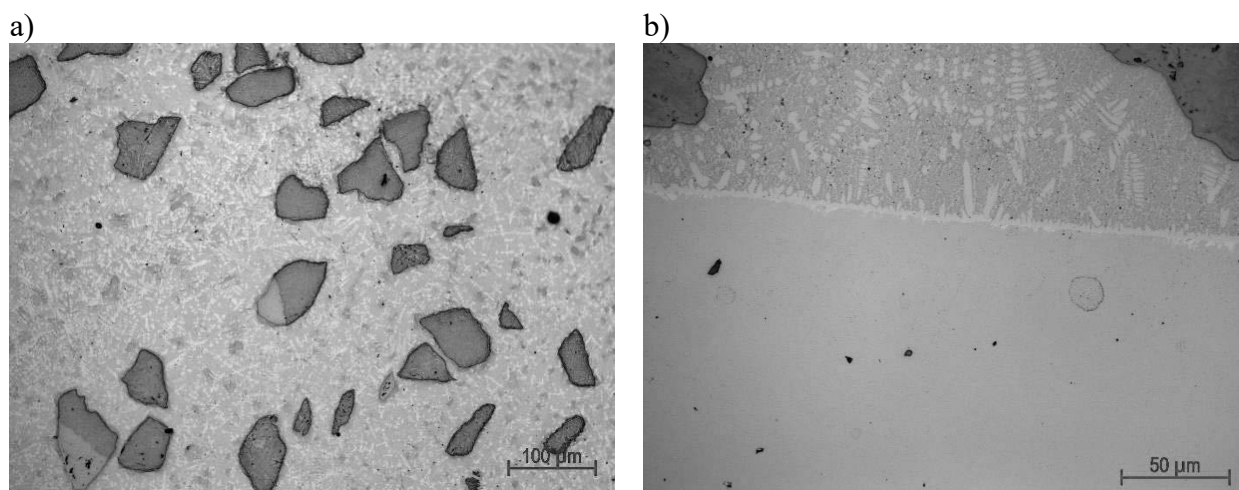
Rysunek 10. Napoina nr 2: a) mikrostruktura napoiny, powiększenie 200x, b) mikrostruktura napoiny, powiększenie 500x

Figure 10. Weld no.2: a) weld microstructure, zoom 200x, b) weld microstructure, zoom 500x



Rysunek 11. Napoina nr 3: a) mikrostruktura napoiny, powiększenie 200x, b) mikrostruktura napoiny, powiększenie 500x

Figure 11. Weld no.3: a) weld microstructure, zoom 200x, b) weld microstructure, zoom 500x,



Rysunek 12. Napoina nr 4: a) mikrostruktura napoiny, powiększenie 200x, b) mikrostruktura napoiny, powiększenie 500x

Figure 12. Weld no.4: a) weld microstructure, zoom 200x, b) weld microstructure, zoom 500x

4. PODSUMOWANIE

Napawanie laserowe jest procesem spawalniczym wysokoenergetycznym, prowadzącym do wytwarzania warstw o pożądanych cechach.

W przypadku napoin wykonanych przy mniejszej mocy wiązki laser węgliki są bardziej równomiernie rozłożone w napoinie, natomiast w napoinach wykonanych przy większej mocy lasera doszło do częściowej segregacji węglików. Zastosowanie zwiększonej mocy lasera mogło doprowadzić do częściowego roztworzenia niektórych cząstek węglikowych, oraz ich segregacji wynikającej z konwekcyjnego ruchu ciekłego metalu w jeziorku stopionego metalu.

Zgodnie z założeniami napoiny wykonane proszkiem 65% NiSiB i 35% WC charakteryzują się mniejszą ilością węglików w napoinie, w stosunku do napoin z proszku o składzie 40% NiSiB 60%WC, w badanym zakresie mocy lasera rozpuszczanie węglików obserwowane jest w niewielkim stopniu.

We wszystkich napoinach widoczne są defekty powierzchni. Większa moc lasera i większa ilość fazy wzmacniającej zwiększają ryzyko pęknięć.

LITERATURA

1. Birger E.M., Moskivitin G.V., Polyakov A.N. et al.: Industrial laser cladding: Current state and future, *Welding Int.*, 25 (2011) 234-243.
2. Sexton L., Lavin S., Byrne G. et al.: Laser cladding of aerospace materials, *J. Mater. Proc. Technol.*, 122 (2002) 63-68.
3. Jurewicz P., Rafajłowicz W., Reiner J.: Sterowanie procesem napawania laserowego bazujące na przetwarzaniu obrazów, AOW EXIT, Warszawa 2017.
4. Baraniecki T., Chlebus E., Działkiewicz M. et al.: System for laser microsurfacing of metal powder, *Welding Int.*, 30 (2016) 98-102.
5. Piasecki A., Młynarczak A., Bartkowski D., Dudziak B., Gościański M., Paczkowska M., Popławski M. Kompozytowe warstwy powierzchniowe z cząstkami WC w osnowie stopu niklu wytworzone metodą napawania laserowego. *Inżynieria Materiałowa*, 2014, 5, 397-400,

6. Gościański M., Dudziak B. Próby technologiczne napawania elementów technicznych metodą Laser Metal Deposition (LMD). Przemysłowy Instytut Maszyn Rolniczych, Poznań, 2015
7. Klimpel A. Napawanie i natryskiwanie cieplne. WNT, Warszawa 2000
8. Kusiński J. Lasery i ich zastosowanie w inżynierii materiałowej. Wydawnictwo Naukowe Akapit, Kraków, 2000
9. Dobrzański L.A., Dobrzańska-Danikiewicz A.D. Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, International OCSCO World Press, Gliwice, 2011
10. https://www.trumpf.com/pl_PL/
11. Pilarczyk J., Stano S., Banasik M., Dworak J., Problemy eksploatacji 2011, nr 4 s., 208.
12. Bogdanowicz Z., Grzelak K., Wpływ laserowego napawania proszkowego stali zaworowej na właściwości napoiny. Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej 1/2010, str. 21-22

Wpływ wzmocnienia z włókna węglowego na własności wytrzymałościowe nylonu w druku 3D

S. Jędrzejewski^a, M. Paluch^a, T. Słaboszewski^a, D. Solipiwo^a, M. Adamiak^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Badania Materiałów, email: marcin.adamiak@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono charakterystykę procesu druku 3D w technologii FDM. W ramach badań zostały wydrukowane próbki z filamentów 3DXTech CF-Nylon oraz PolyMide CoPA Nylon na drukarce Double P255 (3DGence). Próbki zostały wykonane przy zachowaniu identycznych parametrów druku, jedyną zmienną odróżniającą te próbki był filament. Następnie wykonano statyczną próbę rozciągania, w celu oceny wpływu wzmocnienia z włókna węglowego na wytrzymałość na rozciąganie.

Abstract: This paper presents the characteristics of the 3D printing process using FDM technology. As part of the study, samples were printed from 3DXTech CF-Nylon and PolyMide CoPA Nylon filaments on a Double P255 printer (3DGence). The samples were made with identical printing parameters, the only variable that differentiated the samples was the filament. A static tensile test was then performed to evaluate the effect of carbon fiber reinforcement on tensile strength.

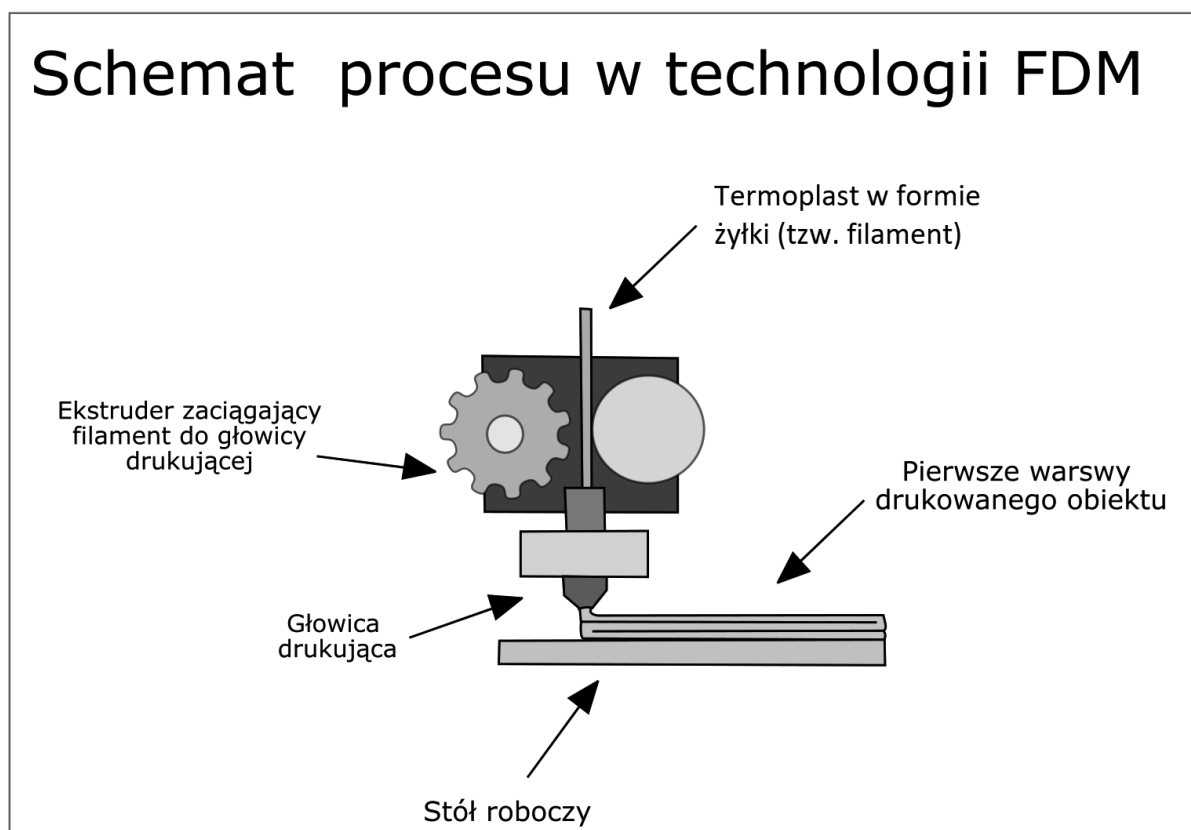
Słowa kluczowe: Druk 3D, nylon, FDM, technologie przyrostowe, materiały kompozytowe, włókna węglowe

1. WSTĘP

Technologia FDM (Fused Deposition Modeling) jest to obecnie jedna z najbardziej rozpowszechnionych metod druku 3D. Metoda ta polega na warstwowym nakładaniu przetapianego materiału termoplastycznego na drukowany model. Technologia ta daje możliwość tworzenia modeli użytkowych, prototypów, makiet marketingowych, czy też elementów kompozytowych. Jest to najbardziej optymalna metoda szybkiego prototypowania części, które muszą zachować wymaganą standardową tolerancję. Technologia ta gwarantuje wysoką jakość, przystępność cenową oraz krótki czas realizacji [1-5].

Metoda FDM podobnie jak inne technologie druku 3D została powołana do życia w odpowiedzi na poszukiwanie szybszego i tańszego sposobu wytwarzania prototypów. z czasem użytkownicy drukarek 3D tego typu zaczęli poszerzać możliwości ich zastosowania produkując przy ich pomocy także finalne produkty lub ich elementy [1-3].

W technologii FDM materiałem wykorzystywanym do druku jest termoplastyczne tworzywo w postaci żyłki nawiniętej na szpule tzw. filament. Materiał jest doprowadzany do ekstrudera, gdzie jest ogrzewany i topiony. Następnie płynny filament jest rozprowadzany warstwa po warstwie według obrysu modelu 3D przetworzonego przez specjalne oprogramowanie do druku 3D. Po naniesieniu warstwy materiał studzi się i utwardza, a stół roboczy opuszcza się o wysokość warstwy, robiąc miejsce na kolejną. Tak krok po kroku budowany jest model do osiągnięcia pełnych wymiarów. Przymocowanie głowicy drukującej do 3-osiowego systemu umożliwia jej poruszanie się, a tym samym budowanie elementów w kierunkach X, Y oraz Z. w tej technologii istnieje możliwość wytwarzania bez materiału podporowego, jeśli pozwala na to geometria obiektu. Najczęściej jednak materiał jest наносzony albo przez ten sam układ plastyfikujący albo przez dodatkowy ekstruder. w zależności od maszyny funkcję supportu może pełnić materiał budulcowy (wówczas jest on usuwany mechanicznie poprzez odłamywanie i odcinanie) lub rozpuszczalny materiał podporowy – usuwany w dedykowanej myjce [1-5].



Rysunek 1. Schemat druku 3D w technologii FDM [1]

Figure 1. Scheme of 3D printing in FDM technology [1]

W przypadku technologii FDM możliwe jest ustawienie własnych parametrów procesu druku. Do regulowanych parametrów można zaliczyć: temperatury dysz drukujących oraz platformy roboczej, prędkość budowy elementu oraz prędkość wentylatora chłodzącego [1-2].

Ponadto podczas projektowania procesu w specjalnie przeznaczonym do tego oprogramowaniu decydujemy o takich aspektach jak: rozmieszczenie drukowanego modelu na stole, wysokość jednej warstwy, ilość warstw, stopień wypełnienia, jakość wydruku, wzór

wypełnienia oraz typ adhezji. Wszystkie wypełnione parametry wpływają zarówno na jakość, jaki i czas wydruku [1-2]

Technologia wykorzystuje dokładnie te same tworzywa sztuczne, jakie są stosowane np. w formowaniu wtryskowym. Ten aspekt sprawia, że FDM idealnie nadaje się z jednej strony do tworzenia funkcjonalnych prototypów o tych samych lub bardzo zbliżonych właściwościach fizyczno-chemicznych co finalne produkty, a z drugiej do tworzenia finalnych produktów lub prefabrykatów w niższych ilościach powodujących, że formowanie wtryskowe byłoby nieopłacalne [2-5].

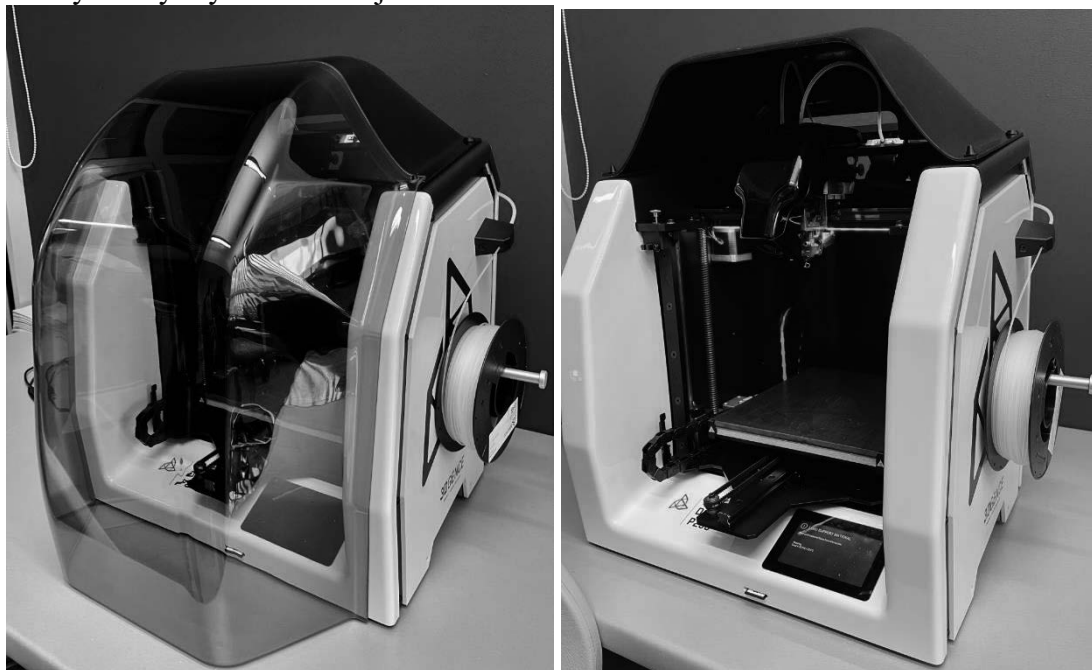
Do największych zalet FDM należy szybkie dostosowywanie wypełnienia drukowanych 3D modeli. Oznacza to, że bardzo łatwo jest wydrukować prototyp tylko w celu sprawdzenia dopasowania i wykończenia. Przy niskim wypełnieniu wewnętrznym, a nawet pustym, oszczędzamy na kosztach materiałów. Po zakończeniu fazy projektowania można przeprowadzać finalne kontrole lub uruchamiać małe i średnie serie produkcyjne przy docelowych wypełnieniach danego wydruku 3D [3-5].

2. MATERIAŁ DO BADAŃ

W ramach badań wytworzono próbki metodą druku 3D w technologii FDM. Materiałem wykorzystanym do druku były filamenty 3DXTech CF-Nylon oraz PolyMide CoPA Nylon. Pierwszy z użytych materiałów to nylon z dodatkowym wzmocnieniem z włókna węglowego. Drugi zastosowany filament to standardowy nylon bez dodatkowego wzmocnienia.

Urządzeniem wykorzystanym do wytworzenia próbek była drukarka Double P255 firmy 3DGence przedstawiona na rysunku 2. Specyfikację techniczną drukarki przedstawiono w tabelicy 1.

Parametry procesu druku przedstawiono w tabelicy 2. Zmiennym parametrem był zastosowany filament. Następnie wydrukowane i oczyszczone próbki poddano statycznej próbie rozciągania na maszynie wytrzymałościowej



Rysunek 2. Drukarka Double P255 firmy 3DGence

Figure 2. Double P255 printer by 3DGence

Tablica 1. Specyfikacja techniczna drukarki Double P255 firmy 3DGence**Table 1.** Technical specification of Double P255 printer by 3DGence

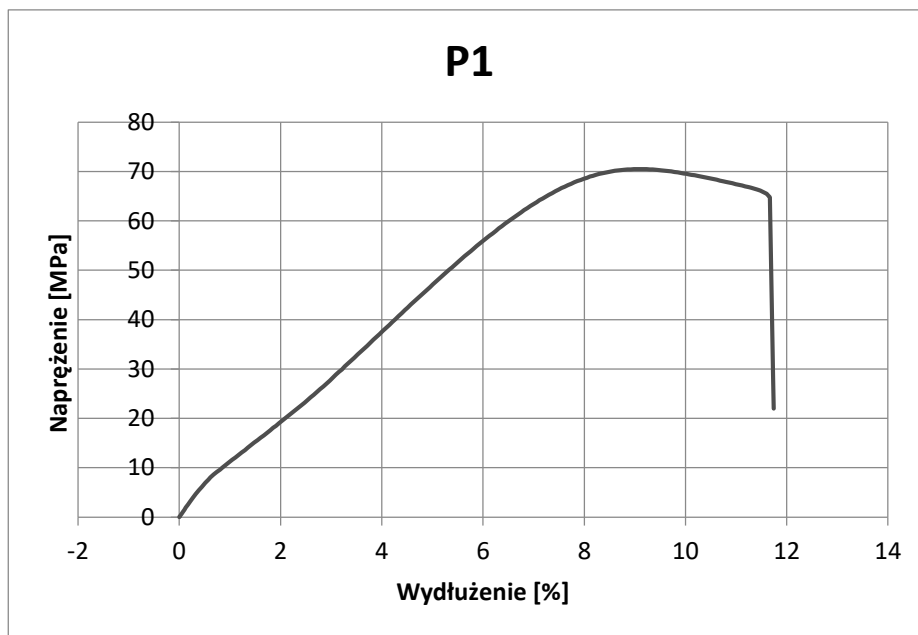
| | |
|-----------------------------|---|
| Technologia druku | FDM |
| Przestrzeń robocza | 190 × 255 × 195 mm (9 448 cm ³) |
| Min. grubość warstwy | 20 μm |
| Liczba głowic | 2 |
| Średnica dyszy | 0.4/0.4 mm |
| Średnica filamentu | 1.75 mm |
| Temperatura głowicy | 270°C |
| Temperatura stołu | 160°C |
| Materiał modelowy | PLA, PP, PA, ABS, TPU |
| Materiał podporowy | rozpuszczalny, wyłamywany |

Tablica 2. Parametry druku 3D**Table 2.** 3D printing parameters

| Parametr | Próbki P1-P3 | Próbki W1-W3 |
|--------------------------------|---------------------|------------------|
| Filament | PolyMide CoPA Nylon | 3DXTech CF-Nylon |
| Podpory | brak | brak |
| Wysokość jednej warstwy | 0,25mm | 0,25mm |
| Stopień wypełnienia | 95% | 95% |
| Jakość wydruku | Standardowa | Standardowa |
| Wzór wypełnienia | Concentric | Concentric |

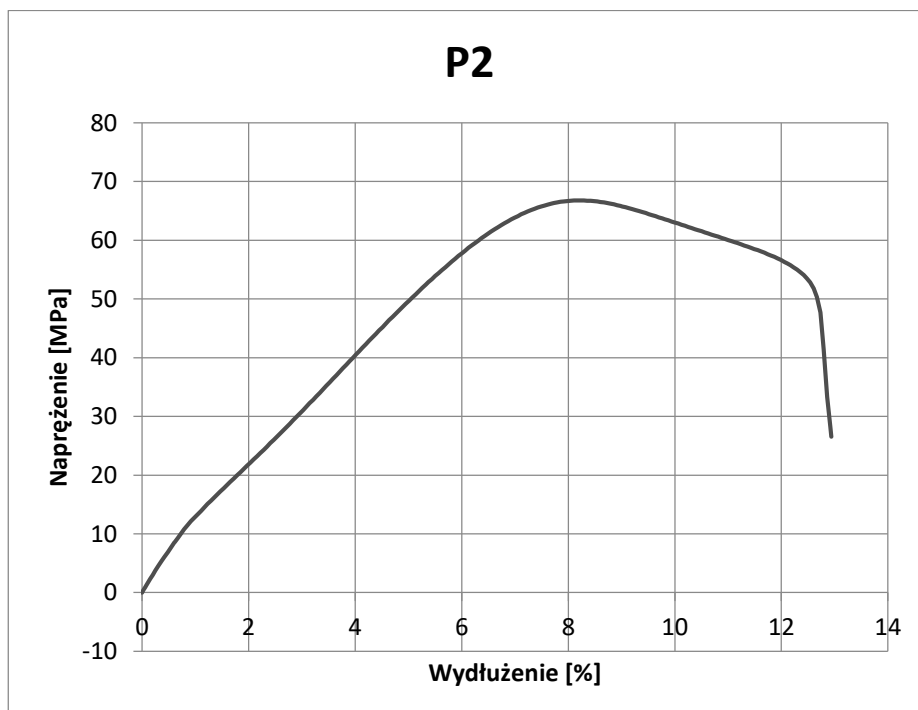
3. WYNIKI BADAŃ

Wyniki statycznej próby rozciągania w postaci uzyskanych w próbie wykresów przedstawiono na rysunkach 3-8. Rysunki 3, 4, 5 przedstawiają wykresy dla próbek P1, P2 i P3 drukowanych z filamentu PolyMide CoPA Nylon. Możemy zauważyć, że próbki wydrukowane w oparciu o ten filament wykazują wytrzymałość na rozciąganie R_m na poziomie 68 MPa, najwyższa zmierzona 70 MPa. Rysunki 6,7,8 przedstawiają natomiast wykresy dla próbek W1, W2, W3 drukowanych z filamentu 3DXTech CF-Nylon, który jest wzmacniany włóknem węglowym. W przypadku tych próbek wytrzymałość na rozciąganie R_m jest nieco niższa - najwyższa uzyskana wartość w trakcie badania wynosi ok. 68 MPa.



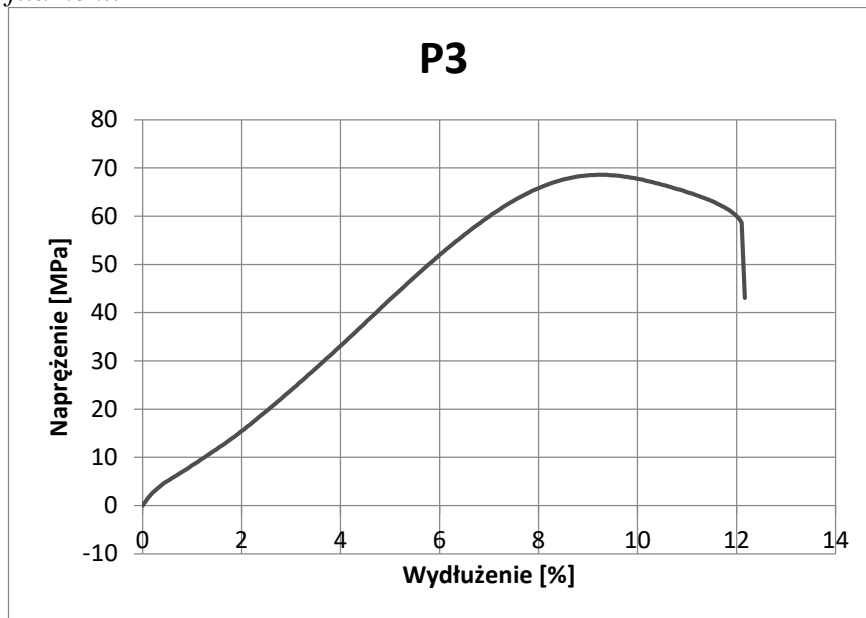
Rysunek 3. Wykres statycznej próby rozciągania próbki P1 drukowanej z filamentu PolyMide CoPA Nylon.

Figure 3. Graph of the static tensile test of sample P1 printed from PolyMide CoPA Nylon filament



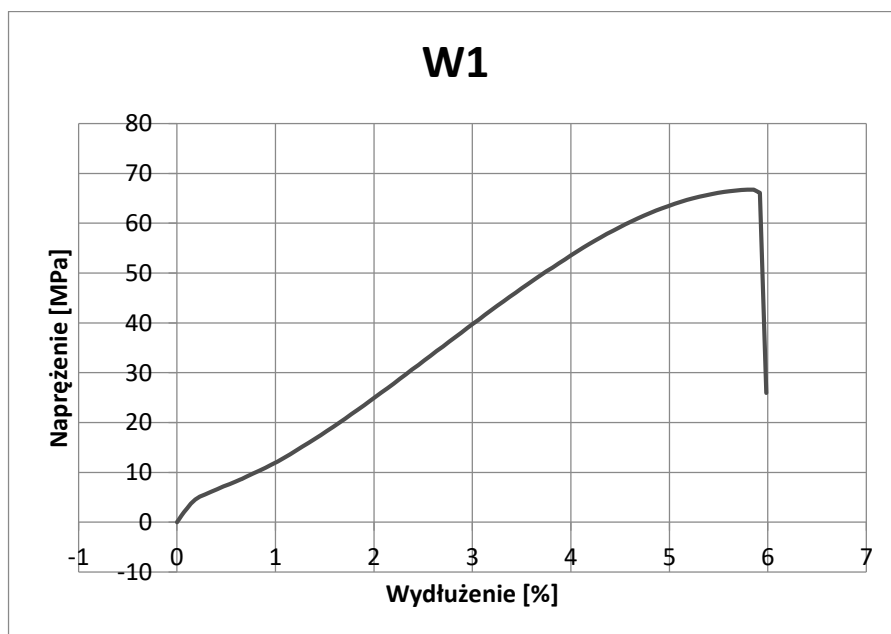
Rysunek 4. Wykres statycznej próby rozciągania próbki P2 drukowanej z filamentu PolyMide CoPA Nylon.

Figure 4. Graph of the static tensile test of sample P2 printed from PolyMide CoPA Nylon filament.



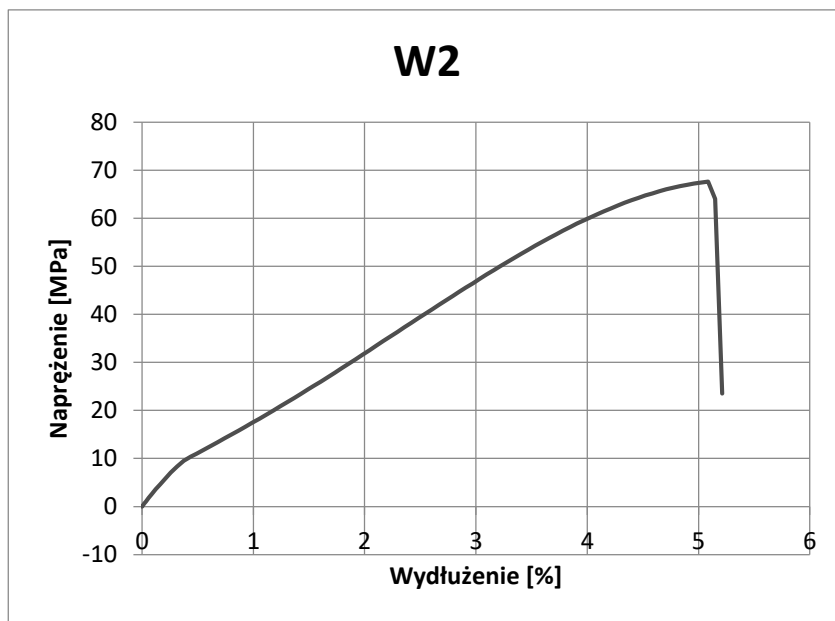
Rysunek 5. Wykres statycznej próby rozciągania próbki P3 drukowanej z filamentu PolyMide CoPA Nylon.

Figure 5. Graph of the static tensile test of sample P3 printed from PolyMide CoPA Nylon filament



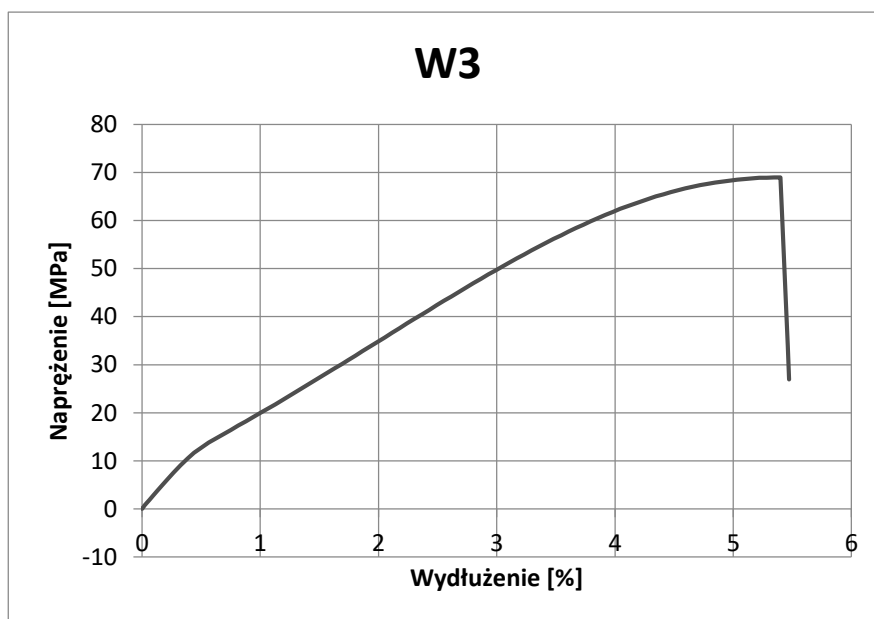
Rysunek 6. Wykres statycznej próby rozciągania próbki W1 drukowanej z filamentu 3DXTech CF-Nylon.

Figure 6. Graph of the static tensile test of sample W1 printed from 3DXTech CF-Nylon filament.



Rysunek 7. Wykres statycznej próby rozciągania próbki W2 drukowanej z filamentu 3DXTech CF-Nylon.

