

Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce

Nauki techniczne i inżynieryjne

Część II



www.mlodzinaukowcy.com

Poznań 2018

Redakcja naukowa

dr inż. Jędrzej Nyćkowiak, UPP

dr hab. Jacek Leśny prof. UPP

Wydawca

Młodzi Naukowcy

www.mlodzinaukowcy.com

wydawnictwo@mlodzinaukowcy.com

ISBN (całość 978-83-65677-93-8)

ISBN (wydanie online 978-83-66139-11-4)

ISBN (wydanie drukowane 978-83-66139-10-7)

Ilość znaków w książce: 454 tys.

Ilość arkuszy wydawniczych: 11.3

Data wydania: czerwiec 2018

Niniejsza pozycja jest monografią naukową. Jej rozdziały zostały wydrukowane zgodnie z przesłanymi tekstami po ich zaakceptowaniu przez recenzentów, spis recenzentów zamieszczono na końcu książki. Odpowiedzialność za zgodne z prawem wykorzystanie użytych materiałów ponoszą autorzy poszczególnych rozdziałów.

Spis treści

1. Modelowanie matematyczne metodą wielkich wirów odlewania stalowych wlewków płaskich w krystalizatorze	7
<i>Marcin Bielnicki, Jan Jowsa</i>	
2. Analiza czynników związanych z warunkami przepływu zawiesiny i właściwościami cząstek wpływających na odporność hydroabrazijną	16
<i>Marta Halina Buszko, Alicja Krystyna Krella</i>	
3. Przegląd stanowisk pomiarowych wykorzystywanych do badań odporności hydroabrazyjnej	22
<i>Marta Halina Buszko, Alicja Krystyna Krella</i>	
4. Wpływ przetapiania laserowego na zmiany mikrostruktury stali 22MnB5	29
<i>Dobras Daniel</i>	
5. Wpływ wytłaczania na zmiany mikrostruktury i właściwości mechanicznych stali typu TRIP	36
<i>Dobras Daniel</i>	
6. Analiza strukturalna ferromagnetycznych stopów $\text{Ni}_{45,5-x}\text{Co}_{4,5}\text{Mn}_{36,6}\text{In}_{13,4}\text{Ta}_x$ (gdzie $x=0, 1, 3, 5$) za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej.	43
<i>Fryc Magdalena, Prusik Krystian</i>	
7. Cementy szklano-jonomerowe – przegląd współczesnych materiałów stomatologicznych – właściwości i zastosowanie	52
<i>Fryc Magdalena, Karolus Małgorzata, Kupka Tomasz</i>	
8. Wpływ modyfikacji popiołu lotnego na parametry technologiczne świeżego zaczynu uszczelniającego	59
<i>Kinga Klima, Albert Złotkowski</i>	
9. Analiza zmian mikrostruktury i właściwości mechanicznych modelowych stopów Al-Li po złożonym sposobie odkształcenia	66
<i>Milena Koralnik, Bogusława Adamczyk-Cieślak, Jarosław Mizera</i>	
10. Pomiary średnic rdzenia i opłotu nici auksetycznych metodą mikroskopową.	73
<i>Michał Kwietniewski, Danuta Miedzińska</i>	
11. Wpływ czasu docisku na zmianę masy, twardość oraz wytrzymałość na rozciąganie elementów wykonanych z polilaktydu (PLA)	80
<i>Grzegorz Markiewicz</i>	
12. Wpływ ciśnienia docisku na zmianę masy, twardość oraz wytrzymałość na rozciąganie elementów wykonanych z polilaktydu (PLA)	88
<i>Grzegorz Markiewicz</i>	
13. Wpływ stopnia redukcji na kształtowanie się tekstury odkształcenia w ciągnionym monokryształe Cu	95
<i>Moszczyńska Dorota, Adamczyk-Cieślak Bogusława, Tokarski Tomasz, Mizera Jarosław</i>	
14. Ocena mikrostruktury i wybranych właściwości złączy spawanych stali platerowanych tytanem	102
<i>Marcin Ptasiński</i>	
15. Ocena mikrostruktury złączy platerowanego stali niestopowej i stopowej	110
<i>Marcin Ptasiński</i>	
16. Dobór metody przygotowania karbu mechanicznego do przeprowadzenia próby odporności na pękanie techniką zginania zminiaturyzowanych próbek	117
<i>Romelczyk-Baishya Barbara, Stępniewska Malwina, Maj Piotr</i>	

17. <i>N,N</i>-diheksylo-<i>N'</i>-hydroksypirydino-2-karboksimidoamid jako reduktor jonów Cr(VI)	126
<i>Wojciechowska Irmina, Aksamitowski Przemysław, Wójcik Grzegorz, Wieszczycka Karolina</i>	
18. Płytki obwodów drukowanych – od gramofonów po loty w kosmos	132
<i>Wojciechowska Irmina, Aksamitowski Przemysław, Wieszczycka Karolina</i>	
19. Wyciskanie stopu aluminium otrzymanego z proszków z udziałem fazy ciekłej	139
<i>Zyguła Krystian</i>	
20. Zagęszczanie i wyciskanie na gorąco kompozytu na osnowie stopu aluminium umocnionego cząstkami węgla krzemu	145
<i>Zyguła Krystian</i>	

Przedmowa

Szanowni Państwo, wydawnictwo „Młodzi Naukowcy” oddaje do rąk czytelnika pięć monografii dotyczących nauk technicznych i inżynierskich. W prezentowanych monografiach poruszane jest bardzo szeroki przekrój zagadnień, jednak każda z osobna składa się z kilkunastu rozdziałów, spójnych tematycznie i dających jednocześnie bardzo dobry przegląd tematyki naukowej jaką zajmują się studenci studiów doktoranckich lub ich najmłodszy absolwenci, którzy uzyskali już stopień doktora.

Pierwszą z monografii poświęcono w części rewitalizacji dawnych dworów i pałaców, wiele z nich przez lata funkcjonowało w ramach Państwowych Gospodarstw Rolnych, po ich upadku te, które szybko nie znalazły nowego gospodarza zaczęły popadać w ruinę. Obecnie część z nich, ale głównie duże rezydencje jest przekształcana w obiekty hotelarskie, ale niestety wiele mniejszych wkrótce zamieni się w ruiny, które już nigdy nie odzyskają dawnej świetności. Duża część z tych obiektów kształtowała w przeszłości kanony piękna, w monografii rozważa się rolę piękna w architekturze współczesnej jak i przyciągającą wzrok architekturę Las Vegas.

Druga z monografii traktuje o zagadnieniach technicznych i materiałach wykorzystywanych w produkcji przemysłowej. Znajdziemy tu szereg rozdziałów o produkcji stali, różnego typu stopów, oraz tworzyw sztucznych. Do tych ostatnich zalicza się przykładowo poliaktyd, który należy do grupy tworzyw biodegradowalnych z udziałem mikroorganizmów, ale jego zbyt niskie właściwości wytrzymałościowe ograniczały jego stosowanie. Obecnie cały czas intensywnie pracuje się nad polepszeniem właściwości tego typu materiałów, tak aby spełniały różnego typu wymagania, a jednocześnie w przyszłości ulegały pełnej degradacji.

Trzecia monografia zawiera rozdziały dotyczące efektywności pracy ogniw fotowoltaicznych, analizy sposobów otrzymywania paliw do silników pochodzenia roślinnego oraz opis metod stosowanych w badaniach związanych z ochroną środowiska w tym detekcji węglowodorów. Dodatkowo, część rozdziałów dotyczy zarządzania produkcją, jakością i problematyki optymalizacji.

Czwarta z monografii rozpoczyna się rozdziałami dotyczącymi odnawialnych źródeł energii. Rozważa się tu bezpieczeństwo energetyczne i wpływ OZE na jego zachowanie w skali kraju. Kolejne rozdziały dotyczą roli miejskich centrów logistycznych, których budowa może zmniejszyć ciężarowy ruch w obrębie miasta, co z wielu powodów byłoby niezwykle korzystne. Podobna tematyka poruszana jest w aspekcie funkcjonowania komunikacji nocnej na przykładzie Krakowa oraz komunikacyjnej dostępności ważnych miejsc w miastach.

W ostatniej, piątej monografii poruszono techniczne zagadnienia związane z pomiarami laboratoryjnymi. Ponadto. W kilku rozdziałach zajmowano się sposobami wykrywania uszkodzeń i oceny ryzyka w różnego typu sieciach przesyłowych. Analizowano tu sieci wodociągowe wraz z oczyszczalnią ścieków oraz linie elektroenergetyczne. W pierwszym przypadku trudno o bezpośredni monitoring, natomiast analiza dokumentów i dotychczas występujących usterek może posłużyć do oceny ryzyka i niezawodności tego typu sieci. Dla linii elektroenergetycznych oraz paneli fotowoltaicznych analizowano możliwości ich oceny wizualnej za pomocą dronów i specjalistycznego oprogramowania, które w sposób automatyczny może rozpoznawać uszkodzenia.

Powyżej przedstawiłem tylko wybrane zagadnienia poruszane w pięciu monografiach z zakresu nauk technicznych i inżynierskich. Czytelnikom życzę wielu przemyśleń związanych z tematyką zaprezentowanych prac badawczych. Ja uważam, że doktoranci i młodzi badacze z pasją i bardzo profesjonalnie podchodzą do swojej pracy, a doświadczenie jakie nabierają publikując prace w monografiach wydawnictwa Młodzi Naukowcy, pozwoli im udoskonalać swój warsztat pracy.

dr hab. Jacek Leśny
prof UPP

1. Modelowanie matematyczne metodą wielkich wirów odlewania stalowych wlewków płaskich w krystalizatorze

Mathematical modeling of continuous casting of slabs in mould using large eddy simulation method

Marcin Bielnicki, Jan Jowsa

Katedra Ekstrakcji i Recyrkulacji Metali, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Politechnika Częstochowska

Opiekun naukowy: prof. dr hab. inż. Jan Jowsa

Marcin Bielnicki: bielnicki.marcin@wip.pcz.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki modelowania matematycznego ciągłego odlewania stalowego wlewka płaskiego. Badanym obiektem był wykonany w skali pomniejszonej laboratoryjny model krystalizatora. Na podstawie wykonanych obliczeń numerycznych dokonano analizy przepływu wody w modelu krystalizatora. Wyniki obliczeń komputerowych porównano z wynikami eksperymentu laboratoryjnego.

1. Wstęp

Pod pojęciem „modelowanie” rozumie się zastosowanie fundamentalnej wiedzy lub doświadczenia do symulacji lub opisu działania rzeczywistego systemu (układu), w celu uzyskania konkretnych korzyści. Wśród wielu rodzajów modelowania wyróżnić można modelowanie matematyczne, gdzie do opisu stanu lub zachowania pewnego układu wykorzystuje się prawa i zależności matematyki. Jednym z działów modelowania matematycznego jest obliczeniowa dynamika płynów (*CFD – Computational Fluid Dynamics*), wykorzystująca metody numeryczne i algorytmy obliczeniowe do rozwiązywania zagadnień przepływu płynów. Poprzez rozwiązanie układu równań różniczkowych, opisujących ruch płynu możliwym jest przybliżone wyznaczenie parametrów opisujących stan ośrodka ciekłego, takich jak: prędkość, ciśnienie, temperatura itp. Do numerycznego wyznaczenia problemu przepływu płynu wykorzystuje się metody: różnic skończonych, elementów skończonych oraz objętości kontrolnych, których wspólną cechą jest dyskretyzacja. Dyskretyzacja w przypadku pierwszej metody dotyczy bezpośrednio równań ruchu, natomiast dla dwóch pozostałych metod odnosi się do geometrii obszaru obliczeniowego.

2. Cel i zakres badań

Obecnie zdecydowaną większość półwyrobów stalowych wytwarza się wykorzystując metodę ciągłego odlewania (COS) (Steel Statistical Yearbook 2016), w której zapoczątkowanie procesu krzepnięcia ma miejsce wewnątrz chłodzonej wodą formy – krystalizatora. Krzepnący wlewk z utworzoną cienką warstwą naskórka oraz ciekłym rdzeniem jest sukcesywnie wyciągany z krystalizatora i transportowany do strefy chłodzenia wtórnego. Rosnące wymagania stawiane przez odbiorców półwyrobów stalowych nakładają konieczność poszukiwania poprawy jakości odlewanych wlewków. Literatura światowa wskazuje, że istotny procent wad wlewków bierze swój początek w krystalizatorze i związany jest z turbulentnym charakterem przepływu ciekłej stali (Hibbeler i in 2011; Lee i in. 2012). Dlatego też próba opisanie i optymalizacji ruchu ciekłej stali w krystalizatorze daje duże możliwości poprawy jakości odlewanych wlewków ciągłych. Jedną z najbardziej perspektywicznych metod optymalizacji pracy krystalizatora COS jest metoda oparta na obliczeniach CFD.

W niniejszej pracy podjęto próbę weryfikacji wyników doświadczalnych za pomocą symulacji komputerowych z wykorzystaniem modelu LES-Smagorinsky-Lilly.

3. Opis równań modelu matematycznego LES-Smagorinsky-Lilly

W opisywanym modelu matematycznym duże struktury turbulentne (o wielkości porównywalnej do długości charakterystycznej, np. grubości warstwy przyściennej lub rozmiaru oczka siatki obliczeniowej) rozwiązywane są metodą bezpośredniego całkowania numerycznego, natomiast struktury wirowe o mniejszej skali są modelowane. Do układu równań różniczkowych w modelu wielkich wirów stosuje się filtrację przestrzenną, mającą na celu odfiltrowanie wszystkich skal mniejszych od wielkości zastosowanego filtra, korzystając z następującego wyrażenia:

$$\bar{\Phi}(x) = \int_D \Phi(x') G(x, x') dx' \quad (1)$$

gdzie: D – domena obliczeniowa, G – funkcja filtrująca określająca rozmiar struktur wirowych, rozwiązywanych w sposób bezpośredni. Stosując operację filtrowania dla równania ciągłości i pędu otrzymuje się zależności:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \bar{u}_i) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \bar{u}_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \bar{u}_i \bar{u}_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} (\sigma_{ij}) - \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} - \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} \quad (3)$$

gdzie: σ_{ij} – tensor naprężeń ze względu na lepkość molekularną wyrażony jest równaniem:

$$\sigma_{ij} \equiv \left[\mu \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) \right] - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial \bar{u}_l}{\partial x_l} \delta_{ij} \quad (4)$$

natomiast τ_{ij} wyraża naprężenia występujące w strukturach o mniejszym rozmiarze niż wielkość oczka siatki numerycznej:

$$\tau_{ij} \equiv \overline{\rho u_i u_j} - \rho \bar{u}_i \bar{u}_j \quad (5)$$

Stosując operację filtrowania możliwym jest podział struktur wirowych na te, rozwiązywane w sposób bezpośredni oraz na struktury modelowane. Naprężenia turbulentne w strukturach o rozmiarach mniejszych niż rozmiar filtra oblicza się – podobnie jak w modelach RANS (*Reynolds Averaged Navier Stokes*), wykorzystując hipotezę Boussinesq'a, otrzymując podsiatkowy tensor naprężeń w następującej postaci:

$$\tau_{ij} - \frac{1}{3} \tau_{kk} \delta_{ij} = -2 \mu_t \bar{S}_{ij} \quad (6)$$

gdzie: μ_t – lepkość turbulentna w skali podsiatkowej, τ_{ij} – tensor naprężeń w skali podsiatkowej,

τ_{kk} – izotropowy człon naprężeń w skali podsiatkowej, $\bar{S}_{ij}$ – tensor szybkości odkształcenia, zdefiniowany jest jako:

$$\bar{S}_{ij} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) \quad (7)$$

Korzystając z kodu obliczeniowego Ansys-Fluent[®], wartość μ_t , obliczana jest przy pomocy jednego z zaimplementowanych modeli podsiatkowych. Na potrzeby symulacji turbulentnego ruchu fazy ciekłej (wody) wybrano model zaproponowany przez Smagorinsky'ego (Smagorinsky 1963), który opisany jest następującymi zależnościami matematycznymi:

$$\mu_t = \rho L_s^2 |\bar{S}| \quad (8)$$

$$|\bar{S}| \equiv \sqrt{2\bar{S}_{ij}\bar{S}_{ij}} \quad (9)$$

$$L_s = \min(\kappa d, C_s \Delta) \quad (10)$$

$$\Delta = V^{\frac{1}{3}} \quad (11)$$

gdzie: L_s – droga mieszania w skali podsiatkowej, κ – stała Kármán'a, d – odległość od najbliższej ściany, C_s – stała Smagorinsky'ego równa 0,1, Δ – lokalny rozmiar siatki, V – objętość komórki obliczeniowej.

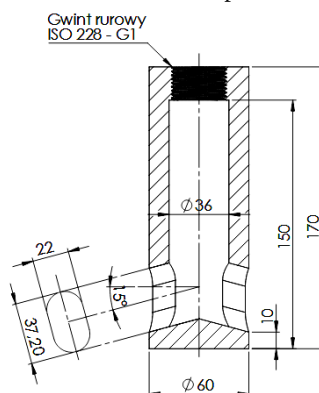
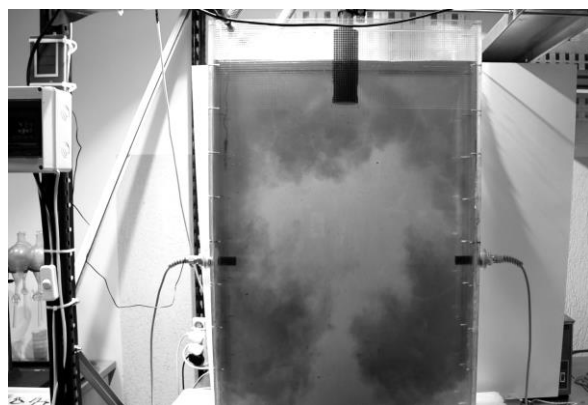
4. Obiekt badawczy

Badanym obiektem był laboratoryjny model krystalizatora służącego do odlewania stalowych wlewków płaskich o wymiarach przekroju poprzecznego $0,22 \text{ m} \times 1,5 \text{ m}$. Model wykonany jest w pomniejszonej skali liniowej $Sl = 0,4$. Wysokość całkowita modelu krystalizatora równa jest 1 m. W warunkach laboratoryjnych ciekła stal zastępowana jest wodą. Fotografię stanowiska laboratoryjnego podczas prowadzenia eksperymentu przedstawiono na Rys.1a. Dokładny opis budowy i zasady działania stanowiska znajduje się w publikacji (Bielnicki i Jowśa 2017). Woda dostarczana jest do modelu krystalizatora przez wylew zanurzeniowy, którego wymiary charakterystyczne przedstawiono na Rys.1b. Wylew zanurzany jest w wodzie na głębokość równą 0,086 m. Prędkość odlewania wlewka stalowego przyjęto jako równą 1,3 m/min, co przeliczając, z zastosowaniem kryteriów podobieństwa (Bielnicki i Jowśa 2017), odpowiada natężeniu przepływu wody $q_m = 43,3 \text{ l/min}$.

5. Metodyka badań

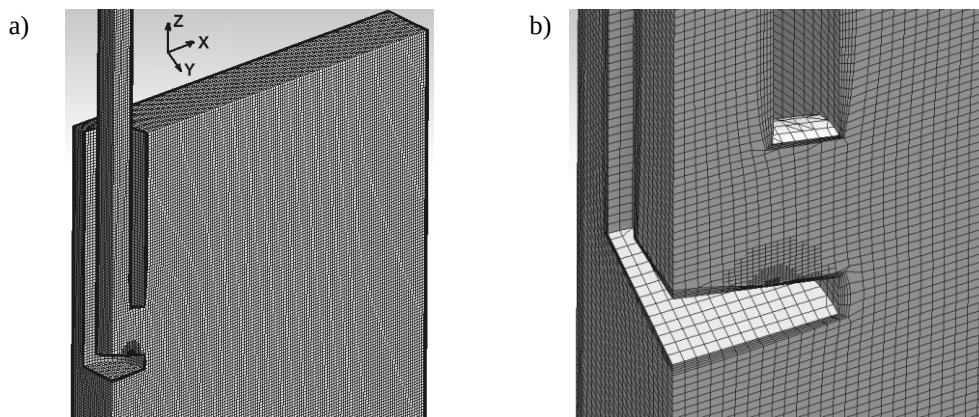
Wirtualną, trójwymiarową replikę modelu krystalizatora i wylewu zanurzeniowego wykonano w programie Gambit. Biorąc pod uwagę podwójną symetrię analizowanego obiektu zdecydowano, że model wirtualny uwzględniał będzie jedynie $\frac{1}{4}$ obiektu rzeczywistego. Siatkę obliczeniową, dyskretyzującą rozpatrywaną geometrię na skończoną liczbę elementów, wykonano w programie Ansys-Meshing®. Długość krawędzi komórki obliczeniowej przyjęto jako 0,002 m. Dodatkowo, korzystając z narzędzia „Inflation”, siatkę zagęszczono w warstwach przyściennych. Utworzona w ten sposób siatka dyskretyzacyjna złożona była z około $162 \cdot 10^4$ komórek obliczeniowych.