Figure 7. Graph of the static tensile test of sample W2 printed from 3DXTech CF-Nylon filament



Rysunek 8. Wykres statycznej próby rozciągania próbki W3 drukowanej z filamentu 3DXTech CF-Nylon

Figure 8. Graph of the static tensile test of sample W3 printed from 3DXTech CF-Nylon filament

Tablica 3. Zestawienie wyników badań wytrzymałościowych
Table 3. Summary of tensile strength test results

| Nr próbki | Wytrzymałość na rozciąganie, Rm [MPa] |
|-------------------------------|---------------------------------------|
| P1 | 70,48585 |
| P2 | 66,78256 |
| P3 | 68,59223 |
| Średnia | 68,62021 |
| Odchylenie standardowe | 1,851805 |
| W1 | 66,77421 |
| W2 | 67,61437 |
| W3 | 68,95426 |
| Średnia | 67,78094 |
| Odchylenie standardowe | 1,099529 |

4. WNIOSKI

Wykonane badania pozwalają stwierdzić, że zgodnie z założeniami użyty filament ma znaczący wpływ na mierzone wartości wytrzymałości na rozciąganie drukowanych próbek.

Próbki wydrukowane z filamentu PolyMide CoPA Nylon wykazują większe odkształcenie plastyczne do zerwania oraz minimalnie większą wytrzymałość na rozciąganie w stosunku do próbek wydrukowanych z filamentu wzmocnianego włóknem węglowym 3DXTech CF-Nylon. Wyniki te wskazują, że próbki ze wzmocnieniem z włókna węglowego charakteryzują się większą sztywnością (mniejszym poziomem odkształcenia do zerwania), natomiast próbki bez wzmocnienia przy podobnej wytrzymałości na rozciąganie charakteryzują się dwukrotnie większym wydłużeniem do zerwania.

LITERATURA

1. <https://centrumdruku3d.pl/technologie-fdm-rozdzial-1-co-to-jest-i-na-czym-polega/>
2. <https://drukarki3d.pl/technologie/technologie-fdm-fff/>
3. <https://cadxpert.pl/technologie-druku-3d/technologie-fdm/>
4. <https://3dl.tech/druk-3d-fdm/>
5. <https://sklep.3dgence.com/pl/products/filament-3dxttech-cf-nylon-balck-0-75-kg-28.html>
6. <https://the3dbros.com/3d-print-infill-patterns-explained/>



28 stycznia 2022
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

MIĘDZYNARODOWA STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Kształtowanie drobnokrystalicznej struktury metali poprzez laserowe przetapianie

K. Kalaga^a, A. Nieszporek^a, X. Poppe^a, J. Rzeszowski^a, M. Bonek^b, E. Tillova^c

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

email: katakal871@student.polsl.pl

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

^c Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva, Žilina, Slovak Republic

Streszczenie: W pracy przedstawiono wpływ przetapiania i stopowania węglikiem wolframu na własności warstwy wierzchniej stali X40CrMoV5-1 przy użyciu lasera diodowego dużej mocy HPDL. Omówiono dobór parametrów pracy lasera, jakość lica po przetopieniu oraz wyniki badań w spektrometrze optycznym wyładowania jarzeniowego GDOES.

Abstract: In this work impact of laser surface melting and alloying with tungsten carbide on properties of surface layer of X40CrMoV5-1 steel was investigated. Surface alloying was conducted with high power diode laser (HPDL). Configuration of process parameters, run face quality after remelting and test results from glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES) were discussed.

Słowa kluczowe: laserowe przetapianie, stopowanie węglikiem wolframu, laser HPDL, stal X40CrMoV5-1.

1. WSTĘP

Obecnie na świecie prowadzi się wiele prac związanych z polepszeniem własności warstw wierzchnich m.in. poprzez laserową ich modyfikację. Lasery są obecnie jedynym dostępnym źródłem mogącym dostarczyć w ustalone precyzyjnie miejsce gęstość mocy do 10^7 W/cm². Zastosowanie tych urządzeń w obróbce materiałów polega na wykorzystaniu termicznego efektu absorpcji promieniowania, będącego uporządkowanym strumieniem fotonów, przez powierzchnię obrabianego materiału. Ponadto, dotychczasowe badania nad wpływem oddziaływania wiązki laserowej na stale i stopy wykazują, iż w miejscu oddziaływania zachodzą zmiany struktury i składu chemicznego odmienne od zachodzących podczas konwencjonalnej obróbki cieplnej. Praktycznym celem stosowania przetapiania i stopowania

laserowego jest otrzymanie przesyconych warstw drobnokrystalicznych charakteryzujących się dużą różnorodnością chemiczną i czystością metalurgiczną co w konsekwencji szybkiej krystalizacji w wyniku krzepnięcia metalu z prędkością dochodzącą do 106 °C/s prowadzi do wzrostu twardości, poprawy własności wytrzymałościowych i trybologicznych, przy jednoczesnym pogorszeniu jakości powierzchni.

Do materiałów, którym stawia się coraz wyższe wymagania, dotyczące niezawodności i trwałości eksploatacyjnej, należą stale narzędziowe do pracy na gorąco. Własności warstwy wierzchniej tych stali, a w szczególności odporność na zużycie cieerne, zarówno adhezyjne jak i ścierne, zachodzące w podwyższonej temperaturze przy dużym nacisku powierzchniowym oraz oddziaływaniu cyklicznych obciążeń mechanicznych, muszą przeciwdziałać procesom, przyczyniającym się do zmniejszenia trwałości eksploatacyjnej narzędzi do pracy na gorąco.

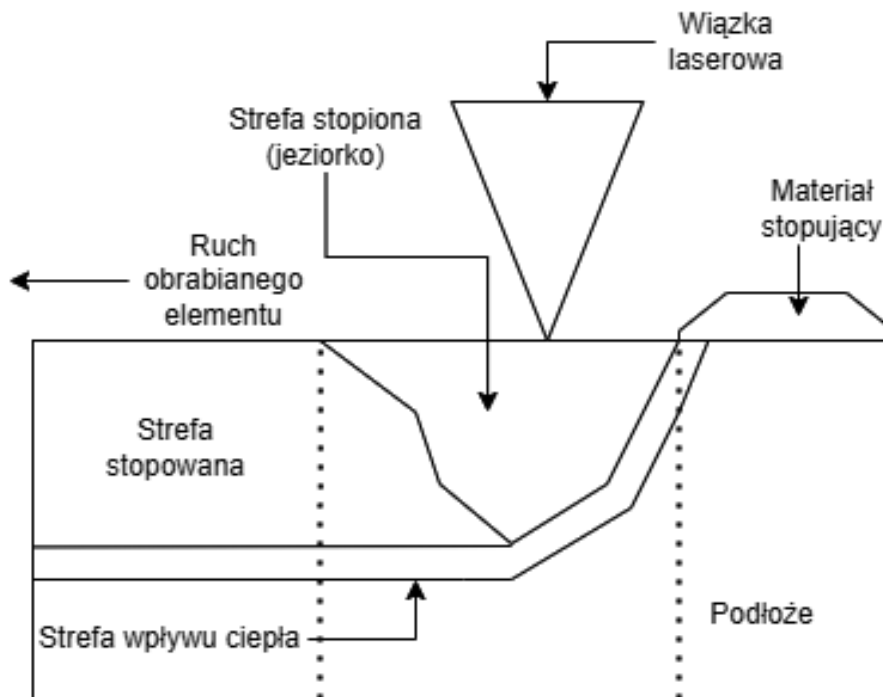
Dotychczasowe prace mają na celu określenie warunków technicznych i technologicznych przetapiania i stopowania warstwy wierzchniej stali narzędziowej stopowej do pracy na gorąco laserem diodowym dużej mocy (HPDL) oraz zależności pomiędzy parametrami obróbki laserowej a własnościami warstwy wierzchniej zwiększającymi trwałość eksploatacyjną narzędzi do pracy na gorąco.

2. PRZEGLĄD LITERATUROWY

Techniki laserowej obróbki powierzchni wykorzystują promieniowanie laserowe, powodujące wzbudzenie elektronów w strefach przypowierzchniowych obrabianych elementów. Następuje to w bardzo krótkim czasie. Obszar przy powierzchni nagrzewa się szybko, jednak gęstość dostarczonej energii jest mała, przez co nie obserwuje się wzrostu temperatury w głąb materiału. Po obróbce strefy przypowierzchniowe wykazują właściwości odmienne od wyjściowych, jednak reszta materiału pozostaje bez zmian [1-3].

Przetapianie laserowe to technika laserowej inżynierii powierzchni, która prowadzi do zmiany właściwości strefy przypowierzchniowej. Technika ta wymaga dużej gęstości mocy promieniowania rzędu 10^4 - 10^{10} W/cm² oraz czasu oddziaływania 10^{-1} - 10^{-9} s. Podczas przetapiania laserowego dochodzi do szybkiego przetopienia i następnej krystalizacji warstwy wierzchniej materiału. Jeśli w czasie przetapiania dochodzi również do zmiany składu chemicznego w skutek jednoczesnego przetopienia podłoża i materiału stopującego, to mamy do czynienia ze stopowaniem laserowym. Schemat tego procesu został przedstawiony na rysunku 1. Materiał stopujący może być nakładany na podłoże przed lub w trakcie procesu; poprzez napylenie, galwanicznie lub dyfuzyjnie; w postaci past, proszku, folii lub drutu. Wiązka lasera przetapia strefy przypowierzchniowe elementu oraz naniesiony materiał stopujący. W ciekłym materiale występują ruchy konwekcyjne i grawitacyjne, dzięki czemu ciecz się miesza. Wiązka lasera przesuwa się dalej, a ciekły materiał krzepnie. Powstała warstwa wierzchnia wykazuje skład chemiczny i strukturę inną od właściwych dla podłoża. Można w niej rozróżnić dwie strefy. Pierwsza z nich to strefa przetopienia, która zawiera podwyższoną zawartość pierwiastka stopującego. Druga z nich to strefa wpływu ciepła, która wykazuje skład chemiczny identyczny do podłoża, jednak ma odmienną od niego strukturę. Właściwości powstałej warstwy stopowej są wypadkowymi rodzaju materiału stopującego oraz parametrów procesu. Grubość warstwy wierzchniej, jej struktura, obecność naprężeń zależą właśnie od parametrów stopowania laserowego. Najbardziej istotnymi parametrami, mającymi

wpływ na jakość stopowanej warstwy są: moc wiązki lasera, jej kształt i wymiary, czas interakcji, grubość warstwy proszku naniesionego materiału stopowego [1-3].



Rysunek 1. Schemat przedstawiający stopowanie laserowe
Figure 1. Laser alloying scheme

Najczęściej stopowanie laserowe wykonuje się w celu poprawienia następujących właściwości elementów: właściwości zmęczeniowych, odporności na korozję, odporności na utlenianie. Dodatkowo powstała warstwa powierzchniowa wykazuje rozszerzoną rozpuszczalność w stanie stałym oraz rozdrobnioną i ujednorodnioną strukturę. Do zalet metody można niewątpliwie zaliczyć brak ograniczeń w zakresie stosowanego materiału stopującego. Podczas wyboru należy jednak mieć na uwadze właściwości materiału stopującego, m.in. temperaturę topnienia i parowania, ponieważ może dojść do sytuacji, gdy materiał stopujący wyparuje przed przetopieniem podłoża [1-3].

Stopowanie laserowe może być wykonywane z wykorzystaniem różnych laserów, np. ekscymerowego, Nd:YAG, CO₂ czy HPDL. Lasery diodowe dużej mocy (HPDL), w przeciwieństwie od stosowanych już od wielu lat laserów CO₂ o pracy ciągłej i Nd:YAG o pracy impulsowej są najnowocześniejszym wykorzystywanym na skalę przemysłową źródłem energii cieplnej. Zbudowane są z prętów diodowych. Pręty są zbierane w pakiety, które są zamocowane w korpusie miedzianym, chłodzonym wodą. W diodach o dużej mocy, jako materiał półprzewodnikowy wykorzystuje się stop galu z arsenem, z dodatkiem aluminium, indu lub fosforu. W laserach tego typu promieniowanie powstaje w skutek rekombinacji elektronów i dziur w miejscu złącza powierzchni styku materiału domieszkowanego p i n. Zaletami laserów diodowych (HPDL) stanowiącymi podstawę do pozytywnych prognoz ich zastosowania są: bardzo wysoki współczynnik absorpcji promieniowania dla stali (wynoszący 20-40%, przy laserach gazowych osiągających 1-5%), wysoka sprawność energetyczna oraz niezawodność lasera, jak również możliwość

przetapiania i stopowania warstwy wierzchniej w postaci ścieżki o szerokości do 6,8 mm, bez konieczności kilkukrotnego skanowania. Dzięki dużym prędkościom przetapiania i precyzyjnym sterowaniu ilością energii dostarczanej do powierzchni materiału uzyskuje się wąski obszar przetopienia i bardzo wąską strefę wpływu ciepła. Ponadto mają niską cenę, wysoką trwałość i są łatwe w obsłudze. Oprócz stopowania laserowego, lasery te wykorzystuje się także do hartowania, lutowania czy spawania [4].

3. PRZEBIEG BADAŃ

Materiałem do badań są próbki stali narzędziowej stopowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1. Stal ta wykazuje dużą udarność i wytrzymałość na rozciąganie w wysokich temperaturach, dobrą przewodność cieplną oraz odporność na pękanie w wysokich temperaturach. Stosowana jest zazwyczaj na formy do odlewania pod ciśnieniem, gilotyny, nożyce do cięcia na gorąco czy matryce do kucia [5].

Próbki otrzymano z wytopu próżniowego i wykonano w postaci prętów o średnicy ϕ 75 mm. Skład chemiczny stali podano w tablicy 1. Z materiału dostarczonego w stanie zmiękczonego wytoczono próbki o wymiarach ϕ 70 i grubości 6 mm, które austenitzowano w piecu kąpielowym solnym i odpuszczono w piecu komorowym z atmosferą ochronną argonu. Próbki podgrzano do temperatury austenitzowania stopniowo, z wytrzymaniem w 650°C przez 15 min. i austenitzowano przez 30 min. w temperaturze 1060°C. Chłodzenie wykonano w gorącym oleju. Po hartowaniu próbki poddano dwukrotnie odpuszczaniu, każdorazowo przez 2 godziny, w zakresie temperatury 510 do 660°C ze stopniowaniem co 30°C.

Tablica 1. Skład chemiczny badanej stali X40CrMoV5-1

Table 1. Chemical composition of the X40CrMoV5-1 steel

| Typ stali | Średnie stężenie masowe pierwiastków, % | | | | | | | | |
|-------------|---|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| | C | Mn | Si | Cr | W | Mo | V | P | S |
| X40CrMoV5-1 | 0,41 | 0,44 | 1,09 | 5,40 | 0,01 | 1,41 | 0,95 | 0,015 | 0,010 |

Powierzchnie próbek piaskowano i poddano obróbce mechanicznej na szlifierce magnetycznej. Na odtłuszczone próbki nakładano powłoki zawierające proszek węgla wolframu WC, którego właściwości podano w tablicy 2, oraz lepiszcze nieorganiczne. Grubość naniesionych powłok wynosiła 0,05 mm oraz 0,11 mm. Próbki stali X40CrMoV5-1, wraz z naniesioną wstępnie na powierzchni warstwą węgla WC z lepiszczem zamocowano w obrotniku i następnie przetopiono wiązką lasera dużej mocy (HPDL) Rofin DL 020, którego parametry podano w tablicy 3.

Tablica 2. Wybrane własności proszku węgliku wolframu

Table 2. Properties of tungsten carbide powder

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

Tablica 3. Dane techniczne lasera diodowego HPDL ROFIN DL 020

Table 3. Technical specifications of HPDL ROFIN DL 020 diode laser

| | |
|--|---|
| Długość fali promieniowania laserowego | 808 [nm] \pm 5 [nm] |
| Moc wyjściowa wiązki laserowej (promieniowanie ciągłe) | 2500 [W] |
| Zakres mocy | 100 \div 2500 [W] |
| Długość ogniskowa wiązki laserowej | 82 [mm] / 32 [mm] |
| Wymiary ogniska wiązki laserowej | 1.8 \times 6.8 [mm] / 1.8 \times 3.8 [mm] |
| Zakres gęstości mocy w płaszczyźnie ogniska wiązki laserowej | 0.8 \div 36.5 [kW/cm ²] |

Na podstawie badań wstępnych ustalono, iż maksymalna prędkość, przy której proces przebiega stabilnie wynosi 0,5m/s. Dalsze próby przeprowadzono przy stałej prędkości przetapiania, zmieniając moc wiązki laserowej dla próbek z powłoką WC w zakresie 0,7-1,9 kW.

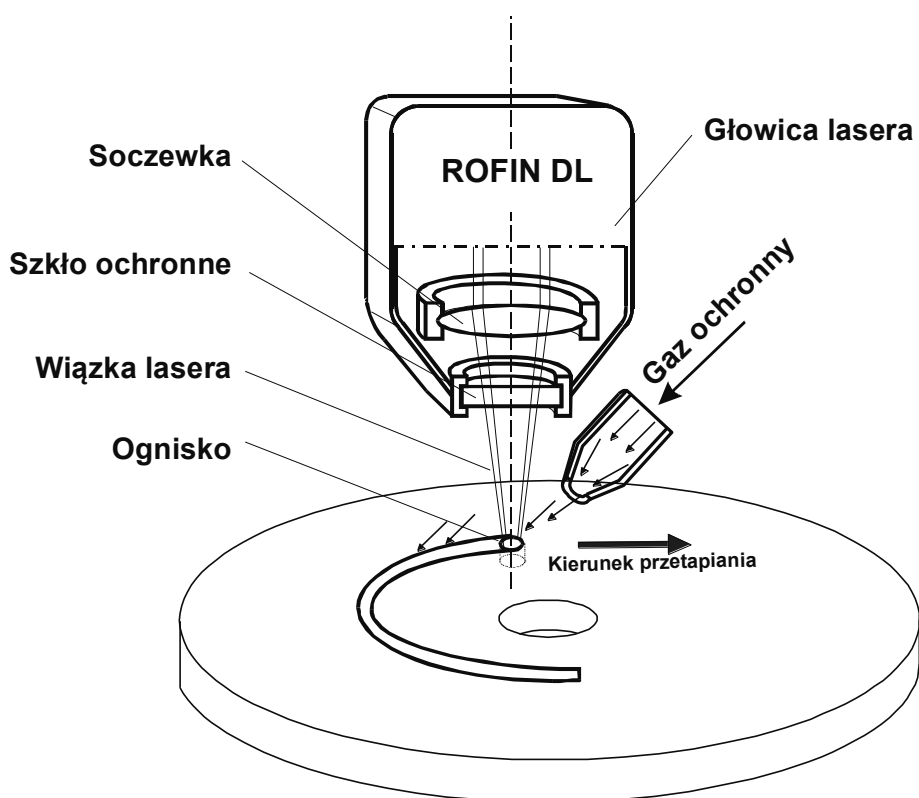
Doświadczalnie określono, iż pełną osłonę obszaru przetopień zapewnia nadmuch argonu o natężeniu przepływu gazu 20 l/min przez dyszę kołową o średnicy ϕ 12mm, skierowaną przeciwnie do kierunku przetapiania (rysunek 2).

Wstępne próby przetapiania i stopowania węglikiem WC stali narzędziowej stopowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1 wykazują wyraźny wpływ parametrów procesu przetapiania, w szczególności mocy wiązki laserowej na kształt i lica ściegu. W analizowanym zakresie mocy lasera zaobserwowano regularny i płaski kształt lica bez podtopień o dużej gładkości (rysunek 3a i 3b) dla mocy 0,7-0,9 i prędkości skanowania 0,5 m/s.

Zwiększenie mocy lasera, zmniejszenie prędkości skanowania oraz zastosowanie naniesionej wstępnie powłoki węgliku wolframu o większej grubości, prowadzi do występowania wysokiej chropowatości i nieregularności lica przetopienia (rysunek 3c).

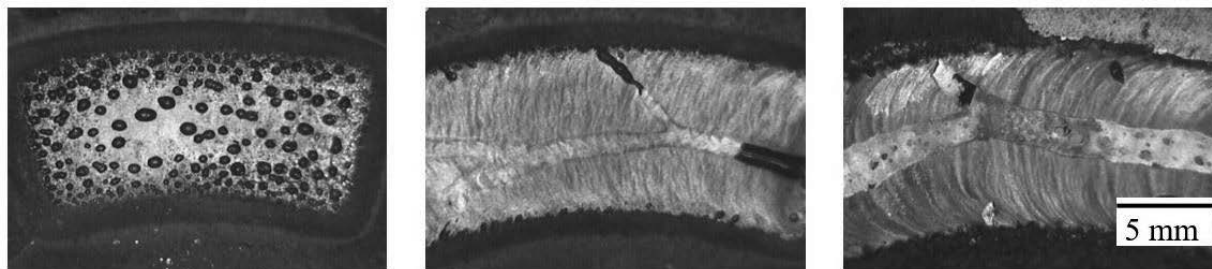
Skład chemiczny warstwy wierzchniej badany w kierunku prostopadłym do jej powierzchni oceniono na podstawie badań w spektrometrze optycznym wyładowania jarzeniowego GDOS-750 QDP firmy Leco Instruments.

Analiza w spektrometrze optycznym wyładowania jarzeniowego GDOES wykazuje w przetopionej warstwie wierzchniej występowanie wolframu którego średnie stężenie wynosi 10%. Zanotowano wyraźny wpływ parametrów procesu przetapiania (w szczególności mocy lasera) na średnie stężenie wolframu w warstwie wierzchniej. Zwiększenie mocy lasera, przy stałej prędkości skanowania, powoduje wzrost głębokości przetopienia i zmniejszenie średniego stężenia wolframu w warstwie wierzchniej (tablica 4).



Rysunek 2. Schemat przetapiania laserem diodowym HPDL ROFIN DL 020

Figure 2. HPDL ROFIN DL 020 diode laser system



Rysunek 3. Widok lica przetopienia przy parametrach: a) prędkość skanowania – 0,5 m/s, moc wiązki – 0,7 kW, grubość powłoki – 0,05 mm, b) prędkość skanowania – 0,5 m/s, moc wiązki – 0,9 kW, grubość powłoki – 0,05mm, b) prędkość skanowania – 0,25 m/s, moc wiązki – 1,5 kW, grubość powłoki – 0,11 mm

Figure 2. Run face shapes remelted with: a) scanning speed – 0,5 m/s, beam power – 0,7 kW, layer thickness – 0,05 mm; b) scanning speed – 0,5 m/s, beam power – 0,9 kW, layer thickness – 0,05mm; c) scanning speed – 0,25 m/s, beam power – 1,5 kW, layer thickness – 0,11 mm

Tablica 4. Zestawienie średnich stężeń pierwiastków w warstwie wierzchniej stali X40CrMoV5-1

Table 4. The elemental composition of X40CrMoV5-1 steel surface layer

| Rodzaj próbki | Średnie stężenie atomowe pierwiastków, % | | | | | | |
|--|--|------|------|------|-------|------|------|
| | C | Mn | Si | Cr | W | Mo | V |
| bez powłoki | 0,50 | 0,45 | 0,18 | 6,20 | - | 1,40 | 1,00 |
| a = 0,05mm, b = 0,7kW | 2,40 | 0,25 | 0,85 | 4,50 | 11,00 | 1,10 | 0,90 |
| a = 0,05mm, b = 1,0kW | 1,30 | 0,21 | 0,75 | 4,20 | 10,50 | 1,05 | 0,80 |
| a = 0,05mm, b = 1,5kW | 0,80 | 0,22 | 0,65 | 4,50 | 9,00 | 1,10 | 0,80 |
| a = 0,11mm, b = 1,1kW | 0,80 | 0,20 | 0,75 | 4,50 | 11,00 | 1,10 | 0,80 |
| a = 0,11mm, b = 1,5kW | 1,20 | 0,16 | 0,55 | 4,20 | 9,50 | 1,15 | 0,70 |
| a = 0,11mm, b = 1,9kW | 0,80 | 0,22 | 0,70 | 4,70 | 7,50 | 1,20 | 0,81 |
| a – grubość powłoki, b – moc lasera (kW) | | | | | | | |

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone próby procesu stopowania laserowego warstwy wierzchniej stali X40CrMoV5-1 w proszek węgla wolframu poprzez przetapianie wstępnie naniesionych powłok WC wykazują, że możliwe jest wykonanie przetopień o wysokiej jakości lica. Przy prawidłowo dobranych parametrach przetapiania (moc lasera, prędkość skanowania i grubość powłoki) otrzymuje się regularny i płaski kształt przetopienia o niskiej chropowatości. Zwiększenie mocy lasera oraz zmniejszenie prędkości skanowania prowadzą do pogorszenia morfologii przetopienia. Ponadto zwiększenie mocy lasera przy stałej prędkości skanowania prowadzi do zmniejszenia średniego stężenia wolframu w warstwie wierzchniej.

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu w ramach kształcenia zorientowanego projektowo - PBL, w konkursie V w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, Politechnika Śląska. Praca jest efektem współpracy na mocy umowy międzynarodowej pomiędzy Politechniką Śląską i Uniwersytetem w Żylinie na Słowacji.

LITERATURA

1. L.A. Dobrzański, T. Tański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, M. Król, S. Malara, J. Domagała-Dubiel. Struktura i własności stopów Mg-Al-Zn, Open Access Library, Volume 5, 2012
2. J. Radziejewska, Laserowa modyfikacja właściwości warstwy wierzchniej wspomaganą nagniataniem, Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, 2011
3. J. D. Majumdar, I. Manna, Laser-assisted fabrication of materials, Springer Science & Business Media, 2012
4. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, Open Access Library, Volume 5, 2011.
5. <https://ikstal.pl/stal-narzedziowa-do-pracy-na-goraco-wclv-1-2344-x40crmov5-1>

Odporność korozyjna materiałów konstrukcyjnych

K. Kalaga^a, A. Nieszporek^a, X. Poppe^a, J. Rzeszowski^a, M. Bonek^b, E. Tillova^c

^a Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, SKN Laserowej Obróbki Powierzchniowej
email: katakal871@student.polsl.pl

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

^c Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva, Žilina, Slovak Republic

Streszczenie: W artykule dokonano przeglądu różnych materiałów inżynierskich oraz podstawowych metod obróbki materiałów. Omówione zostało zagadnienie materiałów konstrukcyjnych odpornych na korozję na przykładzie stali nierdzewnych w szczególności stali duplex i austenitycznych. Dodatkowo pokrótce omówiono wpływ dodatków stopowych na właściwości stali nierdzewnej i metody łączenia stali nierdzewnych. Następnie omówione zostały powłoki gradientowe i wielofazowe oraz metody nanoszenia powłok tego typu. Omówione również zostały badania z zakresu kontroli jakości zabezpieczeń antykorozyjnych materiałów konstrukcyjnych. Na koniec podsumowano kwestię doboru materiału konstrukcyjnego, zastosowania powłok celem poprawy właściwości danego materiału i kontroli jakości zastosowanej powłoki.

Abstract: The article reviews various engineering materials and basic methods of material processing. The issue of corrosion-resistant construction materials was discussed, using the example of stainless steels, in particular duplex and austenitic steels. Additionally, the influence of alloying elements on the properties of stainless steels and the methods of joining stainless steels are briefly discussed. Next gradient and multiphase coatings as well as methods of applying this type of coatings were discussed. Methods of examination in the field of quality control of anti-corrosion protection of construction materials was also discussed. Finally, the issue of the selection of construction material, the use of coatings to improve the properties of the material and quality control of the used coating were summarized.

Słowa kluczowe: materiały inżynierskie, materiały konstrukcyjne, odporność na korozję, kontrola jakości zabezpieczeń antykorozyjnych, powłoki funkcjonalne, powłoki gradientowe

1. WSTĘP

Trwający wciąż gwałtowny rozwój nauki, który zapoczątkował się w XVIII wieku, daje ludzkości dostęp do coraz to bardziej zaawansowanych technologii. Nowoczesne budowle, urządzenia oraz maszyny stawiają materiałom konstrukcyjnym coraz to wyższe wymagania między innymi co do trwałości, odporności na korozję oraz wytrzymałości, którym tradycyjnie stosowane materiały nie zdołają już sprostać. Za umożliwieniem implementacji wszystkich nowoczesnych technologii stoi postęp w dziedzinie inżynierii materiałowej, odbywający się zasadniczo w dwóch kierunkach. Pierwszy z nich opiera się na projektowaniu i wytwarzaniu nowych, zaawansowanych materiałów, cechujących się pewnego rodzaju szczególnymi własnościami. Ich przykładami są kompozyty metalowe, ceramika inżynierska oraz nowoczesne stopy i tworzywa sztuczne. Ze względu na zagrożenie, jakie niesie ze sobą zjawisko korozji, która, zależnie od środowiska, może przybierać różne formy, kładziony jest szczególny nacisk na zapobieganie jej występowaniu. Odporność konstrukcji na korozję zależy od zastosowanych przy jej budowie materiałów, dlatego dużą popularnością cieszą się materiały takie jak stale nierdzewne, na przykład typu duplex, stopy żaroodporne oraz żarowytrzymałe. Drugi kierunek rozwoju inżynierii materiałowej skupia się na poszukiwaniu metod modyfikacji znanych już materiałów, które polepszą ich własności użytkowe. Jedną z nich jest obróbka powierzchniowa, do której zalicza się nanoszenie powłok funkcjonalnych na powierzchnię elementów. W przemyśle stosuje się powszechnie zarówno powłoki malarskie, jak i z tworzyw sztucznych, kompozytów metali oraz ceramiki. Przykładowymi technikami nakładania powłok są: laserowe napawanie, natryskiwanie płomieniowe, natryskiwanie plazmowe, napylenie elektrostatyczne, metody detonacyjne oraz galwaniczne. Spośród technik inżynierii powierzchni na szczególną uwagę zasługują procesy PVD i CVD, które stosowane są do wytwarzania powłok gradientowych oraz wielofazowych, charakteryzujących się wysoką odpornością na zużycie ścierne, wysokie temperatury oraz korozję. Ze względu na to, jak istotną rolę w całej konstrukcji pełnią zabezpieczenia antykorozyjne, opracowano szereg norm określających zarówno wymogi, jakie powinny spełniać powłoki ochronne, jak i również metody kontroli ich jakości. W niniejszym artykule dokonano przeglądu materiałów inżynierskich, ze szczególnym naciskiem na materiały konstrukcyjne odporne na korozję. Następnie opisano wybrane metody nanoszenia powłok na materiały konstrukcyjne oraz techniki kontroli jakości tego typu zabezpieczeń antykorozyjnych.

2. ZAAWANSOWANE MATERIAŁY INŻYNIERSKIE

Materiały inżynierskie to grupa materiałów wykorzystywanych do budowy konstrukcji i komponentów wykonanych przez człowieka. Podstawową funkcją materiału inżynierskiego jest wytrzymywanie przyłożonego obciążenia bez pęknięcia i bez nadmiernego ugięcia. Główne klasyfikacje materiałów inżynierskich obejmują metale, polimery, ceramikę i kompozyty [1].

2.1. Metale

Metale są najczęściej stosowaną klasą materiałów inżynierskich. Stopy metali są szczególnie powszechne i są tworzone przez połączenie metalu z jednym lub większą liczbą innych materiałów metalicznych i/lub niemetalicznych. Połączenie zwykle następuje w procesie topienia, mieszania i chłodzenia. Celem dodawania materiałów stopowych jest polepszenie

właściwości materiału podstawowego aby spełniał wymagania związane z określonym zastosowaniem. Charakterystyczną cechą metali jest występowanie wiązania metalicznego. Przykłady materiałów inżynierskich metalowych: stopy aluminium, stale węglowe, żeliwo [1].

2.2. Polimery

Polimery - materiały składające się z cząsteczek utworzonych przez długie łańcuchy powtarzających się jednostek(merów). Mogą być naturalne lub syntetyczne. Wiele użytecznych materiałów inżynierskich to polimery, takie jak tworzywa sztuczne, gumy, włókna, kleje i powłoki. Polimery są klasyfikowane jako polimery termoplastyczne, polimery termoutwardzalne (termoutwardzalne) i elastomery. Przykłady polimerów: polichlorek winylu (PCV), poliester [1].