Rys. 1. Stanowisko laboratoryjne: a) fotografia stanowiska w warunkach prowadzenia



doświadczenia, b) wymiary charakterystyczne modelu wylewu zanurzeniowego.

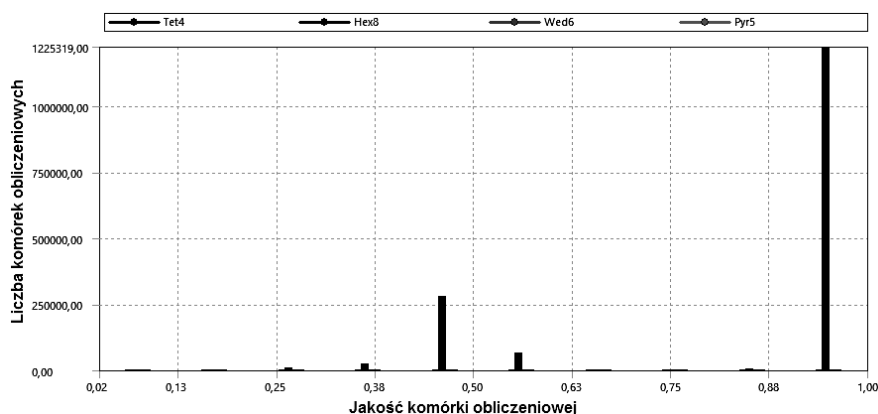
Wirtualny model badanego obiektu, wraz z siatką obliczeniową, przedstawiono na Rys.2a, natomiast na Rys.2b zaprezentowano powiększony fragment modelu obejmujący rejon wylewu zanurzeniowego.



Rys. 2. Siatka obliczeniowa wygenerowana dla rozpatrywanej geometrii: a) widok ogólny, b) powiększenie obszaru otworu wylelowego.

Test jakości siatki obliczeniowej przeprowadzono, korzystając z narzędzia „Quality” (Bielnicki i Jowśa 2015). Wyniki testu jakości siatki, w formie wykresu, przedstawiono na Rys.3. Jakość siatki jest tym wyższa, im większa ilość komórek obliczeniowych ma wartość zbliżoną do jedności.

Obliczenia numeryczne wykonano w programie Ansys-Fluent®. Rozwiązywany układ równań obejmował równania zachowania masy i pędu, zestaw równań opisujących turbulentny charakter przepływu cieczy oraz równania modelu wielofazowego. Przepływ turbulentny modelowano w trybie nieustalonym, stosując model turbulencji Realizable $k-\epsilon$ oraz model LES, sprzężony z modelem podsiatkowym Smagorinsky-Lilly. Poszczególnym płaszczyznom modelu przypisano warunki brzegowe analogicznie jak w publikacji (Bielnicki i in. 2016). W warunkach laboratoryjnego modelowania ciągłego odlewania stalowego wlewka płaskiego, powyżej powierzchni swobodnej wody występuje atmosfera otaczającego powietrza. W obliczeniach komputerowych, kształt i ruch lustra wody modelowano stosując wielofazowy model numeryczny Volume of Fluid. Poszczególnym fazom układu przypisano następujące właściwości fizykochemiczne: dla wody – gęstość $\rho_w = 998,2 \text{ kg/m}^3$, lepkość dynamiczna $\mu_w = 0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, dla powietrza – gęstość $\rho_p = 1,225 \text{ kg/m}^3$, lepkość dynamiczna $\mu_p = 1,7894 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Napięcie międzyfazowe woda-powietrze przyjęto równe $0,07199 \text{ N/m}$. Sprężenia pomiędzy polem ciśnienia a polem prędkości dokonano stosując algorytm SIMPLEC.



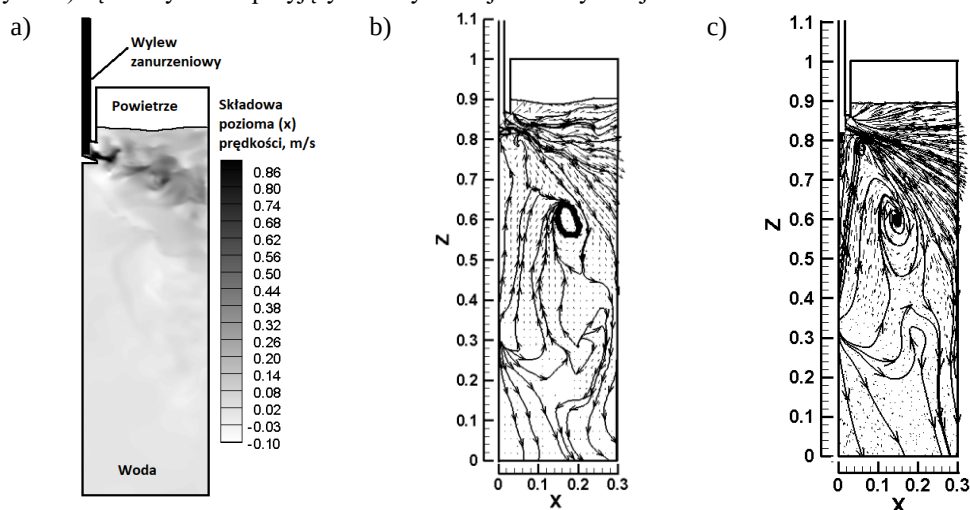
Rys. 3. Wyniki testu jakości siatki obliczeniowej wygenerowanej dla rozpatrywanej geometrii.

Przed rozpoczęciem obliczeń przyjęto wysokość słupa wody w modelu krystalizatora równą $0,89 \text{ m}$. Na powierzchni swobodnej wody ustawiono trzy, wirtualne punkty pomiarowe o współrzędnych: P1(0,05; 0; 0,89), P2(0,16; 0; 0,89), P3(0,27; 0; 0,89), służące do monitorowania

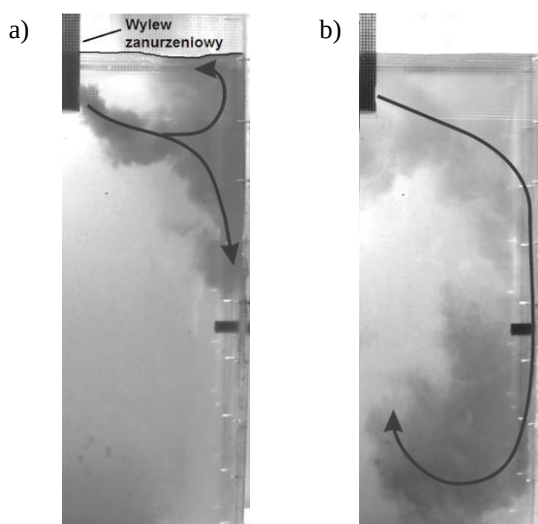
zmian wysokości słupa wody w trakcie symulacji procesu odlewania. Na poziomie 2 cm poniżej lustra wody ustawiono trzy punkty pomiarowe o współrzędnych: P4(0,05; 0; 0,87), P5(0,16; 0; 0,89), P6(0,27; 0; 0,89), mierzące składową poziomą (x) prędkości wody podczas symulacji numerycznej. We wszystkich punktach pomiarowych, dane rejestrowano z częstotliwością 2 Hz. Symulację numeryczną wykonano dla okresu czasu równego 230 s procesu odlewania. Dla pierwszych 110 s obliczeń stosowano model turbulencji Realizabla k- ϵ i krok czasowy równy 0,01 s. Po tym okresie czasu stwierdzono, że pole prędkości osiągnęło stan ustalony, a następnie aktywowano model LES. Dalsze obliczenia prowadzono z krokiem czasowym równym 0,001. Rozwiązanie układu równań uznawano za zbieżne, gdy wartości wszystkich rezyduów osiągną wartości poniżej 0,001.

6. Wyniki

W krystalizatorze do ciągłego odlewania stalowych wlewków płaskich formować mogą się trzy rodzaje struktury hydrodynamicznej: DRF (*Double Roll Flow*) – kiedy w każdej z połów krystalizatora występują dwie struktury wirowe o przeciwnym kierunku ruchu, SRF (*Single Roll Flow*) – kiedy w każdej połowie krystalizatora wyodrębnić można jedną strefę cyrkulacyjną oraz PUF (*Permanent Unstable Flow*) – wtedy w krystalizatorze przepływ jest niestabilny, charakteryzujący się dużą ilością zmiennych w czasie struktur wirowych. Na Rys.4 przedstawiono kontury obrazujące wartość składowej poziomej (x) prędkości wody i wektorowe pole prędkości wody po okresie czasu $\Delta t=203$ sekundy od rozpoczęcia symulacji numerycznej, a także uśrednione wektorowe pole prędkości dla ostatnich 40 sekund symulacji. Ujemne wartości oznaczają, że ruch wody odbywa się od węższej ściany krystalizatora, w kierunku wylewu zanurzeniowego. Zaprezentowane ilustracje odnoszą się do płaszczyzny symetrii modelu krystalizatora, równoległej do jego szerszych ścian. Na Rys.5 przedstawiono dokumentację fotograficzną eksperymentu laboratoryjnego, w którym wizualizowano strukturę hydrodynamiczną w modelu krystalizatora, podając do wylewu zanurzeniowego wodny roztwór KMnO_4 . Zaprezentowane fotografie odnoszą się do dwóch wybranych chwil charakterystycznych: 1 oraz 5 sekund od momentu podania znacznika. Warunki prowadzenia eksperymentu (natężenie przepływu wody, głębokość zanurzenia wylewu, geometria wylewu) są identyczne z przyjętymi w symulacji numerycznej.



Rys. 4. Składowa pozioma (x) prędkości wody po okresie czasu $\Delta t=203$ sekundy symulacji numerycznej: a) wartość prędkości, b) pole wektorowe oraz c) uśrednione wektorowe pole prędkości dla ostatnich 40 sekund symulacji.



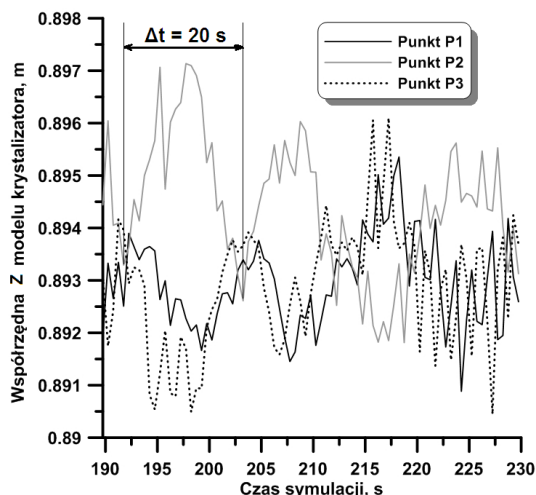
Rys. 5. Struktura hydrodynamiczna formująca się w laboratoryjnym modelu krystalizatora po okresie czasu: a) 1, b) 5 sekund od chwili podania znacznika.

Największe wartości składowej poziomej (x) prędkości wody występują w obszarze oddziaływania rdzenia strumienia zasilającego (Rys.4a). Wraz ze zwiększaniem odległości od strumienia, w wyniku dyssypacji energii kinetycznej, prędkość wody sukcesywnie zmniejsza się. Na podstawie analizy wektorowego pola prędkości dla wybranej chwili charakterystycznej stwierdzono obecność jednej strefy recyrkulacyjnej, której centrum zlokalizowane jest w odległości 0,4 m poniżej górnej krawędzi krystalizatora. W związku z powyższym obliczoną numerycznie strukturę hydrodynamiczną należy zakwalifikować jako SRF. Przepływ wody poniżej wylewu zanurzeniowego, w pobliżu ściany krystalizatora przyjmuje charakter strumieni opadających. W dolnej części krystalizatora, część tych strumieni zmienia kierunek i w formie przepływu wstecznego przemieszcza się w stronę wylewu zanurzeniowego. Dodatkowo, analiza Rys.4b wskazuje na znaczny stopień rozproszenia strumienia zasilającego. Uśrednione wektorowe pole prędkości potwierdza, że obliczona struktura hydrodynamiczna dla danych warunków odlewania charakteryzuje się obecnością jednej, wyraźnej strefy cyrkulacyjnej.

Analiza dokumentacji fotograficznej przebiegu eksperymentu laboratoryjnego, po sekundzie od chwili podania znacznika (Rys.5a), wskazuje, że przepływ wody odpowiada strukturze hydrodynamicznej DRF. Wyraźnie widoczny jest podział głównego strumienia zasilającego na dwa oddzielne strumienie, z których jeden skierowany jest w stronę powierzchni swobodnej wody, natomiast drugi przemieszcza się – wzdłuż węższej ściany – w kierunku dolnej połowy krystalizatora. Po okresie czasu $\Delta t = 5$ sekund od chwili podania wodnego roztworu KMnO_4 , w wyniku rozproszenia się znacznika, trudno jest jednoznacznie określić kierunki przepływu w warstwach położonych bezpośrednio poniżej lustra wody. Poniżej wylewu zanurzeniowego przepływ przyjmuje postać strumieni opadających, które tuż powyżej dolnej krawędzi modelu krystalizatora zmieniają kierunek i przemieszczają się w stronę wylewu. W wyniku dalszego rozpraszania się znacznika w objętości modelu krystalizatora, trudnym było jednoznacznie wskazać centrum uformowanej strefy cyrkulacyjnej.

Analiza wyników obliczeń numerycznych oraz dokumentacji eksperymentu laboratoryjnego dostarcza dodatkowej informacji, jaką jest kształt powierzchni swobodnej wody. Stwierdzono dużą zgodność wyników otrzymanych na podstawie modelowania matematycznego oraz fizycznego (Rys.4a i Rys.5a). W obu przypadkach zaobserwowano, że na powierzchni lustra wody tworzy się fala, której ugięcie następuje pomiędzy węższą ścianą krystalizatora a wylewem zanurzeniowym. W eksperymencie laboratoryjnym ugięcie fali występuje bliżej ściany krystalizatora niż ma to miejsce w obliczeniach numerycznych, jednakże jest to prawdopodobnie spowodowane wyborem chwil

charakterystycznych. Dodatkowo, porównując kształt powierzchni swobodnej wody dla dwóch chwil charakterystycznych eksperymentu laboratoryjnego można zauważyć, że kształt lustra ulega zmianie wraz z postępem procesu odlewania. Na Rys.6 przedstawiono wykres, ilustrujący obliczone numerycznie zmiany poziomu lustra wody dla wybranych punktów monitorowania: P1, P2 oraz P3. Poziom powierzchni swobodnej wody monitorowano dla ostatnich 40 sekund symulacji, prowadzonej z wykorzystaniem modelu LES-Smagorinsky-Lilly.

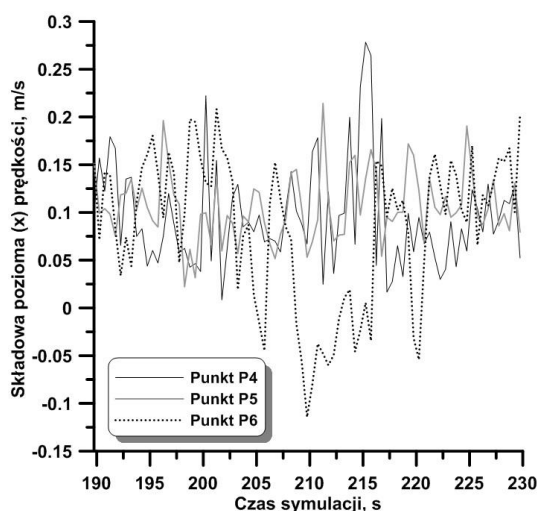


Rys. 6. Ilustracja zmian poziomu lustra wody na podstawie modelowania matematycznego

Różnica pomiędzy maksymalnym a minimalnym zarejestrowanym poziomem lustra wody wyniosła odpowiednio: 0,0045 m dla punktu P1, 0,0053 m dla punktu P2 oraz 0,00565 m dla punktu P3. Oznacza to, że amplituda formującej się na powierzchni swobodnej wody fali rośnie wraz ze zmianą współrzędnych punktu pomiarowego, od wylewu zanurzeniowego, w kierunku węższej ściany modelu krystalizatora. Na podstawie analizy krzywych zarejestrowanych przez poszczególne punkty monitorowania można stwierdzić, że zmiany poziomu wody charakteryzują się periodycznością, a okres tych zmian wynosi w przybliżeniu 20 sekund. W tym okresie czasu, w zależności od punktu monitorowania, wartość współrzędnej Z określającej poziom lustra wody w krystalizatorze osiąga maksimum (punkt P2) lub minimum (punkt P1 i P3), po czym wraca do wartości początkowej. Dodatkowo zaobserwowano, że w momencie zapoczątkowania podnoszenia/obniżania się poziomu lustra wody w pobliżu wylewu zanurzeniowego (punkt P1) i ściany krystalizatora (punkt P3), ma miejsce zapoczątkowanie obniżania/podnoszenia poziomu powierzchni swobodnej w punkcie P2 (połowa odległości pomiędzy wylewem zanurzeniowym a węższą ścianą modelu).

Dopełnieniem analizy obliczeń numerycznych była analiza zmian wartości składowej poziomej (x) prędkości wody w warstwach przypowierzchniowych, przedstawiona w formie wykresu na Rys.7, uwzględniająca ostatnie 40 sekund symulacji numerycznej. Ujemne wartości wskazują, że woda przepływa od węższej ściany krystalizatora, w kierunku wylewu zanurzeniowego.

W poszczególnych punktach monitorowania zarejestrowano następujące wartości minimalne oraz maksymalne prędkości: dla punktu P4, min = 0,008 m/s, max = 0,278 m/s, dla punktu P5, min = 0,022 m/s, max = 0,214 m/s, dla punktu P6, min = 0,114 m/s, max = 0,208 m/s. Wyniki modelowania matematycznego wskazują, że w warstwach przypowierzchniowych przepływ charakteryzuje się zmiennością, co w realnych warunkach może być przyczyną „porywania” kropeł ciekłego żużla krystalizatorowego (Hibbeler i in. 2011; Lee i in. 2012). Fluktuacyjny charakter przepływu w górnym obszarze krystalizatora potwierdzają także wyniki badań laboratoryjnych (Chaudhary i in. 2011) oraz pomiarów przemysłowych (Cho i in. 2014).



Rys. 7. Ilustracja zmian składowej poziomej (x) prędkości wody na podstawie modelowania matematycznego.

7. Wnioski

Wykorzystując metodę LES-Smagorinsky-Lilly, wykonano symulację numeryczną przepływu wody w laboratoryjnym modelu krystalizatora do ciągłego odlewania stalowych wlewków płaskich. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że:

- obliczona struktura hydrodynamiczna charakteryzuje się obecnością jednej, wyraźnej strefy cyrkulacyjnej,
- uzyskano bardzo dobrą zgodność kształtu lustra wody dla obliczeń numerycznych oraz eksperymentu laboratoryjnego,
- poziom powierzchni lustra wody ulega periodycznym zmianom. Charakterystyczny okres czasu zaobserwowanych zmian wynosi ok. 20 sekund,
- przepływ wody w górnym obszarze modelu krystalizatora ma charakter fluktuacyjny, co potwierdzają wykresy prędkości zarejestrowane przez punkty pomiarowe. Także eksperymenty laboratoryjne oraz wyniki pomiarów przemysłowych innych autorów, dostępne w literaturze naukowej, potwierdzają zmienny charakter przepływu w krystalizatorze.

PODZIĘKOWANIE

Praca naukowa zrealizowana w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki PRELUDIUM 9 nr 2015/17/N/ST8/02138.

8. Literatura

- Bielnicki M, Jowska J (2015) Metodologia symulacji numerycznej kształtowania się powierzchni międzyfazowej ciekły metal/ciekły żużel w krystalizatorze do ciągłego odlewania stali. Wybrane zagadnienia technologii procesowych w przemyśle: 35-56.
- Bielnicki M, Jowska J, Przegrzałek P (2016) Określenie prędkości powierzchniowej w krystalizatorze do ciągłego odlewania wlewków płaskich. Hutnik-Wiadomości Hutnicze 83(5): 203-208.
- Bielnicki M, Jowska J (2017) Modeling of Steel-liquid Slag Interfacial Boundary Instability in Mould during Continuous Slab Casting Process. The 7th International Conference on Modelling and Simulation of Metallurgical Processes in Steelmaking, Quigdao, Chiny: 270-273.
- Bielnicki M, Jowska J (2017) Ocena wpływu czynników technologicznych na zaciąganie ciekłego żużla w krystalizatorze na podstawie badań modelowych. Hutnik-Wiadomości Hutnicze 84(5): 190-196.
- Chaudhary R, Lee GG, Thomas BG, Cho SM, Kim SH, Kwon OD (2011) Effect of

- Stopper-Rod Misalignment on Fluid Flow in Continuous Casting of Steel. Metallurgical and Materials Transactions B 42(2): 300-315.
- Cho SM, Kim SH, Thomas BG (2014) Transient Fluid Flow during Steady Continuous Casting of Steel Slabs: Part I. Measurements and Modeling of Two-phase Flow. ISIJ International 54(4): 845-854.
- Hibbeler LC, Liu R, Thomas BG (2011) Review of Mold Flux Entrainment Mechanisms and Model Investigation of Entrainment by Shear-Layer Instability. 7th European Continuous-Casting Conference, Dusseldorf.
- Lee PD, Ramirez-Lopez PE, Mills KC, Santillana B (2012) Review: The “butterfly effect” in continuous casting. Ironmaking and Steelmaking 39(4): 244-252.
- Smagorinsky J (1963) General Circulation Experiments With The Primitive Equations. Monthly Weather Review 91(3): 99-164.
- Steel Statistical Yearbook 2016, Worldsteel Association, źródło internetowe: www.worldsteel.org, stan na dzień 30.11.2017.