2.3. Ceramika

Ceramika to stałe związki, które mogą składać się z elementów metalicznych lub niemetalicznych. Podstawowe klasyfikacje ceramiki obejmują szkła, cementy, wyroby gliniane, materiały ogniotrwałe i materiały ściernie. Ceramika ma ogólnie doskonałą odporność na korozję i zużycie, wysoką temperaturę topnienia, wysoką sztywność oraz niską przewodność elektryczną i cieplną. Ceramika to również bardzo kruche materiały. Przykłady ceramiki: wyroby z gliny, ceramika ścierna [1].

2.4. Kompozyty

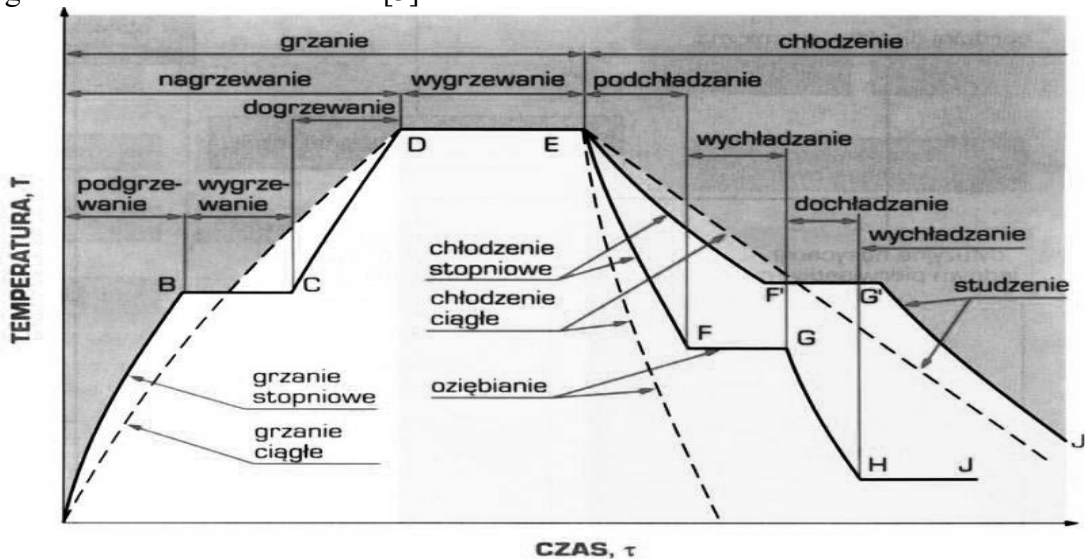
Kompozyty - materiały, w których miesza się lub łączy jeden lub więcej wzajemnie nierozpuszczalnych materiałów. Podstawowe klasy kompozytów to kompozyty w postaci cząstek stałych, kompozyty włókniste i kompozyty laminowane. Przykłady kompozytów: kompozyt włóknisty, kompozyty laminowane [1].

2.5.. Metody obróbki materiałów inżynierskich

Obróbka cieplna - to grupa procesów przemysłowych, termicznych stosowanych do zmiany fizycznych, a czasem chemicznych właściwości materiału. Obróbka cieplna polega na zastosowaniu ogrzewania lub schładzania, zwykle do ekstremalnych temperatur, w celu osiągnięcia pożądanego efektu, takiego jak utwardzenie lub zmiękczenie materiału. Techniki obróbki cieplnej obejmują wyżarzanie, nawęglanie, wzmacnianie wydzieleniowe, odpuszczanie, nawęglanie, normalizowanie i hartowanie [2].

Rys. 1. Zabiegi obróbki cieplnej [3]

Fig. 1. Heat treatment methods [3]



Obróbka cieplno-chemiczna - obróbka cieplna wykorzystująca zjawisko dyfuzji w fazie stałej do zmiany składu chemicznego powierzchni materiałów. Ostatecznym celem, podobnie jak w przypadku hartowania, jest nadanie materiałom pewnych właściwości mechanicznych, takich jak na przykład twardość i odporność na zużycie, utlenianie i zmęczenie. Te cechy przypisuje się powierzchni przedmiotu obrabianego dzięki absorpcji składnika chemicznego z zewnątrz. Przykładami tej obróbki są nawęglanie i azotowanie [2].

Rys. 2. Podział metod obróbki cieplno-chemicznej [3].

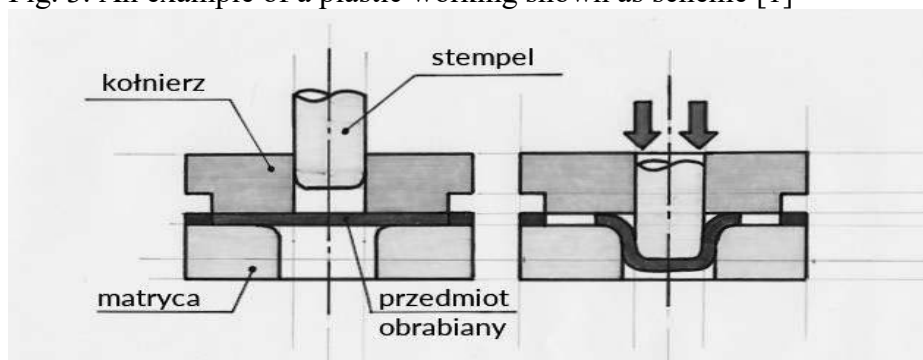
Fig. 2. Classification of thermo-chemical treatment methods [3].



Obróbka plastyczna – metoda stosowana do obróbki metali, której celem jest stała zmiana wymiarów, kształtu, struktury i właściwości mechanicznych obrabianego elementu. Na materiał wywierany jest nacisk przekraczający granicę plastyczności powodując odkształcenie. Proces obróbki plastycznej może przebiegać na zimno lub na gorąco [2].

Rys. 3. Przykładowy schemat obróbki plastycznej [1]

Fig. 3. An example of a plastic working shown as scheme [1]



Obróbka cieplno-plastyczna (nazywana również cieplno-mechaniczna) – metoda modyfikacji właściwości mechanicznych metali (głównie stali), wykonywana w stanie stałym będąca połączeniem zabiegów obróbki plastycznej i cieplnej. Techniki odkształcenia plastycznego wykonuje się w połączeniu z technikami obróbki cieplnej tak aby przemiana fazowa zachodziła w warunkach wzrostu gęstości defektów sieci wywołanych przez odkształcenie[2].

Obróbka skrawaniem – obróbka ubytkowa polegająca na usunięciu warstw nadmiaru obróbkowego poprzez oddziaływanie narzędzia skrawającego, powodującego ścięcie warstwy obrabianej. Obróbka skrawaniem dzieli się na obróbkę wiórową i ścierną. Ostrza narzędzi skrawających wykorzystywanych w procesie są wykonywane z stali narzędziowych i szybkoobrotowych lub z węglików spiekanych [2].

3. NOWOCZESNE MATERIAŁY KONSTRUKCYJNE ODPORNE NA KOROZJĘ

Stal nierdzewna, jak zostało wcześniej wspomniane, jest to stop żelaza zawierający ponad 10,5% chromu i poniżej 1,2% węgla. Dzięki temu stop ten staje się odporny na korozję za sprawą powstałej na materiale warstwy wierzchniej. Warstwa ta, zwana pasywną, jest zdolna do samoczynnego odbudowywania się. Stale nierdzewne dzielimy na cztery rodzaje: austenityczne, martenzytyczne, ferrytyczne oraz stal podwójna – ferrytyczno-austenityczna, zwana też stalą typu duplex [4].

Stale austenityczne są najczęściej wytwarzanym typem stali nierdzewnych. Najpopularniejsze z nich określane są za pomocą oznaczeń 18/8 lub 18/10, co wskazuje na zawartości procentowe chromu i niklu w stopie. Stale te cechują się bardzo dobrą odpornością na korozję, która wzrasta wraz z ilością dodatków stopowych, takich jak chrom i molibden. Są niemagnetyczne i nie wymagają procesu hartowania w trakcie ich produkcji [4,5].

Stal martenzytyczna jest to stal austenityczna poddana procesowi hartowania. Dzięki temu zyskuje strukturę martenzytyczną, z czego wynika wysoka twardość i odporność na ścieranie. Wykazuje też własności magnetyczne. Jest to jednak stal trudno spawalna [5].

Stale ferrytyczne cechują się dość niską zawartością chromu, co sprawia, że stal ta ma znacznie niższą odporność na korozję niż wcześniej wymienione typy. Jest magnetyczna i odporna na pęknięcia [5].

Stal duplex jest stalą o dwufazowej strukturze: ferrytyczno-austenitycznej. Łączy w sobie zalety obu tych typów – wykazuje jednocześnie dobre własności mechaniczne i plastyczne, jak też i wysoką odporność na korozję. Dodatkowo jest odporna na zużycie ścierne, erozję oraz rozciąganie. Z biegiem lat powstawały kolejne generacje stali duplex o różnym składzie chemicznym, a więc też i innych własnościach [4,5]. Tabela 1 przedstawia najpopularniejszych gatunków kolejnych generacji stali typu duplex wraz z ich składem chemicznym [7].

Tabela 1. Najpopularniejsze gatunki kolejnych generacji stali duplex [7]

Table 1. The most popular types of duplex steel type's generations [7]

| Typ (generacja) | | Nazwa | | | Skład chemiczny | | | | | | |
|-----------------|--------------|--------|----------------------|-------------|-----------------|-------|-------|-----|------------------|-----|--------------|
| | | wg EN | handlowa | wg UNS/ASTM | C | Cr | Ni | Mo | N _{max} | Mn | inne |
| I generacja | | 1.4460 | 435S 329 | S32900 | 0,08 | 23-28 | 2,5-5 | 1-2 | - | 1,0 | - |
| II generacja | Lean-duplex | 1.4162 | LDX2101 | S32101 | 0,03 | 21,5 | 1,5 | 0,3 | 0,2-0,25 | 5,0 | - |
| | | 1.4362 | SAF 2304 DX2304 | S32304 | 0,03 | 23 | 4,5 | 0,6 | 0,05-0,2 | 2,5 | Cu:0,6 |
| III generacja | Duplex 22%Cr | 1.4462 | UR45N SAF 2205 | S31803 | 0,03 | 22 | 5,5 | 3,0 | 0,08-0,2 | 2,0 | - |
| | | 1.4462 | 22-05 | S32205 | 0,03 | 22,5 | 5,5 | 3,3 | 0,14-0,2 | 2,0 | - |
| | Duplex 25%Cr | 1.4507 | Ferralium 255 UR52N+ | S32550 | 0,03 | 25 | 7 | 3,5 | 0,1-0,25 | 1,5 | Cu:1,5 |
| IV generacja | Super-duplex | 1.4410 | 2507 | S32750 | 0,03 | 25 | 7 | 4,0 | 0,24-0,3 | 1,2 | Cu:0,5 |
| | | 1.4501 | Zeron 100 4501 | S32760 | 0,03 | 25 | 7 | 3,5 | 0,2-0,3 | 1,0 | Cu:2,0 W:1,0 |
| V generacja | Hyper-duplex | - | SAF 2707 HD | S32707 | 0,03 | 27 | 7 | 5 | 0,3-0,5 | 1,5 | Cu:1,0 |

Tabela 2. Wpływ pierwiastków stopowych na własności stali nierdzewnych [6]

Table 2. Effects on properties of stainless steels for alloying elements [6]

| | C | Cr | Ni | S | Mn | Si | P | Cu | Mo | Se | Ti/Nb |
|----------------------------------|---|----|----|---|----|----|---|----|----|----|-------|
| odporność na korozję | - | ↑ | ↑ | ↓ | - | - | ↑ | - | ↑ | - | - |
| właściwości mechaniczne | ↑ | ↑ | - | - | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | - | ↑ |
| odporność na wysokie temperatury | - | ↑ | ↑ | ↓ | - | - | - | - | ↑ | - | ↑ |
| obrabierność | ↓ | ↓ | - | ↑ | - | - | ↑ | - | - | ↑ | - |
| spawalność | ↓ | ↓ | - | ↓ | ↑ | - | ↓ | - | ↑ | - | ↑ |
| urabialność na zimno | ↓ | ↓ | ↑ | ↓ | - | - | - | ↑ | - | - | - |

Legenda:

- ↑ : polepszenie własności
- : brak wpływu/nieznaczny wpływ
- ↓ : pogorszenie własności

Dodatki stopowe mają bezpośredni wpływ na własności stali. Jak zostało wcześniej wspomniane, chrom jest pierwiastkiem, który w głównej mierze wpływa na odporność korozyjną stali. Podobną właściwość wykazują również nikiel oraz molibden. W celu poprawienia spawalności, do stali wprowadza się tytan lub niob, które dodatkowo odpowiadają za zmniejszenie skłonności do korozji międzykrystalicznej w trakcie obróbki cieplnej. Własności mechaniczne mogą zostać polepszone za pomocą zwiększonej zawartości węgla czy niklu lub dodatku manganu czy azotu [4]. Tabela 2 przedstawia wpływ najczęściej stosowanych pierwiastków stopowych na własności stali nierdzewnych [6].

Łączenie stali nierdzewnych odbywa się poprzez spawanie lub zgrzewanie. Proces ten nie różni się od procesów łączenia innych metali, jednakże należy zachować ostrożność podczas jego trwania. Nieodpowiedni dobór temperatury procesu może spowodować tworzenie się węglików chromu, co znacznie obniży wytrzymałość stali, a również zwiększy jej podatność na korozję międzykrystaliczną. Istotny jest również odpowiedni dobór materiału wypełniającego spoinę – musi współgrać z materiałem rodzimym tak, aby wykonana spoina była wytrzymała i równie odporna na korozję. Podczas spawania stosuje się także gazy osłonowe w celu zapewnienia stabilności procesu oraz ochrony przed wystąpieniem niepożądanych reakcji na warstwie wierzchniej materiału [8].

Najczęściej stosowanymi metodami w przypadku łączenia stali nierdzewnych są: spawanie elektrodą nietopliwą (wolframową) w osłonie gazów obojętnych (TIG), spawanie elektrodą topliwą w osłonie gazów obojętnych (MIG) oraz zgrzewanie rezystancyjne (oporowe), a w szczególności zgrzewanie punktowe [8].

4. POWŁOKI GRADIENTOWE I WIELOFAZOWE

Własności użytkowe wielu elementów najczęściej zależą nie tylko od własności materiału, z jakiego są wykonane, lecz również – a niekiedy przede wszystkim – od własności ich warstwy powierzchniowej. Dlatego też poprawa ich własności użytkowych bardzo często polega na zmodyfikowaniu ich powierzchni za pomocą technologii, która pozwoli na uzyskanie powłoki o własnościach jak najlepiej spełniających wymagania stawiane przez środowisko i warunki pracy danych elementów. Nanoszenie powłok funkcjonalnych na elementy wykonane z tanich materiałów jest również zazwyczaj o wiele bardziej ekonomicznym rozwiązaniem, niż wykonanie tego samego elementu z droższych materiałów charakteryzujących się lepszymi własnościami [9]. Powłoki dzielone są zazwyczaj na organiczne, metalowe i niemetalowe. Do pierwszej grupy zalicza się przede wszystkim powłoki malarskie, do których należą farby, emalie oraz lakiery, do drugiej powłoki z metali oraz ich stopów, do trzeciej natomiast powłoki z tworzyw sztucznych, ceramiki oraz kompozytów [10]. Własności użytkowe warstw wierzchnich uzależnione są w dużej mierze od zastosowanej metody nanoszenia oraz parametrów panujących w trakcie tego procesu [9]. W tabeli 3 przedstawiono porównanie wybranych procesów obróbki powierzchniowej.

Tabela 3. Porównanie wybranych procesów obróbki powierzchniowej [9,11]
 Table 3. The comparison of chosen surface treatment processes [9,11]

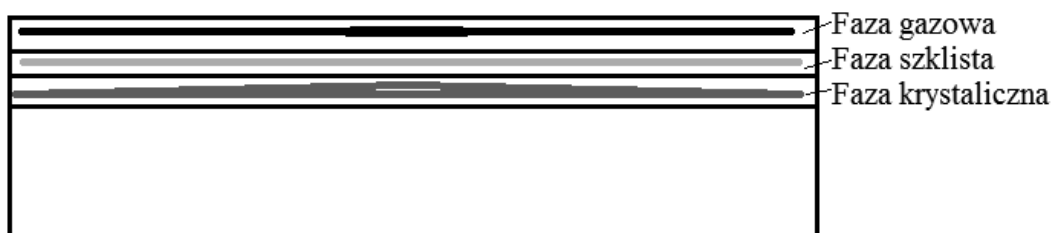
| Proces | Poprawiane własności | Koszt | Maksymalna grubość powłoki, [μm] | Przykładowy materiał podłoża | Przykładowe materiały stosowane na powłokę |
|----------------------------|---|-------------------|----------------------------------|-------------------------------------|--|
| Malowanie | Odporność korozyjna | Niski | - | Metal, plastik, ceramika | Farby, lakiery, emalie |
| Galwanizacja | Odporność na korozję i ścieranie, smarność, przewodność cieplna i elektryczna | Średni | 100 | Metal | Cynk, cyna, metale szlachetne |
| CVD | Odporność korozyjna, odporność na zużycie | Wysoki | 2000 | Stale, węgliki, cermetale, ceramika | TiN, CrC, TiC |
| PVD | Odporność korozyjna, odporność na zużycie | Wysoki | 10 | Stale, węgliki, cermetale, ceramika | TiN, TC |
| Laserowe nanoszenie powłok | Odporność na zużycie, korozję oraz utlenianie | Średni lub Wysoki | 50 | Metal | Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , TiO ₂ |

W ostatnich latach, dzięki swoim szczególnym własnościom, dużym zainteresowaniem cieszą się powłoki wielofazowe oraz gradientowe, stanowiące stosunkowo nową technologię [9].

Powłoki wielofazowe stanowią mieszaninę faz, różniących się zazwyczaj pomiędzy sobą własnościami. Odpowiednia kompozycja faz o wybranych parametrach nadaje powłoce unikalnych własności użytkowych. Ich cechą wspólną jest przede wszystkim bardzo dobra odporność na zużycie ścierne [9]. Rysunek 4 przedstawia schemat powłoki wielofazowej.

Rys. 4. Powłoka wielofazowa [9]

Fig. 4. Multiphase coating [9]



Powłoki gradientowe są odmianą powłok wielowarstwowych. Poszczególne warstwy różnią się pomiędzy sobą składem chemicznym oraz własnościami, które zmieniają się płynnie na

całej grubości powłoki, tworząc gradient. Umożliwia to uniknięcie wystąpienia powodującej pęknięcia i delaminację koncentracji naprężeń na granicy powłoki oraz podłoża. Jest to problem charakterystyczny dla powłok wykazujących skokową różnicę własności w stosunku do własności podłoża. Gradient eliminuje również problem wzajemnej przyczepności warstw. Powłoki gradientowe dzielone są często na podstawie rodzaju łączonych materiałów. Przykładowymi typami powłok są: metal - ceramika, metal – metal, ceramika – ceramika, polimer – ceramika. Gradient może dotyczyć zarówno składu chemicznego w materiale jednofazowym, porowatości, wielkości porów, jak i udziału objętościowego faz lub wielkości ziarn w materiale wielofazowym. Rozkład gradientu może być jedno-, dwu- lub trójwymiarowy. Zależnie od rodzaju powłoki, może ona posiadać własności takie jak duża odporność korozyjna, odporność na zużycie ścierne, odporność na wysokotemperaturowe utlenianie, może również stanowić barierę termiczną [9]. Rysunek 5 przedstawia schemat powłoki gradientowej.

Rys. 5. Powłoka gradientowa [9]

Fig. 5. Gradient coating [9]



Do metod powlekania materiałów tego typu powłokami, a w szczególności gradientowymi, które cieszą się największym zainteresowaniem świata nauki, należą metody PVD, CVD, laserowego napawania oraz ich pochodne, takie jak LCVD, PAPVD, ALD [9].

W procesach CVD materiał deponowany jest na podłożu w wyniku zachodzącej w jego pobliżu reakcji chemicznej gazów. Reakcje te wywoływane są czynnikiem zewnętrznym, który wzbudza gazy, na przykład mikrofalami. W powstawaniu warstwy biorą udział składniki podłoża [9]. Powłoki powstające w procesie osadzania chemicznego z fazy gazowej charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża, są twarde, cienkie (ich grubość nie przekracza 15 μm), a ich skład fazowy jest zróżnicowany [10].

Metoda PVD wykorzystuje zjawiska odparowania metali, jonizacji gazów i par metali, rozpylania katodowego w próżni. Poszczególne modyfikacje tej metody wspomagają się dodatkowo różnymi innymi procesami fizycznymi. Ich cechą wspólną jest jednak krystalizacja par metali lub faz z plazmy. Połączenie powłoki i podłoża ma charakter adhezyjny [9]. Metody osadzania opierające się na procesie fizycznego osadzania z fazy gazowej umożliwiają uzyskanie powłok twardych, trudno topliwych, kruchych i charakteryzujących się dobrą odpornością na zużycie ścierne oraz korozję [10].

W przypadku laserowego napawania, wiązka lasera jest źródłem ciepła użytym do przetopienia osadzonej warstwy powłoki lub dostarczanego składnika na powłokę w postaci pręta lub drutu oraz częściowego stopienia materiału podłoża. W ten sposób uzyskuje się powłokę powiązaną z materiałem rodzimym [10]. Laserowe wytwarzanie warstw gradientowych zapewnia powstanie powłoki o własnościach w wielu przypadkach znacznie

przewyższających własności powłok otrzymanych innymi metodami. Powłoki te charakteryzują się bardzo dobrym połączeniem metalurgicznym z podłożem, wysoką odpornością korozyjną i na zużycie, wysoką żaroodpornością, twardością, ciągliwością, plastycznością i wytrzymałością [9].

5. KONTROLA JAKOŚCI ZABEZPIECZEŃ ANTYKOROZYJNYCH MATERIAŁÓW KONSTRUKCYJNYCH

Kontrola jakości zabezpieczeń antykorozyjnych, rozumianych jako powłoki, jest niezwykle istotna w kontekście ich trwałości. Normy wobec zabezpieczeń antykorozyjnych traktują proces antykorozyjny jako proces specjalny. Powinien on być nadzorowany przez wykwalifikowany personel, z zastosowaniem odpowiednich technik kontroli. Powinny jej być poddane nie tylko finalne produkty w postaci powłok, lecz także cały proces ich nakładania [12,13].

Wyróżniamy następujące badania w trakcie przygotowania powierzchni do nakładania powłoki [12,13]:

- a) Ocena stopnia skorodowania: opiera się na wizualnej ocenie elementów stalowych pod kątem stopnia ich skorodowania. Powierzchnie materiałów porównuje się z fotografiami wzorcowymi. Norma EN-ISO 8501-1 wyróżnia 4 stopnie skorodowania.
- b) Ocena czystości powierzchni po obróbce: przeprowadza się ją po całkowitym przygotowaniu powierzchni, tuż przed procesem nakładania powłoki. Opiera się na ocenie wizualnej i analogicznie do badania poprzedniego, porównuje się powierzchnie elementów z fotografiami wzorcowymi. Przyjmujemy stopień czystości adekwatny o najgorszego widocznego stanu powierzchni.
- c) Ocena profilu powierzchni: profil powierzchni elementu jest wypadkową ścierniwa zastosowanego w obróbce powierzchni. Właściwy profil warunkuje przyczepność powłoki. Ocena profilu ma charakter wizualno-porównawczy, zgodny z normą EN ISO 8503-2.
- d) Ocena pozostałości kurzu: obecność kurzu na powlekanej powierzchni sprawia, że przyczepność powłok jest gorsza. Badanie to, zgodnie z normą EN ISO 8502-3, przeprowadza się z użyciem taśmy samoprzylepnej. Jest ona przyklejana do badanej powierzchni, następnie odrywana i przyklejana na płytę obrazową, gdzie wizualnie porównywana jest do wzorców.
- e) Ocena zanieczyszczeń jonowych: w tym celu przeprowadza się badanie np. metodą Bresle'a. Samoprzylepna celka jest umieszczana na powierzchni, a do jej komory wprowadzany jest rozpuszczalnik (woda dejonizowana). Następnie rozpuszczalnik jest odciągany. Wszystkie kroki powtarzane są zgodnie z normą 8502-9 dziesięć razy, a następnie wykonuje się pomiar przewodnictwa rozpuszczalnika.

Badania w trakcie nakładania powłok są następujące [12,13]:

- a) Ocena warunków klimatycznych: odbywają się z wykorzystaniem urządzeń elektronicznych i mechanicznych, pozwalających kontrolować m.in. temperaturę otoczenia, temperaturę punktu rosy, wilgotność względną.
- b) Pomiar grubości na mokro: wykonuje się go z wykorzystaniem przyrządów krążkowych lub tarczowych. Mokłą powłokę należy ponadto wizualnie ocenić pod kątem defektów, np. pęcherzy, zacieków, które to należy usunąć przed nałożeniem następnej warstwy.

Badania powłoki po jej nałożeniu możemy podzielić na niszczące i nieniszczące. Badania niszczące polegają na zniszczeniu elementu poprzez np. wycięcie fragmentu, a następnie poddanie go badaniu. Z kolei badania nieniszczące nie mają żadnego wpływu na ciągłość makro- i mikrostruktury czy właściwości użytkowe badanych elementów. Pełen zestaw badań gotowych powłok antykorozyjnych jest następujący [12,13]:

a) Badania korozyjne:

- odporność na mgłę solną: badaniu poddaje się minimum 3 próbki, na których na początku wykonuje się nacięcie do podłoża, wzdłuż osi diametralnej, kończąc 2 cm przed krawędziami. Następnie próbki poddaje się działaniu komory solnej z zastosowaniem parametrów zgodnych z normą, a następnie dokonuje oceny. Próbka po badaniu jest myta i osuszana. Następnie wykonuje się na niej siatkę nacięć, na którą nakleja się taśmę, a następnie odrywa ją. Wynikiem jest stosunek pola powierzchni, na której powłoka nie oderwała się, do całkowitego pola powierzchni siatki.

- odporność na wilgotność: minimum 3 próbki należy naciąć analogicznie jak w powyższym badaniu, a następnie poddać je starzeniu w warunkach ciągłej kondensacji, zgodnie z normą. Po starzeniu, próbki poddaje się ocenie tak samo, jak w badaniu odporności na mgłę solną.

- odporność na promieniowanie UV: badaniu poddaje się 9 próbek zabezpieczonych stosowaną powłoką, w 3 kolorach: białym, niebieskim i żółtym. Następnie próbki poddaje się starzeniu przez czas 2000h w komorze UV. Po wyjęciu próbek z komory ocenia się je w zakresie zachowania połysku.

b) Badania właściwości mechanicznych i termicznych:

- badanie przyczepności: na próbce należy wykonać siatkę nacięć zgodnie z normą PN-EN ISO 2409-2008. Następnie na próbkę przyklejamy taśmę, odrywamy ją, a obraz podłoża porównujemy z fotografiami wzorcowymi. Opis ten dotyczy badania przyczepności na sucho. Można je także wykonać na mokro. Wtedy przed przyklejeniem taśmy, próbkę należy gotować w wodzie destylowanej przez 20 minut. Po wyjęciu z wrzątku osusza się próbkę, a dalsza część jest analogiczna do badania na sucho.

- badanie elastyczności powłoki: wykonuje się je poprzez zginanie próbek wokół trzpienia o kształcie cylindrycznym. Im większa średnica trzpienia, tym gorsza elastyczność powłoki. Naprężenia powstające w próbce podczas zginania powodują pęknięcie powłoki, w przypadku jej zbyt małej elastyczności.

- badanie uderności powłoki – inaczej test spadającego ciężarka, określa odporność na uderzenie powłoki. Próbkę umieszcza się pod obciążnikiem o masie zgodnej z normą, następnie unosi się go na określoną wysokość i puszcza. Uszkodzenie próbki jest oceniane wizualnie.

- badanie stopnia utwardzenia powłok: przeprowadza się je z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej. Próbka jest pobierana przez mechaniczne zdrapanie powłoki. W czasie testu próbka jest nagrzewana dwukrotnie od 0° do 24° z szybkością 20°/min. Wynikiem jest różnica temperatur zeszklenia pierwszego i drugiego grzania.

- badanie ścieralności: próbki nachylone pod odpowiednim kątem są poddawane działaniu strumienia materiału ściernego. Wynikiem badania jest stosunek masy materiału ściernego, który doprowadził do przetarcia i odsłonięcia na powłoce podłoża, do grubości powłoki.

- badanie odporności na szoki termiczne: próbki poddawane są cyklicznym zmianom temperatury. Sposób oceny jak taki sam jak w badaniu przyczepności.

c) Badanie odporności chemicznej powłok: obejmują poddanie próbek działaniu m.in. kwasu solnego, oparów kwasu azotowego, detergentów. Po ekspozycji na dany odczynnik próbki ocenia się wizualnie i wykonuje się testy przyczepności.

d) Pozostałe badania:

- badanie porowatości: do pomiaru wykorzystuje się np. mierniki niskiego napięcia, które wykrywają przepływ prądu elektrycznego za pomocą wilgoci. Innym narzędziem jest miernik wysokonapięciowy, wytwarzający iskrę w miejscach o mniejszej wytrzymałości dielektrycznej w stosunku do prawidłowo nałożonej powłoki.

- ocena wyglądu powłoki: wykonuje się ją okiem nieuzbrojonym w świetle dziennym. Ocenie poddaje się ciągłość i równomierność powłoki, połysk i barwę. Barwę ocenia się porównując ją z wzorcami lub na podstawie badań spektrofotometrycznych.

- badanie grubości powłoki: można je wykonywać na wiele sposobów. Pierwszym z nich jest metoda elektromagnetyczna, wykorzystująca warstwomierz, który mierzy napięcie indukowane w uzwojeniu czujnika w chwili umieszczenia go na powłoce. Metoda wagowa polega na poddaniu próbki rozpuszczaniu selektywnym, bez wpływu na podłoże. Techniki mikroskopowe polegają na wykonaniu pomiaru grubości na przygotowanym odpowiednio zglądzie, z użyciem mikroskopu.

6. PODSUMOWANIE

Różnorodność zaawansowanych materiałów inżynierskich daje ogromne możliwości w kwestii doboru materiałów do danego zastosowania zarówno pod kątem ich własności, jak również ceny. Dodatkowo, materiały te mogą być poddawane obróbce mającej na celu dodatkową poprawę niektórych ich parametrów, takich jak twardość, czy odporność na zużycie. Ze względu na powszechność korozji oraz jej różnorodność, materiały konstrukcyjne muszą charakteryzować się wystarczającą odpornością korozyjną, aby wytworzone z nich elementy posiadały wystarczająco długą żywotność i przez cały okres funkcjonowania cechowały się takimi samymi parametrami pracy. Bardzo często praktyką jest wykorzystywanie stali nierdzewnych jako materiałów konstrukcyjnych – w szczególności stali austenitycznych o oznaczeniu 18/8 lub 18/10. Pierwiastkiem stopowym, który w największej mierze odpowiada za ich odporność korozyjną, jest chrom, jednak zazwyczaj zawierają one również pełne ilości niklu i molibdenu. Tworzenie konstrukcji ze stali nierdzewnych wymaga zachowania pewnej dozy ostrożności. Nieodpowiedni dobór temperatury procesu może spowodować tworzenie się węglików chromu, co zwiększy podatność stali na korozję międzykrystaliczną. Istotny jest również dobór materiału wypełniającego. Własności powierzchni elementów mają kluczowy wpływ na odporność całego elementu, dlatego zamiast materiałów konstrukcyjnych odpornych na korozję, wykorzystuje się niekiedy materiały mniej odporne, lecz pokryte powłokami funkcjonalnymi. Mogą to być zarówno powłoki malarskie, jak i z tworzyw sztucznych, stopów, ceramiki i innych. Na szczególną uwagę zasługują powłoki gradientowe, których zastosowanie eliminuje problemy związane z wzajemnym przyleganiem do siebie warstw, a także zmniejsza naprężenia związane ze skokową zmianą własności na obszarze granicy powłoki i podłoża. Stosowane powłoki w praktyce muszą posiadać odpowiednio dobre własności, które określone są przez odpowiednie normy. Kontrola jakości powłok jest bardzo istotnym zagadnieniem, ściśle związanym z bezpieczeństwem, ponieważ niewłaściwie funkcjonująca powłoka nie będzie chronić pokrytego nią elementu przed korozją.

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w wyniku realizacji projektu w ramach kształcenia zorientowanego projektowo - PBL, w konkursie V w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, Politechnika Śląska. Praca jest efektem współpracy na mocy umowy międzynarodowej pomiędzy Politechniką Śląską i Uniwersytetem w Żylinie na Słowacji.

LITERATURA

1. <https://mechanicalc.com/> - dostęp 05.01.2022
2. <https://www.intechopen.com/> - dostęp 05.01.2022
3. L.A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Gliwice – Warszawa 2002
4. Broszura Co to jest stal nierdzewna?, Euro-Inox, The European Stainless Steel Development Association (https://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/Euro_Inox/What_is_Stainless_Steel_PL.pdf) [dostęp: 8.01.2022 r.]
5. Domena BTH Import Stal (<https://bth.pl/stal-nierdzewna-kwasoodporna-podzial/>) [dostęp: 8.01.2022 r.]
6. Wpis na blogu thaisaglemos, Week 16 – Corrosion Prevention (<https://thaisaglemos.wordpress.com/portfolio-tasks-3/week-16/>) [dostęp: 8.01.2022 r.]
7. Energoelektronika (<http://www.energoelektronika.pl/do/ShowNews?id=1435>) [dostęp: 8.01.2022 r.]
8. Wpis na blogu UnifiedAlloys, Stainless Steel Care – Welding Stainless Steel, Best practices and tips for safely welding stainless steel to a variety of metal types (<https://www.unifiedalloys.com/blog/welding-stainless-steel>) [dostęp: 8.01.2022 r.]
9. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, Open Access Library, Volume 5, 2011.
10. B. Surowska, Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin, 2002.
11. J. D. Majumdar, *Laser Surface Engineering*, SpringerReference, Berlin, 2014
12. Katalog technologii zabezpieczania antykorozyjnego konstrukcji wykonanych z profili cienkowarstwowych lub blach o grubościach do 3mm, opracowany przez Instytut Badawczy Dróg i Mostów, Warszawa, 2012
13. <https://www.lakiernictwo.net/dzial/156-badanie-powlok> [dostęp: 9.01.2022]

Analiza i ocena ryzyka zawodowego na stanowisku pracy spawacza

P. Karchut^a, E.Jonda^b

^a Student, Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zarządzanie i Inżynieria Produkcji

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

e-mail: ewa.jonda@polsl.pl;

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki analizy oraz oceny ryzyka zawodowego występującego na stanowisku pracy spawacza w wybranym przedsiębiorstwie produkcyjnym. W szczególności skupiono się na identyfikacji czynników zewnętrznych w środowisku pracy, a następnie określeniu poziomu ich negatywnego wpływu na organizm pracownika. Po wykonaniu oceny zaproponowano zmiany, mające na celu ograniczenie ryzyka i ponownie przeprowadzono ocenę. Na podstawie wykonanej analizy stwierdzono, że w wyniku implementacji sugerowanych zmian, wartość ryzyka zawodowego występująca na omawianym stanowisku pracy uległa zmniejszeniu.

Abstract: The article presents the results of the analysis and assessment of occupational risk occurring at the welder's workplace in a selected manufacturing company. In particular, the focus was on identifying external factors in the work environment, and then determining the level of their negative impact on the employee's body. Following the assessment, changes were proposed to reduce the risk and the risk was reassessed. On the basis of the performed analysis, it was found that as a result of the implementation of the suggested changes, the value of the occupational risk present at the position in question decreased.

Słowa kluczowe: np.: ryzyko zawodowe, analiza i ocena ryzyka zawodowego, metody oceny ryzyka zawodowego.

1. WSTĘP

Postrzeżenie ryzyka zawodowego, w kwestii bezpieczeństwa pracy można ująć, jako kombinację zbioru niepożądanych zdarzeń, mających miejsce w czasie wykonywania czynności na stanowisku pracy. W następstwie tych nieprzychylnych zdarzeń występują straty u pracowników, skutkiem czego może być uszczerbek na zdrowiu lub nawet utrata życia [1].

Wartością charakteryzującą zagrożenie, mającą znaczący wpływ na ryzyko w przedsiębiorstwie, jest aktualny stan środowiska pracy. Niekorzystne dla pracownika otoczenie znacząco zwiększa szansę, na przyszłe zaistnienie wypadku lub pojawienie się

choroby u robotnika. O ewentualności zaistnienia szkodliwych efektów zdrowotnych nie decyduje samo występowanie zagrożenia, jednakże jego zaistnienie, wraz z cechami osób, na które ma wpływ [1- 4].

W oparciu o ocenę ryzyka zawodowego przedstawia się możliwość realizowania czynności, na stanowisku pracy i określa się działania konieczne do zrealizowania, w celu zwiększenia jej efektywności. Rezultaty przeprowadzonej oceny mogą posłużyć, do zestawienia działań aktualnie realizowanych i zaplanowanych, w celu udoskonalania stanowiska pracy, jak i jego otoczenia [3-5].

Głównym celem oceny ryzyka zawodowego jest zapewnienie pracownikowi jak najbezpieczniejszego miejsca pracy, poprzez minimalizację wpływu zagrożeń lub ich całkowite wyeliminowanie. W procesie tym identyfikuje się wszelkie negatywne zjawiska, mające miejsce w środowisku pracy, a następnie dokonuje się kwalifikacji ich ważności i wpływu na organizm ludzki [5].

Ocena ryzyka zawodowego, to cykliczny proces, zajmujący się badaniem wszystkich elementów występujących na stanowisku pracy, który wykonywany jest po to, aby zinterpretować możliwe zagrożenia mające miejsce w środowisku pracy i mogące być przyczyną wypadku lub pogorszenia stanu zdrowia pracownika. W procesie oceny ryzyka analizuje się również możliwości jego ograniczenia, jakie środki ochrony indywidualnej powinno się zastosować w celu propagacji zdrowia pracownika lub, czy zagrożenia można całkowicie wyeliminować [5, 7].

Poprzez analizowanie ryzyka zawodowego rozumie się, gromadzenie wszelkich potrzebnych informacji na temat samego stanowiska pracy, jak i czynności na nim wykonywanych, identyfikację zjawisk niepożądanych występujących w miejscu pracy i określenie wartości ryzyka z nimi związanego. W wyniku wprowadzenia powyższych czynności możliwe do przewidzenia jest następstwo oraz wpływ na człowieka zidentyfikowanych zagrożeń. Kolejnym elementem procesu oceny ryzyka zawodowego jest wyznaczenie dopuszczalności ryzyka zawodowego (należy podjąć decyzję o zaakceptowaniu ryzyka, czy niwelacji jego poziomu) [5-7].

W oparciu o wymogi prawne, w celu zagwarantowania bezpieczeństwa pracownikowi, prewencji jego zdrowia i zwiększenia komfortu pracy, pracodawca powinien skorzystać z pierwszorzędного narzędzia, jakim jest ocena ryzyka zawodowego [5, 7].

2. METODYKA BADAŃ

W celu wykonania analizy dotyczącej określenia zbioru zagrożeń, które mogą wystąpić na stanowisku pracy spawacza oraz wykonania oceny ryzyka zawodowego w wybranym zakładzie produkcyjnym zastosowano metodę wstępnej analizy zagrożeń - PHA (Preliminary Hazard Analysis). Jest to „metoda matrycowa, indukcyjna pozwalająca na jakościowe oszacowanie ryzyka. Zakłada możliwość powstania wypadku i szacuje jakościowo możliwe skutki wypadku bądź możliwą utratę zdrowia pracownika” [8].

W celu określenia wartości ryzyka stosuje się wzór (1) [8].

$$R=S \times P \quad (1)$$

Gdzie:

R - Wartość ryzyka;

S - Ustalenie możliwych strat poprzez stopień szkód;

P - Prawdopodobieństwo wystąpienia szkód w następstwie zdarzeń.

Powyższe parametry określa się wzorując na sześciostopniowej skali (tab. 1) [8].

Tablica 1. Szacowanie parametrów ryzyka w metodzie PHA [8]

| Poziom | Opis stopnia szkód | Szacowanie prawdopodobieństwa |
|--------|---|--|
| 1 | Znikome urazy, lekkie szkody | Bardzo nieprawdopodobne |
| 2 | Lekkie obrażenia, wymierne szkody | Mało prawdopodobne (raz na 10 lat) |
| 3 | Ciężkie obrażenia, znaczne szkody | Doraźne wydarzenia (raz w roku) |
| 4 | Pojedyncze wypadki śmiertelne, ciężkie szkody | Dosyć częste wydarzenia (raz w miesiącu) |
| 5 | Zbiorowe wypadki śmiertelne, szkody na bardzo dużą skalę na terenie zakładu | Częste regularne wydarzenia (raz w tygodniu) |
| 6 | Zbiorowe wypadki śmiertelne, szkody na bardzo dużą skalę na terenie zakładu | Duże prawdopodobieństwo wydarzenia |

Po określeniu wartości poszczególnych parametrów, w kolejnym etapie przystępuje się do szacowania ryzyka zawodowego. W tym celu należy wykorzystać matrycę przedstawioną w tablicy 2.

Tablica 2. Matryca wartościowania ryzyka metodą PHA [8]

| | | P - prawdopodobieństwo szkód | | | | | |
|-------------------------|--------|------------------------------|----|----|----|----|----|
| S - Stopień szkód | Poziom | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| | 2 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
| | 3 | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 | 18 |
| | 4 | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 | 24 |
| | 5 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| | 6 | 6 | 12 | 18 | 24 | 30 | 36 |

W omawianej metodzie rozróżnia się 3 następujące poziomy ryzyka [8]:

- Ryzyko akceptowalne (dla wartości 1 - 3);
- Ryzyko z dopuszczalną akceptacją po jego ocenie (dla wartości 4 - 9);
- Ryzyko niedopuszczalne (dla wartości 10 - 25) (35).

Pomiar natężenia hałasu

Na stanowisku pracy spawacza wykonano pomiar hałasu, zgodnie z następującymi normami:

- PN-EN ISO 9612:2011 pt.: „Akustyka – Wyznaczanie zawodowej ekspozycji na hałas- Metoda techniczna”.
- PN-N-01307:1994 pt.: „Hałas- Dopuszczalne wartości hałasu w środowisku pracy- Wymagania dotyczące wykonywania pomiarów”.

W celu przeprowadzenia pomiarów wykorzystano:

- Całkujący miernik poziomu dźwięku SON-50 firmy SONOPAN.
- Kalibrator akustyczny KA-50 firmy SONOPAN.

3. ANALIZA ZAGROŻEŃ

3.1. Opis i klasyfikacja możliwych zagrożeń występujących na stanowisku pracy spawacza

Głównym zagrożeniem występującym na stanowisku spawacza metodą MIG/MAG jest narażenie na poparzenia odpryskującymi kawałkami metalu. Z tego samego powodu może również dojść do pożaru. Podczas procesu spawania pracownik narażony jest na promieniowanie ultrafioletowe, które wywiera niekorzystny wpływ na organizm ludzki. Praca na stanowisku spawacza nierzadko wymaga przenoszenia ciężkich elementów (np. skrzynek z wytworzonymi przygotówkami), co przyczynia się do powstawania urazów kręgosłupa. Kolejnym czynnikiem wpływającym również w sposób negatywny na układ ruchu jest praca w wymuszonej pozycji ciała (w tym wypadku pochylenie nad stołem roboczym), która znacząco obciąża odcinek lędźwiowy kręgosłupa, a także ramiona, ręce i nogi.

Podział szkodliwych czynników zewnętrznych występujących na stanowisku spawacza

1. Fizyczne:

- nadmierny hałas,
- niewystarczające doświetlenie miejsca pracy,
- ekspozycja na promieniowanie ultrafioletowe,
- odpryski roztopionego metalu,
- nierówna nawierzchnia (drewniany podest pod stołem roboczym),
- opiłki metali,
- prąd elektryczny.

2. Chemiczne:

- kontakt z rozpuszczalnikami i/lub kwasami,
- pyły nieorganiczne,
- dymy spawalnicze,
- gazy spawalnicze (argon i dwutlenek węgla).

3. Powiązane z organizacją pracy, psychospoleczne i ergonomiczne:

- praca fizyczna w wymuszonej pozycji ciała,
- transport ręczny ciężkich przedmiotów,
- praca w zamkniętej hali produkcyjnej, pozbawionej naturalnych źródeł światła.

3.2. Ocena ryzyka metodą wstępnej analizy zagrożeń - PHA

W Tabelicy 3 przedstawiono ocenę ryzyka, wykonaną metodą wstępnej analizy zagrożeń - PHA. Skutki czynników zewnętrznych zostały podzielone na poszczególne grupy, takie jak: narząd słuchu, wzroku, układ oddechowy i mięśniowo - szkieletowy. Na podstawie wyników z przeprowadzonej analizy stwierdzono, że największą wartość ryzyka otrzymano dla zagrożenia, związanego z odpryskami gorącego metalu, nowotworem skóry oraz układu

oddechowego (8 pkt.). Natomiast wszystkie zagrożenia, występujące w środowisku pracy spawacza mieszczą się w przedziałach ryzyka akceptowalnego i z dopuszczalną akceptacją po jego ocenie.

Poziomy ryzyka:

1. Ryzyko akceptowalne (dla wartości $1 \div 3$).
2. Ryzyko z dopuszczalną akceptacją po jego ocenie (dla wartości $4 \div 9$).
3. Ryzyko niedopuszczalne (dla wartości $10 \div 25$).

Tablica 3. Wstępna analiza zagrożeń – PHA

| Skutki oddziaływania czynników zewnętrznych | S- Stopień szkód | P- Prawdopodo- bieństwo szkód | R- Wartość ryzyka |
|--|------------------------|--|-------------------------|
| Uszkodzenie narządu słuchu w wyniku oddziaływania nadmiernego hałasu. | 2 | 1 | 2 |
| Pogorszenie wzroku, na skutek niewystarczającego doświetlenia miejsca pracy. | 2 | 2 | 4 |
| Uszkodzenie wzroku w wyniku ekspozycji na promieniowanie UV. | 2 | 2 | 4 |
| Uszkodzenie narządu wzroku wywołane opiłkami metali. | 3 | 2 | 6 |
| Upadek w wyniku potknięcia się/ utraty równowagi (nierówne podłoże). | 2 | 3 | 6 |
| Przeciążenie kręgosłupa wynikające z przenoszenie ciężkich przedmiotów | 2 | 3 | 6 |
| Porażenie prądem elektrycznym. | 4 | 1 | 4 |
| Uszkodzenie narządu ruchu, wynikające z pracy w wymuszonej pozycji. | 2 | 3 | 6 |
| Pylica płuc, spowodowana wdychaniem chorobotwórczych pyłów. | 3 | 2 | 6 |
| Nowotwór układu oddechowego spowodowany wdychaniem szkodliwych cząstek/ substancji/ gazów. | 4 | 2 | 8 |
| Zapalenie pęcherzyków płucnych spowodowane ekspozycją na pyły, opary i gazy spawalnicze | 3 | 2 | 6 |
| Oparzenie górnych dróg oddechowych w wyniku wdychania oparów kwasów/ rozpuszczalników. | 4 | 1 | 4 |
| Nowotwór skóry spowodowany ekspozycją na promieniowanie UV. | 4 | 2 | 8 |
| Obrażenia ciała spowodowane odpryskami gorącego metalu. | 4 | 2 | 8 |
| Uszkodzenie ciała poprzez kontakt z rozpuszczalnikami/ kwasami. | 4 | 1 | 4 |

3.3. Pomiar poziomu hałasu

Wyniki przeprowadzonych pomiarów poziomu hałasu występującego na stanowisku pracy w zależności od wykonywanego zadania przedstawiono w tabelicy 4. Realizowane zadania podzielono na: prace przygotowawcze, porządkowe i transportowe; spawanie oraz przerwę socjalną. Rozróżnia się: równoważny poziom dźwięku A [dB] (wartość poziomu ciśnienia akustycznego), maksymalny poziom dźwięku A [dB] (maksymalna wartość skuteczna poziomu dźwięku A, występująca w czasie obserwacji) oraz szczytowy poziom dźwięku C [dB] (określany jako maksymalna wartość chwilowa poziomu dźwięku C, występująca w czasie obserwacji).

Tablica 4. Wyniki wykonanych pomiarów hałasu, na stanowisku spawacza

| L. p | Wykonywane zadanie | Czas trwania a zad. [min] | Czas trwania pomiarów [min] | Wyniki jednostkowe [dB] | Równoważny poziom dźwięku A [dB] | Maksymalny poziom dźwięku A [dB] | Szczytowy poziom dźwięku C [dB] |
|------|---|---------------------------|-----------------------------|-------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 1 | Prace przygotowawcze, porządkowe i transportowe | 120 | 5 | 78,0 78,1 78,2 | 78,1 | 86,5 | 106,6 |
| 2 | Spawanie | 330 | 5 | 79,5 79,6 79,4 | 79,5 | 82,7 | 98,9 |
| 3 | Przerwa socjalna | 30 | 5 | 54,0 54,2 54,3 | 54,2 | 64,5 | 78,6 |

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Na podstawie przeprowadzonej oceny ryzyka stwierdzono, iż czynniki zewnętrzne oddziałujące na pracownika w głównej mierze nie stanowią poważnych zagrożeń i mieszczą się w dopuszczalnych granicach tolerancji. Wyjątek stanowi ryzyko obrażeń ciała spowodowane odpryskami gorącego metalu, dla którego odnotowano najwyższą wartość.

4.1. Sugerowane rozwiązania mające na celu zredukują poziom ryzyka

W celu wyeliminowania, bądź obniżenia do poziomu akceptowalnego, ryzyka występującego na stanowisku pracy spawacza, w szczególności rekomenduje się zaopatrzenie pracownika w dodatkowe narzuty lub fartuchy niepalne, odporne na odpryski, zgodne z normą PN-EN ISO 11611 pt.: „Odzież ochronna do stosowania podczas spawania i w procesach pokrewnych”, a także zastosowanie półmasek, które wraz z występującym już odciąganiem znajdującym się na stanowisku pracy w znacznym stopniu ograniczą ryzyko związane z obecnością chorobotwórczych pyłów i/lub gazów. Zalecane jest także wprowadzenie dodatkowych badań profilaktycznych, skoncentrowanych na układzie oddechowym i tkance skórnej, mających na celu wczesne wykrycie chorób np. pylicy lub nowotworu.

Dążąc do obniżenia występującego ryzyka pogorszenia wzroku, obciążenia kręgosłupa i narządów ruchu, a zarazem dodatkowo poprawienia ergonomii pracy na analizowanym stanowisku, rekomenduje się spersonalizowanie miejsca pracy i dostosowanie go do indywidualnych potrzeb każdego z pracowników. Na przykład poprzez wprowadzenie

oświetlenia z możliwością manualnej zmiany kierunku światła i jego natężenia, zastosowanie obrotowych krzeseł z regulacją zakresu, tak aby pracownik mógł swobodnie dostosować wysokość do swojego wzrostu.

4.2. Powtórna ocena ryzyka zawodowego, w celu określenia skuteczności zasugerowanych działań niwelujących wpływ/występowanie zagrożeń na stanowisku pracy

W celu weryfikacji, czy zaproponowane działania naprawcze obniżają poziom ryzyka, przeprowadzono ponowną ocenę ryzyka zawodowego, przy użyciu metody PHA (Preliminary Hazard Analysis) (tab. 5).

Tablica 5. Wstępna analiza zagrożeń, po wprowadzeniu zmian

| Skutki oddziaływania czynników zewnętrznych | S- Stopień szkód | P- Prawdopodo bieństwo szkód | R- Wartość ryzyka |
|--|------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| Uszkodzenie narządu słuchu w wyniku oddziaływania nadmiernego hałasu. | 2 | 1 | 2 |
| Pogorszenie wzroku, na skutek niewystarczającego doświetlenia miejsca pracy. | 2 | 1 | 2 |
| Uszkodzenie wzroku w wyniku ekspozycji na promieniowanie UV. | 2 | 2 | 4 |
| Uszkodzenie narządu wzroku wywołane opiłkami metali. | 3 | 2 | 6 |
| Upadek w wyniku potknięcia się/ utraty równowagi (nierówne podłoże). | 2 | 3 | 6 |
| Przeciążenie kręgosłupa wynikające z przenoszenie ciężkich przedmiotów | 2 | 3 | 6 |
| Porażenie prądem elektrycznym. | 4 | 1 | 4 |
| Uszkodzenie narządu ruchu, wynikające z pracy w wymuszonej pozycji. | 2 | 2 | 4 |
| Pylica płuc, spowodowana wdychaniem chorobotwórczych pyłów. | 3 | 1 | 3 |
| Nowotwór układu oddechowego spowodowany wdychaniem szkodliwych cząstek/ substancji/ gazów. | 4 | 1 | 4 |
| Zapalenie pęcherzyków płucnych spowodowane ekspozycją na pyły, opary i gazy spawalnicze | 3 | 1 | 3 |
| Oparzenie górnych dróg oddechowych w wyniku wdychania oparów kwasów/ rozpuszczalników. | 4 | 1 | 4 |
| Nowotwór skóry spowodowany ekspozycją na promieniowanie UV. | 4 | 2 | 8 |
| Obrażenia ciała spowodowane odpryskami gorącego metalu. | 4 | 1 | 4 |
| Uszkodzenie ciała poprzez kontakt z rozpuszczalnikami/ kwasami. | 4 | 1 | 4 |

Zaproponowane działania naprawcze redukują ryzyko związane z: niewystarczającym doświetleniem miejsca pracy, wymuszoną pozycją ciała, obecnością szkodliwych pyłów, gazów i oparów oraz odpryskami gorącego metalu. Implementując zasugerowane zmiany, w każdej z wcześniej wymienionych pozycji wielkość prawdopodobieństwa spadła o 1 stopień, dzięki czemu najwyższa wartość ryzyka wynosi obecnie 8 i przypisana jest do niebezpieczeństwa wystąpienia choroby nowotworowej spowodowanej ekspozycją na promieniowanie UV.

5. PODSUMOWANIE

W niniejszym opracowaniu dokonano klasyfikacji zagrożeń oraz oceny ryzyka zawodowego. Zidentyfikowano zagrożenia, mogące wystąpić w środowisku pracy spawacza, na przykładzie wybranego przedsiębiorstwa. Na podstawie wcześniejszego określenia negatywnych skutków oddziaływania czynników zewnętrznych występujących w środowisku pracy spawacza, wykonano ocenę ryzyka zawodowego przy użyciu metody wstępnej analizy zagrożeń - PHA (Preliminary Hazard Analysis). Przeprowadzono również pomiar hałasu na omawianym stanowisku pracy. Wyniki wykonanych pomiarów wskazują, iż mieści się on w dopuszczalnych normach. Na podstawie weryfikacji otrzymanych wyników z analizy ryzyka zawodowego oraz w oparciu o progi akceptowalności ryzyka zaproponowano rozwiązania mające na celu redukcję jego poziomu. Następnie dla zaimplementowanych zmian powtórnie wykonano ocenę ryzyka zawodowego metodą wstępnej analizy zagrożeń PHA, w celu sprawdzenia efektywności proponowanych rozwiązań. Na podstawie otrzymanych wyników, stwierdzono, że zasugerowane zmiany redukują poziom ryzyka.

6. WNIOSKI

Na podstawie wykonanych analiz sformułowano następujące wnioski:

1. Największym zagrożeniem dla zdrowia pracownika występującym na stanowisku pracy spawacza, są odpryski gorącego metalu. W celu zredukowania skutków ich występowania należy wyposażyć spawaczy w odpowiednie środki ochrony indywidualnej, takie jak: niepalne fartuchy lub narzuty.
2. Sugerowane działania naprawcze redukują poziom ryzyka związany z odpryskami gorącego metalu, niewystarczającym doświetleniem miejsca pracy, wymuszoną pozycją ciała oraz obecnością szkodliwych pyłów, gazów i oparów, co zostało potwierdzone na podstawie wykonanej po wdrożeniu zmian analizy ryzyka metodą PHA (Preliminary Hazard Analysis).
3. Regularne przeprowadzanie analizy oraz oceny ryzyka zawodowego przez przedsiębiorstwo jest kluczowe, w celu zapewnienia pracownikom bezpieczeństwa oraz komfortu w miejscu pracy.
4. Wyniki uzyskane z przeprowadzonych ocen ryzyka zawodowego dokładnie wskazują, na jakie czynniki zewnętrzne należy zwrócić szczególną uwagę i jeżeli to konieczne, dokonać niezbędnych modyfikacji, np. poprzez modernizację stanowiska pracy, dobór odpowiednich środków ochrony indywidualnej lub zmianę technologii.

5. Zarówno do pracodawcy, jak i pracownika należy kwestia odpowiedzialności za ochronę zdrowia i bezpieczny przebieg pracy. Pracownik powinien postępować zgodnie z obowiązującymi zasadami i instrukcjami na stanowisku pracy. Pracodawca natomiast ma obowiązek przeprowadzania szkoleń BHP oraz zapewnienia bezpiecznych warunków pracy.

LITERATURA

- [1]. I. Romanowska-Słomka, A. Słomka, Zarządzanie ryzykiem zawodowym, Wydawnictwo Tarbonus Kraków- Tarnobrzeg (2008).
- [2]. A. Górny, The application of occupational risk assessment in process of forming a proper level of occupational safety – in aspect of Polish law, w: P.R. Mondelo, W. Karwowski, K.L. Saarela, A. Hale, E. Occipiniti (red.), Proceedings of the 6th International Conference on Occupational Risk Prevention (ORP'2008: Commitment towards prevention: a corporate responsibility), La Corunna (2008).
- [3]. A.Górny, Occupational risk in improving the quality of working conditions, w: P. Vink (red.), Advances in Social and Organizational Factors, AHFE (2014) Conference 267-276.
- [4]. A. Górny, Zarządzanie ryzykiem zawodowym, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań (2011).
- [5]. Z. Pawłowska, M. Pęciłło, Doskonalenie zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy z uwzględnieniem wymagań i wytycznych normy międzynarodowej ISO 45001. Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.
- [6]. Norma: PN-N-18002:2011 Systemy zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy- Ogólne wytyczne do oceny ryzyka zawodowego.
- [7]. Strona internetowa: www.pip.gov.pl.
- [8]. E. Górńska, Metody oceny ryzyka zawodowego, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa (2012).



28 stycznia 2022
Gliwice

KATEDRA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

MIĘDZYNARODOWA STUDENCKA KONFERENCJA NAUKOWA

Wpływ dodatku poliwęglanu na własności mechaniczne i strukturę kompozytu na osnowie blendy polimerowej poliwęglan/akrylonitryl-butadien-styren

P. Kaślewicz^a, K. Mazik^b, M. Bilewicz^a

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

email:marcin.bilewicz@polsl.pl

^bFabryka Plastików w Gliwicach,

Streszczenie: Celem badań było wytworzenie próbek z blendy polimerowej PC/ABS i umocnienie struktury dodatkiem poliwęglanu w różnej proporcji. Zbadano wpływ dodatku na wytrzymałość na rozciąganie, twardość oraz udarność otrzymanego kompozytu. Dokonano obserwacji struktury przy użyciu mikroskopii optycznej. Na podstawie badań wywnioskowano, że dodatek poliwęglanu polepsza własności mechaniczne oraz twardość blendy polimerowej PC/ABS.

Abstract: The aim of the research was to produce samples from the PC/ABS polymer blend and to strengthen the structure with the addition of polycarbonate in various proportions. The influence of the additive on the tensile strength, hardness and impact strength of the obtained composite was investigated. The structure was observed using optical microscopy. Based on the research, it was concluded that the addition of polycarbonate improves the mechanical properties and hardness of the PC/ABS polymer blend.

Słowa kluczowe: kompozyty polimerowe, poliwęglan, formowanie wtryskowe, ABS

1. WSTĘP

W ostatnich latach dąży się do tego by materiały inżynierskie z wykorzystaniem polimerów posiadały jak najprostszy skład z możliwie niską ilością dodatków, modyfikatorów, środków pomocniczych i innych substancji, które wpływają na określone własności finalnego wyrobu. Trwają zatem poszukiwania materiałów bazujących na prostym składzie. Do tego celu wykorzystuje się blendy polimerowe, gdyż polimery w czystej postaci są coraz rzadziej stosowane. Zawartość substancji i materiałów pomocniczych może się wahać w dość wąskim zakresie od ułamka do kilkudziesięciu procent, jednak zazwyczaj nie przekraczają one 5%. Do ogólnie pojętych środków pomocniczych zalicza się między innymi: środki antyadhezyjne, barwniki oraz pigmenty, stabilizatory, napełniacze, środki spieniające, antyelektrostatyki, antypireny oraz plastyfikatory. [1-5] 6, 8, 12, 13, 34]. Obecnie głównym celem wytwarzania

blend polimerowych i mieszanin jest przede wszystkim obniżenie kosztów wytworzenia finalnego materiału, co związane jest z tendencją do ograniczania syntezy nowych polimerów oraz coraz ważniejsze w ostatnich latach znaczenie recyklingu surowcowego. Obecnie otrzymywane mieszaniny zapewniają poprawę własności, w tym między innymi zwiększenie wytrzymałości cieplnej, zmniejszenie tendencji do tworzenia się naprężeń oraz zmniejszenie palności. Warunkiem otrzymania odpowiednich blend polimerowych jest przede wszystkim ich stabilna struktura i adhezja pomiędzy składnikami. Zmniejsza lub wyklucza to delaminację w czasie użytkowania. W tabelicy 1 przedstawiono podstawowe rodzaje polimerów stosowanych w przemyśle oraz ich stopień mieszalności względem siebie. [6-8] [7, 8, 13, 27, 28, 30].

Tablica 1. Zdolność do mieszania się tworzyw sztucznych; Niższy numer oznacza lepszą mieszalność [7].

Table 1. The mixing ability of plastics; The lower the number, the better the miscibility [7].

| | | | | | | | | | | | | | |
|----------|----|-----|-----|----|----|------|-----|----|-------|-------|---|-----|--|
| Materiał | PS | | | | | | | | | | | | |
| PS | 1 | SAN | | | | | | | | | | | |
| SAN | 6 | 1 | ABS | | | | | | | | | | |
| ABS | 6 | 1 | 1 | PA | | | | | | | | | |
| PA | 5 | 6 | 6 | 1 | PC | | | | | | | | |
| PC | 6 | 2 | 2 | 6 | 1 | PMMA | | | | | | | |
| PMMA | 4 | 1 | 1 | 6 | 1 | 1 | PVC | | | | | | |
| PVC | 6 | 2 | 3 | 6 | 5 | 1 | 1 | PP | | | | | |
| PP | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 1 | PE-LD | | | | |
| PE-LD | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 1 | PE-HD | | | |
| PE-HD | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 1 | 1 | PET | |
| PET | 5 | 6 | 5 | 5 | 1 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 1 | |

2. MATERIAŁY I TECHNOLOGIE

Do badań wykorzystano blendę polimerową PC/ABS PULSE™ GX50 (Trinseo) oraz poliwęglan Makrolon 2407 (Bayer Matareial Science) dodawany do blendy polimerowej w odpowiedniej ilości: 1%, 3% oraz 5% masowo.