2. Analiza czynników związanych z warunkami przepływu zawiesiny i właściwościami cząstek wpływających na odporność hydroabrazyjną

Analysis of factors associated with slurry flow conditions and particle properties influencing hydroabrasion resistance

Marta Halina Buszko^(1, 2), Alicja Krystyna Krella⁽¹⁾

⁽¹⁾ Zakład Kawitacji, Ośrodek Hydrodynamiki, Instytut Maszyn Przepływowych PAN

⁽²⁾ Katedra Inżynierii Materiałowej i Spajania, Wydział Mechaniczny, Politechnika Gdańska
Opiekun naukowy: dr hab. inż. Alicja Krella

Buszko Marta H.: marta.buszko625@gmail.com

Słowa kluczowe: erozja, degradacja, szybkość erozji, erozja zawiesinowa

Streszczenie

Degradacja powierzchni materiałów spowodowana hydroabrazją zależy od czynników, które można podzielić na trzy główne kategorie: pierwsza związana z warunkami przepływu zawiesiny, druga z właściwościami cząstek stałych oraz trzecia z właściwościami badanego materiału. Czynniki kategorii pierwszej to czynniki mające wpływ na energię kinetyczną uderzenia i tym samym na szybkość erozji. Są to takie czynniki jak kąt uderzenia, prędkość uderzenia i koncentracja cząstek. Spośród parametrów związanych z właściwościami erodentu najbardziej krytyczne, to rozmiar, kształt i twardość cząstek stałych, które wpływają na intensywność niszczenia hydroabrazijnego. Szybkość erozji wzrasta przy zastosowaniu erodentu o twardości wyższej niż twardość erodowanego materiału oraz wraz ze wzrostem rozmiaru erodentu. Ponadto, cząstki o nieregularnych, ostrych krawędziach również powodują zwiększoną szybkość erozji w porównaniu do cząstek zaokrąglonych. Niszczenie hydroabrazyjne ma charakter synergiczny, ze względu na interakcję wspomnianych powyżej czynników.

W niniejszej pracy skupiono się na czynnikach z pierwszej i drugiej kategorii (parametry związane z warunkami przepływu oraz właściwościami erodentów).

1. Wstęp

Erozja hydroabrazyjna jest procesem degradacji powierzchni materiału wskutek powtarzających się uderzeń cząstkami stałymi, zwanymi erodentem, które są zawieszone w płynącym ciekłym medium. Zewnętrzna warstwa materiału erodowanego ulega umocnieniu w wyniku zgniotu, inicjacji pęknięć i stopniowemu usuwaniu. Niszczenie hydroabrazyjne stanowi poważny problem w przemyśle morskim oraz energetycznym, gdyż prowadzi do spadku wydajności oraz trwałości maszyn lub ich części (Al-Bukhaiti i in. 2007; Oka i in. 2005). Intensywność erozji zależy od wielu czynników związanych z warunkami przepływu zawiesiny (prędkość uderzenia, kąt uderzenia cząstek o powierzchnię, koncentracja erodentu, temperatura cieczy, gęstość cieczy, aktywność chemiczna cieczy), właściwościami erodentu (rozmiar, kształt, twardość, wytrzymałość) oraz z właściwościami erodowanego materiału (twardość, sztywność, właściwości wytrzymałościowe, mikrostruktura, liczba defektów). Niszczenie hydroabrazyjne ma złożony charakter, ze względu na jednoczesne oddziaływanie wszystkich wymienionych czynników. Zazwyczaj wraz ze wzrostem prędkości uderzenia, koncentracji cząstek, rozmiaru i twardości cząstek intensywność erozji wzrasta. W celu zmniejszenia niszczącego efektu hydroabrazji stosuje się różne metody zwiększania odporności materiałów np. hartowanie lub powlekanie powłokami. Niemniej jednak całkowite wyeliminowanie niszczenia hydroabrazijnego jest bardzo trudne i praktycznie niemożliwe (Al-Bukhaiti i in. 2007; Grewal i in. 2013; Buszko i Krella 2017; Grewal i in. 2014).

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie kluczowych czynników wpływających na szybkość erozji hydroabrazyjnej z kategorii pierwszej oraz drugiej, czyli związanych z warunkami przepływu zawiesiny i właściwościami cząstek (erodentów).

2. I Kategoria: czynniki związane z warunkami przepływu zawiesiny

Wielkość ubytków erodowanego materiału jest zależna od energii kinetycznej uderzającej cząstki stałej, a więc głównie od prędkości uderzenia. Wraz ze wzrostem prędkości uderzających cząstek wzrasta szybkość erozji. Energia kinetyczna cząstek jest zużywana na powstawanie odkształceń plastycznych lub sprężystych w warstwie wierzchniej, inicjację pęknięć, usuwania warstwy wierzchniej (Oka i in. 2005; Bree i in. 1982; Lin i Shao 1991). Związek między szybkością erozji a prędkością uderzenia ma charakter wykładniczy i może być przedstawiony następująco:

$$E \propto v^{n_1} \quad (1)$$

gdzie wartość wykładnika potęgowego prędkości n_1 zależy od materiału erodowanego i warunków przepływu zawiesiny oraz mieści się w zakresie 1-4 (Oka i in. 2005; Bree i in. 1982; Lin i Shao 1991; Shitole i in. 2015; Levy i Yau 1984).

Badania przeprowadzone przez Levy'go i Yau'ego (Levy i Yau 1984) na stali 1018 walcowanej na gorąco przy trzech prędkościach uderzenia - 12, 21, 30 ms⁻¹, wykazały, że szybkość erozji wzrasta wraz ze wzrostem prędkości uderzenia cząstek z wykładnikiem potęgowym n_1 będącym w przedziale 1.62 - 2.12. Zaobserwowali oni również, że wraz ze wzrostem kąta uderzenia maleje wykładnik n_1 . Przeprowadzone badania dowiodły, że szybkość erozji jest związana z energią kinetyczną cząstek i kątem uderzenia.

Badania aluminium (28 HV), stali nierdzewnej 1020 (98 HV) oraz żeliwa o wysokiej zawartości chromu (703 HV) przy prędkościach uderzenia od 10 do 70 ms⁻¹ i kącie uderzenia 15°-90° (Lin i Shao 1991) wykazały, podobnie jak we wcześniejszej pracy (Levy i Yau 1984), że szybkość erozji jest związana z prędkością uderzenia i wraz z jej wzrostem również wzrasta. Wykładnik n_1 mieścił się w zakresie 1.87-2.48. Zatem, wykładnik n_1 zmniejszył się wraz ze wzrostem twardości i spadkiem plastyczności badanych materiałów. Natomiast uzyskano przeciwną korelację między wykładnikiem potęgowym prędkości n_1 a kątem uderzenia niż Levy i Yau (Levy i Yau 1984). W tym przypadku (Lin i Shao 1991) wraz ze wzrostem kąta uderzenia zwiększa się wykładnik n_1 . Mogło być to spowodowane różnicą w koncentracji cząstek lub cieczą roboczą. Levy i Yau (Levy i Yau 1984) użyli węgiel o koncentracji cząstek 30% zawieszony w naftcie, natomiast Lin i Shao (Lin i Shao 1991) zawiesinę z piasku kwarcowego o koncentracji cząstek 5% i wody.

Według wyników badań przedstawionych w pracy (Oka i in. 2005) wykładnik potęgowy prędkości n_1 mieścił się w przedziale 2-3. Natomiast badania przedstawione w pracy (Bree i in. 1982) wykazały, że dla stali niskowęglowej wykładnik n_1 mieści się w przedziale 3-4. Według pracy (Shitole i in. 2015) różnice w wartości wykładnika n_1 mogą również wynikać z różnych warunków eksperymentalnych, fragmentacji cząstek i energii kinetycznej w ruchu obrotowym cząstek.

Kąt uderzenia jest określany, jako kąt między kierunkiem prędkości uderzenia erodenta a powierzchnią badanego materiału. W zależności od właściwości mechanicznych i wytrzymałościowych materiału maksymalna szybkość erozji występuje przy różnym kącie uderzenia. Materiały plastyczne osiągają maksymalną szybkość erozji zwykle przy kącie uderzenia 20-30°, a dalszy wzrost kąta uderzenia prowadzi do zmniejszenia szybkości erozji. W przypadku materiałów kruchych, szybkość erozji wzrasta wraz ze wzrostem kąta uderzenia, a maksymalna szybkość erozji zachodzi przy około 90° (Al-Bukhaiti i in. 2007; Grewal i in. 2013; Shitole i in. 2015).

Badania na stali AISI 1017 (200 HV) i żeliwie białym o wysokiej zawartości chromu (686 HV) przy kącie uderzenia 15°-90°, prędkości uderzenia 15 ms⁻¹ wykazały, że kąt uderzenia ma duży wpływ na szybkość i mechanizm erozji (Al-Bukhaiti i in. 2007). W obu materiałach niszczenie postępowało poprzez żłobienia, mikroskrawanie i wyciskaniem materiału. Maksymalna szybkość erozji dla stali AISI 1017 wystąpiła przy kącie uderzenia 45°, natomiast dla żeliwa białego przy 90°. Zatem, żeliwo białe wysokochromowe zachowało się jak materiał kruchy tzn. wraz ze wzrostem kąta uderzenia wystąpiło zwiększenie szybkości erozji. Zaobserwowano również, że żeliwo białe o twardości trzykrotnie większej niż stali AISI 1017, miało ponad dwukrotnie mniejszą maksymalną szybkość erozji.

Podobnie, w pracy (Laguna-Camacho i in. 2013) mechanizm erozji zmieniał się wraz ze wzrostem kąta uderzenia. Badania przeprowadzone przy czterech kątach uderzenia (30°, 45°, 60°, 90°) dla stali nierdzewnych (AISI 304 o twardości 160 HV, AISI 316 - 150 HV i AISI 420 - 200÷240

HV) przy prędkości uderzenia 24 ms^{-1} wykazały, że stal 420, która miała najwyższą twardość i najlepszą odporność na erozję hydroabrazyjną, osiągnęła maksymalną szybkość erozji przy kącie uderzenia 30° , ujawniając dominację plastycznego mechanizmu degradacji. Natomiast stale 316 i 304 mające około 5-12 razy wyższą szybkość erozji niż stal 420 osiągnęły maksymalną szybkość erozji przy kącie uderzenia 60° , co wskazało na dominację kruchego mechanizmu degradacji. Na powierzchni stali 420 widoczne były rysy, odkształcenia plastyczne z wżerami i żłobieniami, a na erodowanej powierzchni stali 316 i 304 przeważały starte resztki erodentów i krater. Przy kącie zderzenia 90° nastąpiło odkształcenie plastyczne wraz z wżerami i skrawaniem.

Interesujące rezultaty badań przedstawiono w pracy (Grewal i in. 2014). Testowana była stal CA6NM (296 HV) oraz trzy powłoki natryskiwane cieplnie na CA6NM: Ni+20%-Al₂O₃, Ni+40%-Al₂O₃ i Ni+60%-Al₂O₃ przy prędkości uderzenia 16 ms^{-1} , kątach uderzenia 30° i 90° . Stal CA6NM i powłoka Ni+20% Al₂O₃ osiągnęły maksymalną szybkość erozji przy kącie uderzenia 30° , co świadczy o plastycznym mechanizmie degradacji, natomiast powłoka Ni+40%-Al₂O₃ i Ni+60%-Al₂O₃ przy 90° , co świadczy o kruchym mechanizmie degradacji. Ponadto, wszystkie powłoki wykazały lepszą odporność hydroabrazyjną niż stal CA6NM. Najlepszą odporność erozyjną miała powłoka Ni+40%-Al₂O₃, która charakteryzowała się również najwyższą odpornością na kruche pękanie w porównaniu do reszty powłok. Na powierzchni erodowanych powłok zaobserwowano odpryskiwanie i pękanie.

Wpływ koncentracji cząstek na szybkość erozji nie należy do czynników, które można w prosty sposób zdefiniować. Zgodnie z (Hawthorne 2002) szybkość erozji zmniejsza się wraz ze wzrostem koncentracji cząstek - 5, 10, 15%. Podobne wyniki uzyskano w pracy (Clark i in. 2000), gdzie szybkość erozji trzykrotnie zmalała, gdy koncentracja cząstek wzrosła z 0.86 obj. % na 12.6 obj. %. Zjawisko spadku szybkości erozji wraz ze wzrostem koncentracji cząstek tłumaczone jest mniejszą ilością cząstek, jaka dociera do erodowanej powierzchni, przez zwiększenie liczby zderzeń pomiędzy cząstkami i spadkiem ich energii kinetycznej, co prowadzi do zmniejszenia ubytków materiału (Clark i in. 2000).

Natomiast wyniki doświadczalne, jakie uzyskano w pracy (Grewal i in. 2013) przeprowadzone na aluminium i żeliwie wykazały, że wraz ze wzrostem koncentracji cząstek zwiększa się usuwanie materiału z powierzchni erodowanej. Ubytek przy koncentracji 0.5% jest prawie dwukrotnie wyższy niż w przypadku koncentracji cząstek równej 0.25%. Podobne wyniki związane ze wzrostem szybkości erozji wraz ze wzrostem koncentracji cząstek przedstawiono w pracy (Singh i in. 2015), w której zbadano wpływ koncentracji cząstek na odporność erozyjną stali AISI 316, napawanej stali AISI 316 stopem na bazie kobaltu i stopem na bazie tytanu. Zwiększenie stężenia zawiesiny z 40000 ppm do 60000 ppm spowodowało wzrost szybkości erozji.

Badania powłok natryskiwanych cieplnie na bazie Ni-Al₂O₃, przy koncentracji erodentu 0.1% i 0.5% wykazały, że spadek szybkości erozji wraz ze wzrostem stężenia zawiesiny może być związany z tzw. efektem osłonowym odbijanych cząstek tzn. odbijające się cząstki tworzą osłonę, która wchodzi w interakcje z kolejną cząsteczką, przez co zmniejsza się jej prędkość (Grewal i in. 2013). Inną możliwą rozważaną sytuacją jest zderzenie odbijającej się cząstki od erodowanej powierzchni z nadchodzącą cząstką powodując zmianę jej trajektorii i uderzenie pod kątem innym niż wynikałoby to z początkowego kierunku ruchu.

Wpływ koncentracji cząstek na szybkość erozji hydroabrazyjnej zależy od wielu parametrów i nie jest do końca znany. W przypadku rozcieńczonych zawiesin, szybkość erozji wzrasta liniowo wraz ze wzrostem koncentracji cząstek, natomiast dla zawiesin o wyższym stężeniu, szybkość erozji może również ulec zmniejszeniu wraz ze wzrostem koncentracji cząstek.

3. II Kategoria: czynniki związane z właściwościami cząstek stałych (erodentów)

Parametry takie jak rozmiar, kształt i twardość erodentów, mają istotny wpływ na mechanizm i szybkość erozji hydroabrazyjnej. Wielkość cząstek jest opisywana za pomocą długości i masy lub średnicy w przypadku cząstek sferycznych.

W pracy (Stack i Pungwiwat 1999) przeprowadzono testy ze średnicą cząstek 250-1000 μm . W roli erodentu zastosowano tlenek aluminium Al₂O₃ (1800-2000 HV) i węgiel krzemu SiC (2100-2600 HV). Zaobserwowano, że maksymalne wartości szybkości erozji nie występowały przy

największych średnicach cząstek, wyjątkiem były tylko materiały miękkie takie jak aluminium i teflon, gdy erodentem był Al_2O_3 . Rodzaj erodentu wpływał na wielkość cząstek przy której odnotowano maksymalną szybkość erozji. W przypadku SiC, maksymalna szybkość erozji wystąpiła dla cząstek o średnicy około 710 μm , natomiast dla Al_2O_3 maksymalna szybkość erozji wystąpiła dla cząstek o średnicy w przedziale 500 μm -710 μm .

W pracy (Sheldon i Finnie 1966) zbadano wpływ wielkości cząstek węgla krzemu na erozję hydroabrazijną różnych materiałów (grafitu, szkła, ceramiki, stali). Badania przeprowadzone z użyciem cząstek o średnicach 8.75 μm oraz 127 μm , przy prędkości uderzenia 152 ms^{-1} wykazały wpływ wielkości cząstek na mechanizm degradacji. Dla cząstek o średnicy 8.25 μm maksymalną szybkość erozji uzyskano przy kącie uderzenia 20°-40°, co świadczy o występowaniu plastycznego mechanizmu degradacji. Natomiast po zmianie cząstek erodujących na większe (127 μm) mechanizm degradacji zmienił się na kruchy, o czym świadczy m.in. kąt, przy którym uzyskiwano maksymalną szybkość erozji, tj. 70°-80°. Po zmianie wielkości cząstek (z 8.25 μm na 127 μm) maksymalna szybkość erozji dla np. szkła i grafitu znacznie wzrosła. W przypadku wyżarzzonego aluminium oraz hartowanej stali odnotowano spadek maksymalnej szybkości wraz ze wzrostem rozmiaru cząstek. Dodatkowo, zaobserwowano, że cząstki o średnicy 8.75 μm powodują niszczenie poprzez skrawanie, natomiast cząstki o średnicy 127 μm poprzez odkształcenie sprężyste i zmęczeniowe zużycie materiału. Również w pracy (Lynn i in. 1991) potwierdzono, że wraz ze wzrostem średnicy cząstek zwiększa się szybkość erozji badanego materiału.

Kształt cząstek odgrywa istotną rolę w tworzeniu rozkładu naprężeń stykowych (kontaktowych) w materiale erodowanym. Erodenty, które charakteryzują się nieregularnymi, ostrymi krawędziami, znacznie szybciej prowadzą do ubytku materiału niż erodenty o zaokrąglonych krawędziach. Cząstki nieregularne powodują znacznie głębsze żłobienia, rowki, odkształcenia na powierzchni niż cząstki zaokrąglone (Bahadur i Badruddin 1990; Lindgren i Perolainen 2014).

Kształt cząstek jest charakteryzowany głównie za pomocą trzech współczynników: 1) okrągłości $P^2/4\pi A$, (P jest obwodem cząstki, A polem powierzchni cząstki), 2) proporcji W/L (W - szerokość cząstki, L - długość cząstki) oraz 3) kolistości $4\pi A/P^2$ (Shitole i in. 2015; Bahadur i Badruddin 1990; Al-Bukhaiti i in. 2016). W pracy (Bahadur i Badruddin 1990) przeprowadzono badania na stali maraging 18Ni (250) przy użyciu trzech rodzajów erodentów: SiO_2 , SiC oraz Al_2O_3 . W celu opisanego wpływu kształtu cząstek na szybkość erozji wykorzystano współczynnik okrągłości (1) i współczynnik proporcji (2). Wykazano, że szybkość erozji wzrosła wraz ze wzrostem współczynnika okrągłości. W przypadku współczynnika proporcji, wraz z jego wzrostem, szybkość erozji zmalała. Dodatkowo zaobserwowano, że szybkość erozji wzrasta wraz ze wzrostem wielkości cząstek Al_2O_3 oraz SiC, natomiast wzrost wielkości cząstek SiO_2 wywołał spadek szybkości erozji (cząstki SiO_2 charakteryzują się bardziej zaokrąglonymi krawędziami niż cząstki SiC i Al_2O_3).

Wpływ kształtu cząstek na niszczenie hydroabrazyjne badał również Al-Bukhaiti i in. (Al-Bukhaiti i in. 2016). Użyto cząstek SiO_2 i SiC, a ich kształt charakteryzowano za pomocą współczynnika kolistości (3) i proporcji (2). W przypadku cząstek SiC, szybkość erozji zmalała wraz ze wzrostem obu zastosowanych współczynników. W przeciwieństwie do cząstek SiC, przy użyciu cząstek SiO_2 szybkość erozji wzrosła wraz ze wzrostem współczynników. Ta różnica wynikała z faktu, że cząstki SiO_2 były bardziej zaokrąglone (brak ostrych, nieregularnych krawędzi). Zbliżone wyniki (związane ze współczynnikiem proporcji) uzyskano w pracy (Bahadur i Badruddin 1990).

W pracy (Shitole i in. 2015) użyto współczynnik kolistości (3) do analizy efektu kształtu erodenta. Wykazano, że współczynnik kolistości zmniejsza się wraz ze wzrostem ostrych, nieregularnych krawędzi erodenta. Cząstki, które miały niższy współczynnik kolistości generowały większe ubytki materiału poprzez tworzenie głębokich żłobień na erodowanej powierzchni. Uzyskano zbliżoną korelację jak w pracy (Bahadur i Badruddin 1990). Dodatkowo, zaobserwowano, że wpływ kształtu cząstek jest najbardziej znaczący przy kącie uderzenia w zakresie od 7.5° do 45°.