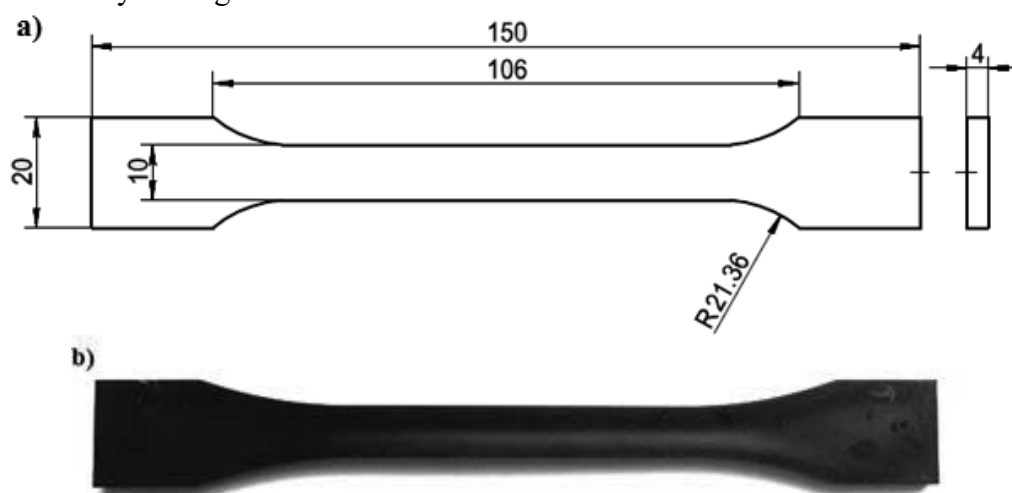
Granulat blendy polimerowej PC/ABS wysuszono w temperaturze 80°C w czasie 4h, granulat PC wysuszono w temperaturze 120°C również w czasie 4h, zgodnie z zaleceniami producentów. Suszenie granulatów odbyło się przy wykorzystaniu suszarki Drymax ED80 firmy Wittmann. Próbkę do badań w postaci kształtek do rozciągania uzyskano wykorzystując metodę formowania wtryskowego, w której wykorzystano wtryskarkę Krauss Maffei CX-50-180 wyposażoną w cztery strefy grzewcze oraz formę z gniazdem przygotowanym do otrzymywania wyprasek w postaci gotowych kształtek do testu wytrzymałości na rozciąganie. Parametry procesu zostały wyszczególnione w tabelicy poniżej (tablica 2).

Tablica 2. Najważniejsze parametry procesu wtryskiwania.

Table 2. The most important parameters of the injection process.

| Parametr | Temperatura [°C] | | | | | | | Ciśnienie [bar] | | | Czas [s] | | |
|----------|------------------|-----------|------------|-----------|---------|-------|-------|-----------------|---------|-------------|----------|---------|------------|
| | Strefa I | Strefa II | Strefa III | Strefa IV | Wtrysku | Formy | Oleju | Wtrysku | Docisku | Spiętrzania | Wtrysku | Docisku | Chłodzenia |
| Wartość | 260 | 265 | 270 | 275 | 280 | 90 | 35 | 1250 | 625 | 360 | 1 | 5 | 30 |

Na rysunku 1 przedstawiono kształt i wymiary wypraski – próbki przygotowanej w procesie formowania wtryskowego.



Rysunek 1. Próbkę do testu wytrzymałości na rozciąganie: a) rysunek techniczny z wymiarami, b) próbkę rzeczywistą.

Figure 1. A specimen for tensile strength test: a) technical drawing with dimensions, b) the real sample.

3. METODYKA BADAWCZA

3.1. Badanie wytrzymałości na rozciąganie

Badanie statycznej próby rozciągania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 527-3:2019-01 z prędkością 20 mm/min przy wykorzystaniu maszyny wytrzymałościowej firmy Zwick/Roell typ Z020. W badaniu każdego kompozytu użyto minimum 5 próbek. Badanie przeprowadzono w znormalizowanych warunkach tj. w temperaturze $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ oraz przy wilgotności $50\% \pm 2\%$, określonych przez normę PN-EN ISO 291:2010.

3.2. Analiza składu materiału przy użyciu spektrofotometrii w podczerwieni z transformacją fourierowską

Badanie przy użyciu techniki FTIR przeprowadzono na urządzeniu Nicolet 6700 przy użyciu przystawki ATR. Badanie przeprowadzono w celu potwierdzenia składu materiałowego badanego materiału

3.3. Twardość kulkowa

Twardość metodą wciskania kulki przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 2039-1 i obliczono z zależności

$$H = \frac{\text{obciążenie}}{\text{pole powierzchni odcisku}} = \frac{F_t}{\pi D h_t} \left[\frac{N}{\text{mm}^2} \right]$$

gdzie:

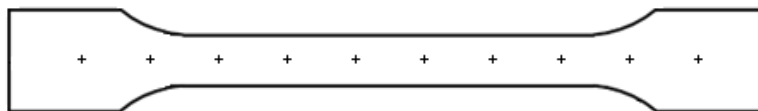
H – twardość metodą wciskania kulki,

F_t – zredukowane obciążenie badania [N],

h_t – zredukowana głębokość odcisku [mm],

d – średnica kulki węgelnika [mm].

W trakcie badań wykorzystano obciążenie wynoszące $F_m = 358\text{N}$. Schemat pomiaru twardości na kształtce przedstawiono na rysunku 2, gdzie zgodnie z normą wykonano po 10 pomiarów na każdej próbce do badań.

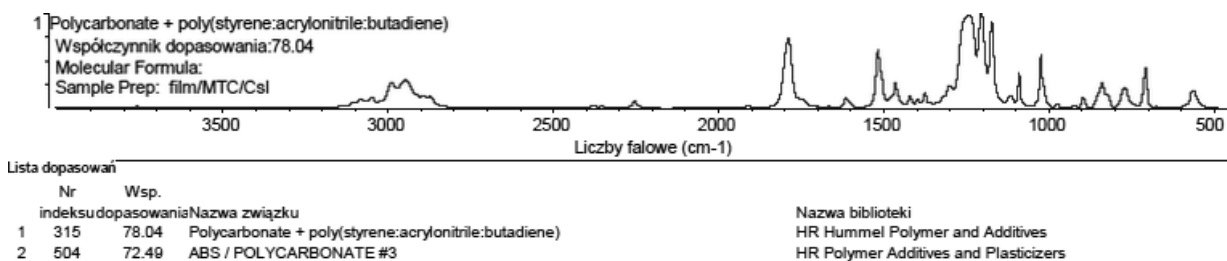


Rysunek 2. Schemat pomiaru twardości na kształtce przeznaczonej do badań.

Figure 2. Scheme of hardness measurement on a test sample.

4. WYNIKI I WNIOSKI

Badanie przy użyciu spektrofotometrii zweryfikowało skład materiałowy badanego materiału na podstawie otrzymanego widma i korelacji z bazą danych. Potwierdzono obecność obydwu materiałów (rysunek 3).

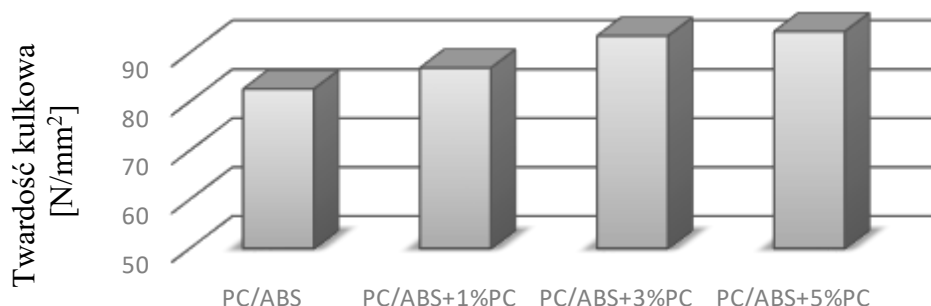


Rysunek 3. Widmo otrzymane techniką FTIR; widoczne dopasowanie materiałów PC i ABS w badanym materiale.

Figure 3. Spectrum obtained by FTIR technique; visible match of PC and ABS materials in the investigated material.

Na rysunku 4 przedstawiono wykres przedstawiający wyniki badań twardości dla poszczególnych próbek, gdzie można zauważyć, że najwyższą twardością cechują się próbki wytworzone z PC/ABS z dodatkiem 5% PC, osiągając twardość równą $94,27\text{ N/mm}^2$. Na podstawie otrzymanych wyników można również stwierdzić, iż twardość rośnie wraz ze wzrostem dodatku PC do osnowy kopolimeru. Najmniejszą twardość odnotowano dla blendy polimerowej PC/ABS bez dodatku, gdzie twardość wyniosła $82,52\text{ N/mm}^2$. Dodatek poliwęglanu

do osnowy PC/ABS, nawet w niskiej ilości nie przekraczającej 5% masowo, ma wpływ na twardość.



Rysunek 4. Wykres przedstawiający uśrednione wyniki badań twardości metodą kulkową dla poszczególnych materiałów.

Figure 4. Graph showing the averaged results of ball hardness tests for individual materials.

Wyniki badań twardości kulkowej próbek przedstawiono w tabelicy poniżej (tablica 3).

Tablica 3. Wyniki pomiarów twardości metodą kulkową dla poszczególnych materiałów.

Table 3. The results of ball hardness measurements for individual materials.

| | Twardość kulkowa [N/mm ²] | | | |
|------------------------|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | PC/ABS | PC/ABS + 1% PC | PC/ABS + 3% PC | PC/ABS + 5% PC |
| Średnia | 82,52 | 86,84 | 93,36 | 94,27 |
| Odchylenie standardowe | 5,36 | 6,82 | 7,07 | 7,42 |

Wyniki testu wytrzymałości na rozciąganie przedstawia tablica 4. Na podstawie wyników można zauważyć tendencję podobną do twardości kulkowej - w miarę zwiększani się dodatku poliwęglanu do blendy twardość rośnie.

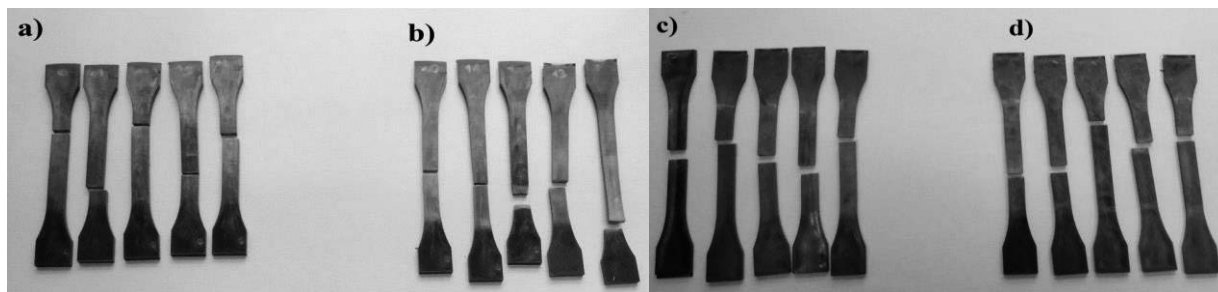
Tablica 4. Wyniki badań statycznej próby rozciągania.

Table 4. Static tensile test results.

| Materiał | Wytrzymałość na rozciąganie σ_{\max} [MPa] | | Granica plastyczności σ_y [MPa] | | Wydłużenie A_{80} [%] | | Moduł Younga [MPa] | |
|----------------|---|-------|--|-------|-------------------------|--------|-----------------------|-------|
| | \bar{x}_{sr} | s | \bar{x}_{sr} | s | \bar{x}_{sr} | s | \bar{x}_{sr} | s |
| PC/ABS | 35,786 | 0,526 | 11,709 | 0,607 | 9,194 | 4,133 | 1473 | 0,022 |
| PC/ABS + 1% PC | 38,091 | 1,743 | 11,976 | 0,324 | 14,631 | 3,828 | 1470 | 0,022 |
| PC/ABS + 3% PC | 37,076 | 0,423 | 11,711 | 1,395 | 31,189 | 13,769 | 1453 | 0,034 |
| PC/ABS+ 5% PC | 37,470 | 0,432 | 12,357 | 1,610 | 10,578 | 2,889 | 1491 | 0,046 |

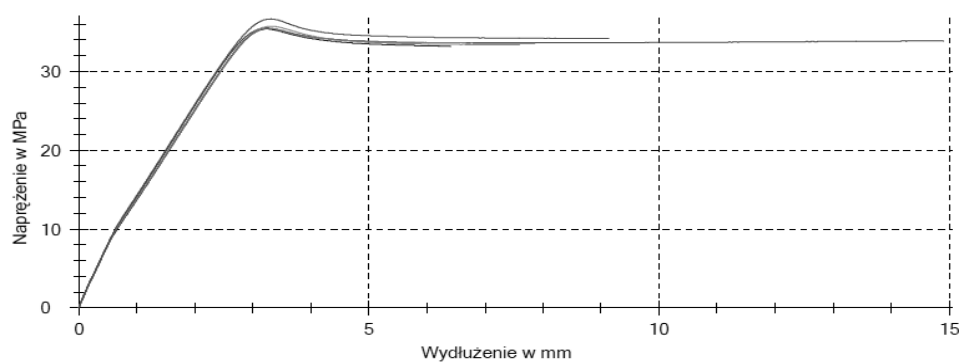
\bar{x}_{sr} – średnia arytmetyczna, s – odchylenie standardowe

Na rysunku 5 przedstawiono próbki po przeprowadzonym badaniu statycznej próby rozciągania. Rysunki 6 i 7 prezentują przebieg krzywej podczas próby rozciągania.



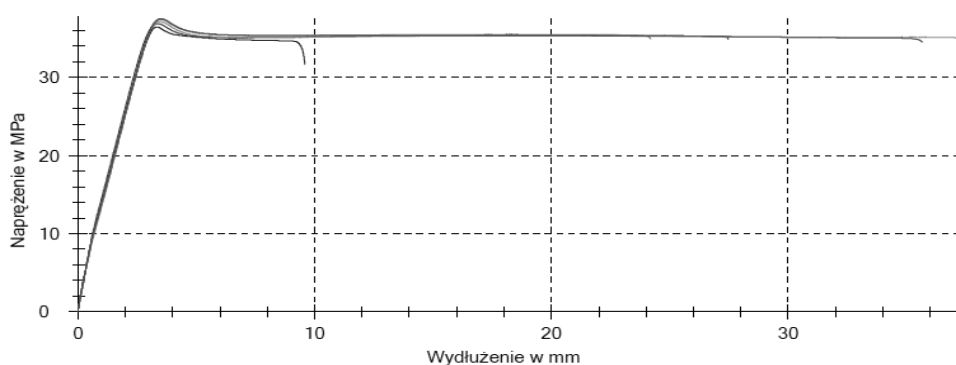
Rysunek 5. Próbki po przeprowadzonym badaniu statycznej próby rozciągania: a) PC/ABS + 5% PC, b) PC/ABS + 3% PC, c) PC/ABS + 1% PC, d) PC/ABS.

Figure 5. Samples after a static tensile test: a) PC/ABS + 5% PC, b) PC/ABS + 3% PC, c) PC/ABS + 1% PC, d) PC/ABS.



Rysunek 6. Wykres zależności naprężenia od wydłużenia dla blendy polimerowej PC/ABS.

Figure 6. Graph of the correlation between stress and elongation for the PC/ABS polymer blend.



Rysunek 7. Wykres zależności naprężenia od wydłużenia dla blendy polimerowej PC/ABS z dodatkiem 3% masowo PC.

Figure 7. Graph of the correlation between stress and elongation for the PC/ABS polymer blend with 3 wt% of PC addition.

Przeprowadzone badania wykazały, że twardość kulkowa zbadanych próbek wzrastała proporcjonalnie do zwiększania dodatku PC, wynosząc dla blendy polimerowej PC/ABS 82,52 N/mm², dla próbek PC/ABS z dodatkiem 1% PC 86,84 N/mm², dla próbek z dodatkiem 3% PC 93,36 N/mm², natomiast dla blendy z dodatkiem 5% poliwęglanu 94,27 N/mm². Wytrzymałość

na rozciąganie dla próbek PC/ABS wyniosła 35,78 MPa – była to najniższa wartość dla zbadanych próbek. Najwyższą wytrzymałością na rozciąganie wykazały się próbki z dodatkiem 1% PC, gdzie R_m wyniosła 38,09. Najwyższe wydłużenie podczas statycznej próby rozciągania osiągnęły próbki PC/ABS z dodatkiem 3% poliwęglanu, gdzie $A = 31,189\%$.

LITERATURA

1. Wójcikiewicz Z.: Podstawy chemii, technologii i przetwórstwa polimerów, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce, 2005
2. Szlezyngier W., Brzozowski Z.K.: Tworzywa sztuczne: chemia, technologia wytwarzania, właściwości, przetwórstwo, zastosowanie. T. 2, Polimery specjalne i inżynierskie, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów, 2012
3. Hyla I.: Tworzywa sztuczne : własności, przetwórstwo, zastosowanie, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2004
4. Gruin I.: Materiały polimerowe, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2003
5. Przeł. Królikowski B., oprac. Machowska Z., Wielgosz Z.: Tworzywa sztuczne: poradnik / Saechtling, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2007
6. Zieliński J.: Blendy i kompozyty polimerowe, Polimery, T. 47, nr 5, Instytut Chemii Przemysłowej, 2002
7. Przygocki W., Włochowicz A.: Fizyka polimerów: wybrane zagadnienia, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001
8. Żuchowska D.: Polimery konstrukcyjne: wprowadzenie do technologii i stosowania, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2000
9. Królikowski W.: Polimerowe kompozyty konstrukcyjne, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012

Metody obróbki powierzchniowej biomateriałów

J. Kolasa^a, K. Kolbuch^b, A. Woźniak^c

^a Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Biomedycznej, specjalizacja Inżynieria Wyrobów Medycznych

email: julikol984@student.polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Biomedycznej, specjalizacja Inżynieria Wyrobów Medycznych

email: julikol984@student.polsl.pl, katakol030@student.polsl.pl

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Badania Materiałów

email: anna.wozniak@polsl.pl

Streszczenie: W artykule zostały przedstawione i opisane najważniejsze informacje dotyczące metod wytwarzania warstw powierzchniowych. Szczególną uwagę zwrócono na metody wykorzystywane do modyfikacji biomateriały, stosowanych do kontaktu z organizmami żywymi. Na podstawie dostępnych źródeł przedstawione zostały metody obróbki powierzchniowej, które stanowią ważny etap procesu technologicznego w odniesieniu do produkcji implantów czy pochodnych wyrobów medycznych. Wymienione zostały także zalety i wady poszczególnych metod modyfikacji powierzchni.

Abstract: The article presents and describes the most important information concerning particular methods of surface layer manufacturing. In order for them not to pose a greater threat and risk, their usefulness should be verified in laboratory conditions. Based on the available sources, surface treatment methods have been presented, which constitute an important stage of the technological process in relation to the production of implants or medical device derivatives. Advantages and disadvantages of particular surface modifications are also listed.

Słowa kluczowe: biomateriały, warstwa powierzchniowa, powłoka, metody modyfikacji

1. WPROWADZENIE

Definicja według European Society for Biomaterials określa biomateriały jako substancję inną niż lek lub kombinację substancji syntetycznych bądź też naturalnych, która może być użyta w dowolnym czasie, jako część lub całość systemu, zastępując tkankę lub organ (lub pełniąc jego funkcję) [1]. Jednak, aby zminimalizować możliwe reakcje immunologiczne, toksyczne oraz stany zapalne, należy zweryfikować użyteczność materiału w warunkach laboratoryjnych. Wraz z rozwojem inżynierii materiałowej oraz inżynierii biomedycznej

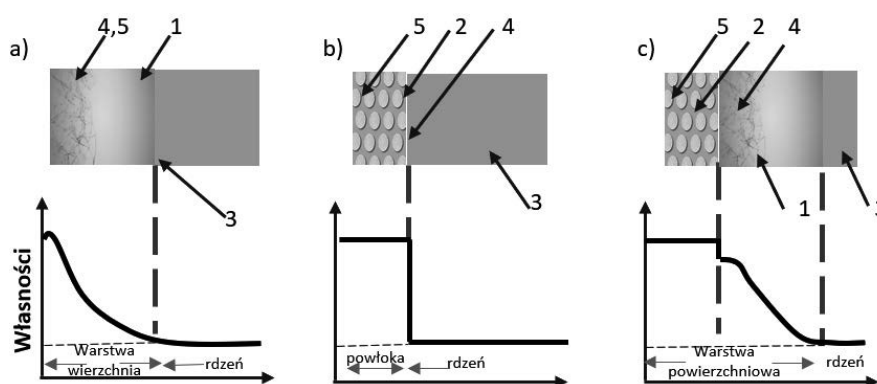
możliwe jest stosowanie rozwiązań, prowadzących zarówno do minimalizacji skutków ubocznych stanów okołowszczepowych, jak i przyspieszenie procesów regeneracyjnych poprzez stosownie nowatorskich metod obróbki powierzchniowej. Modyfikacje warstwy wierzchniej są kluczowym zabiegiem w momencie uzyskania pożądanej biofunkcjonalności. Wynika to również z tego, że jest to część podlegająca działaniu zewnętrznych obciążeń, a jednocześnie odpowiada ona za reakcje związane z otaczającym ją środowiskiem [2].

2. RODZAJE WARSTW WIERZCHNICH I POWŁOK

Rozwój techniki wymusza doskonalenie obecnych rozwiązań warstw powierzchniowych pod względem funkcjonalnym, technologicznym, ekonomicznym i ekologicznym. Znajomość różnych metod pozwala na właściwy dobór i zastosowanie warstwy wierzchniej bądź powłoki do określonych warunków eksploatacyjnych. Skupiając się na klasyfikacji warstw powierzchniowych można wyróżnić [3, 4]:

- warstwy wierzchnie – ograniczone powierzchnią obrabianego elementu, obejmujące obszar materiałów o własnościach różniących się od własności materiałów rdzenia, uzyskanymi w wyniku łącznego działania sił mechanicznych, elektrycznych, ciepła, czynników chemicznych,
- powłoki – czyli warstwy metalu, stopu, materiału ceramicznego, materiału polimerowego lub innych materiałów, naniesione trwale na powierzchnię podłoża w celu uzyskania wymaganych właściwości fizycznych, antykorozyjnych lub dekoracyjnych.

Warstwy wierzchnie i powłoki ochronne umownie nazywano **warstwami powierzchniowymi**. Dodatkowo, wśród warstw powierzchniowych najliczniejszą grupę stanowią **powłoki**, które mogą być wytwarzane jako jednoskładnikowe i wieloskładnikowe, jednowarstwowe i wielowarstwowe (multipleksowe), niemetalowe, metalowe, ceramiczne, metalowo-ceramiczne lub kompozytowe. Ze względów ekonomicznych i ekologicznych **warstwy powierzchniowe** znalazły także zastosowanie w regeneracji zużytych elementów maszyn i urządzeń [7].



Rysunek 1. Graficzne przedstawienie warstwy powierzchniowej: 1- warstwa wierzchnia, 2- powłoka, 3 – rdzeń, 4 – powierzchnia pierwotna przedmiotu, 5 – powierzchnia końcowa przedmiotu (po obróbce)

Figure 1. Graphical representation of a surface layer: 1- surface layer, 2- coating, 3 - core, 4 - original surface of the workpiece, 5 - final surface of the workpiece (after machining)

Tablica 1. Przedstawienie istniejących metod za pomocą, których otrzymywane są warstwy powierzchniowe [4].

Table 1. Presentation of existing methods by which surface layers are obtained [4].

| Metody otrzymywania warstw powierzchniowych | | | | | |
|---|---|--|--|---|--|
| Mechaniczne | Cieplno-mechaniczne | Ciepłne | Cieplno-chemiczne | Chemiczne i Elektrochemiczne | Fizyczne |
| części mm -kilka mm | kilkadziesiąt μm – kilka mm | części mm -kilka mm | kilkadziesiąt μm – kilka mm | kilka μm – kilka mm | dziesiąte części μm – kilkadziesiąt mm |
| ww | ww, q | ww, q | ww, q | ww, q | ww, q |
| Nagniatanie: - naporowe: krążkowanie, kulkowanie, rolkowanie, udarowe: młotkowanie, Kulowanie. | Natryskiwanie. - gazowe - łukowe - plazmowe Nadtapienie natryskowe Platerowanie: - naporowe (walcowanie na zimno i gorąco). - detonacyjne (wybuchowe) - skurczowe itp. Utwardzanie detonacyjne: - laserowe, - elektronowe. | Hartowanie. odpuszczanie. wyżarzanie: - indukcyjne - płomieniowe - plazmowe - laserowe - elektronowe Nadtapienie (szkliwienie lub wygładzanie): - laserowe - elektronowe Napawanie: - łukowe - płomieniowe - plazmowe Nadtapienie: - laserowe, - elektronowe, - elektroiskrowe . | Nasycanie dyfuzyjne niewspomagane pierwiastkami: a) niemetalicznymi - nawęglanie - azotowanie - borowanie i in. b) metalicznymi - chromowanie, - aluminowanie - tytanowanie. i in.. Dyfuzyjne wspomagane jarzeniowe, CVD | Osadzanie bezpośrednie metalów lub niemetalów: - nanoszenie powłok malarskich, - nanoszenie powłok z tworzyw sztucznych, gumy. Osadzanie elektrolityczne metali bądź stopów - (galwanizacja): nanoszenie powłok jedno i dwuwarstwowych w procesach: - chromowania, - niklowania, - cynkowania, - cynowania itp. Osadzanie konwersyjne: - chromianowanie, - fosforanowanie. | Osadzanie z fazy gazowej: - naporowanie - napylenie, - rozpylenie. Implantowanie jonów (stopowanie jonowe): - pierwotnych, - wtórnych, - mieszanie jonowe. |

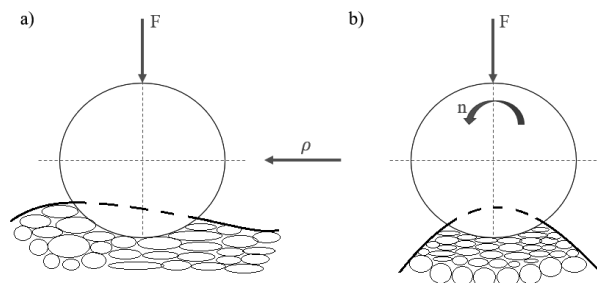
3. METODY OTRZYMYWANIA WARSTW POWIERZCHNIOWYCH

3.1 Metoda mechaniczna

Metoda ta wykorzystuje nacisk lub też energię kinetyczną narzędzia (bądź cząstek) w celu umocnienia warstwy wierzchniej na zimno. Istnieje także możliwość otrzymania powłoki na zimnym powietrzu [6].

Nagniatanie naporowe – polega na wywieraniu stałego lub zmiennego nacisku na powierzchnię obrabianego przedmiotu przez narzędzie o powierzchni gładkiej w postaci [4, 5]:

- krążka (krążkowanie),
- kulki (kulkowanie),
 - rolki (rolkowanie).



Rysunek 2. Schemat odkształceń plastycznych w warstwie wierzchniej wałka podczas nagniatania kulką: a) w przekroju wzdłużnym; b) w przekroju poprzecznym.

Figure 2. Diagram of plastic deformation in the surface layer of a roller during ball burnishing: a) in longitudinal section; b) in cross-section.

Nagniatanie udarowe – polega na wykorzystaniu energii kinetycznej stalowych, ceramicznych lub szklanych cząstek w postaci:

- kulek miotanych siłą odśrodkową lub strumieniem sprężonego powietrza (kulowanie),
- młotkowanie. [2]

3.2 Metoda ciepło-mechaniczna

Metoda ta wykorzystuje łączne oddziaływanie ciepła i nacisku w celu otrzymania powłok, jak również niekiedy warstw wierzchnich [4].

Tablica 2. Przedstawienie metod ciepło-mechanicznych wraz z opisem ich przebiegu. [3]

Table 2. Presentation of thermo-mechanical methods with a description of their process. [3]

| Metoda ciepło-mechaniczna | Opis |
|--|---|
| Natryskiwanie (cieplne, płomieniowe, detonacyjne, gazowe) | powlekanie przedmiotów warstwą poprzez pneumatyczne rozpylenie drobnych cząstek materiału powłoki w płomieniu gazu, łuku elektrycznym bądź plazmy i nadanie im dużej energii kinetycznej w celu wywarcia na pokrywana powierzchnię nacisku umożliwiającego dobrą przyczepność |
| Platerowanie powierzchni | pokrycie metalu podłoża innym metalem przez wytworzenie nacisku na metal pokrywający np. przez walcowanie, detonację w odpowiednio podwyższonej temperaturze. |
| Utwardzanie detonacyjne | Utwardzenie metalu przez falę uderzeniową powstającą w wyniku gwałtownego odparowania metalu podłoża pod działaniem silnie skoncentrowanego strumienia elektronów (utwardzenie elektronowe) lub fotonów (utwardzanie laserowe) przy wzroście temperatury podłoża, bądź detonacji materiału wybuchowego. |

3.3 Metoda cieplna

Metoda ta powiązana jest z oddziaływaniem ciepła na warstwę powierzchniową materiałów w celu spowodowania zmian struktury materiałów, głównie metali, w stanie stałym, jak również zmian stanu skupienia ze stanu stałego w ciekły i następnie odwrotnie, materiałów pokrywanych (nadtapianie), jak i pokrywających (napawanie lub natapianie) [4].

Tablica 3. Przedstawienie metod cieplnych wraz z opisem ich przebiegu [6].

Table 3. Presentation of thermal methods along with a description of their process [6].

| Metoda cieplna | Opis przebiegu |
|--------------------|--|
| Natapianie | Polega na nanoszeniu na podłoże metalowe powłoki z czystego metalu lub stopu związków metali, bądź innych materiałów o właściwościach różnych od metalu podłoża, za pomocą grzania laserowego, elektronowego lub elektroiskrowego. |
| Napawanie | Polega na pokrywaniu powierzchni metalu warstwą stopiwa tworzącą powłokę o własnościach zbliżonych do podłoża, w wypadku stosowania jej w celu regeneracji lub o właściwościach odmiennych od podłoża, w wypadku zastosowania jej w celu podwyższenia trwałości eksploatacyjnej. |
| Nadtapianie | Polega na wygładzaniu powierzchni tworzywa metalowego albo wytworzenie struktury amorficznej (szkła metalowego) warstwy nadtapionej różniącej się od rdzenia własnościami fizycznymi i chemicznymi, ale zachowującej ten sam skład chemiczny. |

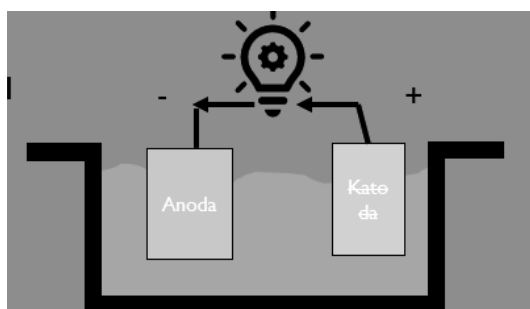
3.4 Metoda cieplno-chemiczna

W metodzie tej oddziałuje łącznie ciepło i aktywny chemicznie ośrodek, w celu pokrycia obrobionego materiału, głównie stopów metali, wymaganym pierwiastkiem lub substancją chemiczną dla spowodowania zmian struktury warstwy powierzchniowej. Wśród metod cieplno-chemicznych oddzielną grupę stanowią procesy chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD [4].

Nasywanie dyfuzyjne – proces nasycania warstwy wierzchniej metali pierwiastkami zawartymi w ośrodkach stałych, ciekłych lub gazowych, w celu wywołania zmian składu chemicznego, struktury i własności [5,6].

3.5 Metoda chemiczna i elektrochemiczna

Metody te polegają na bezpośrednim osadzeniu materiału niemetalowego lub metalowego na powierzchni obrabianego elementu, usuwaniu zanieczyszczonej lub utlenionej warstwy powierzchniowej w procesach trawienia i polerowania lub zestalania cieplno-chemicznego przez samo utlenienie oraz polimeryzację tlenową substancji błonotwórczych bądź sieciowanie w temperaturze pokojowej lub podwyższonej żywic chemoutwardzalnych nanoszonych metodami lakierniczymi [4].