Twardość cząstek, podobnie jak wymieniony wyżej kształt i rozmiar cząstek jest czynnikiem, który istotnie wpływa na szybkość erozji. W pracy (Tsai i in. 1981) przeprowadzono badania na stali węglowej ASTM A-53 (133 HB), stali nierdzewnej 304 (150 HB) oraz stali nierdzewnej 316 (150 HB) z wykorzystaniem SiC (9.5 HM) i węgla (3.8 HM), które zostały zawieszane w nafcie. Z wyników wynioskowano, że cząstki o wyższej twardości prowadzą do

zwiększenia szybkości erozji. W tym przypadku wystąpił nawet 40-100-krotny wzrost szybkości erozji, gdy zastosowano cząstki SiC.

Desale i in. (Desale i in. 2008) wykazali, że zużycie erozyjne jest zależne od stosunku H_p/H_t twardości erodenta (H_p – particle hardness) do twardości badanego materiału (H_t – target hardness). Badania następujących materiałów: AA6063, miedź, mosiądz, stal miękka, AISI 304L, AISI 316L z użyciem kwarcu (1100 HV), Al_2O_3 (1800 HV), a także SiC (2500 HV) jako erodentu wykazały, że istnieje zależność między H_p/H_t a szybkością erozji. Uzyskano istnienie trzech obszarów stosunku twardości H_t/H_p , wewnątrz których badane materiały posiadały porównywalne szybkości erozji. Stosunek twardości H_t/H_p w pierwszym obszarze wynosił 4.2-5.2, następnie w drugim 6.9-12.1, a w trzecim 12.5-27.5. Dowiedziono, że wraz ze wzrostem stosunku twardości H_t/H_p , wzrasta również szybkość erozji. Podobne wyniki uzyskano w pracy (Lathabai i in. 2000), w której wykorzystano SiC (26 HV), Al_2O_3 (20 HV) i SiO_2 (12 HV) jako erodentu. Wraz ze wzrostem twardości erodentu oraz stosunku twardości H_p/H_t wzrasta szybkość erozji. Największa szybkość erozji wystąpiła, gdy użyto cząstek o najwyższej twardości - SiC, a najniższa, gdy w teście wykorzystano cząstki SiO_2 .

4. Wnioski

W niniejszej pracy przedstawiono i omówiono czynniki związane z warunkami przepływu i własnościami erodentu pod kątem ich wpływu na szybkość erozji hydroabrazyjnej. Pierwsza kategoria jest związana z warunkami przepływu zawiesiny to prędkość uderzenia, kąt uderzenia i koncentracja cząstek, natomiast druga kategoria z właściwościami erodentu, które charakteryzuje się za pomocą takich parametrów jak: rozmiar, kształt, twardość. Szybkość erozji wzrasta wykładniczo z prędkością uderzenia, koncentracją i rozmiarem cząstek. Materiały plastyczne osiągają maksymalną szybkość erozji przy kącie uderzenia w zakresie od 20° do 30° , natomiast materiały kruche przy kącie uderzenia około 90° . Efekt koncentracji cząstek nie jest do końca rozpoznany. W przypadku rozcieńczonych zawiesin, wzrost koncentracji cząstek zwiększa szybkość erozji. W przypadku bardziej stężonych zawiesin, efekt jest niejednoznaczny. Można również spotkać się ze spadkiem szybkości erozji, jak również ze wzrostem szybkości erozji. Spadek szybkości erozji jest tłumaczony, jako efekt spadku energii kinetycznej cząstek w wyniku wzrostu liczby zderzeń pomiędzy cząstkami. Istotny wpływ na degradację powierzchni ma również rozmiar i kształt cząstek. Duże i nieregularne cząstki o ostrych krawędziach powodują wzrost szybkości erozji w porównaniu z cząstkami kulistymi. Nieregularne krawędzie cząstek niszczą powierzchnię eksponowanego materiału w wyniku skrawania, powodują powstanie wyżłobień, rowków. Cząstki kuliste, natomiast, przyczyniają się do umocnienia warstwy wierzchniej erodowanego materiału. Wzrost twardości erodentu oraz stosunku H_p/H_t prowadzi do wzrostu szybkości erozji.

5. Literatura

- Al-Bukhaiti MA, Ahmed SM, Badran FMF i in. (2007) Effect of impingement angle on slurry erosion behaviour and mechanisms of 1017 steel and high-chromium white cast iron. *Wear* 262: 1187–1198.
- Al-Bukhaiti MA, Abouel-Kasem A, Emara KM i in. (2016) Particle Shape and Size Effects on Slurry Erosion of AISI 5117 Steels. *Journal of Tribology* 138.
- Bahadur S, Badruddin R (1990) Erodent particle characterization and the effect of particle size and shape on erosion. *Wear* 138: 189-208.
- Bree S, Rosenbrand W, de Gee A (1982) On the erosion resistance in water-sand mixtures of steels for application in slurry pipelines. *Proc. 8th Int. Conf. Hydraulic Transport of Solids in Pipes, BHRA Fluid Engineering, Johannesburg, Paper C3.*
- Buszko MH, Krella AK (2017) Slurry Erosion – Design of Test Devices. *Advances in Materials Science* 17: 5-17.
- Clark HM, Tuzson J, Wong KK (2000) Measurements of specific energies for erosive wear using a Coriolis erosion tester. *Wear* 241: 1-9.
- Desale GR, Gandhi BK, Jain SC (2008) Slurry erosion of ductile materials under normal impact condition. *Wear* 264: 322-330.

- Grewal HS, Arora HS, Agrawal A i in. (2013) Slurry erosion of thermal spray coatings: Effect of sand concentration. *Procedia Engineering* 68: 484–490.
- Grewal HS, Agrawal A, Singh H i in. (2014) Slurry erosion performance of Ni-Al₂O₃ based thermal-sprayed coatings: Effect of angle of impingement. *Journal of Thermal Spray Technology* 23: 389–401.
- Grewal HS, Agrawal A, Singh H (2013) Design and development of high-velocity slurry erosion test rig using CFD. *Journal of Materials Engineering and Performance* 22: 152–161.
- Hawthorne HM (2002) Some Coriolis slurry erosion test developments. *Tribology International* 35: 625-630.
- Laguna-Camacho JR, Marquina-Chávez A, Méndez-Méndez JV i in. (2013) Solid particle erosion of AISI 304, 316 and 420 stainless steels. *Wear* 301: 398-405.
- Lathabai S (2000) Effect of grain size on the slurry erosive wear of Ce-TZP ceramics. *Scripta mater.* 43: 465-470.
- Levy AV, Yau P (1984) Erosion of steels in liquid slurries. *Wear* 98: 163-182.
- Lin FY, Shao HS (1991) Effect of impact velocity on slurry erosion and a new design of a slurry erosion tester. *Wear* 143: 231–240.
- Lindgren M, Perolainen J (2014) Slurry pot investigation of the influence of erodent characteristics on the erosion resistance of austenitic and duplex stainless steel grades. *Wear* 319: 38-48.
- Lynn RS, Wong KK, Clark HM (1991) On the particle size effect in slurry erosion. *Wear* 149: 55-71.
- Oka YI, Okamura K, Yoshida T (2005) Practical estimation of erosion damage caused by solid particle impact: Part 1: Effects of impact parameters on a predictive equation. *Wear* 259: 95–101.
- Sheldon GL, Finnie I (1966) On the ductile behaviour of nominally brittle materials during erosive cutting. *Journal of Engineering for Industry* 88: 387-392
- Shitole PP, Gawande SH, Desale GR i in. (2015) Effect of Impacting Particle Kinetic Energy on Slurry Erosion Wear. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion* 1: 1–9.
- Singh G, Viridi RL, Goyal K (2015) Experimental investigation of slurry erosion behaviour of hard faced AISI 316L Stainless Steel. *Universal Journal of Mechanical Engineering* 3: 52-56.
- Stack MM, Pungwiwat N (1999) Slurry erosion of metallics, polymers, and ceramics: particle size effects. *Materials Science and Technology* 15: 337-344.
- Tsai W, Humphrey JAC, Cornet I i in. (1981) Experimental measurement of accelerated erosion in a slurry pot tester. *Wear* 68: 289-303.

3. Przegląd stanowisk pomiarowych wykorzystywanych do badań odporności hydroabrazyjnej

Review of test apparatus used for research on hydroabrasive resistance

Marta Halina Buszko^(1, 2), Alicja Krystyna Krella⁽¹⁾

⁽¹⁾ Zakład Kawitacji, Ośrodek Hydrodynamiki, Instytut Maszyn Przepływowych PAN

⁽²⁾ Katedra Inżynierii Materiałowej i Spajania, Wydział Mechaniczny, Politechnika Gdańska
Opiekun naukowy: dr hab. inż. Alicja Krella

Buszko Marta H.: marta.buszko625@gmail.com

Słowa kluczowe: erozja, urządzenia, aparatura, degradacja, erozja zawieszinowa

Streszczenie

Niszczanie hydroabrazyjne materiałów polega na wielokrotnym obciążaniu materiału cząstkami stałymi, zwanymi erodentem, przemieszczającymi się wraz z ciekłym medium. Niszczanie hydroabrazyjne zależy od wielu czynników, które związane są z warunkami przepływu zawiesiny, właściwościami cząstek stałych oraz właściwościami erodowanego materiału. W celu zbadania wpływu wymienionych wcześniej czynników na odporność hydroabrazijną stworzono kilka stanowisk pomiarowych. Tylko niektóre z tych stanowisk są opisane w normach, gdyż konstrukcja pozostałych wynikała z konkretnych potrzeb, bądź możliwości badaczy. W niniejszej pracy przedstawiono główne podziały i rodzaje stanowisk pomiarowych, które są obecnie stosowane.

1. Wstęp

Erozja hydroabrazyjna jest degradacją powierzchni materiału w skutek oddziaływania stałych cząstek (erodentów) zawieszonych w ciekłym medium (Oka i Yoshida 2005; Arora i in. 2013). Niszczanie hydroabrazyjne stanowi poważny problem w przemyśle morskim, energetycznym oraz wydobywczym (ropa, gaz, węgiel) przyczyniając się do zmiany geometrii ekspozowanej powierzchni, spadku sprawności, a nawet awarii (Arora i in. 2013; Nguyen i in. 2014). Zmiana geometrii części urządzeń prowadzi do ich zużycia, a w konsekwencji do ich regeneracji lub wymiany, co wiąże się z dużymi stratami finansowymi (Zbrowski i Mizak 2011; Grewal i in. 2014). Na niszczenie hydroabrazyjne wpływa wiele czynników, których jednoczesne oddziaływanie na erodowaną powierzchnię przyczynia się do powstania efektu synergicznego. Czynniki te związane są z warunkami przepływu zawiesiny, właściwościami cząstek stałych oraz właściwościami erodowanego materiału. Do najważniejszych należą: prędkość uderzenia, kąt uderzenia, koncentracja oraz rozmiar, twardość i kształt cząstek. Wraz ze wzrostem prędkości uderzenia, koncentracji, twardości i wielkości cząstki rośnie szybkość erozji. W przypadku materiałów plastycznych maksymalna szybkość erozji występuje przy kącie uderzenia około 20°, natomiast dla materiałów kruchych, maksymalna szybkość erozji występuje przy 90°. Wzrost prędkości uderzenia oraz wzrost wielkości erodentu wpływa na wzrost energii kinetycznej uderzenia i wzrostu szybkości niszczenia. Erodenty z ostrymi, nieregularnymi krawędziami powodują zwiększoną szybkość erozji w porównaniu do erodentów z zaokrąglonymi krawędziami.

Odporność materiałów na niszczenie hydroabrazyjne zwiększa się poprzez obróbkę cieplną, np. hartowanie, przez obróbkę cieplno-chemiczną, np. nawęglanie lub przez nakładanie powłok, gdyż całkowita eliminacja jest niemożliwa (Al-Bukhaiti i in. 2007; Grewal i in. 2013). Chociaż już w 1960 roku Finnie opublikował swoje pionierskie dzieło na temat erozji hydroabrazyjnej, mechanizmów degradacji powierzchni (Finnie 1960), to nadal to zagadnienie nie zostało dokładnie zbadane i zrozumiane. W celu lepszego poznania zjawiska erozji hydroabrazyjnej i korelacji między właściwościami materiału a odpornością materiału zaprojektowano kilka rodzajów stanowisk pomiarowych. Celem niniejszej pracy jest przedstawienie kluczowej aparatury badawczej do określania odporności materiałów na erozję hydroabrazijną oraz omówienie ich wad i zalet.

2. Stanowiska pomiarowe

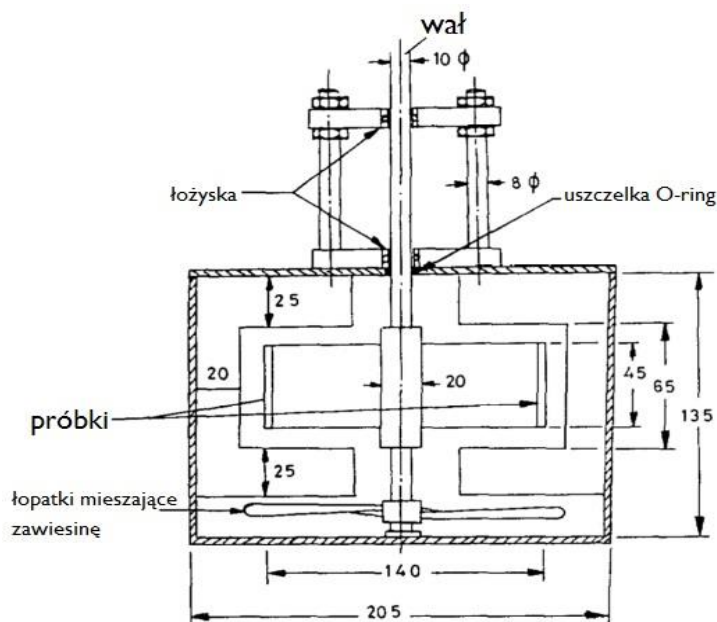
Stanowiska pomiarowe można podzielić na dwie główne kategorie. Pierwszą kategorię reprezentują stanowiska typu obrotowego / rotacyjnego (ang. *rotational type*), natomiast drugą stanowiska typu strumieniowego (ang. *jet type*). Niektóre stanowiska pomiarowe typu strumieniowego są opisane w normach: ASTM G73 oraz ASTM G76. Norma ASTM G73-10 dotyczy erozji wywołanej uderzeniami cząstek stałych przemieszczających się wraz z cieczą, natomiast norma ASTM G76-07 dotyczy erozji cząstkami stałymi zawieszonymi w powietrzu. Do chwili obecnej stanowiska rotacyjne nie zostały znormalizowane.

2.1 Rotacyjne/obrotowe stanowiska pomiarowe

Rotacyjne stanowiska pomiarowe można podzielić na stanowiska typu (a) zbiornik zawieszinowy (ang. *slurry pot*), (b) Coriolisa (ang. *Coriolis test rig*) oraz (c) wirujące ramie (ang. *whirling arm*) (Lathabai i Pender 1995).

2.2.1. Zbiornik zawieszinowy (*slurry pot*)

Urządzenia tego typu są bardzo proste w budowie oraz obsłudze. Głównym ich elementem jest zbiornik wypełniony cieczą roboczą z cząstkami stałymi, w którym wirują umieszczone na specjalnych ramionach próbki badanego materiału (Rys. 1). Parametry, takie jak pojemność zbiornika, czy prędkości wirowania próbek są uzależnione od potrzeb bądź możliwości badaczy. Jednymi z pierwszych, którzy zastosowali zbiornik zawieszinowy do badania niszczenia hydroabrazyjnego byli Tsai i in. (Tsai i in. 1981). W roku 1995 bazując na pracy (Tsai i in. 1981), Głupta wraz z swoim zespołem badaczy zaprojektował i wybudował podobne stanowisko (Gupta i in. 1995). Główną część stanowiska badawczego stanowi aluminiowy zbiornik zawieszinowy o pojemności około 3,8 l (135 mm wysokości i 205 mm średnicy), który zamykany jest pokrywą z pleksiglasu o grubości 12 mm (Rys.1). Próbkę o wymiarach 28 x 6.5 x 2 mm umieszcza się w czterech uchwytach mocujących, które znajdują się w równych odległościach od centralnego wału napędowego połączonego z silnikiem prądu stałego. Próbkę mogą być ustawiane pod różnym kątem uderzenia od 0° do 90° (zmiana kąta następuje, co 15°). Na końcu układu mieszającego znajdują się



Rys. 1. Schemat stanowiska zbiornika zawieszinowego (ang. *slurry pot*) (Gupta i in. 1995).

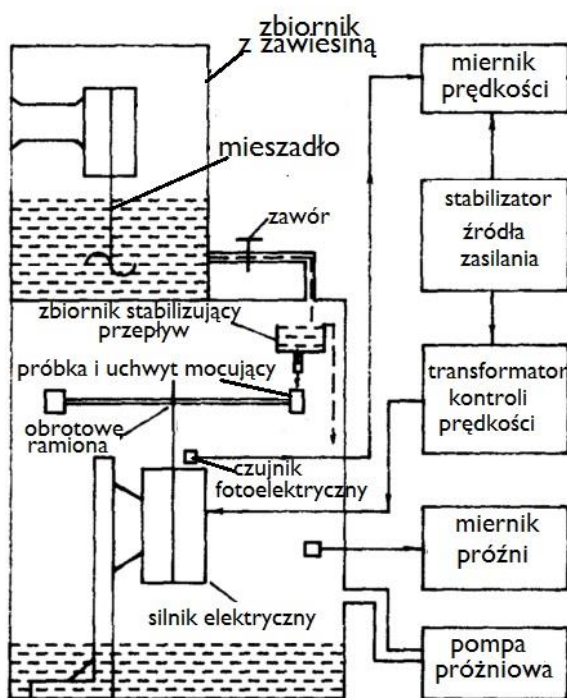
łopatki mieszające, które są odpowiedzialne za utrzymanie cząstek w ciągłym ruchu – zapobieganie sedymentacji oraz równomierne rozprowadzenie cząstek (erodentów) w ciekłym medium. Do

zbiornika dodaje się odmierzoną ilość cząstek ścierniwa oraz wodę, a następnie zbiornik jest szczelnie zamykany pokrywą, po czym ustawiana jest ustalona wcześniej prędkość obrotowa układu mieszającego.

Główną zaletą tego stanowiska jest niski koszt wykonania, łatwość w obsłudze oraz możliwość badania jednocześnie kilku próbek. Natomiast do wad można zaliczyć trudność w kontrolowaniu warunków przepływu oraz temperaturę zawiesiny, a także uzyskiwanie mniejszych prędkości uderzenia niż na stanowiskach typu uderzeniowego (Lathabai i Pender 1995; Gadhikar i in. 2011; Buszko i Krella 2017).

2.1.2. Stanowisko typu wirujące ramie (*whirling arm erosion tester*)

Stanowisko typu wirujące ramie zostało przedstawione przez Lin and Shao w 1991 roku (Lin i Shao 1991). Schemat stanowiska zaproponowanego w pracy (Lin i Shao 1991) przedstawiono na Rys. 2. Stanowisko to składa się z trzech zbiorników: głównego zbiornika próżniowego z wirującymi próbkami, zbiornika z zawiesiną i zbiornika stabilizującego przepływ. Główny zbiornik o pojemności 25 l wyposażony jest w wirujący trzon z czterema ramionami, na których znajdują się uchwyty mocujące na próbki o wymiarach 25 x 10 x 5 mm. Możliwa jest płynna zmiana orientacji kąta natarcia próbek w zakresie 0°–90°. Próbkę znajdują się w odległości około 104,5 mm od centralnego wału napędowego. W drugim zbiorniku znajduje się zawiesina, która przepływając przewodem jest kierowana na zbiornik stabilizujący przepływ, a następnie przepływając przez lej o średnicy 3 mm, opada na powierzchnię wirującej próbki. Po zderzeniu się cząstek zawieszonych w ciekłym medium z erodowaną powierzchnią, cząstki opadają na dno komory próżniowej. Prędkość uderzenia mierzona za pomocą fotoelektrycznego miernika prędkości mieści się w przedziale od 10 do 70 ms⁻¹. W roku 2007 stanowisko to zostało zmodyfikowane przez Bukhaiti i in. (Al-Bukhaiti i in. 2007). Do zbiornika stabilizującego przepływ dodano mieszadło, aby zapobiec sedymentacji cząstek, osadzania się cząstek na ściankach zbiornika i zapychania zwężki.

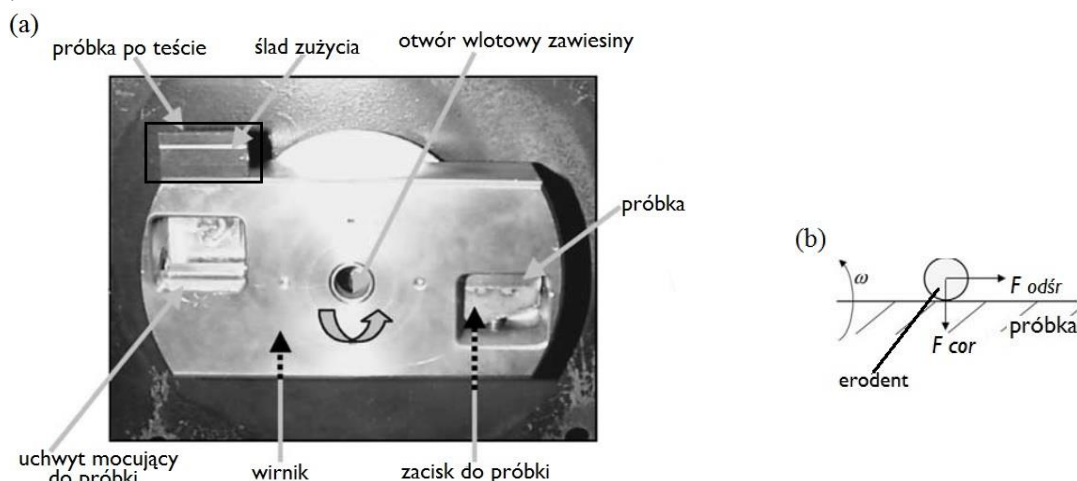


Rys. 2. Schemat stanowiska wirujące ramie (ang. *whirling arm erosion tester*) (Lin i Shao 1991).

2.1.3. Stanowisko Coriolis (*Coriolis erosion tester*)

Stanowisko typu rotacyjnego wykorzystujące efekt Coriolisa zostało przedstawione przez Tuzson'a w 1984 roku (Tuzson 1984). w 1999 roku wprowadzono modyfikację tego stanowiska umożliwiającą użycie płaskich próbek i prędkości obrotowych do 7000 obr/min (Clark i in. 1999). Stanowisko przedstawiono na Rys.3a. Zawieszina jest doprowadzana do wirnika o średnicy 150 mm, w którym znajduje się otwór wlotowy (średnica 12,7 mm). Próbkę o wymiarach 29 x 15 x 6 mm umieszcza się w dwóch uchwytach mocujących w równych odległościach od otworu wlotowego wirnika. w każdym z uchwytów znajduje się kanał o szerokości 1 mm i wysokości 6,35 mm, a dno tych kanałów jest utworzone przez powierzchnię próbki. Prędkość z jaką zawieszina przepływa przez kanał, prowadząc do degradacji powierzchni erodowanej próbki, zwiększa się w zależności od odległości od środka obrotu i mieści się w przedziale od 14 do 24 ms⁻¹. Stanowisko wykorzystuje połączenie przyspieszenia odśrodkowego ($F_{odśr}$) i efekt Coriolisa (F_{cor}) w wirniku obrotowy (Rys.3b). Zużycie erozyjne powstaje poprzez docięnięcie erodentów do badanej powierzchni.

Stanowisko typu Coriolisa nadaje się do badań niszczenia materiału przy niskich katach uderzenia. Stosowane jest głównie do symulacji warunków panujących w pompach oraz rurociągach. Znaczną zaletą tego stanowiska jest krótki czas badań, zawdzięczany uzyskiwaniem wysokiej prędkości obrotowej (Clark i in. 1999; Xie i in. 2015).



Rys. 3. Stanowisko typu Coriolisa (a), działanie sił na erodent (b) (Hawthorne i in. 2003).

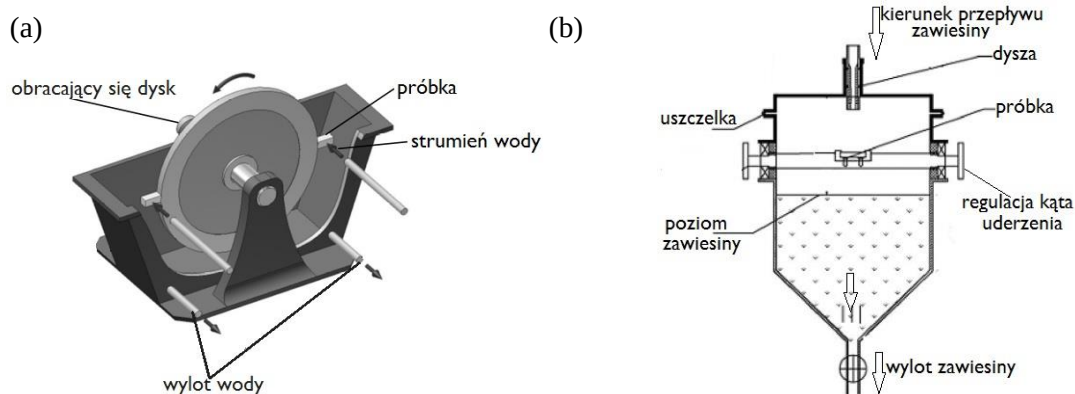
2.2 Strumieniowe stanowiska pomiarowe

Stanowiska strumieniowe wykorzystują strumień wody / powietrza z zawieszonym erodentem, który uderza w powierzchnię erodowanej próbki z różnymi prędkościami. Najczęściej stanowiska pomiarowe tego typu są budowane według normy ASTM G73 i ASTM G76. Główną wadą takich stanowisk jest zużycie dyszy, co w konsekwencji prowadzi do wykonywania okresowych kalibracji prędkości uderzenia.

Badanie procesu zużycia erozyjnego zgodnie z normą ASTM G73 odbywa się za pomocą zwartego strumienia wody. Próbkę testową przymocowana jest do obrotowego ramienia lub dysku (Rys. 4a). Wirująca próbka przecina strumień cieczy, powodując cykliczne zderzenia zawieszina-powierzchnia erodowana, które są podstawą powstawania niszczenia hydroabrazyjnego. Prędkość uderzenia mieści się w zakresie od 50 ms⁻¹ do 1000 ms⁻¹. Średnica strumienia jest równa średnicy dyszy i wynosi od 0,1 mm do 5 mm. Próbkę są przymocowane w taki sposób, aby łatwo było je wyjmować w celu oczyszczenia i ważenia. Uchwyty ewentualnie metody mocowania próbek powinny zminimalizować miejscowe naprężenia (szczególnie jest to ważne w przypadku materiałów kruchych).

Istnieją dwa warianty tej metody, które zależą od metody podawania strumienia z zawiesziną. Strumień może być podawany w postaci zwartego strumienia za pomocą dyszy oraz w formie

rozproszonej za pomocą rozpylacza lub deszczownicy. Norma ASTM G73 nie precyzuje dokładnej budowy stanowiska pomiarowego, tylko kładzie nacisk na zachowanie parametrów zderzenia strugi wody z erodowaną powierzchnią (norma ASTM G73-10; Zbrowski i Mizak 2011). Dlatego większość badaczy budując aparaturę pomiarową wprowadza zmiany w budowie – zamiast wirującego dysku stosują układy stacjonarne (Rys. 4b), jak w normie ASTM G76. Stanowiska pomiarowe bazujące na wytycznych zawartych w normie ASTM G73 zostały użyte np. w pracach (Singh i in. 2015, Syamsundar i in. 2015, Basha i in. 2014, Nguyen i in. 2014).



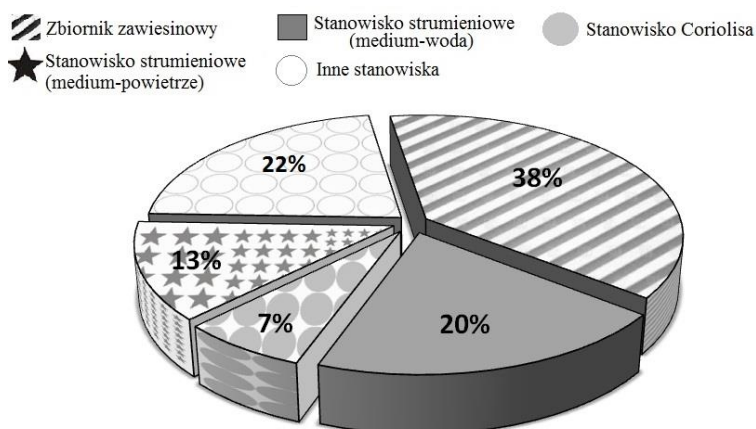
Rys. 4. Schemat stanowiska typu strumieniowego (zwarty strumień) wg ASTM G73: typ rotacyjny (a) (Zbrowski i Mizak 2011), typ stacjonarny (b) (Shivamurthy i in. 2009).

W przypadku urządzeń strumieniowych z nieruchomą próbką, badana powierzchnia jest stale ekspozowana na strumień zawiesiny (Rys. 4b). Ze względu na sposób dostarczania zawiesiny ten typ stanowiska może być podzielony na dwie grupy. W pierwszej grupie, cząstki są dodawane do zwartego strumienia wody tuż przed opuszczeniem dyszy przy użyciu wprowadzenia grawitacyjnego za pomocą transportera ślimakowego, taśmowego, kubelkowego lub za pomocą eżektora. Natomiast w drugiej grupie stanowisk, w specjalnym zbiorniku tworzona jest zawieszina, która następnie jest pompowana do dyszy.

Aparatura badawcza używająca wprowadzenia grawitacyjnego została opisana w normie ASTM G76 (norma ASTM G76-07). Według tej normy cząstki dostarcza się za pomocą strumienia sprężonego powietrza do komory mieszania. Po opuszczeniu dyszy o średnicy 1,5 mm i długości 50 mm strumień powietrza wymieszanego z cząstkami uderza w powierzchnię erodowanej próbki, która znajduje się w odległości 10 mm od dyszy. Badania powinny być przeprowadzane przy następujących warunkach testowych: prędkość uderzenia 30 ± 2 m/s, natężenie przepływu powietrza 8 m/min, ciśnienie 140 kPa i rozmiar cząstki 20–80 μm .

Przy zastosowaniu stanowiska z eżektorem (pierwsza grupa) dochodzi do mniejszego niszczenia pompy, ale ilość erodenta uderzającego w próbkę jest zależna od prędkości cieczy i spadku ciśnienia w eżektorze. Natomiast stanowisko, w którym wykorzystywany jest zbiornik z gotową zawieszyną, umożliwia kontrolowanie prędkości uderzenia, natężenia przepływu, odległości między dyszą a próbką, kąta uderzenia, ale niestety pompa jest narażona na niszczenie wywołane zawieszyną.

Ponadto stanowiska strumieniowe mogą być również podzielone w zależności od systemu obiegowego na dwie grupy: recyrkulacyjna i nierecykulacyjna (bez recyrkulacji). Zaletami tej pierwszej grupy jest łatwość w budowie i obsłudze, gdyż w systemie nierecykulacyjnym dochodzi skomplikowana budowa dyszy oraz współzależność prędkości i koncentracji cząstek. Niestety używając systemu z recyrkulacją występuje problem z kontrolowaniem koncentracji cząstek (erodenta) w ciekłym medium. Natomiast zaletami systemu nierecykulacyjnego jest zdolność do eliminowania wpływu związanego z zmianami rozmiaru cząstek po interakcji z erodowaną powierzchnią (Grewal i in. 2013).



Rys. 5. Procentowy odsetek stanowisk pomiarowych używanych w ciągu ostatnich sześciu lat (More i in. 2017).

3. Podsumowanie

W niniejszej pracy przedstawiono kilka kluczowych stanowisk pomiarowych służących do przeprowadzenia badań na niszczenie hydroabrazyjne. Według literatury (Rys. 5) najczęściej są stosowane dwa stanowiska testowe – zbiornik zawieszinowy (ang. *slurry pot*) oraz stanowisko strumieniowe ze zwartym strumieniem wody. Zbiornik zawieszinowy jest najczęściej używany do symulacji niszczenia hydroabrazyjnego, gdyż zapewnia łatwość dostosowywania parametrów. w urządzeniu Coriolisa nie ma możliwości zmiany kąta uderzenia, co wprowadza duże ograniczenia, a w konsekwencji mniejszy procent zastosowania. Często urządzenia badawcze poddawane są niewielkim modyfikacjom w celu odtworzenia warunków, w których następuje niszczenie hydroabrazyjne. Do ważniejszych czynników wpływających na szybkość erozji należą prędkość uderzenia, koncentracja oraz twardość i wielkość erodentu. Na wszystkich z przedstawionych stanowisk pomiarowych wzrost tych parametrów prowadził do wzrostu szybkości erozji.

4. Literatura

- Al-Bukhaiti MA, Ahmed SM, Badran FMF i in. (2007) Effect of impingement angle on slurry erosion behaviour and mechanisms of 1017 steel and high-chromium white cast iron. *Wear* 262: 1187–1198.
- Arora HS, Grewal HS, Singh H i in. (2013) Zirconium based bulk metallic glass-Better resistance to slurry erosion compared to hydroturbine steel. *Wear* 307: 28–34.
- ASTM G73-10: Standard Test Method for Liquid Impingement Erosion Using Rotating Apparatus.
- ASTM G76-07: Standard Test Method for Conducting Erosion Tests by Solid Particle Impingement Using Gas Jets.
- Basha SS, Periasamy VM, Kamaraj M i in. (2014) Slurry Erosion Resistance of Laser-modified 16Cr – 5Ni Stainless Steel. *International Journal of ChemTech Research* 6: 691–704.
- Buszko MH, Krella AK (2017) Slurry Erosion – Design of Test Devices. *Advances in Materials Science* 17: 5-17.
- Clark HM, Hawthorne HM, Xie Y (1999) Wear rates and specific energies of some ceramic, cermet and metallic coatings determined in the Coriolis erosion tester. *Wear* 233–235: 319–327.
- Finnie i (1960) Erosion of surfaces by solid particles. *Wear* 3: 87–103.
- Gadhikar AA, Sharma A, Goel DB i in. (2011) Fabrication and testing of slurry pot erosion tester. *Trans. Indian Inst. Met.* 64: 493–500.
- Grewal HS, Agrawal A, Singh H (2013) Design and development of high-velocity slurry erosion test rig using CFD. *Journal of Materials Engineering and Performance* 22: 152–161

- Grewal HS, Agrawal A, Singh H i in. (2014) Slurry erosion performance of Ni-Al₂O₃ based thermal-sprayed coatings: Effect of angle of impingement. *Journal of Thermal Spray Technology* 23: 389–401.
- Gupta R, Singh SN, Sehadi V (1995) Prediction of uneven wear in a slurry pipeline on the basis of measurements in a pot tester. *Wear* 184: 169–178.
- Hawthorne HM, Xie Y, Yick SK (2003) a new Coriolis slurry erosion tester design for improved slurry dynamics. *Wear* 255: 170-180.
- Lathabai S, Pender DC (1995) Microstructural influence in slurry erosion of ceramics. *Wear* 189: 122–135.
- Lin FY, Shao HS (1991) Effect of impact velocity on slurry erosion and a new design of a slurry erosion tester. *Wear* 143: 231–240.
- More SR, Bhatt DV, Menghani JV (2017) Recent Research Status on Erosion Wear - An Overview. *Materials Today: Proceedings* 4: 257-266.
- Nguyen QB, Lim CYH., Nguyen VB i in. (2014) Slurry erosion characteristics and erosion mechanisms of stainless steel. *Tribology International* 79: 1–7.
- Oka YI, Yoshida T (2005) Practical estimation of erosion damage caused by solid particle impact: Part 2: Mechanical properties of materials directly associated with erosion damage. *Wear* 259: 102–109.
- Shivamurthy RC, Kamaraj M, Nagarajan R i in. (2009) Influence of microstructure on slurry erosive wear characteristics of laser surface alloyed 13Cr-4Ni steel. *Wear* 267: 204-212.
- Singh G, Virdi RL, Goyal K (2015) Experimental Investigation of Slurry Erosion Behaviour of Hard Faced AISI 316L Stainless Steel. *Universal Journal of Mechanical Engineering* 3: 52-56.
- Syamsundar C, Chatterjee D, Kamaraj M i in. (2015) Erosion Characteristics of Nanoparticle-Reinforced Polyurethane Coatings on Stainless Steel Substrate. *J. Mater. Eng. Perform.* 24: 1391–1405.
- Tsai W, Humphrey JAC, Cornet i i in. (1981) Experimental measurement of accelerated erosion in a slurry pot tester. *Wear* 68: 289–303.
- Tuzson JJ (1984) Laboratory Slurry Erosion Tests and Pump Wear Rate Calculations. *J. Fluids Eng.* 106: 35.
- Xie Y, Jiang JJ, Tufa KY i in. (2015) Wear resistance of materials used for slurry transport. *Wear* 332–333.
- Zbrowski A, Mizak w (2011) Analiza systemów wykorzystywanych w badaniach uderzeniowego zużycia erozyjnego. *Problemy eksploatacji* 3: 235–250.

4. Wpływ przetapiania laserowego na zmiany mikrostruktury stali 22MnB5

The effect of laser remelting on the changes of microstructure 22MnB5 steel

Dobras Daniel

Katedra Obróbki Plastycznej i Metrologii, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Zbigniew Zimniak

Dobras Daniel: daniel.dobras@pwr.edu.pl

Słowa kluczowe: SWC, martenzyt, bainit, stal manganowo-borowa, metalografia kolorowa

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań zmian, zachodzących w mikrostrukturze stali typu 22MnB5, po procesie przetapiania laserowego. Określono optymalne parametry procesu przetapiania, do uzyskania spoiny, bez niezgodności spawalniczych. Wykonano przetop oraz zbadano mikrostrukturę materiału rodzimego, Strefę Wpływu Ciepła (SWC) oraz spoinę. Wykonano rozkład twardości spoiny oraz zmierzono twardość materiału rodzimego. Do badania mikrostruktury, zostały użyte różne odczynniki chemiczne, do trawienia metali. Wykorzystano metody metalografii kolorowej, do uzyskania obrazów mikrostruktury.

1. Wstęp

Najnowsze trendy branży motoryzacyjnej, skupiające się wokół budowy karoserii samochodowych, dotyczą możliwość skutecznej aplikacji nowoczesnych i zaawansowanych materiałów. Znaczną część stosowanych materiałów, zajmują stale typu HSS oraz AHSS, które mogą charakteryzować się bardzo dobrą tłocznością lub wysoką wytrzymałością lub mogą mieć kompromisowe (pośrednie) właściwości, osiągając wysoką wytrzymałość (800MPa) oraz dobrą plastyczność (około 20% wydłużenia). Wśród grup tych stali znajduję się stal 22MnB5 (Karbasián i Tekkaya 2010; Merklein i in. 2016).

Stal 22MnB5 jest stalą manganowo-borową, przeznaczoną do tłoczenia na gorąco, czyli kształtowania blachy z jej jednoczesnym hartowaniem. Istotną rolę w tym typie stali odgrywa dodatek boru. Jego zawartość wynosi około 0,005% w całej objętość materiału, jednak taka zawartość wystarczy aby znacznie zmienić niektóre właściwość. Bor zmniejsza pole występowania austenitu oraz podnosi temperaturę początku przemian martenzytycznych, co w konsekwencji prowadzi do polepszenia hartowności, czyli zwiększenia zdolności, do osiągnięcia struktury martenzytycznej.

Strukturą wyjściową materiału jest struktura ferrytyczno-perlityczna, która w wyniku procesu tłoczenia na gorąco, przemienia się w strukturę martenzytyczną lub martenzytyczno-bainityczną. Materiał ten jest przede wszystkim stosowany w przemyśle motoryzacyjnym, do produkcji słupka B karoserii samochodowej, od którego wymaga się wysokich właściwości wytrzymałościowych (jakie posiada struktura martenzytyczna). Jest konkurencyjnym materiałem do stali typu TRIP, DP i CP, ponieważ w procesie kształtowania na zimno, występują większe siły i efekt sprężynowania, czego unikamy w procesie tłoczenia na gorąco (Wróbel 2017).

2. Materiał i Metody

Przedmiotem badań była stal 22MnB5, której skład chemiczny zamieszczono w Tab. 1.

Tab. 1. Skład chemiczny badanej stali.

Pierwiastek	C	Si	Mn	P	S	B	Fe
%	0,167	0,329	1,21	0,021	0,004	0,004	Reszta

Badana stal została przetopiona laserowo. Proces taki został zastosowany, aby odtworzyć zmiany w mikrostrukturze występujące po procesie spawania wiązką lasera. Stale te, ze względu na

zastosowanie w samochodowym przemyśle karoseryjnym, są często spawane wiązką lasera, a następnie tłoczone z wykorzystaniem technologii TWB. Ze względu na ułatwienie procesu technologicznego uzyskania zmiany mikrostruktury, zastosowano przetapianie a nie spawanie.

Proces przetapiania został przeprowadzony, przy użyciu lasera dyskowego na ciele stałym TruDisk 4002 firmy TRUMPF. Źródłem czynnym lasera był kryształ granatu Yb:YAG, Moc lasera wynosiła 2kW, a prędkość wiązki 2,1m/min. W celu uzyskania: pełnego przetopu materiału, spoiny bez niezgodności oraz jak największej SWC, prędkość przetapiania dobrano na drodze doświadczalnej. Powierzchnia blachy o grubości 1,5mm, była miejscem ogniskowania wiązki lasera.