Rysunek 3. Proces elektrochemiczny
Figure 3. Electrochemical proces

Tablica 4. Przedstawienie metod chemicznych i elektrochemicznych wraz z opisem ich przebiegu.

Table 4. Presentation of chemical and electrochemical methods with a description of their process.

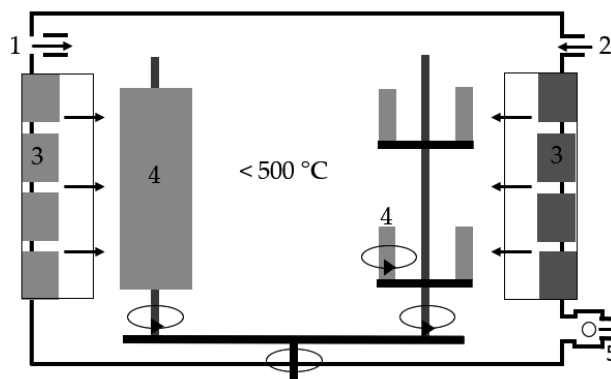
| Metoda chemiczna i elektrochemiczna | Opis przebiegu | | |
|--|--|---|--|
| Osadzanie elektrolityczne (galwaniczne) | Polega na pokrywaniu metalu stanowiącego katodę w procesie elektrolizy, jonami metalu zawartymi w elektrolicie i ulegającymi redukcji oraz formującymi powłokę, podczas przepływu prądu stałego przez elektrolit | | |
| Osadzanie chemiczne (bezprądowe) | Polega na wytwarzaniu powłok z metalu lub stopu w wyniku redukcji chemicznej w kąpielach lub przez natrysk na powierzchnie metali, na które trudno jest nałożyć powłoki elektrolityczne z powodu złożonego kształtu pokrywanych przedmiotów | | |
| | Sposoby bezprądowego osadzania metali | | |
| | <p>Pokrywanie przy pomocy reakcji wymiany - polega na wypieraniu metalu bardziej szlachetnego z roztworu przez metal mniej szlachetny, np. przedmiot żelazny można pokryć miedzią przez zanurzenie w roztworze (powłoki malarskie).</p> $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+} \quad [4]$ | <p>Pokrywanie przez redukcję chemiczną - polega na przejściu jonów metalu z roztworu w postać metaliczną pod wpływem reduktora, np. reakcja lustra srebrowego - reakcja ta przebiega w środowisku amoniakalnym (powłoki elektrolityczne i konwersyjne). Wydzielające się w tej reakcji srebro osiada na powierzchni pokrywanych przedmiotu.</p> $2\text{Ag}^+ + \text{RCHO} + 3\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{RCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \quad [4]$ | <p>Pokrywanie katalityczne - jest odmianą pokrycia przez redukcję chemiczną, z tym, że reakcja redukcji zachodzi jedynie w obecności katalizatora. Gdy katalizator naniesie się na powierzchnię pokrywanych metalu lub sam metal jest katalizatorem, wtedy redukcja odbywa się tylko na tej powierzchni, a nie w całej objętości roztworu, co prowadzi do oszczędności kąpeli</p> |

3.6 Metoda fizyczna

Metoda związana z osadzeniem powłok adhezyjnie połączonych z podłożem, niekiedy z udziałem połączeń dyfuzyjnych w wyniku zjawisk fizycznych przebiegających pod ciśnieniem atmosferycznym (np. odparowanie rozpuszczalnika podczas nanoszenia powłoki malarskiej) [4].

Osadzanie z fazy gazowej

- metoda PVD – wykorzystuje zjawiska fizyczne, takie jak odparowanie metali albo stopów lub rozpylanie katodowe w próżni i jonizację gazów i par metali z wykorzystaniem różnych procesów fizycznych [7,8],
- metoda PLD – polega na wytwarzaniu cienkich warstw półprzewodnikowych. Mechanizm działania jest następujący: wiązka lasera impulsowego pada na powierzchnię substancji w stanie stałym lub ciekłym. Silna absorpcja wysokoenergetycznego promieniowania prowadzi do gwałtownego odparowania (ablacji) części powierzchni tego materiału w postaci szybko ekspandującej plazmy. Powstała chmura plazmowa napw momencie napotkania na swej drodze powierzchni (podłoża) rekondensuje, osadza się i tworzy warstwę [9],
- implantowanie jonów - polega na wprowadzaniu do warstwy wierzchniej ciała stałego nie występujących w podłożu zjonizowanych atomów dowolnego pierwiastka w postaci gazu lub ciała stałego, w wyniku oddziaływania dużej energii uformowanych w wiązkę i przyspieszonych w próżni i w polu elektrycznym [10].



Rysunek 4. Schemat metody PVD
Figure. Scheme PVD method.

4. ZALETY ORAZ WADY POSZCZEGÓLNYCH METOD

Tablica 5. Przedstawienie zalet i wad metod modyfikacji powierzchni.

Table 4. Outline the advantages and disadvantages of surface modification methods

| Metoda | Zalety | Wady |
|---------------------------|---|--|
| Metoda mechaniczna | -duża efektywność wygładzenia powierzchni, -możliwość sterowania parametrami chropowatości, -możliwość obróbki twardych powłok galwanicznych i warstw dyfuzyjnych odpornych na zużycie ścierna, | -kłopotliwy dobór właściwych parametrów obróbki, -konieczność starannej oraz dokładnej obróbki poprzedzającej nagniatanie ze względu na możliwość wystąpienia stref |

| | | |
|---------------------------------|---|---|
| | <ul style="list-style-type: none"> -duża trwałość narzędzi nagniatających, co ułatwia automatyzację procesu nagniatania, -obróbka bez chłodzenia strefy nagniatania, -obróbka na uniwersalnych obrabiarkach skrawających. | <p>nierównomiernego zgniotu.</p> |
| Metoda ciepłomechaniczna | <ul style="list-style-type: none"> -prosta, przenośna i lekka konstrukcja urządzeń (możliwość wytwarzania powłok na elementach wielkogabarytowych -wysoka wydajność procesu, -możliwość wytwarzania powłok z większości substancji (< 3000°C), -niewielkie koszty, przy akceptowanej niższej jakości pokrycia. | <ul style="list-style-type: none"> -względnie słaba wytrzymałość adhezyjna powłoki -wysoka porowatość powłok – ogranicza zakres zastosowania powłok w środowiskach o wysokiej aktywności chemicznej, -słabe wykorzystanie płomienia do nagrzania proszkowych materiałów powłokowych, -ograniczona możliwość wytwarzania powłok z materiałów ceramicznych i cermetali. |
| Metoda cieplna | <ul style="list-style-type: none"> -dobra przyczepność do podłoża, -nieznaczne podgrzanie podłoża podczas nakładania powłoki, co praktycznie wyklucza przemiany mikrostrukturalne i odkształcenie podłoża, -niska porowatość i zawartość tlenków, -możliwość napawania dowolnych elementów oraz możliwość wykonywania powłok na wolnym powietrzu, -możliwość napawania z dużymi prądami bez nadmiernego wtopienia. | <ul style="list-style-type: none"> -mała wydajność napawania ręcznego, -możliwość wystąpienia pęknięć, -wysoki koszt inwestycyjny urządzeń, -ograniczana wydajność urządzeń. |
| Metoda ciepłochemiczna | <ul style="list-style-type: none"> -możliwość stosowania do dowolnych przedmiotów, niezależnie od ich kształtu, -możliwość hartowania przedmiotów bezpośrednio po nawęgleniu, -możliwość regulowania stężenia węgla w warstwie powierzchniowej, -niski stopień trudności procesu nawęglania. | <ul style="list-style-type: none"> -trudność otrzymania cienkich warstw, -brak możliwości automatyzacji procesu, -konieczność wielokrotnego grzania przedmiotów. |
| Metoda elektrochemiczna | <ul style="list-style-type: none"> -duża równomierność powłoki w szerokim zakresie jej grubości, -mała porowatość i duża czystość | <ul style="list-style-type: none"> -duże koszty instalacji, -konieczność kontroli i konserwacji, |

| | | |
|------------------------|---|--|
| | uzyskiwanych powłok, -możliwość otrzymania powłok o różnych właściwościach, -niska temperatura i duża szybkość procesu. | -możliwość oddziaływania na inne niechronione konstrukcje. |
| Metoda fizyczna | -stosunkowo duża wydajnością osadzania, -niska temperatura obróbki, -zachowanie składu chemicznego materiału źródła. | -wymaga systemu wody chłodzącej do rozpraszania dużych obciążeń cieplnych. |

LITERATURA

1. Marciniak, J. Biomateriały; Wydawnictwo Politechniki Śląskiej: Gliwice, 2013.
2. Woźniak, A.; Adamiak, M.; Chladek, G.; Kasperski The Influence of the Process Parameters on the Microstructure and Properties SLM Processed 316 L Stainless Steel.
3. Hanawa, T. In vivo metallic biomaterials and surface modification. Mater. Sci. Eng. A 1999, 267, 260–266.
4. Kształowanie struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich i biomedycznych, Prof. Leszek A. Dobrzański, Gliwice 2009
5. <https://www.studocu.com/pl/>, data dostępu 28.01.2022.
6. <http://www.pg.gda.pl/mech/kim/TM5.pdf>
7. http://zchf.fct.put.poznan.pl/assets/files/18_galwanotechnika.pdf
8. <http://www.openaccesslibrary.com/vol05/3.pdf>
9. <http://zasoby.open.agh.edu.pl/~11sashot/strona1071.html?t=tw&h=pld&v=>
10. https://pbc.gda.pl/Content/50834/329%20Serbinski%20Waldemar_MONOGRAFIA-36.pdf

Wykorzystanie materiałów ceramicznych i supertwardych materiałów narzędziowych w procesach obróbki powierzchniowej

K. Kopeć, A^a. Kloc-Ptaszna^b

^a student, Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Biomedycznej

e-mail: klaukop075@student.polsl.pl

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych e-mail: anna.kloc-ptaszna@polsl.pl

Streszczenie: Artukół stanowi przegląd literatury w temacie ceramiki narzędziowej oraz materiałów supertwardych. Głównym przedmiotem rozważań, jest ich wykorzystanie w przemyśle do produkcji narzędzi umożliwiających obróbkę innych materiałów. Nowoczesne metody oraz rozwój technologii pozwalają na dokładne przyjrzenie się parametrom potencjalnie wykorzystywanego materiału. Kryteriami są nie tylko parametry fizyczne, ale także optymalne bądź nieoptymalne warunki otoczenia

Słowa kluczowe: materiały ceramiczne, supertwarde materiały, obróbka materiałów, ceramika narzędziowa, borazon, diament

1. WSTĘP

Materiały spiekane (spieki) stanowią grupę tworzyw metalicznych i niemetalicznych powstających w procesie prasowania i spiekania proszków metali, niemetalu, materiałów ceramicznych lub ich mieszanin. Spiekanie stosuje się często z powodów: technologicznych np. bardzo wysoka, kosztowna do uzyskania temperatura topnienia w przypadku odlewania lub niemożność nadania kształtu przez formowanie z powodu kruchości. Poza tym spiekanie umożliwia uzyskanie materiałów o ściśle określonym składzie chemicznym, strukturze, porowatości i wysokim stopniu czystości. Elementy z materiałów spiekanych wykonuje się bez dalszej obróbki kształtującej [1].

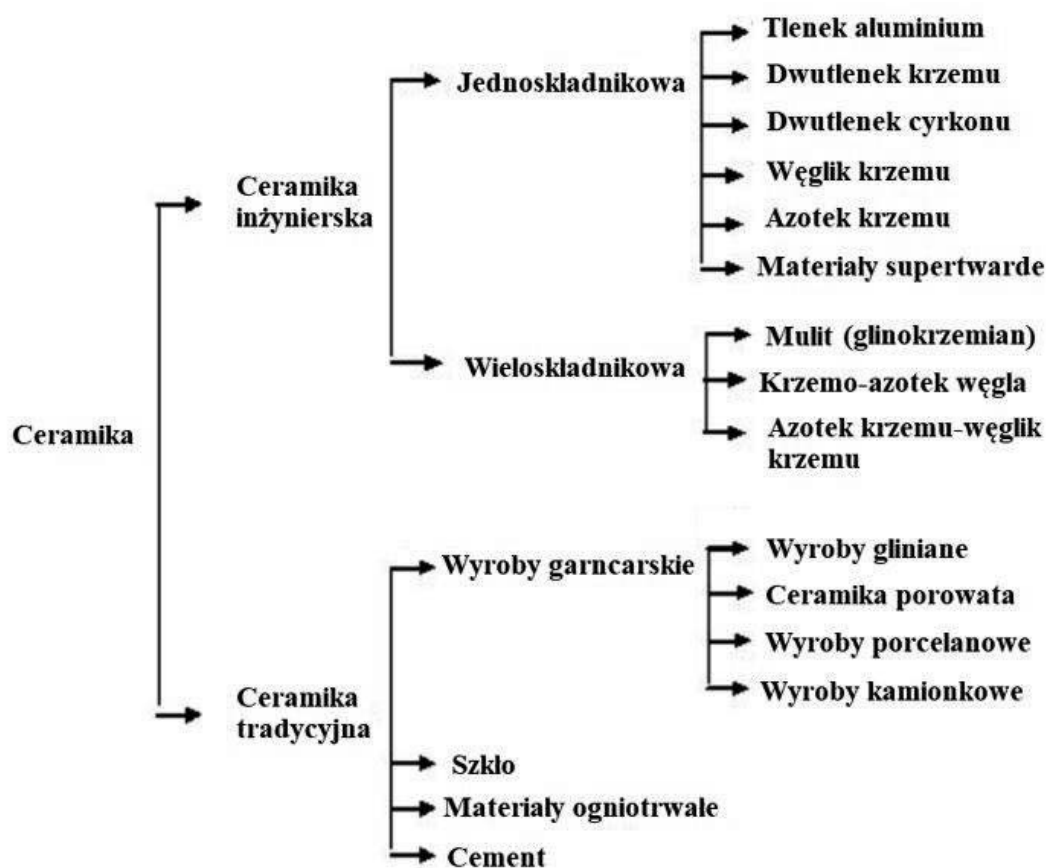
Materiały narzędziowe nazywane spiekami ceramicznymi, dzieli się na dwie grupy:

- materiały na osnowie węgliku tytanu TiC nazywane cermetami,
- materiały na osnowie tlenku aluminium Al₂O₃ nazywane ceramiką [2].

W niniejszej pracy skupiono się na materiałach należących do drugiego kryterium podziałowego, czyli ceramice, a w szczególności ceramice narzędziowej.

becnie pod pojęciem ceramiki rozumie się wszystkie tworzywa/wyroby nieorganiczno-niemetaliczne, w trakcie otrzymywania których, istotnym procesem jest obróbka cieplna np. spiekanie [4].

Ceramiką tradycyjną określa się materiały uformowane z drobnych ziaren mineralnych i wypalone w wysokiej temperaturze ($\sim 1250 \div 1450^\circ\text{C}$), w której zachodzą nieodwracalne reakcje. Surowce są pozyskiwane z natury i łatwo dostępne np. glina iłowa, kaolin, glina zwykła i garncarska, margiel ilasty, łupek ilasty, kwarc, mika itd. Formuje się je w stanie plastycznym (mokrym), a następnie suszy i spieka. [1]



Rys. 1 Klasyfikacja współczesnej ceramiki w zależności od jej przeznaczenia i składu [2]

Figure 1 Classification of modern ceramics according to their purpose and composition [2].

W przypadku ceramiki narzędziowej, mówi się o materiałach wytworzonych w wyniku spiekania w wysokiej temperaturze ($\sim 1500 \div 2100^\circ\text{C}$) bardzo czystych, syntetycznych, drobnoziarnistych proszków (wielkość ziaren poniżej $1\mu\text{m}$), bez udziału fazy szklistej. Wytwarzane są one z takich związków jak: tlenki, węgliki, azotki, borki, fosforki i złożone związki na ich osnowie [1].

2. RODZJE CERAMIKI NARZĘDZIOWEJ I JEJ WYKORZYSTANIE

2.1. Ceramika tlenkowa

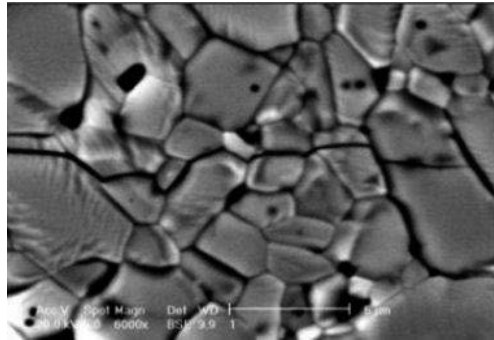
Podstawowym składnikiem ceramiki tlenkowej, nazywanej czasem, czystą ceramiką tlenkową, jest chemicznie i cieplnie stabilny tlenek glinu (korund). W celu ograniczenia rozrostu ziarna dodawane są w śladowych ilościach również inne tlenki, np. tlenek magnezu czy tlenek tytanu [2]. Choć tlenek glinu ma wiele zalet, takich jak duża twardość w temperaturze pokojowej oraz podwyższonej, czy też duża odporność na zużycie ściernie i chemiczne, to jednak charakteryzuje się sporą kruchością i niewielką wytrzymałością, a także małą odpornością na szoki termiczne [3].

Tab.1 Parametry czystego Al_2O_3
 Tab.1 Parameters of pure Al_2O_3

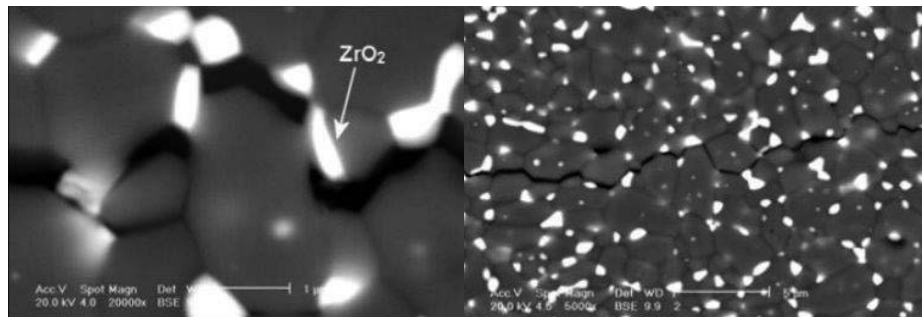
| Układ krystalograficzny | Grupa przestrzenna | Parametry sieciowe | | |
|-------------------------|--------------------|--------------------|---|---------|
| | | a | b | c |
| romboedryczny | R 3c | 4,7589Å | - | 12,991Å |

Ceramika tlenkowa umożliwia dowolne ukształtowanie elementów oraz posiada wysoką odporność termiczną i chemiczną, nadaje się do pracy w warunkach, w których występują stężone kwasy oraz inne substancje szkodliwe. Z powodzeniem pracuje w środowisku narażonym na działanie wysokich ciśnień i próżni oraz temperatury. Idealnie nadaje się do zastąpienia metalowych elementów maszyn i urządzeń. Stosuje się również łączenie metalu i ceramiki, a tak uzyskany element posiada wszystkie zalety tych materiałów [5]. Materiały ceramiczne oparte na tlenku aluminium Al_2O_3 stosowane są w bardzo wielu przypadkach, na podłoża w elektronice, świece zapłonowe, przewodniki i izolatory ognioodporne, łożyska, zbiorniki chemiczne, zawory wodne, endoprotezy, emitery lamp próżniowych. Materiały te są klasyfikowane w zależności od udziału czystego tlenku aluminium (od 96 do 99,9%). W najczystszej ceramice tego typu udział dodatku MgO nie przekracza 0,5%. W ceramice zawierającej 96% Al_2O_3 dodaje się zwykle SiO_2 i tlenki metali ziem rzadkich. Ważne znaczenie oprócz udziału dodatków i zanieczyszczeń wywiera wielkość ziarna oraz udział fazy szklistej, a także możliwa do zastosowania obróbka cieplna [6]. Przez dokładne dozowanie dodatku ZrO_2 o określonej średnicy cząstek oraz/lub częściową stabilizację dodatkami Co , MgO , lub Y_2O_3 można otrzymać ceramikę tlenkową o polepszonej o ok. 40% odporności na pękanie i wytrzymałości na zginanie, w porównaniu z ceramiką nie umocnioną (czystą ceramiką Al_2O_3) w wyniku przemiany fazowej, przy zachowaniu dużej odporności na zużycie ściernie [3]. Materiały ceramiczne oparte na tlenku cyrkonu ZrO_2 są umocnione w wyniku przemiany martenzytycznej od sieci tetragonalnej przez trójskośną do jednoskośnej. Jeżeli tlenek cyrkonu jest stabilizowany przez Y_2O_3 , CaO lub MgO , odmiana o sieci trójskośnej może występować w stanie metastabilnym w zależności od udziału pozostałych dodatków, obróbki cieplnej, szybkości chłodzenia i wielkości ziarna [6]. Przemiana martenzytyczna, która występuje w 900-1100 °C w tetragonalnym ZrO_2 z powodu 3-5% ekspansji wytwarza wokół przemienione cząsteczki ZrO_2 mikropęknięcia.

a)



b)



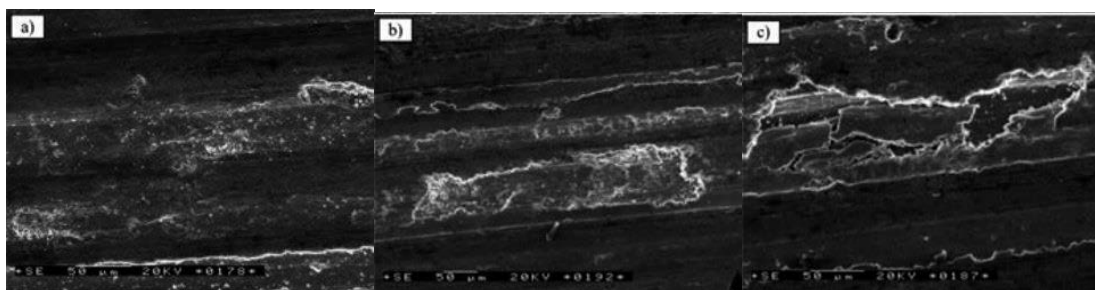
Rys. 2. a) Mikrostruktura ceramiki białej z profilem pęknięcia Vickersa; b) Mikrostruktura kompozytu tlenkowo-cykonowego z profilem pęknięcia Vickersa [7].

Figure 2. a) Microstructure of white ceramic with Vickers crack profile; b) Microstructure of oxide-zirconia composite with Vickers crack profile [7].

2.2 Ceramika azotkowa

Ceramika azotkowa zawiera w 96% azotek krzemu Si_3N_4 z dodatkami ułatwiającymi spiekanie. W porównaniu z ceramiką tlenkową charakteryzuje się dobrą odpornością na pękanie i małą wrażliwością na szoki termiczne, jednak gorszą odpornością na utlenianie i gorszą skrawalnością (sprzyja tworzeniu wstążkowego wióra), dlatego często stosuje się powłoki z Al_2O_3 na podłożu z Si_3N_4 [1]. Silne kowalencyjne wiązania zapewniają azotkowi krzemu dużą wytrzymałość, dużą twardość i odporność na utlenianie, dobrą przewodność cieplną i odporność na szoki termiczne. Te doskonałe właściwości, które azotek krzemu zachowuje również w wysokich temperaturach, ulegają znacznemu ograniczeniu na skutek dodatków niezbędnych w procesie spiekania. Dodatki, najczęściej MgO lub Y_2O_3 , w połączeniu z warstwą tlenków SiO_2 pokrywających cząstki Si_3N_4 prowadzą do utworzenia tzw. fazy szklistej. Faza ta ułatwia spiekanie pod ciśnieniem zewnętrznym, przyczyniając się do otrzymania dobrze zagęszczonych spieków. Jednakże równocześnie, obecność fazy szklistej oddziałuje niekorzystnie na właściwości ceramiki azotkowej w wysokiej temperaturze, zwłaszcza przy skrawaniu stali tworzącej wiór wstęgowy. Powstający w temperaturze powyżej 1200°C krzemek żelaza prowadzi do intensyfikacji zużycia chemicznego i w efekcie do szybkiego stępienia ostrzy przy skrawaniu stali. W celu zmniejszenia szybkości przebiegu przyspieszonych procesów zużycia chemicznego, występującego przy obróbce bogatych w żelazo stopów, produkowane są płytki narzędziowe z ceramiki Si_3N_4 pokryte cienką warstwą Al_2O_3 (o grubości do $1\ \mu\text{m}$). Termodynamicznie stabilne warstwy Al_2O_3 stanowią barierę dyfuzyjną pomiędzy płytką narzędziową i spływającym po niej wiórem, zwiększając

zasadniczo odporność płytki na zużycie [8]. Ceramika azotkowa jest stosowana w samolotach oraz turbinach i silnikach raketowych, a także w przemyśle samochodowym na gniazda i główki zaworów, rotory turbosprężarek oraz komory spalania. Ze względu na niski współczynnik tarcia oraz odporność na zużycie, azotkowe materiały ceramiczne są stosowane na łożyska pracujące w różnych środowiskach, końcówki urządzeń do cięcia strumieniem wodnym oraz na wysokowydajne narzędzia skrawające, a także na pojemniki do przechowywania materiałów aktywnych chemicznie, szczególnie w wysokiej temperaturze [6]. Spieki na bazie azotku krzemu wykazują ciągliwość podobną do węglików i odporność temperaturową charakterystyczną dla tlenków. Rozszerza to zakres ich zastosowań i pozwala je stosować m.in. do obróbki zgrubnej i półwykańczającej odlewów żeliwnych toczeniem i frezowaniem, jak też obróbki stopów specjalnych o wysokiej zawartości niklu [8].

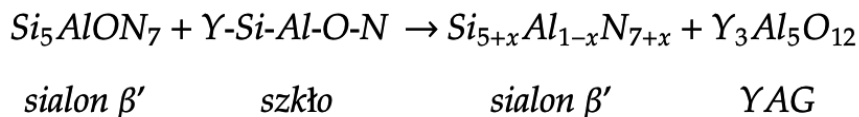


Rys.3. Mikrostruktura powierzchni tarcia materiału kompozytowego $\text{Si}_3\text{N}_4+30\%$ obj. Al_2O_3 poddanego ciśnieniu: a) 0.2 MPa, b) 1.0 MPa, c) 1.2 MPa [9]

Fig.3. Microstructure of the friction surface of the composite material $\text{Si}_3\text{N}_4+30\%$ vol. Al_2O_3 subjected to pressure: a) 0.2 MPa, b) 1.0 MPa, c) 1.2 MPa [9].

2.3 Ceramika sialonowa

Najlepsze własności funkcjonalne ma ceramika SiAlON, czyli połączenie ceramiki azotowej i tlenkowej. Do sieci azotku krzemu wprowadzono tlenek aluminium [2]. Al i O_2 mogą zastępować część Si i N_2 w azotku, co pozwala zwiększyć stabilność chemiczną i ułatwia spiekanie. Skład chemiczny β' -SiAlONu jest następujący: $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-z}$, gdzie z oznacza poziom zastępowania Si przez Al, o maksymalnej wartości do 4,5 [10]. Własności mechaniczne i fizyczne β' -SiAlONu są zbliżone do właściwości Si_3N_4 , własności chemiczne odpowiadają z kolei Al_2O_3 . SiAlON może syntezować w różny sposób, np. przez wzajemną selekcję Si_3N_4 , Si, Al_2O_3 i AlN [8]. Ze względów technologicznych do SiAlONu jest dodawany tlenek itru Y_2O_3 lub/ oraz tlenek magnezu MgO (jako tzw. zagęszczacze), które powodują tworzenie się fazy szklistej, która zmniejsza odporność na utlenianie. W celu uniknięcia szkodliwego oddziaływania fazy szklistej należy po spiekaniu prowadzić kontrolowane chłodzenie lub dokonać powtórnej obróbki cieplnej w temperaturze 1400°C . W tym czasie pomiędzy fazą szklistą i sialonem zachodzi skomplikowana reakcja (rys.4), prowadząca do otrzymania związku YAG (garnet itrowo-aluminiowy) zapewniającego dużą odporność na utlenianie i pełzanie [7].



Rys.4 Reakcja przedstawiająca powstanie garnetu itrowo-aluminiowego [7]

Fig.4 Reaction showing the formation of yttrium-aluminum garnet [7]

Dostępne są następujące gatunki SiAlONów:

- SiAlON inżynierski, stosowany w ceramice konstrukcyjnej i narzędziowej,
- SiAlON ogniotrwały.

Uważa się, że lepsze właściwości mechaniczne posiada SiAlON o niskim stopniu podstawienia <0,8 i SiAlON, w którym ziarna β wiązane są krystaliczną fazą międzyziarnową, np. granatem itrowo-glinowym, lub SiAlON, w którym atomy metalu, np. itru, magnezu, wapnia, wbudowane są w sieć krystaliczną SiAlON-u, tworząc α' SiAlON [19]. Wprowadzenie do spieku β' -SiAlON-u dodatków innych tlenków, np. Y_2O_3 , jest korzystne ze względów technologicznych, gdyż powoduje to zmniejszenie prężności par i decyduje o obniżeniu temperatury topnienia SiAlON-u. Niższa temperatura spiekania umożliwi zachowanie struktury drobnoziarnistej, a przez to podwyższenie właściwości wytrzymałościowych spieku. Wpływa jednocześnie na zmniejszenie odporności na utlenianie i sprzyja przyspieszonemu rozpadowi roztworu w wysokiej temperaturze. Z cieczy powstałej w przestrzeniach międzycząsteczkowych podczas zagęszczania SiAlON-u z dodatkiem Y_2O_3 w wysokiej temperaturze podczas chłodzenia powstaje szkło [8]. SiAlON charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi w niskich i w wysokich temperaturach. Do 1300°C wykazuje wysoką twardość, dużą odporność na pękanie, niski współczynnik tarcia oraz niski współczynnik rozszerzalności. Narzędzia wykonane z SiAlON-u z powodzeniem są stosowane do toczenia i frezowania stali i stopów trudnoobrabialnych, m.in. żeliwa, stali ulepszonej cieplnie, stopów niklu, tytanu i aluminium oraz stopów wysoko żarowytrzymałych. Wydajność skrawania przy użyciu SiAlON-u jest znacznie większa niż w przypadku zastosowania innych materiałów ceramicznych lub węglików spiekanych pokrywanych wielowarstwowo. Stwierdzono przy tym, że zużycie narzędzi zmniejsza się ze wzrastającą prędkością skrawania [11].

2.4 Zbiorcze obszary wykorzystania ceramiki narzędziowej

Ceramika znajduje niezwykle szerokie zastosowania w przemyśle i na wielu polach może konkurować nawet z tak powszechnie wybieraną stalą. Do szlifowania płaszczyzn i otworów, ostrzenia narzędzi i szlifowania cylindrycznego można wykorzystać ściernice ceramiczne. Ich atutem jest to, że podczas szlifowania występuje zjawisko ich samoostrzenia. Sprawdzają się w pracy z materiałami twardymi i przeznaczonymi do „zimnego szlifowania”. Metale kolorowe i tworzywa sztuczne szlifuje się za pomocą ściernic ceramicznych z węgla krzemowego, zwłaszcza węgla zielonego, który jest twardszy i bardziej kruchy niż ziarna elektrokorundów. Z kolei do

obróbki metali niezależnych, gumy, kamienia, ceramiki i żeliwa szarego przeznaczone są ściernice z węglikiem krzemu czarnym, który jest twardy i nie kruchy [10]. Spoiwa ceramiczne stosowane są także w innowacyjnych narzędziach ściernych przeznaczonych do szlifowania materiałów trudnoskrawalnych. Dzięki znacznej twardości i kruchości spoiwa ceramiczne zapewniają łatwość kształtowania profilu ściernicy, a także jej obciążanie bezpośrednio w obszarze roboczym szlifierki. Również do szlifowania dużych form i matryc nadają się segmenty ściernic z kombinacją ziarna ceramicznego. Opracowano na przykład segmenty ściernic z elektrokorundem, które idealnie sprawdzają się w szlifowaniu materiałów wrażliwych na przegrzanie przy zastosowaniu niewysilonych parametrów szlifierskich. Bardzo kruche ziarno ściernic pozwala bowiem na szlifowanie bez przypaleń. [8,10].