Badana stal została pocięta na przecinarce firmy Struers, a następnie pocięte fragmenty zostały zainkludowane w prasce do inkludowania firmy Struers. Tak otrzymane próbki, zostały wyszlifowane i wypolerowane na szlifierko-polerkach firmy Presi, kończąc polerowanie, przy użyciu zawiesziny diamentowej, o wielkości ziaren wynoszącej 3µm.

W kolejnym kroku, otrzymane próbki, zostały poddane procesowi trawienia oraz barwienia. Do trawienia zostały użyte dwa odczynniki: nital (Mi1Fe) oraz pikral (Mi3Fe). Do barwienia zastosowane zostały również 2 odczynniki: LePera oraz 10% roztwór wodny pirosiarczyny sodu. Składy chemiczne użytych odczynników, znajdują się w Tab. 2.

Tab. 2. Odczynniki chemiczne do trawienia metali.

Nazwa	Skład chemiczny
Nital – Mi1Fe	4% roztwór kwasu azotowego w etanolu
Pikral – Mi3Fe	4% roztwór kwasu pikrynowego w etanolu
Odczynnik LePera	1:1 – pikral + 1% roztwór $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ w H_2O
Pirosiarczyn sodu	10% roztwór wodny $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Mikrostruktura materiału rejestrowana była, przy użyciu mikroskopu świetlnego Olympus GX51, za pomocą kamery Olympus DP12 i oprogramowania Olympus DP-Soft. Badania przeprowadzono również, przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego typu VEGA TESCAN, przy napięciu przyspieszającym 30kV. Zostały przeprowadzone także badania makroskopowe spoiny, w których wykazano wizualny brak niezgodności spawalniczych. Dodatkowo zostały wykonane pomiary mikrotwardości metodą Vickersa, przy zastosowaniu mikrotwardościomierza Leco LM-100AT oraz oprogramowania komputerowego Amh43 – 1.6. Czas pomiaru wynosił 15s i odbywał się pod obciążeniem 100g (tj. 0,9805N).

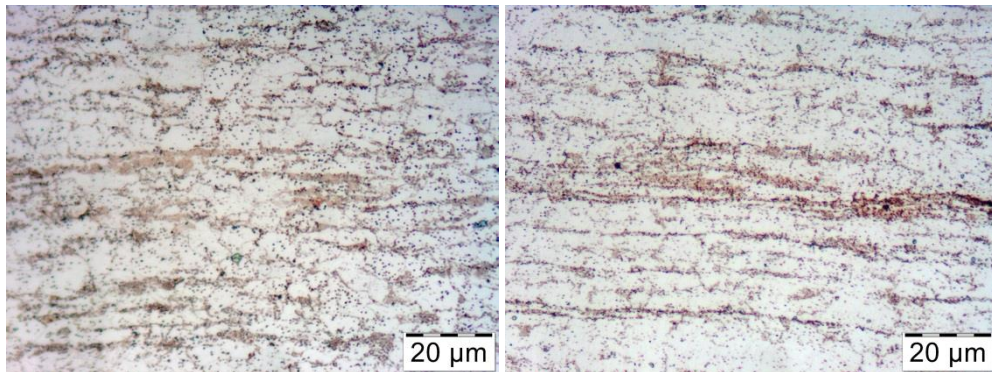
3. Wyniki

Analiza mikrostruktury, materiału rodzimego stali 22MnB5, wykazała obecność drobnoziarnistej struktury ferrytyczno-perlitycznej. Struktura ta charakteryzuje się pasmową teksturą, która jest efektem procesu walcowania blachy. Zastosowanie do trawienia odczynników: nitalu i pikralu, pozwoliło na wytrawienie ferrytu na kolor biały a perlitu na kolor brązowy (rys. 1a, 1b). Zastosowanie do ujawnienia mikrostruktury, odczynników zawierających w swoim składzie pirosiarczyn sodu, pozwoliło na lepszą analizę otrzymanych obrazów (rys 2a, 2b). Zarówno w przypadku zastosowania 10% roztworu wodnego pirosiarczyny sodu, jak i odczynnika LePera, zaobserwowano zabarwienie się perlitu na kolor niebieski, co sugeruje literatura dla faz węglkowych (De i in. 2003).

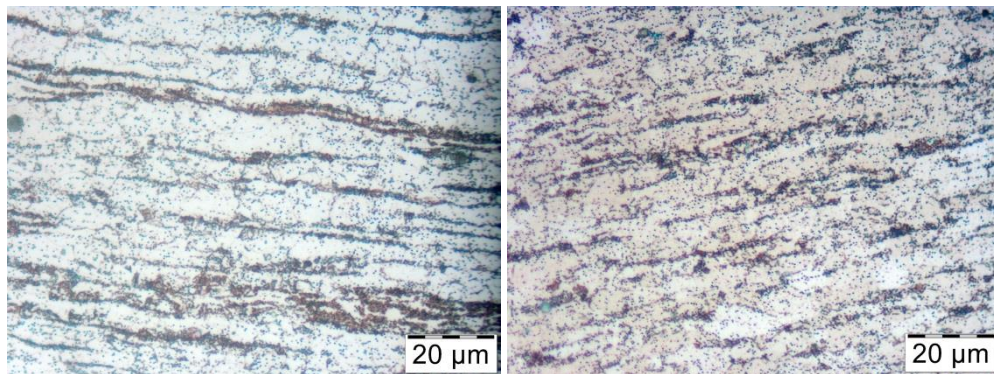
Badania z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego, potwierdziły obecność występowania ferrytu i perlitu. (rys. 3a, 3b). Zaobserwowane zostało miejscowe występowanie perlitu o płytkowej morfologii. Jednak ze względu na tylko miejscowe występowanie tej struktury, wysunięto hipotezę o możliwości występowania perlitu, o strukturze sferoidalnej. Jednak wysunięta hipoteza, nie została potwierdzona.

Analiza mikrostruktury spoiny stali 22MnB5, wykazała obecność struktury martenzytycznej. Zaobserwowano zarówno występowanie martenzytu listwowego, w postaci pakietów jak i płytkowego, o czym sugerują charakterystyczne kąty 60 i 120° między płytkami (rys.

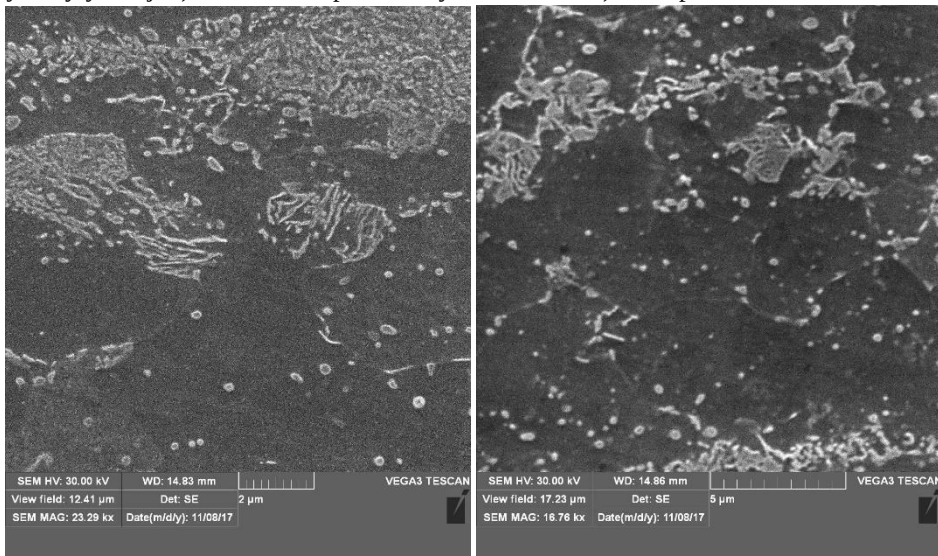
4a, 4b). Nie wykluczono również, możliwości występowania bainitu dolnego o podobnej morfologii, jednak nie zostało to potwierdzone (Pfeifer i Węglowski 2014).



Rys. 1. Mikrostruktura stali 22MnB5. Widoczne ciemne wydzielenia perlityczne, na tle jasnej osnowy ferrytycznej; a) traw. nital, LM; b) traw. pikral, LM.



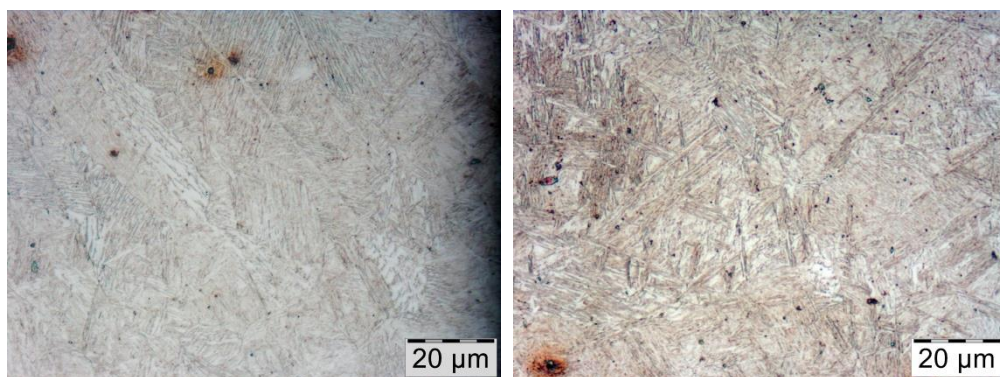
Rys. 2. Mikrostruktura stali 22MnB5. Widoczne ciemne wydzielenia perlityczne, na tle jasnej osnowy ferrytycznej; a) traw. nital + pirosiarczyn sodu, LM; b) traw. pikral + o. LePera, LM.



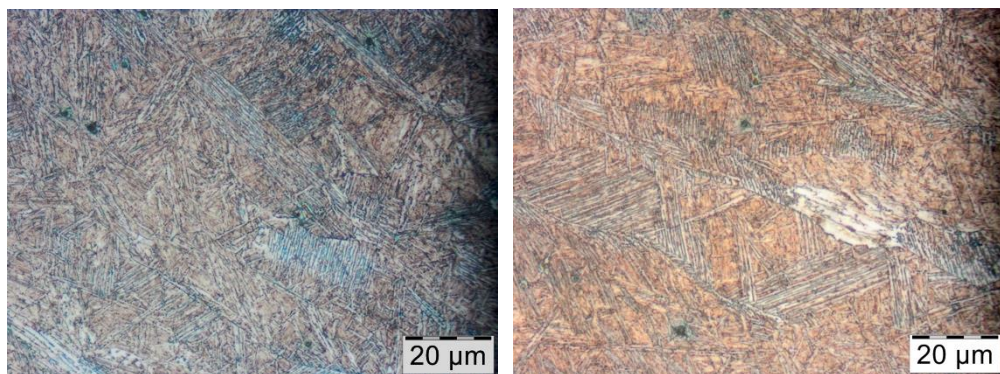
Rys. 3. Mikrostruktura stali 22MnB5. Widoczne jasne wydzielenia perlityczne, na tle ciemnej osnowy ferrytycznej; a), b) traw. nital, SEM.

Zastosowanie do trawienia mikrostruktury pirosiarczynu sodu, pozwoliło na charakterystyczne zabarwienie się struktury, na kolor niebieski (rys. 5a, 5b). W miejscach występowania niebieskiego zabarwienia – niebiesko zabarwionych płytek, potwierdzono występowanie struktury bainitycznej z węglnikami. Fazę tą utożsamia się z płytkową strukturą bainitu górnego. Ponadto zaobserwowano obecność pierzastych struktur bainitu górnego.

Zastosowanie do trawienia spoiny oraz SWC pikrału, pozwoliło na ujawnienie charakterystycznych ciemnych wydzieli, które świadczą o obecności struktury dendrytycznej w spoinie (rys. 6a). Zaobserwowana została również struktura martenzytyczna w strefie wpływu ciepła (rys. 6b).



Rys. 4. Mikrostruktura spoiny, stal 22MnB5. Widoczna struktura martenzytyczna; a), b) traw. nital, LM.

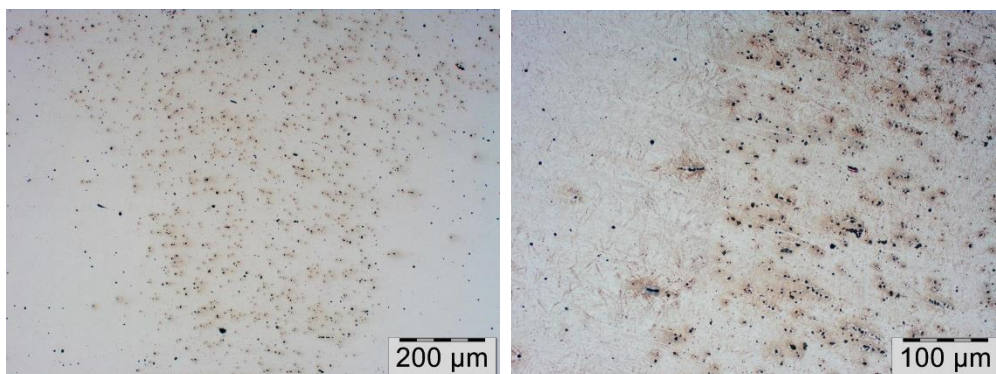


Rys. 5. Mikrostruktura spoiny, stal 22MnB5. Widoczna struktura martenzytyczna z niebiesko zabarwionym bainitem; a), b) traw. nital + pirosiarczyn sodu, LM.

Zastosowanie do trawienia zglądu pikrału oraz odczynnika LePera, pozwoliło na ujawnienie mikrostruktury SWC. Zostały zarejestrowane obrazy mikrostruktury strefy wpływu ciepła, w miejscu początku normalizacji struktury (blisko materiału rodzimego, rys. 7a) oraz blisko miejsca stopienia się materiału (strefa przegrzania, rys. 7b). Zaobserwowano obecność struktury martenzytycznej, o różnej wielkości byłego ziarna austenitu. Większe ziarno, o około 3-5 razy, zaobserwowano w strefie przegrzania, w stosunku do strefy normalizowanej. W strukturze spoiny zaobserwowano, występowanie pakietów martenzytu listwowego oraz struktury płytkowej bainitu górnego (rys. 8a, 8b). Zarówno listwy martenzytu jak i płytki bainitu wyrastają od granic ziaren byłego austenitu. Obecność bainitu jest m.in.: efektem obecności boru, który zwiększa również hartowność bainityczną.

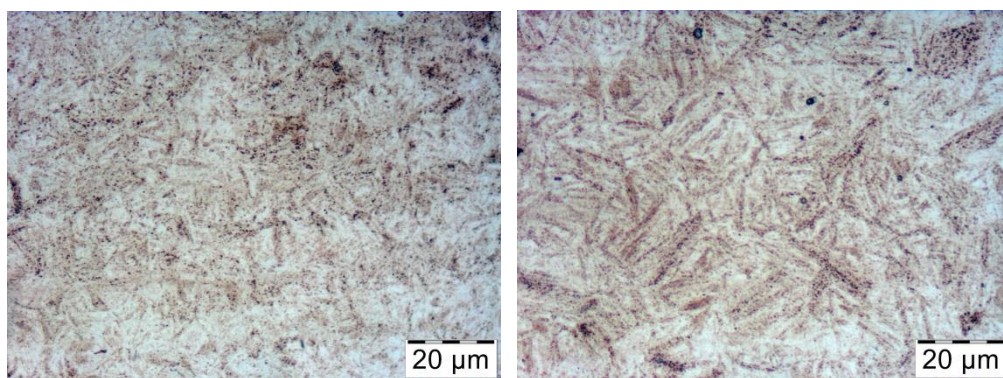
Analiza strefy wpływu ciepła, z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego, pozwoliła na ujawnienie wcześniej wymienionych faz. Zaobserwowano były ziarna austenitu (rys.

9a). Zaobserwowano obecność martenzytu listwowego („gładsza” struktura) oraz bainitu górnego („postrzępiona” struktura, rys. 9b).



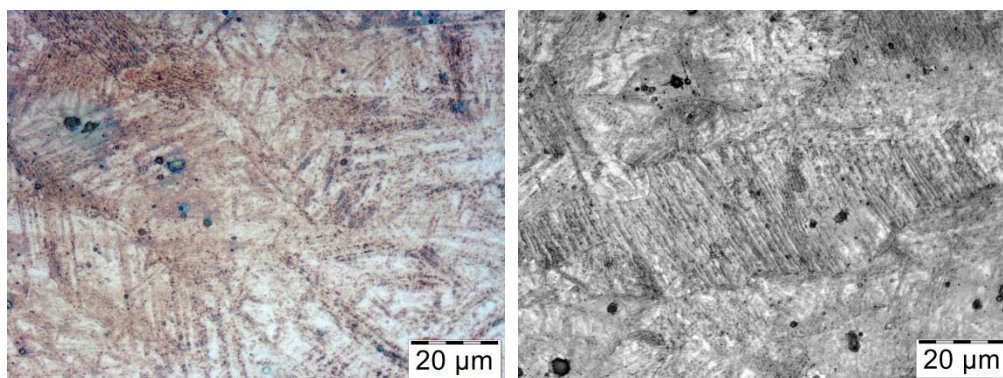
Rys. 6. Mikrostruktura SWC i spoiny, stal 22MnB5. Widoczne ciemne wydzielenia w spoinie oraz martenzyt w SWC; a), b) traw. pikral, LM.

Analiza spoiny, przy zastosowaniu skaningowego mikroskopu elektronowego, również pozwoliła na ujawnienie i potwierdzenie wcześniej zaobserwowanych faz. Zastosowanie dużych powiększeń (powyżej 10 000x), pozwoliło na uzyskanie dokładnych obrazów mikrostruktury. Zaobserwowano płytki bainitu dolnego, wyrastającej od granic ziaren byłego austenitu (Staub 1970). Zaobserwowano ponadto struktury martenzytu listwowego oraz nie wykluczono obecności innych faz, takich jak bainit dolny lub austenit.

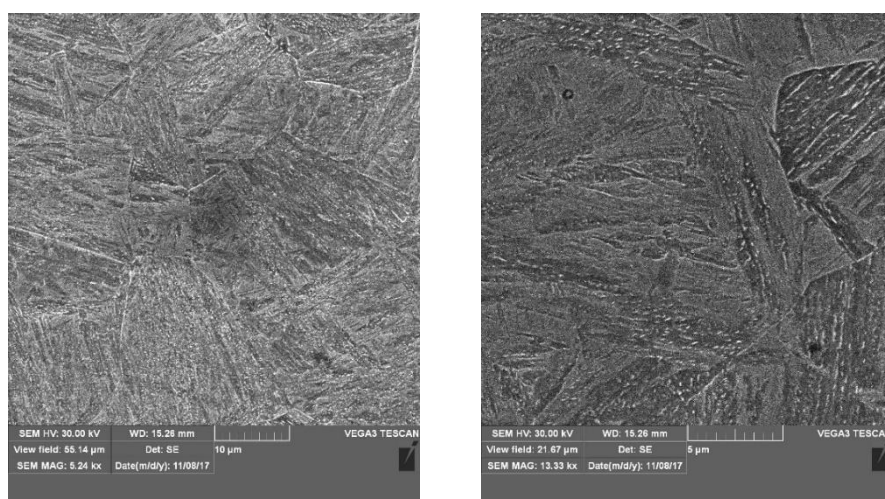


Rys. 7. Mikrostruktura SWC, stal 22MnB5. Widoczna struktura martenzytyczna; a), b) traw. pikral + o. LePera, LM.

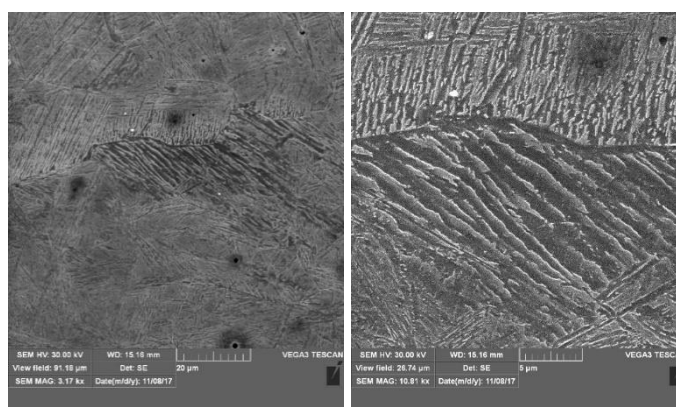
Zmierzona została twardość materiału rodzimego, która wyniosła 220HV_{0,1}. Wykonany został rozkład twardości spoiny stali 22MnB5, na podstawie wykonanych pomiarów twardości. Na podstawie wykonanych pomiarów, zauważono dwukrotny wzrost twardości materiału w spoinie, w stosunku do materiału rodzimego. Twardość w spoinie dochodziła do wartości 450HV_{0,1}. Taka twardość odpowiada występowaniu struktur martenzytyczno-bainitycznych, gdyż struktury martenzytycznej o tej zawartości węgla, charakteryzują się twardością powyżej 50HRC. Na rozkładzie zaobserwowano również skok twardości, który spowodowany jest obecnością najbardziej drobnoziarnistej struktury, w strefie normalizacji, po stronie materiału rodzimego. Występuje tam głównie struktura martenzytyczna (Rutkowski i Ambroziak 2014).



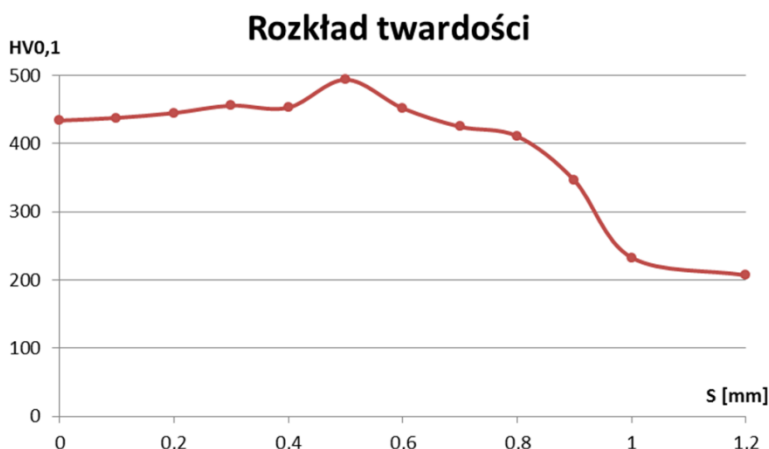
Rys. 8. Mikrostruktura spoiny, stal 22MnB5. Widoczna struktura martenzytyczna oraz bainityczna; a), b) traw. pikral + o. LePera, LM.



Rys. 9. Mikrostruktura SWC, stal 22MnB5. Widoczna struktura martenzytyczna oraz bainityczna; a), b) traw. nital, SEM.



Rys. 10. Mikrostruktura spoiny, stal 22MnB5. Widoczna struktura martenzytyczna oraz bainityczna; a), b) traw. nital, SEM.



Rys. 11. Rozkład twardości złącza, stal 22MnB5.

4. Dyskusja i wnioski

- 1) Przetapianie (spawanie) laserowe wpływa znacząco na zmianę mikrostruktury stali 22MnB5. Struktura materiału rodzimego uległa całkowitej przemianie, w związku z tym zmieniły się również właściwości stali.
- 2) Zaobserwowano występowanie:
 - a. w materiale rodzimym: struktury ferrytyczno-perlitycznej,
 - b. w SWC: struktury bainitu górnego oraz martenzytu listwowego, struktura charakteryzowała się różną wielkością byłego ziarna austenitu,
 - c. w spoinie: strukturę bainitu górnego, pakietów martenzytu listwowego oraz płytkowego, nie wykluczono również obecności bainitu dolnego i austenitu.
- 3) Zastosowanie metod metalografii kolorowej, pozwoliło na lepsze ujawnienie składników mikrostruktury. Należy jednak w przyszłości, przeprowadzić więcej badań, mających na celu dokładniejszą analizę, zastosowanych odczynników.
- 4) Stal 22MnB5 charakteryzuje się gorszą plastycznością po procesach przetapiania (spawania) w związku, z tym może pękać podczas procesów tłoczenia na zimno (technologia TWB).
- 5) Stal 22MnB5 po przetapianiu (spawaniu), nadaje się do procesów tłoczenia na gorąco, w których otrzymuje się wytrzymały materiał o strukturze martenzytycznej, gdyż spajany materiał nie będzie pękał podczas tłoczenia na gorąco.

5. Literatura

- De AK, Speer JG, Matlock DK (2003) Color Tint-Etching for Multiphase Steels. Advanced materials and processes/February: 27-30.
- Karbasian H, Tekkaya AE (2010) A review on hot stamping. Journal of Materials Processing Technology 210: 2103-2118.
- Pfeifer T, Węglowski MS (2014) Characteristic of mag welded joints of 22mnB5 steel grade for automotive industry. Advances in manufacturing science and technology 38(4): 71-80.
- Rutkowski D, Ambroziak A (2014) Effect of laser strengthening on the mechanical properties of car body steels presently used in automotive industry. Biuletyn Instytutu Spawalnictwa 5: 49-57.
- Merklein M, Wieland M, Lechner M i in. (2016) Hot stamping of boron steel sheets with tailored properties: A review. Journal of Materials Processing Technology 228: 11-24.
- Staub S (1970) Atlas mikrostruktur stali: mikroskop elektronowy. Śląsk Katowice.
- Wróbel I (2017) Symulacja MES procesów tłoczenia na gorąco. Mechanik 7: 606-608.

5. Wpływ wytlaczania na zmiany mikrostruktury i właściwości mechanicznych stali typu TRIP

The effect of deep drawing on the changes of microstructure and mechanical properties TRIP steel

Dobras Daniel

Katedra Obróbki Plastycznej i Metrologii, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska
Opiekun naukowy: dr hab. inż. Zbigniew Zimniak

Dobras Daniel: daniel.dobras@pwr.edu.pl

Słowa kluczowe: stal TRIP, przemiana martenzytyczna, austenit, metalografia kolorowa, wytłaczanie

Streszczenie

W pracy zaprezentowano wyniki badań zmian właściwości mechanicznych oraz mikrostruktury stali typu TRIP, po procesie wytłaczania. Badana stal jest materiałem niskowęglowym, przeznaczonym na elementy karoserii samochodowej, ze zwiększonym udziałem austenitu szczątkowego. Austenit szczątkowy ulega przemianie martenzytycznej, indukowanej odkształceniem plastycznym. Do badań mikrostruktury, zostały użyte metody metalografii kolorowej, dzięki którym możliwe jest rozróżnienie poszczególnych składników mikrostruktury. Została podjęta próba oceny zmiany ilościowej udziału austenitu szczątkowego, w zależności od stopnia odkształcenia plastycznego, badanego materiału. Wykonane zostały pomiary twardości. Zauważono wzrost twardości oraz spadek ilości austenitu szczątkowego, w miejscach największych odkształceń plastycznych.

1. Wstęp

W budowie karoserii samochodowych, istotną rolę odgrywają materiały, charakteryzujące się dużym zapasem energii odkształcenia plastycznego. Materiały takie, należą do stali AHSS I, II lub III generacji. Najpowszechniej stosowaną grupą materiałów, na elementy karoserii samochodowych, są stale AHSS I generacji. Do tej grupy materiałów należą takie stale jak: CP, MART, DP lub TRIP. Stopy te, ze względu na wymóg dobrej spawalności, charakteryzują się niską zawartością węgla oraz podwyższoną zawartością manganu, krzemu i aluminium. Poza tym, stopy te najczęściej charakteryzują się wysokimi parametrami wytrzymałościowymi oraz dobrą plastycznością (Kuziak i in. 2008).

Charakterystyczne właściwości posiada stal typu TRIP (wykazująca efekt TRIP). Jest to materiał charakteryzujący się wielofazową budową strukturalną, w skład której wchodzi takie fazy jak: austenit, bainit, martenzyt, znajdujące się w miękkiej osnowie ferrytycznej. Fazy takie jak bainit i martenzyt są odpowiedzialne za wysoką wytrzymałość materiału, a fazy takie jak ferryt i austenit za jego dobrą ciągliwość i plastyczność. W wyniku różnej zawartości poszczególnych faz, stal typu TRIP, może charakteryzować się wytrzymałością na rozciąganie na poziomie 1000MPa oraz wydłużeniem o wartości 20% (Rusiński i Kaczyński 2013).

Istotny wpływ na właściwości tej stali, ma obecność stabilnego austenitu szczątkowego. Austenit poza tym, że zwiększa plastyczność oraz ciągliwość stali, może ulegać przemianie martenzytycznej indukowanej odkształceniem plastycznym (efekt TRIP). Dzięki temu efektowi, część energii odkształcenia plastycznego zostaje pochłonięta, na rzecz przemiany martenzytycznej. Zjawisko to zwiększa zapas energii odkształcenia plastycznego materiału, co jest cechą pożądaną, wśród materiałów stosowanych do budowy karoserii samochodowych. Stosowanie takich materiałów, zwiększa bezpieczeństwo bierne pasażerów (Mazurkiewicz 2013).

Istotną kwestią dotyczącą projektowania materiałów typu TRIP, jest stabilność austenitu szczątkowego. Austenit powinien być na tyle stabilny, aby nie uległ przemianie w trakcie kształtowania na zimno (nadawania wyrobowi odpowiedniego kształtu) oraz aby uległ przemianie, w elementach karoserii, w trakcie wypadku samochodowego. Odpowiedni skład chemiczny oraz obróbka cieplno-chemiczna ma za zadanie, zapewnienie takiej stabilności. Dlatego istotnym

zagadnieniem jest, zmiana właściwości stali typu TRIP w trakcie odkształcenia plastycznego oraz ocena zmiany ilościowej austenitu szczątkowego (Blicharski 2012).

2. Materiał i Metody

Przedmiotem badań była stal TRIP690, której skład chemiczny został zamieszczony w Tab. 1.

Tab. 1. Skład chemiczny badanej stali

Pierwiastek	C	Si	Mn	Al	P	S	Cr	Mo	Ti	Fe
%	0,14	0,56	1,9	0,74	0,005	0,001	0,02	0,01	0,001	Reszta

Oznaczenie badanego materiału – TRIP690 – informuje o tym, że jest to stal, która wykazuje efekt TRIP, oraz że jej minimalna wartość wytrzymałości na rozciąganie, wynosi 690MPa. Przedmiotem badań była blacha ze stali TRIP690, o grubości 1,5 mm, która została wytłoczona. Blacha była tłoczona, przy zastosowaniu różnej siły dociskającej. Badaniom metalograficznym oraz pomiarom twardością zostały poddane blachy, których wartości docisku (naprężenia) dodatkowego, w procesie wytłaczania, wyniosły: 0MPa, 5MPa, 15MPa i 25MPa oraz materiał rodzimy, nie poddany procesowi odkształcenia plastycznego. Kształt wytłoczki po procesie wytłaczania, został przedstawiony na Rys. 1. Strzałką zostało zaznaczone miejsce pobrania materiału, do wcześniej wymienionych badań.



Rys. 1. Kształt badanej wytłoczki oraz miejsce pobrania materiału do badań. Stal TRIP690.

Badana wytłoczka została pocięta na przecinarce firmy Struers, a w następnym kroku pocięte fragmenty blachy zostały zainkludowane w prasce do inkludowania firmy Presi. W ten sposób otrzymane próbki, zostały wyszlifowane i wypolerowane na szlifierko-polerkach firmy Presi, gdzie końcowe polerowanie, zostało zrealizowane przy użyciu zawiesziny diamentowej, o wielkości ziaren wynoszącej 1µm.

Tak otrzymane próbki, w kolejnym kroku, zostały poddane procesom trawienia i barwienia. Zastosowano 3 różne odczynniki do ujawniania mikrostruktury stali: nital (Mi1Fe), pikral (Mi3Fe) oraz 10% roztwór wodny pirosiarczyny sodu. Składy chemiczne użytych odczynników, znajdują się w Tab. 2.

Tab. 2. Odczynniki chemiczne do trawienia metali

Nazwa	Skład chemiczny
Nital – Mi1Fe	4% roztwór kwasu azotowego w etanolu
Pikral – Mi3Fe	4% roztwór kwasu pikrynowego w etanolu
Pirosiarczyn sodu	10% roztwór wodny $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

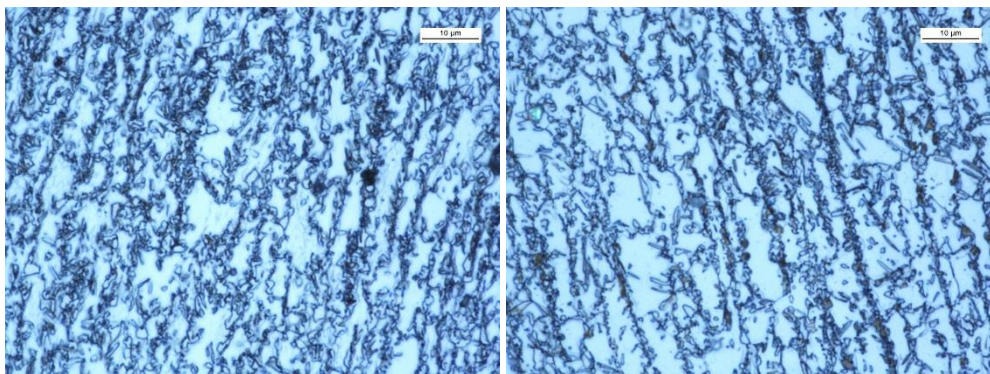
Rejestracja mikrostruktury materiału odbyła się, z zastosowaniem mikroskopu świetlnego NIKON ECLIPSE MA200, z wykorzystaniem oprogramowania NIS Elements BR. Wykonano również pomiary mikrotwardości metodą Vickersa, przy użyciu mikrotwardościomierza Leco LM-100AT oraz oprogramowania komputerowego Amh43 – 1.6. Czas pomiaru wynosił 15s i odbywał się pod obciążeniem 100g (tj. 0,9805 N).

3. Wyniki

Na etapie analizy mikrostruktury materiału rodzimego (MR), stali TRIP690, stwierdzono występowanie drobnoziarnistej struktury (Rys. 2a, 2b). Rysunki o oznaczeniu a), zawsze znajdują się po lewej stronie, a o oznaczeniu b) po prawej. Wielkość ziaren ferrytu mieści się, w zakresie od kilku do około 20 μm . Pozostałe, drobne wydzielения innych faz, charakteryzują się wielkością ziaren poniżej 10 μm , często osiągając wielkość poniżej 1 μm . Tak drobna mikrostruktura, sprzyja zwiększeniu wytrzymałości materiału, zgodnie z regułą Halla-Petcha. Ponadto, zaobserwowano występowanie pasmowości, która jest efektem wcześniejszego walcowania blachy (zabieg produkcyjny), użytej do badań. Zastosowanie nitalu do wytrawienia mikrostruktury, pozwoliło na ujawnienie drobnych, ciemnych wydzieleni różnych faz, na tle jasnej osnowy ferrytycznej. Drobne wydzielения różnych faz, są nieidentyfikowalne. Zaznaczono jednak, że drobne brązowe wydzielения, mogą być utożsamiane z bainitem (Girault i in. 1998; Vander Voort 2004).

Zastosowanie pirosiarczyny sodu, do analizy mikrostruktury materiału rodzimego, po wstępnym trawieniu nital, przyniosło różne skutki. Przy zastosowaniu zalecanego czasu trawienia, struktura nie została zabarwiona i otrzymano identyczne wyniki, jak w przypadku trawienia samym nital (Rys. 3a). Dłuższe, niezalecane zastosowanie odczynnika, pozwoliło na zabarwienie ferrytu na kolor szaro-złoty, bainit prawdopodobnie zabarwił się na kolor ciemno-złoty, a martenzyt i austenit pozostały białe (Rys. 3b; De i in. 2003).

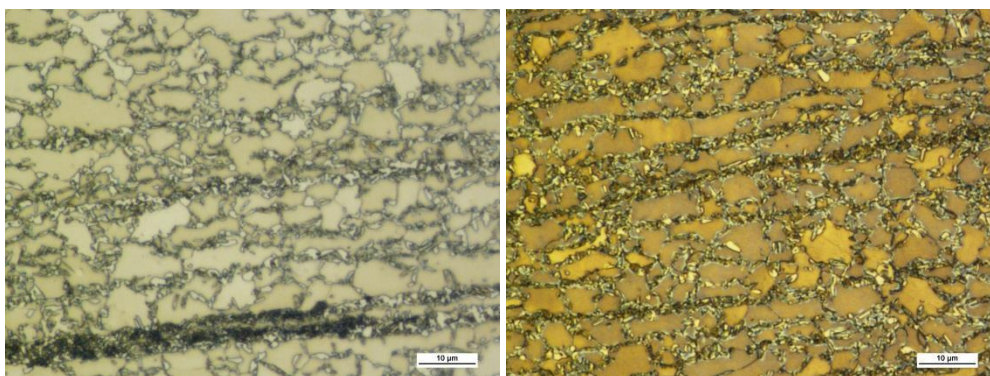
Użycie pikralu do wytrawienia mikrostruktury MR, przyniosło identyczne skutki, jak w przypadku trawienia nital (Rys. 4). Została ujawniona drobnoziarnista struktura, w której drobne wydzielения nierozróżnialnych faz, są rozmieszczone w osnowie ferrytycznej. Zastosowanie pikralu zamiast nitalu jest słuszne, ponieważ nital trawi ferryt oraz granice ziaren a pikral trawi powierzchnie międzyfazowe pomiędzy węglnikami a ferrytem oraz węgliki. Dzięki temu możliwe jest wyodrębnienie faz, zawierających węgliki oraz austenitu, wokół granic ziaren którego, znajdują się bardzo drobne wydzielения węglików – w stali typu TRIP (głównie cementytu; De i in. 2003; Leunis i in. 2006).



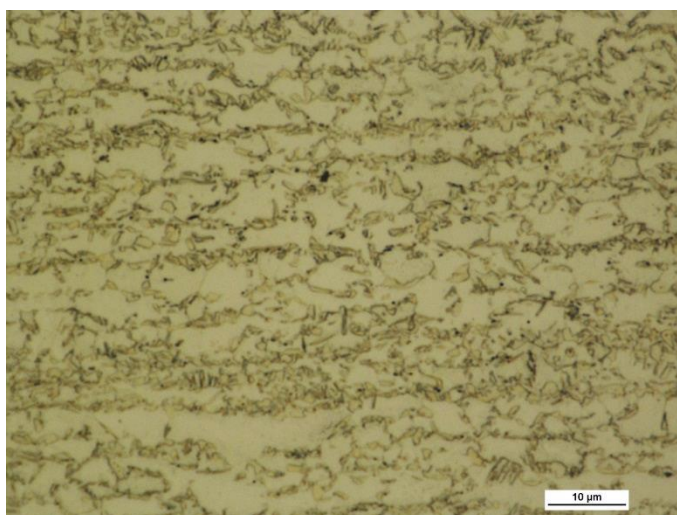
Rys. 2. Mikrostruktura stali TRIP690. Widoczne ciemne wydzielения różnych faz, na tle jasnej osnowy ferrytycznej; a), b) traw. nital, LM.

Wytrawienie zgładu, przy zastosowaniu pikralu oraz pirosiarczyny sodu, pozwoliło na ujawnienie wszystkich podstawowych składników mikrostruktury, stali typu TRIP (Rys. 5). Ferryt zabarwił się na kolor jasno-niebieski, bainit na kolor ciemno-niebieski, martenzyt na kolor ciemno-brązowy (słomiany) a austenit pozostał biały. Zastosowanie obu odczynników, pozwoliło na

wyodrębnienie faz zawierających węgliki (bainit). Niewykluczona jest również obecność bainitu bez węglkowego, o morfologii bardzo zbliżonej do martenzytu (De i in. 2003).



Rys. 3. Mikrostruktura stali TRIP690. Widoczne wydzielenia różnych faz, na tle jasnej osnowy ferrytycznej; a), b) traw. nital + pirosiarczyn sodu, LM.

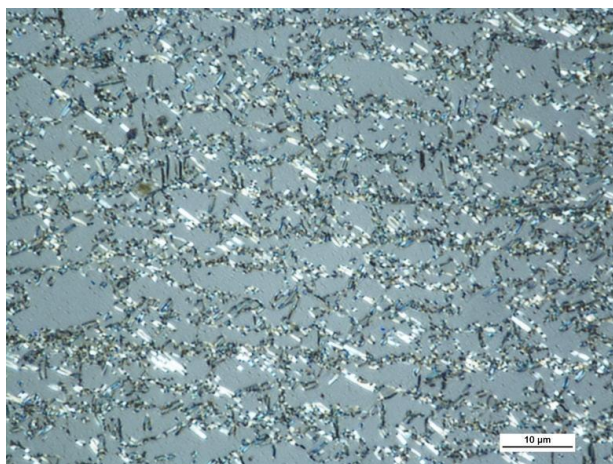


Rys. 4. Mikrostruktura stali TRIP690. Widoczne ciemne wydzielenia różnych faz, na tle jasnej osnowy ferrytycznej; a), b) traw. pikral, LM.

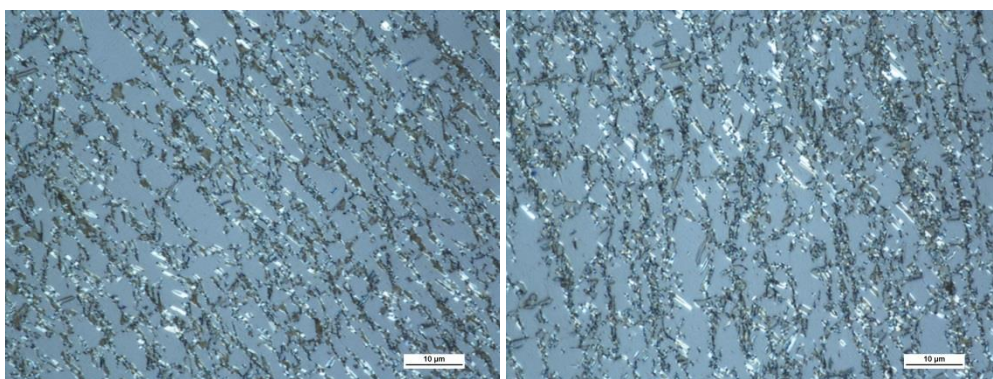
Analiza mikrostruktury, w środku grubości blachy, poddanej procesowi wytłaczania, dostarcza takich samych informacji, jak analiza materiału rodzimego, niezależnie od wielkości odkształcenia (Rys. 6a, 6b). Brak znacznych zmian mikrostruktury, jest spowodowany miejscem badania. Wskazane próbki, były badane, mniej więcej w środku grubości blachy, w której znajdowała się oś obojętna zginania, w której odkształcenie plastyczne mogło być bardzo małe lub zerowe. Ze względu na powstały kształt i charakter odkształcenia, badane miejsce wytłoczki, można rozpatrywać jako zginaną belkę.