Tab. 2. Zestawienie obszarów wykorzystania materiałów ceramicznych różnych grup [7]
Table 2: Summary of areas of use of ceramic materials of different groups [7]

| Obszar | Typowe wyroby | Materiały |
|-----------------------------------|--|---|
| Elektronika energetyka | Kondensatory, izolatory, nadprzewodniki, rdzenie cewek, magnesy, osłony | Tytaniany, Al ₂ O ₃ , BeO, węgliki, azotki |
| Budowa silników | Tłoki, tuleje cylindrowe, komory wstępnego spalania, zespoły popychaczy zaworów, wirniki i łożyska turbosprężarek | Ceramika tlenkowa, węgliki, azotki |
| Obróbka materiałów | Noże tokarskie, narzędzia cienne, pasty polerskie, elementy mielące | Ceramika tlenkowa, węgliki, azotki |
| Inżynieria chemiczna | Czujniki, naczynia, filtry, złoża katalizatorów | Ceramika tlenkowa, węgliki, azotki |
| Optyka, medycyna | Materiały do laserów, fotoelementy, szkła optyczne, implanty | Ceramika tlenkowa |

Do polerowania, szlifowania i dokładnego gratowania nadają się szczotki z włókien ceramicznych. Proces ścierania jest tu ulepszony ze względu na samoostrzące się krawędzie ostrza. Włókna ceramiczne mają również wyjątkowo dobre właściwości ściernic i utrzymują swój kształt nawet po wielokrotnym użyciu. W procesie gratowania wykorzystywane są też gratowniki z wyjątkowo twardym ostrzem ceramicznym. Te przeznaczone do obróbki tworzyw sztucznych i miękkich metali narzędzia są bardzo twarde i odporne na zużycie, dlatego idealnie nadają się do usuwania zadziórów na obrabianych przedmiotach. Ze względu na ich właściwości mogą być wykorzystywane do obróbki elementów o różnych kształtach i z różnych materiałów [3,10].

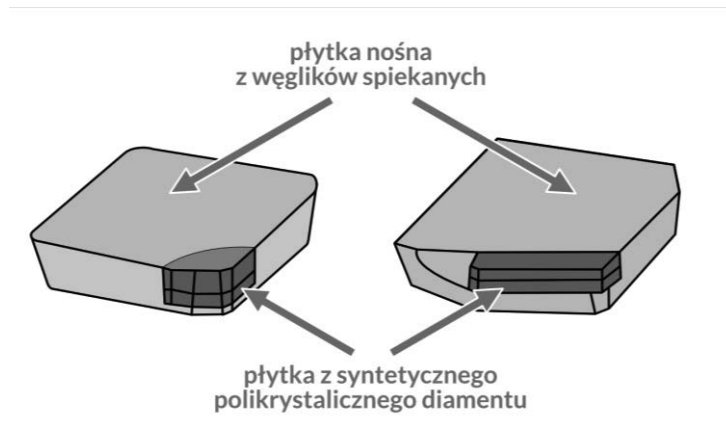
3. WYBRANE SUPERTWARDE MATERIAŁY NARZĘDZIOWE

Materiały supertwarde o znaczeniu komercyjnym obejmują azotek krzemu (Si_3N_4), węglík krzemu (SiC), węglík boru (B_4C), diament i regularny azotek boru (BN). Azotek krzemu stanowi podstawę dla ważnej kategorii materiałów ceramicznych – sialonów, które zostały opisane w niniejszej pracy i są używane jako materiały konstrukcyjne, a także jako materiały narzędziowe do skrawania z bardzo dużą szybkością. Materiały supertwarde to ciała stałe o bardzo dużej twardości wynoszącej 9-10 w skali Mosha.

3.1 Diament

Diament jest najtwardszym znanym materiałem dzięki swoistej budowie krystalicznej i silnym międzyatomowym wiązaniom kowalencyjnym. Jak na materiał niemetaliczny diament ma też dużą przewodność [1]. Naturalny diament monokrystaliczny osiąga twardość rzędu $8000\div 10000$ HV. Jego bardzo ważną cechą, jest też sztywność. Moduł sprężystości diamentu przewyższa moduł sprężystości innych znanych materiałów. Jest ok. trzy razy większy od modułu sprężystości węglíka krzemu i węglíka boru, a także znacznie większy niż węglíków spiekanych [12]. Początkowo do zastosowań przemysłowych stosowano wyłącznie diament naturalny. Dopiero w 1953 roku zaczęto produkować diamenty syntetyczne na prasach o ciśnieniu 6GPa i w temperaturze około 1500°C . Ze względów ekonomicznych produkuje się ziarna o wielkości 1mm (średnio 0,01 karata), a następnie spieka tworząc polikryształy [7]. Diament w temperaturze pokojowej i przy ciśnieniu atmosferycznym jest metastabilną odmianą alotropową węgla. Jego struktura krystaliczna nazywana jest strukturą regularną diamentu, którą charakteryzują się także inne pierwiastki grupy IV A układu okresowego. Własności fizyczne diamentu decydują o jego atrakcyjności jako materiału inżynierskiego, ze względu na prawie najwyższą możliwą twardość, bardzo małą przewodność elektryczną, bardzo wysoką przewodność cieplną, przezroczystość w zakresie światła widzialnego i podczerwieni oraz wysoki współczynnik załamania światła [8]. Coraz nowocześniejsze technologie pozwalają obecnie na wytwarzanie cienkich warstw diamentowych metodą osadzania z par CVD. Maksymalna grubość warstwy wynosi ok. 1 mm. Diament w warstwie ma budowę polikrystaliczną składają się z małych i dużych ziarn i amorficznego węgla [2]. Własności mechaniczne, elektryczne i optyczne warstw diamentowych lub diamentopodobnych są zbliżone do diamentu litego, co umożliwia wytwarzanie produktów o nowych pożądanach własnościach, np. narzędzi o wysokich własnościach ciernych, soczewek o wysokiej przezroczystości i odporności na zużycie, mikrometrów odpornych na ścieranie, endoprotez i implantów o dużej biokompatybilności [8]. Spieki diamentowe mają wiele odmian różniących się zawartością ziaren diamentowych, wielkością i zróżnicowaniem frakcji tych ziaren, fazą wiążącą, a nawet jej brakiem. Najczęściej stosowaną fazą wiążącą do spiekania diamentu jest kobalt. Odnacza się on dobrą zwilżalnością, polepsza właściwości wytrzymałościowe i-nawet dodany do spieku zaledwie w kilkuprocentowej objętości – jako metal powoduje, że spiek zaczyna przewodzić prąd. Ma to dość istotne znaczenie z uwagi na możliwość zastosowania do wycinania i kształtowania tych niezwykle twardych i trudnoobrabialnych materiałów nie tylko laserów, ale także obróbkę elektroerozyjnych i elektrochemicznych albo obu jednocześnie. Zastosowanie na podłoże warstwy diamentowej węglíka spiekane go daje wiele korzyści (rys. 5). Po pierwsze jest on ok. trzykrotnie bardziej wytrzymały na zginanie niż sam spiek diamentowy, przez co także ostrze jest bardziej wytrzymałe. Po drugie węglík ma o połowę mniejszy od stali współczynnik rozszerzalności cieplnej, co zmniejsza naprężenia

styczne po lutowaniu ostrza. Trzeba pamiętać, że spiek diamentowy w stosunku do węglika spiekanego ma również kilka razy mniejszy współczynnik rozszerzalności liniowej. Po trzecie lutowanie węglika ze stalą jest znacznie prostsze i pewniejsze niż diamentu ze stalą [12].



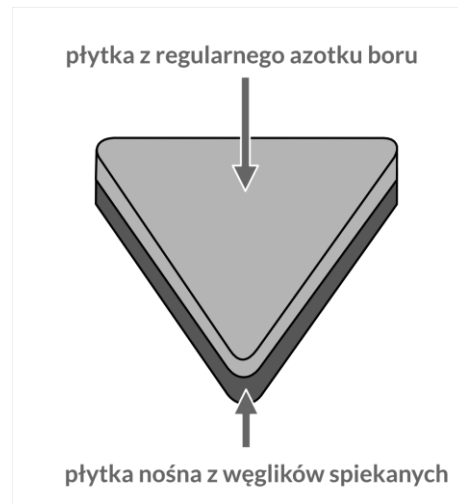
Rys. 5. Schemat płytek narzędziowych z polikrystalicznym syntetycznym diamentem [15]

Figure 5. Schematic of polycrystalline synthetic diamond tool inserts [15]

3.2 Regularny azotek boru

Azotek boru o strukturze regularnej (CBN) jest drugim po diamencie najtwardszym materiałem narzędziowym. Jest odporny na utlenianie do temperatury 2000°C podczas gdy diament w temperaturze 897°C ulega grafityzacji [7]. Nie występuje w przyrodzie. Jest otrzymywany sztucznie w procesach syntezy zbliżonych do tych, w jakich wytwarza się diamenty – w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem, w obecności katalizatorów. Może on krystalizować w odmianie wurcytowej oraz w sieci heksagonalnej BN₄. W temperaturze 1200°C i pod ciśnieniem >4 GPa w azotku boru zachodzi przemiana fazowa w sieć regularną, przestrzenną, płaskocentryczną BN_r, a więc podobną do diamentu. Azotek boru ma zbliżoną gęstość i tylko nieco mniejszą przewodność cieplną niż diament. Ze względu na złożony proces syntezy i spiekania ostrza z regularnego azotku są równie drogie jak diament, a nawet do 30% droższe [13]. Podstawową zaletą regularnego azotku boru jest możliwość obróbki stali, w tym zahartowanych, do twardości 70 HRC, żeliw utwardzonych oraz stopów kobaltu [7]. Nie wykazuje on powinowactwa z żelazem, co sprawia, że można go stosować do obróbki stali i żeliw, a więc podstawowych materiałów konstrukcyjnych elementów maszyn. Z racji bardzo dużej twardości i związanej z tym odporności na ścieranie (kilkanaście razy większej niż węglików spiekanych) oraz wysokiej odporności temperaturowej jest on niemal idealnym materiałem do kształtowania materiałów w stanie zahartowanym (55÷68 HRC), twardych napawanych materiałów, metali proszkowych lub wszędzie tam, gdzie wymagane są bardzo długie okresy trwałości, np. w obróbkach wykończeniowych dużych powierzchni, w których wymiana narzędzia podczas skrawania może niedopuszczalnie zakłócać ich strukturę geometryczną. Jeśli efektywność ekonomiczna obróbki jest ważniejsza niż bardzo długie okresy trwałości, można racjonalnie zwiększyć prędkość skrawania narzędziami o ostrzach z BN – nawet 5-krotnie w porównaniu z ostrzami węglowymi. Ze względu na bardzo dużą odporność temperaturową spieków BN oraz zachowanie dobrych właściwości mechanicznych w wysokiej temperaturze zaleca się stosować obróbkę tymi materiałami w temperaturze

700÷800°C, gdy twardość materiałów obrabianych ulega znacznie większemu obniżeniu niż twardość spieku [13].



Rys. 6 Schemat płytki narzędziowej z płytką z regularnego azotku boru [15]

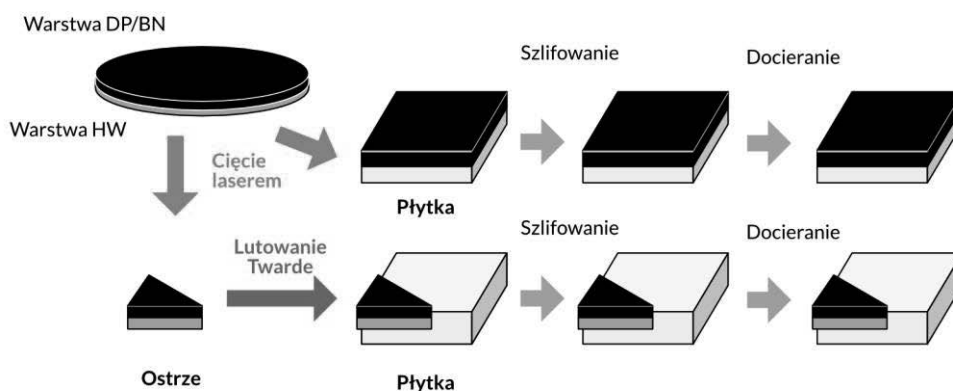
Fig. 6 Schematic of a tool insert with a regular boron nitride insert [15]

3.3 Zbiorcze obszary wykorzystania supertwardych materiałów narzędziowych

Supertwarde materiały narzędziowe dzięki swoim rozbudowanym właściwościom znajdują zastosowanie w niemal każdej gałęzi przemysłu. Choć wdrożenie narzędzi z wykorzystaniem diamentu czy regularnego azotku boru zwiększa koszt ich zakupu, to szereg zalet nierzadko rekompensuje i zwraca się po czasie. Branża stolarska wykorzystuje tarcze diamentowe [13]. Za pomocą tarczy diamentowej wykonuje się pracę na okleinach a szlify pozwalają na uzyskanie gładkiej powierzchni mebli. Zastosowanie głowic diamentowych pozwala także na frezowanie wstępne. Górnictwo bardzo chętnie wykorzystuje diamenty w pracach nad wydobyciem węgla. Ich narzędzia pokryte diamentem niszczą kamienne bloki skalne. Takie działanie pozwala na szybkie wydobycie innych złóż naturalnych m.in. węgla. Jeśli chodzi o hutnictwo oraz zakłady, które produkują pojazdy lądowe oraz powietrzne tarcze diamentowe są wykorzystywane przy obróbce metali. [12] Tracze z zakończeniem ostrych krawędzi, z supertwardych materiałów m.in. diamentów, są wykorzystywane w różnych sektorach budownictwa. Borazon znajduje zastosowanie w szeroko pojętej obróbce metali. Używany jest on przede wszystkim do wyrobu skutecznych, sprawdzających się w wymagających warunkach ściernic. Ze względu na swoje właściwości (a więc wytrzymałość, odporność na temperaturę, twardość) może być on stosowany do obróbki różnego rodzaju stopów stali, jak np. stal narzędziowa, stal szybko tnąca i różne rodzaje stali wysokogatunkowej [15].

Specjalistyczne narzędzia do obróbki skrawaniem, w których jako materiał ścierny zastosowany został właśnie borazon, mogą być stosowane także do obróbki diamentów. Tego typu procesy wykonuje się w bardzo wysokiej temperaturze. W takich warunkach twardość diamentów wyraźnie spada, a w przypadku borazonu nie ulega ona tak gwałtownej zmianie.

Do chłodzenia ściernic borazonowych w żadnym wypadku nie należy używać wody. W wysokiej temperaturze regularny azotek boru reaguje bowiem z wodą, najzwyczajniej się w niej rozpuszczając [13].



Rys. 7 Wytwarzanie narzędzi z ostrzami z materiałów supertwardych [12]
 Figure 7 Manufacturing tools with blades made of superhard materials [12]

Wytwarzane są też ostrza z polikrystalicznego diamentu uzyskanego technologiami chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD z zastosowaniem palników plazmowych. Otrzymuje się warstwę czystego diamentu, bez użycia spoiwa, w postaci cienkich płatek (thick film diamond – TFD) o grubościach rzędu nawet 0,5 mm [14]. Lutuje się je potem próżniowo w wymienne płytki. Uzyskane tym sposobem ostrza odznaczają się lepszą jakością i ostrością krawędzi skrawających od ostrzy z DP, możliwością kształtowania powierzchni o mniejszej chropowatości oraz z mniejszymi oporami skrawania korzystnymi podczas obróbki wiotkich, cienkościennych przedmiotów [12].

PODSUMOWANIE

Nowoczesne przedsiębiorstwa produkcyjne starają się sprostać wysokim wymaganiom stawianym przez konkurencję. Muszą zapewnić wykorzystanie najnowszych i najbardziej wydajnych technologii. Procesy obróbki skrawaniem są jednym z efektywnych sposobów wytwarzania wyrobów o wysokiej dokładności i odpowiedniej chropowatości powierzchni. Wykorzystanie materiałów ceramicznych i supertwardych materiałów narzędziowych w procesach obróbki powierzchniowej jest uzasadnione ze względu na niesamowite właściwości tych materiałów. Narzędzia skrawające wykonane z ceramiki są bardzo obiecujące, chociaż ich właściwości mechaniczne wymagają jeszcze poprawy. Tworzenie nowych narzędzi skrawających o lepszych właściwościach mechanicznych i tribologicznych oraz dalszy rozwój konstrukcji narzędzi stanowi przyszłościowy trend.

ACKNOWLEDGMENT

Publikacja współfinansowana przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach projektu „Politechnika Śląska jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje” nr POWR-03.05.00-00-Z098/17/00.



Rzeczpospolita
Polska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



LITERATURA

1. H. Smoleńska, K. Imielińska, Materiały spiekane, Katedra Inżynierii Materiałowej i Spajania, Wydział Mechaniczny, Politechnika Gdańska, 2012r
2. H. Smoleńska, Ceramika Nowoczesna, Katedra Inżynierii Materiałowej i Spajania, Wydział Mechaniczny, Politechnika Gdańska, 2015r
3. B. Słodki, Materiały do obróbki wiórowej, Politechnika Krakowska Instytut Technologii Maszyn i Automatyzacji Produkcji, 2014r
4. P. Putyra, J. Laszkiewicz-Łukasik, M. Podsiadło, T. Krzywda Metody kształtowania materiałów ceramicznych, 2015r
5. <https://www.magazynprzemyslowy.pl/artykuly/twarde-odporne-i-ostre-ceramiczne-narzedzia-do-obrobki>
6. M. Madej, Badanie odporności na pękanie materiałów ceramicznych, 2009r
7. K. Lisowski, Spiekane materiały ceramiczno-metaliczne i ceramiczne, Politechnika Warszawska, 2016r
8. M. Szutkowska, L. Jaworska Materiały ceramiczne przeznaczone na ostrza narzędzi skrawających i kierunki ich rozwoju, Annales Universitatis Paedagogicae Cracoviensis Studia Technica III, 2010r
9. A. Kurzawa, K. Granat, E. Grodzka, K. Naplocha, J.W. Kaczmar Własności Trybologiczne Materiałów Kompozytowych na Bazie Stopów EN AW-2024 i EN AW-7075
10. M. Wysiński, Nowoczesne materiały narzędziowe, WNT, Warszawa 1997
11. Mitomo M. i in., Fine grained silicon nitride ceramics prepared from β -powder. J. Am. Ceram. Soc. 78, 1, 1995, pp. 211–214
12. P. Cichosz, M. Kuzinowski, M. Tomow, Narzędzia skrawające z materiałów supertwardych. Cz. I. Ostrza diamentowe, 2017r DOI: <https://doi.org/10.17814/mechanik.2017.10.10>
13. P. Cichosz, M. Kuzinowski, M. Tomow, Narzędzia skrawające z materiałów supertwardych. Cz. II. Ostrza z regularnego azotku boru
14. A. Dopierała, KD1405 – czysty diament polikrystaliczn. Mechanik. 12, 2004r
15. Leszek A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, 2002r

Wytwarzanie materiału polimerowego z białka pochodzenia zwierzęcego

K. Koryciak^a, M. Ziółkowska^a, B. Głodek^b, P. Radek^b, M.M. Szindler^c, M. Szindler^d

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Konarskiego 18a, 44-100, Gliwice

^b Student Politechniki Śląskiej, Wydział Elektryczny, Akademicka 3, 44-100 Gliwice

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

email: magdalena.szindler@polsl.pl

^d Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych, Towarowa 7, 44-100 Gliwice

email: marek.szindler@polsl.pl

Streszczenie: Popularność zastosowania tworzyw sztucznych w ostatnich latach przyczynia się do wyczerpywania złóż surowców petro- i karbochemicznych, a także wzrostu ilości odpadów zalegających na wysypiskach. Prowadzone badania w dziedzinie inżynierii materiałowej oraz rozwój technik umożliwiających wytwarzanie nowych materiałów biodegradowalnych skutkują stopniowym zastępowaniem polimerów syntetycznych materiałami pochodzenia naturalnego, które po okresie użytkowania ulegają biodegradacji. W ramach pracy wyekstrahowano biodegradowalny materiał polimerowy, kazeinę. Technika prasowania wykonano próbki do badań. Przy użyciu spektrometru ramanowskiego i spektrometru na podczerwień scharakteryzowano otrzymany materiał.

Abstract: The popularity of the use of plastics in recent years has contributed to the depletion of petro- and carbochemical raw materials, as well as increase in the amount of waste deposited in landfills. The conducted research in the field of material engineering and the development of techniques enabling the production of new biodegradable materials result in the gradual replacement of synthetic polymers with materials of natural origin, which are biodegradable after their use. As part of the work, casein, biodegradable polymer material, was extracted.

Słowa kluczowe: polimery biodegradowalne, kazeina, spektroskopia ramanowska, spektroskopia w podczerwieni

1. WSTĘP

W dzisiejszych czasach produkcja i konsumpcja tworzyw sztucznych utrzymuje się na bardzo wysokim poziomie. Ogromne ilości tych materiałów zagrażają życiu na ziemi ze względu na ich akumulację jako zanieczyszczenia stałe. Polimery, które nie ulegają

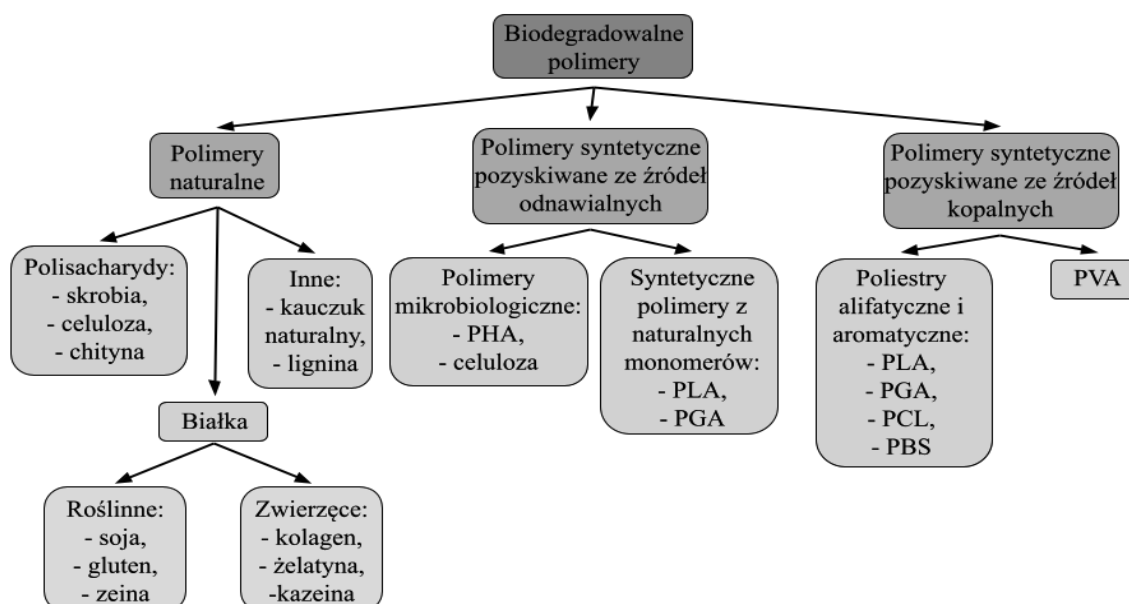
biodegradacji, degradową bardzo powoli, co prowadzi do ich pozostawiania na składowiskach odpadów nawet przez wiele lat. Ze względu na aspekty ekologiczne, ekonomiczne oraz ograniczone zasoby surowców petro- i karbochemicznych coraz większą uwagę skupia się na szukaniu alternatyw dla syntetycznych tworzyw sztucznych. Jedną z form zapobiegania zaleganiu odpadów jest recykling, jednak niestety jest to forma niewystarczająca do całkowitego rozwiązania problemu. Zastępowanie tworzyw sztucznych drewnem, szkłem czy metalami w zastosowaniach, takich jak opakowania czy pojemniki, jest możliwe, jednak ma pewne ograniczenia w postaci niższej trwałości, wyższych kosztów produkcji oraz braku przystosowania do ekstremalnych warunków. Najlepszą alternatywą dla tradycyjnych tworzyw sztucznych są więc materiały, które przy zachowaniu korzystnych własności użytkowych, są również przyjazne dla środowiska [1-10].

Warunek ten spełniają biopolimery, które mogą być stosowane zarówno w czystej postaci, jak i jako kompozyty. Ostatnie postępy w rozwoju technologii otrzymywania i przetwarzania polimerów syntezowanych z surowców roślinnych wpłynęły znacząco na wzrost ich popularności w przemyśle opakowaniowym, spożywczym, rolniczym, medycznym, farmaceutycznym, a także motoryzacyjnym i wielu innych. Materiały z tej grupy mogą z powodzeniem stanowić konkurencję dla wielu zaawansowanych petrochemicznych tworzyw sztucznych, a badania nad dalszą poprawą ich własności są cały czas prowadzone [6-18].

1.1. Polimerowe materiały biodegradowalne

Najczęściej spotykanym podziałem polimerów biodegradowalnych jest ten, który zestawiono na rysunku 1, uwzględniający źródło ich pozyskiwania [14, 15]:

- polimery naturalne pochodzą wprost ze źródeł roślinnych i zwierzęcych,
- polimery syntetyczne pochodzące ze źródeł odnawialnych, które otrzymuje się na drodze reakcji mikrobiologicznych lub syntezy występujących w naturze monomerów,
- polimery syntetyczne pozyskiwane ze źródeł kopalnych, a więc te produkowane z nieodnawialnych zasobów ropy naftowej, gazu ziemnego i węgla.



Rysunek 1. Podział polimerów biodegradowalnych [14, 16]

Figure 1. Classification of biodegradable polymers

Ze względu na swoje pochodzenie wszystkie polimery naturalne są biodegradowalne, ponieważ na każde działanie polimerazy przypada proces depolimerazy. Może on katalizować degradację takich materiałów w celu zachowania równowagi w przyrodzie. Do głównych zalet tej grupy polimerów zalicza się powszechność występowania, odnawialne pochodzenie, niski koszt pozyskiwania, wbudowane własności przeciwdrobnoustrojowe i przeciwtleniające oraz brak wywierania negatywnego wpływu na środowisko [14-18].

1.2. Perspektywy rozwoju biodegradowalnych materiałów polimerowych

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania rozwojem i zastosowaniem przemysłowym polimerów biodegradowalnych. Wpływają na to przede wszystkim właściwości mechaniczne i termiczne, które są porównywalne z polimerami syntetycznymi, z tą jednak różnicą, że wywierają znacznie mniejszy wpływ na środowisko. Polimery wytwarzane z surowców pochodzenia kopalnego charakteryzują się wysokimi kosztami produkcji, dlatego coraz powszechniej są zastępowane tymi, które pochodzą z procesów fermentacji, a jako surowca węglowego używa się biomasy. Uniezależnia to produkcję tworzyw od wartości surowców kopalnych, a także ogranicza emisję dwutlenku węgla. Naukowcy podejmują nawet próby rozwiązania problemów techniczno-ekonomicznych związanych z produkcją biopolimerów poprzez modyfikację genetyczną mikroorganizmów, mającą na celu zwiększenie produkcji PHA. W celu obniżenia kosztów produkcji wyrobów z PLA podejmowane są natomiast próby łączenia go z innymi biodegradowalnymi materiałami w celu podniesienia jego własności użytkowych, bez pogarszania jego przetwórstwa. Podobnie jest w przypadku PHA, których własności próbuje się modyfikować fizycznie, chemicznie oraz enzymatycznie, aby ostatecznie wyprodukowane elementy prezentowały jak największą wydajność [11-19].

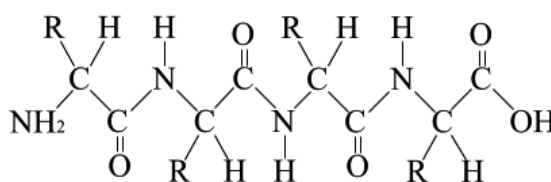
Znaczący postęp obserwuje się w przemyśle opakowań. Pojawiły się opakowania inteligentne z czasowo-temperaturowymi, gazowymi lub mikrofalowymi wskaźnikami przydatności do spożycia oraz opakowania aktywne, takie jak pochłaniające tlen, wilgoć lub zawierające środki przeciwdrobnoustrojowe. Wszystkie te innowacje mają na celu wydłużenie okresu przydatności do spożycia produktów lub informowanie o ich świeżości. Dalsze działania powinny skupiać się na przezwycięzeniu ograniczeń technicznych i wysokich kosztów produkcji, ponieważ to one są głównymi czynnikami ograniczającymi wdrożenie tych opakowań na szeroką skalę. Jeżeli się to uda, innowacyjne opakowania żywności będą dominować na rynku przez wzgląd na ich pozytywne efekty w rozwiązaniu problemów ekologicznych, jak i dużą przychylność konsumentów [13-27].

Kluczowym aspektem komercjalizacji polimerów biodegradowalnych jest uregulowanie procedur postępowania z wykonanymi z nich produktami po okresie eksploatacji. Testy biodegradacji odbywające się w laboratoriach są prowadzone w określonych warunkach, które zapewniają występowanie wszystkich czynników sprzyjających procesowi. Należy więc mieć na uwadze, że tworzywa te nie będą się tak samo zachowywały w normalnych warunkach i uświadamiać konsumentów jak powinni z nimi prawidłowo postępować [12, 14, 17-33].

2. WYTWARZANIE BIODEGRADOWALNEGO MATERIAŁU POLIMEROWEGO Z BIAŁKA POCHODZENIA ZWIERZĘCEGO

W ramach pracy wyekstrahowano kazeinę z mleka za pomocą kwasu octowego. Kazeina jest podstawowym białkiem mleka – stanowi 80% całkowitej zawartości białka w mleku oraz

innych produktach mlecznych. Jest to łatwo dostępny, niedrogi materiał, który wykazuje szereg korzystnych własności, takich jak biodegradowalność, dobra rozpuszczalność w wodzie oraz wysokie własności mechaniczne i barierowe. Dodatkowo posiada na powierzchni obszary hydrofobowe i hydrofilowe, które zapewniają wyjątkowe własności powierzchniowo-czynne. Wzór strukturalny kazeiny pokazano na rysunku 2. Folie wytworzone na bazie kazeiny są elastyczne, bez smaku i zapachu, a ich przezroczystość uzależniona jest od składu i czystości białek. Wpływają także na poprawę wartości odżywczych żywności, jednak aby stosować folie białkowe jako opakowania, należy zwiększyć ich odporność na działanie wody. Dokonuje się tego poprzez dodanie substancji tłuszczowych. Kazeinę pozyskuje się w efekcie wytrącenia z mleka pod wpływem enzymów koagulujących lub kwasów. W niniejszej pracy zastosowano właśnie tę drugą metodę.



Rysunek 2. Wzór strukturalny kazeiny

Figure 2. The structural formula for casein

Próbki do badań otrzymano przez ekstrakcję materiału polimerowego zawartego w mleku. Użyto w tym celu komercyjnego mleka krowiego i kwasu octowego o stężeniu 10%. Ekstrakcję prowadzono na płycie grzewczej mieszadła magnetycznego, co pokazano na rysunku 3.

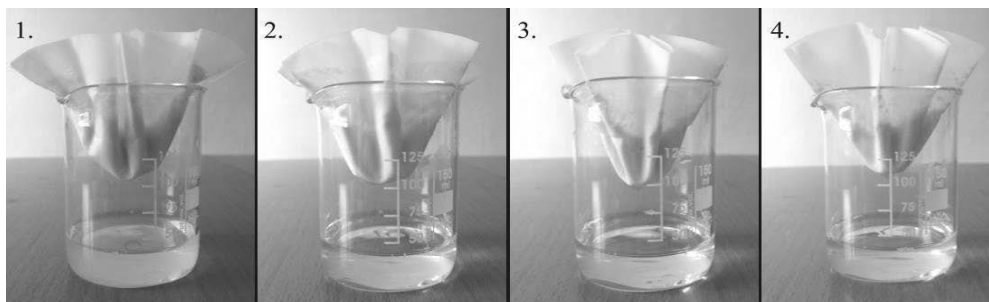


Rysunek 3. Ekstrakcja materiału polimerowego na płycie grzewczej mieszadła magnetycznego

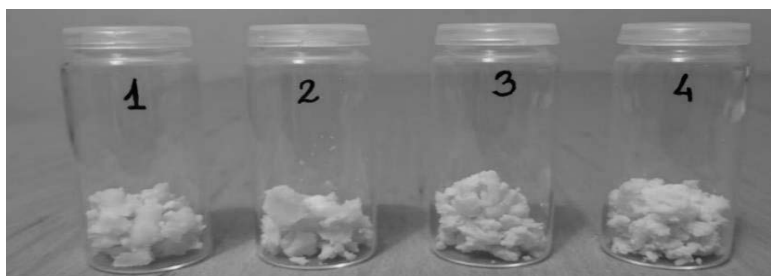
Figure 3. Extraction of the polymer material on the heating plate of a magnetic stirrer

Każdorazowo, do podgrzanego reagenta w postaci mleka, dodawano katalizator w postaci kwasu octowego. Tak przygotowany roztwór doprowadzono do wrzenia, mieszając, aż do wydzielenia się cząstek stałych. W ten sposób, zmieniając objętość mleka i kwasu octowego w podgrzewanym roztworze, przygotowano cztery substancje, o procentowym udziale

objętościowym mleka do kwasu octowego: 70/30, 80/20, 90/10 i 95/5. Substancje te pozostawiono do ochłodzenia, a następnie przesączając przez sączki filtracyjne rozdzielono frakcje stałe od ciekłych (Rysunek 4). Osadzone na sączkach frakcje stałe umieszczono w szklanych pojemniczkach (Rysunek 5), a następnie poddano suszeniu w suszarce laboratoryjnej, w czasie 4h, w temperaturze 50 °C.



Rysunek 4. Rozdzielanie frakcji stałych od ciekłych na bibułkach filtracyjnych
Figure 4. Separating solids from liquids on filter papers



Rysunek 5. Frakcje stałe osadzone na sączkach i umieszczone w szklanych pojemniczkach
Figure 5. Solid fractions deposited on filters and placed in glass containers

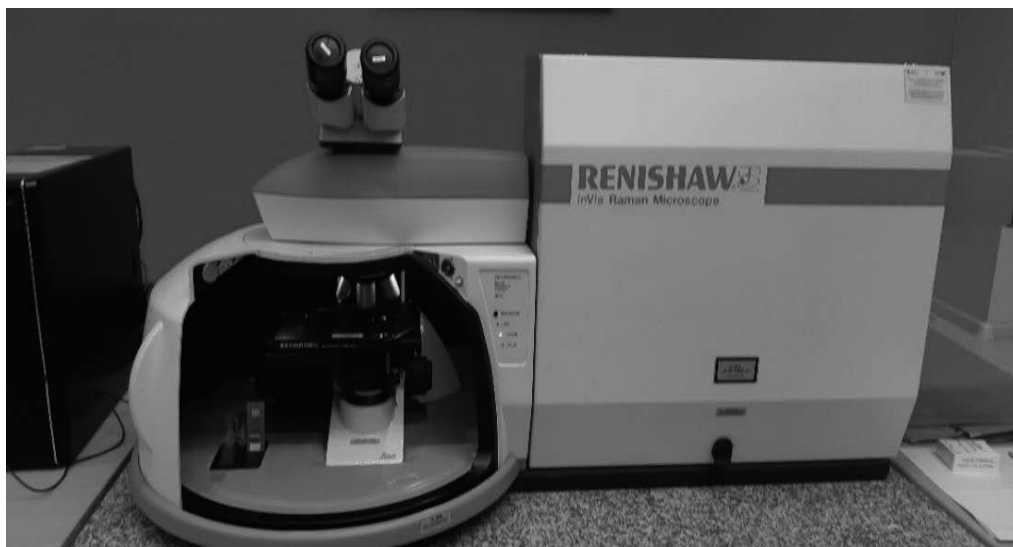
3. BADANIE WYTWORZONYCH PRÓBEK

3.1. Badania próbek przy użyciu spektroskopii ramanowskiej

Badanie za pomocą spektrometru ramanowskiego pozwoliło określić z jakich molekuł zbudowane są wytworzone laboratoryjnie próbki. Wyekstrahowany materiał został poddany badaniu za pomocą ramanowskiego mikroskopu konfokalnego inVia firmy Renishaw, który pokazano na rysunku 6.

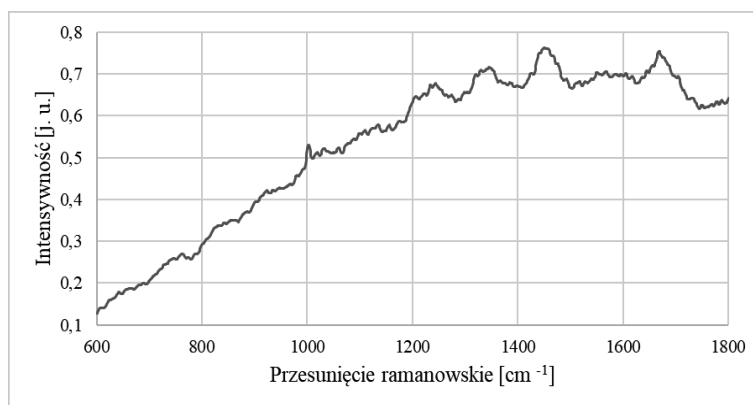
Oddziaływanie występujące między promieniowaniem elektromagnetycznym, a oscylującą cząsteczką, na którą pada, prowadzi do wystąpienia trzech efektów: absorpcji, emisji, a także rozpraszania. Rozpraszanie z kolei dzieli się na sprężyste (zwane rozproszeniem Rayleigha) oraz niesprężyste, które to właśnie jest analizowane w przypadku spektroskopii ramanowskiej. Jest to badanie nieniszczące, o ile nie stosuje się zbyt dużego natężenia promieniowania wzbudzającego. W badaniu wykorzystano jonowy laser argonowy o długości fali wzbudzenia 514,5 nm. Zarejestrowano widmo dostępnej komercyjnie kazeiny, zakupionej od firmy Avantor Performance Materials Poland S.A. (Rysunek 7). Zarejestrowane widmo ramanowskie charakteryzuje się obserwowanym często w przypadku materiałów polimerowych tłem, które przysłania pasma ramanowskie. Tło to jest wynikiem indukowania przejść elektronowych podczas wzbudzania próbki promieniowaniem z zakresu widzialnego. Często ogranicza ono

stosowanie spektroskopii ramanowskiej i nazywane jest tłem fluorescencyjnym. Aby zminimalizować fluorescencję zaleca się zmianę wzbudzającego promieniowania na promieniowanie o większych długościach fal (tak, aby jego energia nie odpowiadała energii przejść elektronowych) lub dodatkowo naświetlać próbki przed pomiarem. Z uwagi na ograniczenia sprzętowe, zastosowano dodatkowe naświetlanie próbek, które polepszyło jakość widm, ale nie usunęło w całości problemu fluorescencji. Widma wytworzonych laboratoryjnie próbek przedstawiono na rysunkach 8-11. Analiza otrzymanych widm pozwoliła zidentyfikować występujące w materiale wiązania. W zarejestrowanych widmach próbek zlokalizowano pasma przy przesunięciu ramanowskim 1300 oraz 1521 cm^{-1} . Oba pasma związane są ze sprzężonymi drganiami rozciągającymi wiązania C–N oraz zginającymi wiązania N–H grup peptydowych. Kolejne zarejestrowane pasmo zarejestrowane przy 1442 cm^{-1} związane jest z drganiami zginającymi wiązania C–H. Pasma występujące przy przesunięciu ramanowskim 1658 cm^{-1} związane jest głównie z drganiami rozciągającymi wiązania C=O. Dodatkowo zidentyfikowane zostało pasmo występujące przy 1003 cm^{-1} . Pochodzi ono od fenyloalaniny ($\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$), która jest podstawowym budulcem większości występujących w naturze białek, w tym także kazeiny.

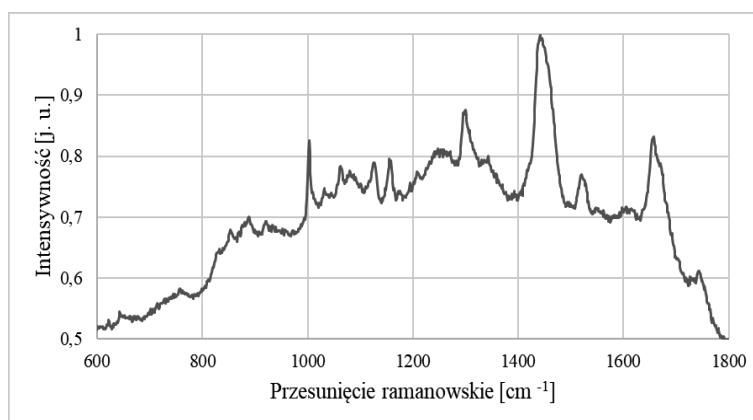


Rysunek 6. Ramanowski mikroskop konfokalny inVia Reflex firmy Renishaw
Figure 6. Renishaw's inVia Reflex confocal Raman microscope

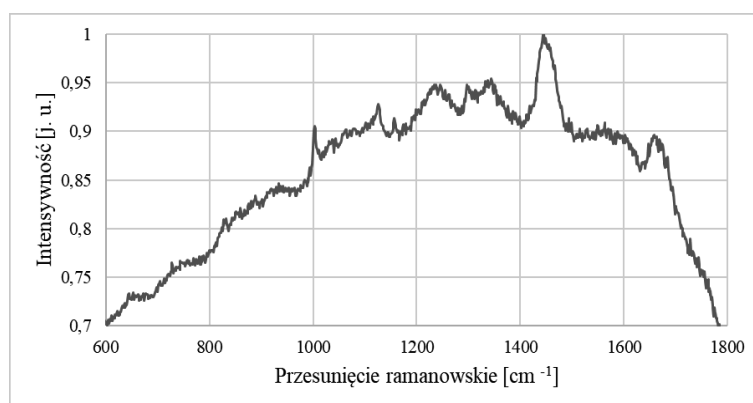
Pasma ramanowskie o największej intensywności, charakterystyczne dla kazeiny, zarejestrowano dla próbki wytworzonej z roztworu o udziale mleka do kwasu octowego w stosunku 70/30. Wraz ze zmniejszeniem udziału kwasu octowego w roztworze do 20% objętości, badane próbki charakteryzowały się pasmami o mniejszej intensywności i o większym poszerzeniu. Widma ramanowskie zarejestrowane dla próbek wytworzonych z roztworów o udziale mleka do kwasu octowego w stosunku 90/10 i 95/5 charakteryzowały się pasmami o najmniejszej intensywności i są do siebie podobne.



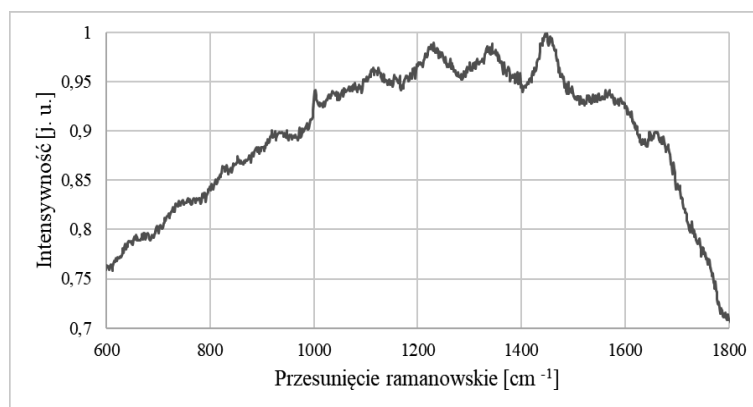
Rysunek 7. Znormalizowane widmo ramanowskie kazeiny komercyjnej
Figure 7. Normalized Raman spectrum of commercial casein



Rysunek 8. Znormalizowane widmo ramanowskie wytworzonej próbki z roztworu o udziale mleka do kwasu octowego w stosunku 70/30
Figure 8. Normalized Raman spectrum of the prepared sample from a solution with the proportion of milk to acetic acid in the ratio 70/30

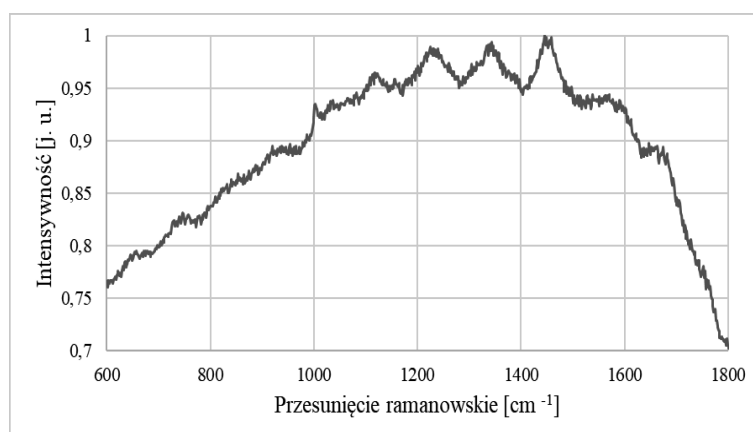


Rysunek 9. Znormalizowane widmo ramanowskie wytworzonej próbki z roztworu o udziale mleka do kwasu octowego w stosunku 80/20
Figure 9. Normalized Raman spectrum of the prepared sample from a solution with the proportion of milk to acetic acid in the ratio 80/20



Rysunek 10. Znormalizowane widmo ramanowskie wytworzonej próbki z roztworu o udziale mleka do kwasu octowego w stosunku 90/10

Figure 10. Normalized Raman spectrum of the prepared sample from a solution with the proportion of milk to acetic acid in the ratio 90/10



Rysunek 11. Znormalizowane widmo ramanowskie wytworzonej próbki z roztworu o udziale mleka do kwasu octowego w stosunku 95/5

Figure 11. Normalized Raman spectrum of the prepared sample from a solution with the proportion of milk to acetic acid in the ratio 95/5

W spektroskopii ramanowskiej pasma zarejestrowane z taką samą mocą lasera, przy tym samym przesunięciu ramanowskim, ale o różnej intensywności wskazują na różnice w uporządkowaniu struktury materiału. Pasma o większej intensywności i mniejszym poszerzeniu, świadczą o bardziej uporządkowanej strukturze niż w przypadku pasm o mniejszej intensywności i większym poszerzeniu. Próbki materiałów wytworzonych z większym udziałem katalizatora w postaci kwasu octowego charakteryzują się większym uporządkowaniem struktury niż próbki wytworzone z mniejszym udziałem katalizatora.

3.2. Badania próbek przy użyciu spektroskopii w podczerwieni

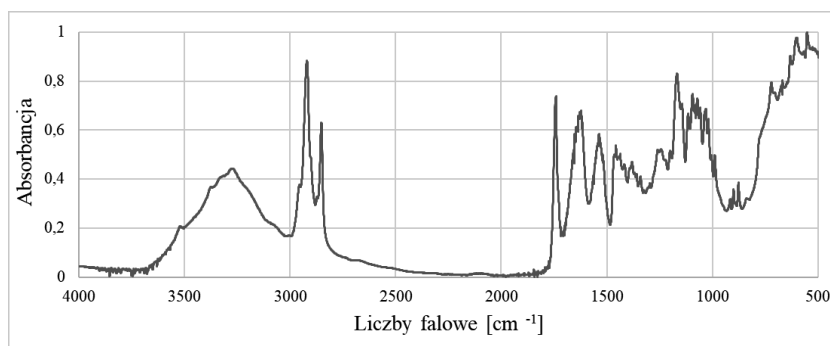
Komplementarnym badaniem do badania ramanowskiego jest badanie w podczerwieni. Wyniki badań otrzymywane są w postaci widm oscylacyjnych, z których można pozyskać informacje dotyczące zarówno struktury występujących w materiale cząstek, jak i ich oddziaływania z otoczeniem. Spektroskopia w podczerwieni jest jedną z podstawowych metod

wykorzystywanych do badania wiązań wodorowych. Dzięki przeprowadzeniu takiego badania możliwe jest określenie grup funkcyjnych występujących w materiale. Próbki poddane zostały badaniu za pomocą spektrometru na podczerwień z transformacją Fouriera (FTiR) firmy Thermo Scientific (Rysunek 12). Spektrometr ten jest dodatkowo wyposażony w przystawkę ATR, umożliwiającą przeprowadzenie badań absorbancji na próbkach nieprzezroczystych dla światła podczerwonego.



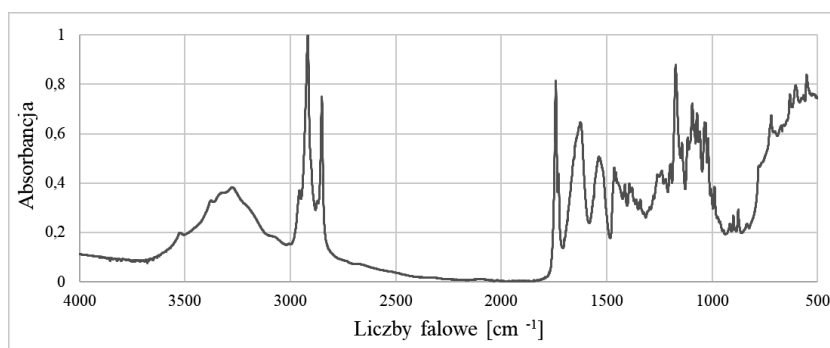
Rysunek 12. Spektrometr na podczerwień z transformacją Fouriera (FTiR), Thermo Scientific
Figure 12. Fourier Transform Infrared (FTiR) spectrometer, Thermo Scientific company

Widma rejestrowano w zakresie średniej podczerwieni, od 2,5 do 25 μm . Znormalizowane widma zestawiono na rysunkach 13-16. Na wszystkich zarejestrowanych widmach zidentyfikowano pasmo wibracyjne przy 3280 cm^{-1} , które wskazuje na występowanie grup karboksylowych (COOH). Powodem występowania tej grupy w materiale jest brak płukania próbek kazeiny po wytrąceniu jej z mleka w środowisku kwaśnym. Kazeina charakteryzuje się występowaniem pasm wibracyjnych przy 2920 i 2850 cm^{-1} pochodzących z grup CH_2 , a dokładniej od zachodzących w niej symetrycznych i asymetrycznych drgań rozciągających wiązania. Wibracje te wskazują na obecność aminokwasów o większej koncentracji grup CH_2 , takich jak arginina, która zawiera trzy grupy CH_2 w linii oraz lizyna, która zawiera sześć atomów węgla w łańcuchach bocznych. Pasma wibracyjne przy 1741 cm^{-1} wskazuje na występowanie grup karbonylowych (C=O). Pasma tych grup zazwyczaj występuje w zakresie $1725 - 1750\text{ cm}^{-1}$, a jego przesunięcie do wyższej wartości świadczy o oddziaływaniach w otoczeniu, czyli o obecności silnych wiązań wodorowych. Ponadto, pasma wibracyjne w przedziale $1300 - 1000\text{ cm}^{-1}$ również pochodzą od grup karbonylowych. Pasma zlokalizowane przy 1622 i 1537 cm^{-1} znajdują się w obszarze rozciągania amidowego (NHCO). Na widmach zarejestrowano także pasma wibracyjne przy 720 cm^{-1} , które pochodzą od drgań wiązań CH_2 i świadczą o ich obecności w grupach $-(\text{CH}_2)_n$.



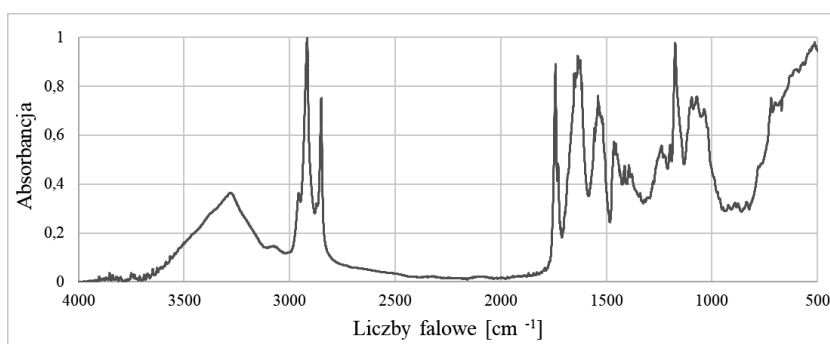
Rysunek 13. Znormalizowane widmo w podczerwieni wytworzonej próbki z roztworu o udziale mleka do kwasu octowego w stosunku 70/30

Figure 13. Normalized infrared spectrum of the prepared sample from a solution with the proportion of milk to acetic acid in the ratio 70/30



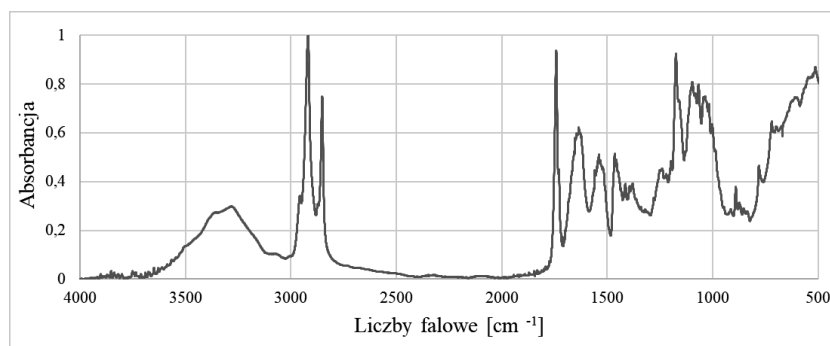
Rysunek 14. Znormalizowane widmo w podczerwieni wytworzonej próbki z roztworu o udziale mleka do kwasu octowego w stosunku 80/20

Figure 14. Normalized infrared spectrum of the prepared sample from a solution with the proportion of milk to acetic acid in the ratio 80/20



Rysunek 15. Znormalizowane widmo w podczerwieni wytworzonej próbki z roztworu o udziale mleka do kwasu octowego w stosunku 90/10

Figure 15. Normalized infrared spectrum of the prepared sample from a solution with the proportion of milk to acetic acid in the ratio 90/10



Rysunek 16. Znormalizowane widmo w podczerwieni wytworzonej próbki z roztworu o udziale mleka do kwasu octowego w stosunku 95/5

Figure 16. Normalized infrared spectrum of the prepared sample from a solution with the proportion of milk to acetic acid in the ratio 95/5

4. PODSUMOWANIE

W ramach pracy, przy użyciu kwasu octowego z białek zawartych w mleku krowim, wyekstrahowano biodegradowalny materiał polimerowy, kazeinę.

Przy użyciu spektrometru ramanowskiego i spektrometru na podczerwień scharakteryzowano otrzymany materiał. We wszystkich wytworzonych próbkach zidentyfikowano molekuly kazeiny. Kazeina to białko złożone, będące głównym przedstawicielem fosfoprotein. Jej fragment peptydowy łączy się ze składnikami niepeptydowymi, przede wszystkim z resztami kwasu ortofosforowego(V), dlatego w składzie oprócz atomów węgla, wodoru, tlenu, azotu i siarki, występuje także fosfor. Materiały polimerowe wytworzone z roztworów mleka z większym udziałem katalizatora w postaci kwasu octowego charakteryzują się większym uporządkowaniem struktury niż próbki wytworzone z mniejszym udziałem katalizatora.

W zarejestrowanych widmach próbek zidentyfikowano charakterystyczne pasma związane ze sprzężonymi drganiami rozciągającymi wiązania C–N oraz zginającymi wiązania N–H grup peptydowych, drganiami zginającymi wiązania C–H, a także drganiami rozciągającymi wiązania C=O. Dodatkowo zidentyfikowane zostało pasmo występujące przy 1003 cm⁻¹. Pochodzi ono od fenyloalaniny, która jest podstawowym budulcem większości występujących w naturze białek, w tym także kazeiny. W spektroskopii ramanowskiej pasma zarejestrowane z taką samą mocą lasera, przy tym samym przesunięciu ramanowskim, ale o różnej intensywności wskazują na różnice w uporządkowaniu struktury materiału. Pasma o większej intensywności i mniejszym poszerzeniu, świadczą o bardziej uporządkowanej strukturze niż w przypadku pasm o mniejszej intensywności i większym poszerzeniu. Próbki materiałów wytworzonych z większym udziałem katalizatora w postaci kwasu octowego charakteryzują się większym uporządkowaniem struktury niż próbki wytworzone z mniejszym udziałem katalizatora.

Kazeina charakteryzuje się występowaniem pasm wibracyjnych pochodzących z grup CH₂, a dokładniej od zachodzących w niej symetrycznych i asymetrycznych drgań rozciągających wiązania. Wibracje te wskazują na obecność aminokwasów o większej koncentracji grup CH₂, takich jak arginina oraz lizyna. Kolejne pasmo oraz pasma w przedziale 1300-1000 cm⁻¹ wskazują na występowanie grup karbonylowych. Zlokalizowano również pasma znajdujące się w obszarze rozciągania amidowego.

Na podstawie przeprowadzonych badań udowodniono, że możliwe jest wytworzenie biodegradowalnego materiału polimerowego w postaci kazeiny przy użyciu mleka i kwasu octowego. Potwierdzają to badania zarówno spektroskopem ramanowskim, jak i badania spektroskopem w podczerwieni. Wyniki spektroskopii ramanowskiej wskazują także na większe uporządkowanie struktury próbek wytworzonych z roztworu mleka z większym udziałem katalizatora w porównaniu do próbek z mniejszą jego ilością.

Informacje dodatkowe

Badania zrealizowano w ramach działań Studenckiego Koła Naukowego LabTech działającego przy Katedrze Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych na wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

LITERATURA

1. L. A. Dobrzański, *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, 2002, WNT, Warszawa
2. M. Blicharski, *Wstęp do inżynierii materiałowej*, 2001, WNT, Warszawa
3. J. F. Rabek, *Współczesna wiedza o polimerach*, 2008, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa
4. <http://www.mechanik.media.pl/artykuly/plasticseurope-raport-tworzywa-fakty-2020-o-kondycji-europejskiego-sektora-tworzyw1.html> *PlasticsEurope – raport: „Tworzywa – Fakty 2020” o kondycji europejskiego sektora tworzyw*
5. I. Gruin, *Materiały polimerowe*, 1996, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa
6. D. Żuchowska, *Polimery Konstrukcyjne*, 2000, WNT, Warszawa
7. I. Stachurek, *Problemy z biodegradacją tworzyw sztucznych w środowisku*, 2012, Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach, 71-108
8. M. Latos, A. Masek, *Biodegradowalne poliestry*, 2017, *Przetwórstwo Tworzyw* 4, 351-357
9. R. A. Gross, B. Kalra, *Biodegradable polymers for the environment*, 2002, *Science* 297(5582), 803-807
10. J. Pielichowski, A. Puszyński, *Technologia tworzyw sztucznych*, 2003, WNT, Warszawa
11. L. Avérous, E. Pollet, *Biodegradable polymers*, 2012, *Environmental silicate nanobiocomposites* (13-39), Springer, Londyn
12. R. Malinowski, *Biotworzywa jako nowe materiały przyjazne środowisku naturalnemu*, 2015, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 18, 215-231
13. S. Łabużek, B. Nowak, J. Pająk, *Syntetyczne modyfikowane folie polietylenowe i ich biodegradacja*, 2003, *Biotechnologia* 4 (63), 110-123
14. A. B. Akinmulewo, O. C. Nwinyi, *Polyhydroxyalkanoate: a biodegradable polymer (a mini review)*, 2019, *Journal of Physics: Conference Series* 1378 (4), p. 042007
15. V. Sharma, R. Sehgal, R. Gupta, *Polyhydroxyalkanoate (PHA): Properties and modifications*, 2021, *Polymer* 212
16. J. Y. Boey, L. Mohamad, Y. S. Khok, G. S. Tay, S. Baidurah, *A Review of the Applications and Biodegradation of Polyhydroxyalkanoates and Poly (lactic acid) and Its Composites*, 2021, *Polymers* 13 (10), 1544
17. S. Maślanka, M. Siołek, Ł. Hamryszak, D. Łopot, *Zastosowanie odpadów z przemysłu mleczarskiego do produkcji polimerów biodegradowalnych*, 2014, *Chemik* 68 (8), 703-709
18. M. Singhvi, D. Gokhale, *Biomass to biodegradable polymer (PLA)*, 2013, *RSC advances* 3 (33), 13558-13568

19. Z. W. Abdullah, Y. Dong, I. J. Davies, S. Barbhuiya, *PVA, PVA blends, and their nanocomposites for biodegradable packaging application*, 2017, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 56 (12), 1307-1344
20. J. Rydz, M. Musioł, B. Zawidlak-Węgrzyńska, W. Sikorska, *Present and future of biodegradable polymers for food packaging applications*, 2018, *Biopolymers for food design*, 431-467
21. I. Vroman, L. Tighzert, *Biodegradable polymers*, 2009, *Materials* (2), 307-344
22. P. Rai, S. Mehrotra, S. Priya, E. Gnansounou, S. K. Sharma, *Recent advances in the sustainable design and applications of biodegradable polymers*, 2021, *Bioresource technology*, 124739
23. K. Kupryaniuk, M. Kręcisz, A. Matysiak, K. Kasprzak, *Naturalne tworzywa biodegradowalne–wybrane aspekty*, 2016, *Wybrane zagadnienia z zakresu ochrony środowiska i energii odnawialnej*, 47-55
24. D. R. Lu, C. M. Xiao, S. J. Xu, *Starch-based completely biodegradable polymer materials*, 2009, *Express polymer letters* 3 (6), 366-375
25. R. Smith (ed.), *Biodegradable polymers for industrial applications*, 2005 CRC Press
26. Y. Zhong, P. Godwin, Y. Jin, H. Xiao, *Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review*, 2020, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 3 (1), 27-35
27. H. A. Khalil, Y. Y. Tye, C. P. Leh, C. K. Saurabh, F. Ariffin, H. M. Fizree, A. Mohamed, A. B. Suriani, *Cellulose reinforced biodegradable polymer composite film for packaging applications*, 2018, *Bionanocomposites for packaging applications*, 49-69
28. S. Doppalapudi, A. Jain, W. Khan, A. J. Domb, *Biodegradable polymers-an overview*, 2014, *Polymers for Advanced Technologies* 25 (5), 427-435
29. P. Pajak, T. Fortuna, I. Przetaczek-Roznowska, *Opakowania jadalne na bazie białek i polisacharydów-charakterystyka i zastosowanie*, 2013, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość.* 2 (78), 5-18
30. L. I. Liang, Y. Luo, *Casein and pectin: Structures, interactions, and applications*, 2020, *Trends in Food Science & Technology* 97, 391-403
31. A. Ptiček Siročić, L. Kratožil Krehula, Z. Katančić, Z. Hrnjak-Murgić, *Characterization of casein fractions–Comparison of commercial casein and casein extracted from cow's milk*, 2016, *Chemical and biochemical engineering quarterly* 30 (4), 501-509
32. H. Chen, H. Wooten, L. Thompson, K. Pan, *Nanoparticles of casein micelles for encapsulation of food ingredients*, 2019, *Biopolymer nanostructures for food encapsulation purposes*, 39-68
33. X. Kong, W. Wu, Y. Hua, C. Zhang, Y. Chen, *Nanostructures of gluten for encapsulation of food ingredients*, 2019, *Biopolymer Nanostructures for Food Encapsulation Purposes*, Academic Press, 287-303