Badania mikrostruktury, w obrębie tej samej próbki (docisk 15MPa), zarówno w środku grubości blachy jak i na jej zewnątrz (w miejscu rozciągania belki), wykazały znaczące różnice. Analiza mikrostruktury wykazała zwiększoną zawartość martenzytu (kolor ciemnobrązowy, Rys. 7b) w miejscu, w którym próbka była najbardziej rozciągnięta, w stosunku do środka blachy, w którym odkształcenia były prawie zerowe – większa zawartość austenitu (kolor biały, Rys. 7a). W miejscu, w którym próbka była ściskana, również zauważono większą ilość fazy martenzytycznej (Rys. 8a). Dzieje się tak dlatego, jak już zaznaczono we wstępie, ponieważ początkowo stabilny austenit uległ przemianie martenzytycznej indukowanej odkształceniem plastycznym. Podobne zmiany

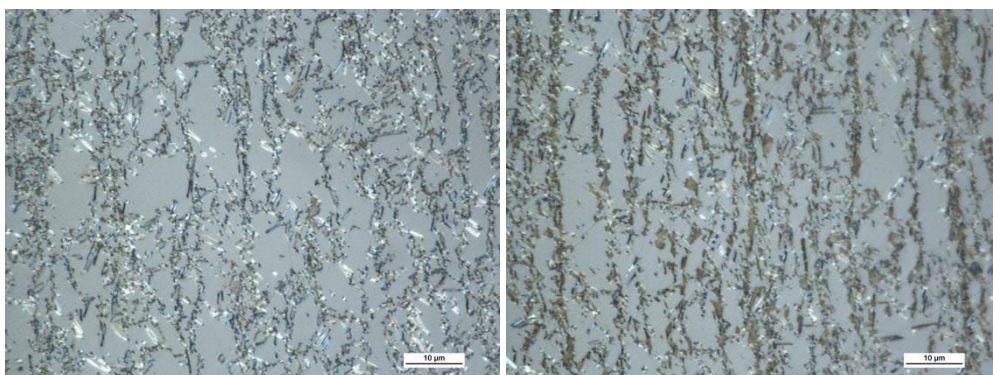
w mikrostrukturze zaobserwowano w próbce, w której wartość docisku wyniosła 5MPa (Rys. 8b, 9a, 9b). W pozostałych próbkach, nie były analizowane obszary zewnętrzne blachy.



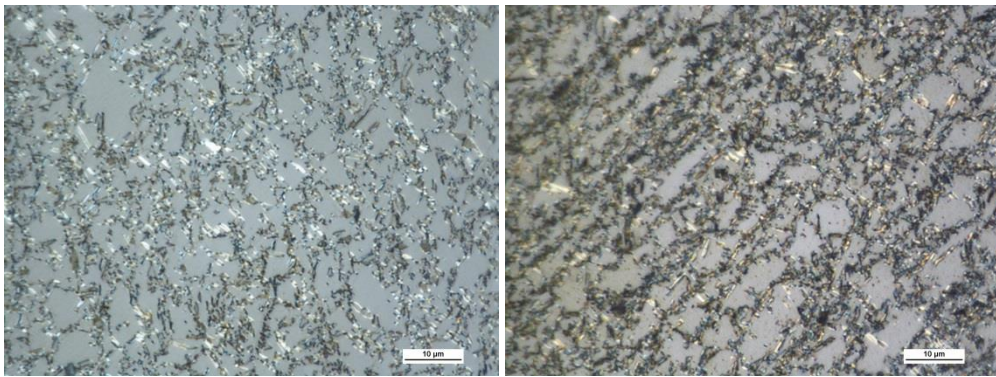
Rys. 5. Mikrostruktura stali TRIP690. Widoczne wydzielenia martenzytu, bainitu oraz austenitu, na tle jasnej osnowy ferrytycznej. Traw. pikral + pirosiarczyn sodu, LM.



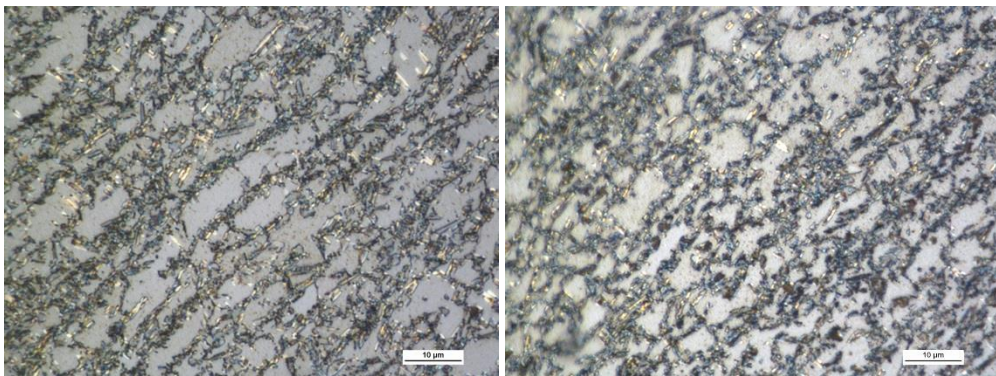
Rys. 6. Mikrostruktura stali TRIP690 po odkształceniu plastycznym. Widoczne wydzielenia martenzytu, bainitu oraz austenitu, na tle jasnej osnowy ferrytycznej; a) Pr. 25MPa, b) Pr. 0MPa, traw. pikral + pirosiarczyn sodu, LM.



Rys. 7. Mikrostruktura stali TRIP690 po odkształceniu plastycznym. Widoczne wydzielenia martenzytu, bainitu oraz austenitu, na tle jasnej osnowy ferrytycznej; a) Pr. 15MPa, b) Pr. 15MPa, traw. pikral + pirosiarczyn sodu, LM.

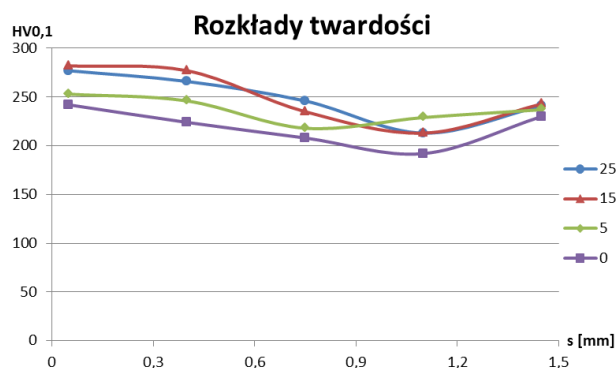


Rys. 8. Mikrostruktura stali TRIP690 po odkształceniu plastycznym. Widoczne wydzielения martenzytu, bainitu oraz austenitu, na tle jasnej osnowy ferrytycznej; a) Pr. 15MPa, b) Pr. 5MPa, traw. pikral + pirosiarczyn sodu, LM.



Rys. 9. Mikrostruktura stali TRIP690 po odkształceniu plastycznym. Widoczne wydzielения martenzytu, bainitu oraz austenitu, na tle jasnej osnowy ferrytycznej; a) Pr. 5MPa, b) Pr. 5MPa, traw. pikral + pirosiarczyn sodu, LM.

Pomiary mikrotwardości potwierdzają zaobserwowane wyniki badań mikrostruktury (Rys. 10). Twardość materiału rodzimego wyniosła 223HV_{0,1}. Wykonano rozkłady twardości, po grubości blachy każdej z próbek, rozpoczynając od krawędzi rozciąganej (0 mm). Każdorazowo zmierzono wzrost twardości, w miejscu rozciągania i ściskania blachy. Mniej więcej w środkowym obszarze blachy, twardość osiągała wartości materiału rodzimego. Twardość strefy rozciąganej była większa niż ściskanej. Większe wartości twardości zmierzono w próbkach, o większej wartości docisku.



Rys. 10. Rozkłady twardości w blachach ze stali TRIP690.

4. Dyskusja i wnioski

- 1) Wytlaczanie (odkształcenie plastyczne) wpływa na zmianę mikrostruktury stali typu TRIP, w związku z czym zmianie ulegają również właściwości stali.
- 2) W wyniku procesu wytłaczania, w stali typu TRIP, zaobserwowano:
 - a) Ilościowe zmniejszenie austenitu w miejscach najbardziej odkształconych,
 - b) Ilościowe zwiększenie martenzytu (przemiana martenzytyczna) w miejscach najbardziej odkształconych,
 - c) Wzrost twardości materiału o około 50HV0,1, w stosunku do materiału rodzimego (223HV0,1) w miejscach najbardziej odkształconych,
 - d) Większe wartości twardości, w miejscach najbardziej odkształconych, dla blach, na które działało większe naprężenie wstępne, podczas wytłaczania.
- 3) Zastosowanie metod metalografii kolorowej (np. pirosiarczyn sodu) pozwoliło na wyodrębnienie wszystkich składników mikrostruktury: austenitu, bainitu, ferrytu i martenzytu.
- 4) Metody metalografii kolorowej, cechują się dużym potencjałem, w kwestii identyfikacji mikrostruktury materiałów wielofazowych i mogą być z powodzeniem stosowane. Utrudnieniem dla tych metod jest bardzo drobnoziarnista struktura, niedostępna dla mikroskopii świetlnej.
- 5) Projektowanie konstrukcji z wykorzystaniem stali typu TRIP, wymaga odpowiedniego doświadczenia, tak aby zachować stabilność austenitu, aż do procesu eksploatacji.

5. Literatura

- Blicharski M (2012) Inżynieria materiałowa Stal. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa.
- De AK, Speer JG, Matlock DK (2003) Color Tint-Etching for Multiphase Steels. *Advanced materials and processes/February*: 27-30.
- Girault E, Jacques P, Harlet Ph i in. (1998) Metallographic Methods for Revealing the Multiphase Microstructure of TRIP-Assisted Steels. *Materials characterization* 40: 111-118.
- Kuziak R, Kawalla R, Waengler S (2008) Advanced high strength steels for automotive industry. *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 8(2): 103-117.
- Leunis E, Hanlon D, Rijkenberg A i in. (2006) Quantitative phase analysis of multi-phase steels — PHAST. Luxembourg.
- Mazurkiewicz J (2013) Struktura i własności stali wysokomanganowych MnSiAlNbTi25-1-3 o zwiększonym zapasie energii odkształcenia plastycznego na zimno. *Open Access Library* 7(25): 12-46.
- Rusiński E, Kaczyński P (2014) Ocena wytrzymałości połączeń punktowych w cienkościennych strukturach energochłonnych. *Oficina Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej*.
- Vander Voort GF (2004) Color Metallography. *ASM Handbook Metallography and Microstructures* 9: 493-512.

6. Analiza strukturalna ferromagnetycznych stopów $\text{Ni}_{45,5-x}\text{Co}_{4,5}\text{Mn}_{36,6}\text{In}_{13,4}\text{Ta}_x$ (gdzie $x=0, 1, 3, 5$) za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej

Structural analysis of ferromagnetic shape memory alloys $\text{Ni}_{45,5-x}\text{Co}_{4,5}\text{Mn}_{36,6}\text{In}_{13,4}\text{Ta}_x$ (where $x = 0, 1, 3, 5$) using scanning electron microscopy

Fryc Magdalena, Prusik Krystian

Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów
Opiekun naukowy: dr hab. Małgorzata Karolus

Karolus Małgorzata: małgorzata.karolus@us.edu.pl

Słowa kluczowe: FSPK, SEM, EDS

Streszczenie

Wraz z szybkim rozwojem nauki i technologii, wzrasta zapotrzebowanie na materiały o wielofunkcyjnych właściwościach. Materiały inteligentne są interesujące, ponieważ zmieniają swoje właściwości pod wpływem warunków zewnętrznych. Z uwagi na liczne potencjalne zastosowania najliczniejszą grupę materiałów inteligentnych, stanowią stopy z pamięcią kształtu. W klasycznych stopach wykazujących pamięć kształtu, efekt ten zachodzi pod wpływem zmian temperatury. Niedawno pojawiła się nowa klasa materiałów zwanych Ferromagnetycznymi Stopami z Pamięcią Kształtu (FSPK), w których zmiana kształtu wywołwana jest poprzez przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego. Wady FSPK takie jak duża kruchość, trudności związane z ich wytwarzaniem, wysoki koszt produkcji ograniczają ich praktyczne zastosowania w pewnych dziedzinach życia. Dlatego też trwają badania nad znalezieniem odpowiednich materiałów, które znajdą szersze praktyczne zastosowanie.

W niniejszej pracy badano wpływ dodatku tantalu na strukturę ferromagnetycznego stopu z pamięcią kształtu z układu Ni-Co-Mn-In. W ramach pracy wytworzono i badano stopy o składzie chemicznym $\text{Ni}_{45,5-x}\text{Co}_{4,5}\text{Mn}_{36,6}\text{In}_{13,4}\text{Ta}_x$ (gdzie $x=0, 1, 3, 5$). Do określenia ich składu chemicznego i morfologii powierzchni użyto skaningowego mikroskopu elektronowego, wyposażonego w detektor EDS. W stopach zawierających tantal obserwowano liczne wydzielienia, charakteryzujące się wysoką zawartością Ta, Mn oraz Ni, oraz niską zawartością Co i In. Osnowa stopów zawierała głównie Ni, Mn, Co oraz In natomiast była uboga w Ta.

1. Wstęp

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie materiałami inteligentnymi, które zmieniają swoje właściwości pod wpływem warunków zewnętrznych. Materiały te charakteryzują się dużą czułością na zmiany środowiska (m.in.: temperaturę ciśnienie, pole elektryczne, pole magnetyczne, długość fali optycznej, wilgotność czy zmiany pH), w zależności od grupy do której przynależą. Materiały inteligentne są materiałami przetwórczymi, ponieważ przekształcają jedną formę energii w inną, a tym samym znajdują szerokie zastosowanie jako siłowniki, czy czujniki w różnych dziedzinach życia, takich jak medycyna oraz przemysł. Ze względu na liczne potencjalne zastosowania najliczniejszą grupą materiałów inteligentnych, które w ostatniej dekadzie są najintensywniej badane stanowią stopy z pamięcią kształtu. Materiały te pod wpływem działania zewnętrznych pól takich jak: temperatura, pole magnetyczne czy naprężenia, odzyskują swój pierwotny kształt.

Niedawno pojawiła się nowa klasa materiałów inteligentnych zwanych Ferromagnetycznymi Stopami z Pamięcią Kształtu (FSPK), zwanymi również magnetycznymi stopami wykazującymi pamięć kształtu (MSPK). W FSPK zmiana kształtu wywołwana jest poprzez przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego i wywołwana jest przez dwa mechanizmy, tzn. odwrotną przemianę martenzytyczną lub reorientację płytek martenzytu spowodowaną ruchem granic

blizniaczych. Wady istniejących SMPK takie jak duża kruchość, trudności związane z ich wytwarzaniem oraz wysoki koszt produkcji znacznie ograniczają ich praktyczne zastosowania w pewnych dziedzinach życia. Dlatego też trwają liczne badania nad znalezieniem odpowiednich materiałów, które znajdą szersze praktyczne zastosowanie.

Dotychczas potwierdzono, że kilka stopów wykazując cechy charakterystyczne dla FSMA, m.in.: Ni-Mn-Ga (Sozinov et al. 2002), Ni-Mn-Sn (Auge 2012), Co-Ni-Ga (Wutting et al. 2001), Co-Ni-Al (Oikawa et al. 2001), Ni-Fe-Ga (Oikawa et al. 2002), Ni-Mn-Al (Fujita et al. 2000), Fe-Pd (James and Wutting 1998). Wśród których najpopularniejszym przedstawicielem jest monokrystaliczny stop Ni-Mn-Ga (Ullako et al. 1996).

Stopy Ni-Mn-Ga są jedynymi znanymi ferromagnetycznymi związkami międzymetalicznymi, które ulegają termosprężystej przemianie martenzytycznej. W stopach Ni-Mn-Ga następuje przemiana wysokosymetrycznej fazy o strukturze regularnej do niżesymetrycznej złożonej struktury martenzytycznej. Z przemianą martenzytyczną w tych stopach związanych jest kilka efektów m.in. dwukierunkowy efekt pamięci kształtu, supersprężystość (Chemenko et al. 2003) oraz odkształcenie pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego. W konsekwencji, w ciągu ostatnich lat stopy Ni-Mn-Ga, stały się najbardziej powszechnymi FSPK. Jednakże ze względu na wysoką cenę czystego galu oraz trudności związanych z hodowlą monokryształów, poszukuje się stopów będących alternatywą dla stopów Ni-Mn-Ga, których koszty wytworzenia będą niższe, przy zachowaniu lub poprawie ich właściwości.

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie polikrystalicznymi stopami o strukturze Heuslera tj. Ni-Mn-In oraz Ni-Co-Mn-In (Prusik 2012), które wykazują wiele istotnych właściwości fizycznych, takich jak efekt magneto-kaloryczny czy też magnetyczny efekt pamięci kształtu. Jednak pomimo wielu zalet posiadają też wady, które ograniczają ich praktyczne zastosowanie w przemyśle, technice, czy medycynie. Stopy Ni-Mn-X (X=In, Co+In) są bardzo kruche. Dlatego też, trwają badania mające na celu poprawę plastyczności tych stopów (np. poprzez ich domieszkowanie). Pomimo swej dużej kruchości stopy Ni-Mn-X (gdzie X = In, Co+In), mogą być realną alternatywą dla stopu Ni-Mn-Ga (Yang et al. 2016). Dlatego też, istotne wydaje się prowadzenie dalszych badań mających na celu analizę wpływu innych pierwiastków na strukturę i właściwości mechaniczne FSPK Ni-Mn-X (gdzie X = In, Co+In).

2. Materiał i Metody

Celem pracy było zbadanie wpływu dodatku tantalu na strukturę i skład chemiczny FSPK Ni-Co-Mn-In. Skład chemiczny stopów oraz technologię ich wytwarzania dobrano tak, aby przemiana martenzytyczna zachodziła w pobliżu temperatury pokojowej. Na podstawie przeglądu literaturowego stwierdzono, że powyższe warunki spełnia stop o składzie chemicznym $\text{Ni}_{45,5-x}\text{Co}_{4,5}\text{Mn}_{36,6}\text{In}_{13,4}\text{Ta}_x$ (gdzie $x=0, 1, 3, 5$).

2.1 Materiał badań

Przy doborze składu chemicznego kierowano się kryterium stężenia elektronowego e/a , według którego liczba elektronów walencyjnych przypadających na komórkę elementarną jest ściśle związana z liniową zależnością z temperaturami przemiany martenzytycznej i magnetycznej. Stężenie elektronowe e/a obliczono biorąc pod uwagę sumę elektronów walencyjnych z orbit 3d i 4s dla niklu, kobaltu i manganu (Ni=10, Co=9, Mn=7) oraz z orbit 5s i 5p dla indu (In=3) i tantalu z orbit 5d i 6s (Ta=5).

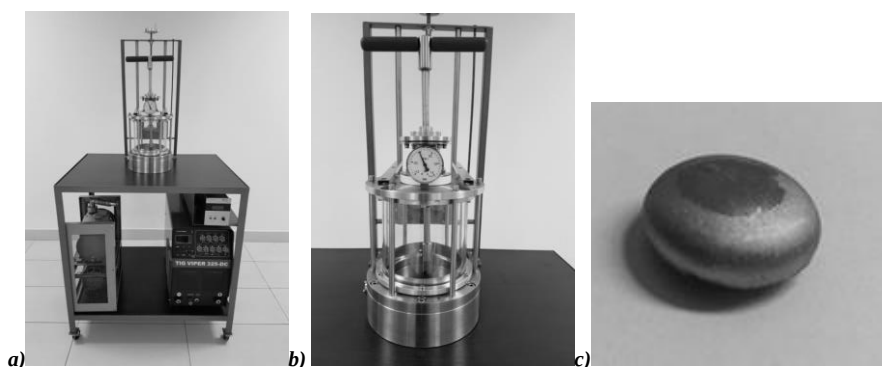
Wszystkie wytypy prowadzono w Instytucie Nauki o Materiałach w Chorzowie w piecu do łukowego topienia metali i stopów w atmosferze ochronnej argonu w temperaturze do 3000°C przy prądzie do 140 A (Rys.1a), generowanego za pomocą inwertera firmy TIG VIPER 325-DC. Stopy otrzymano z metali o wysokiej czystości: Ni-99,95%, Co-99,95%, Mn-99,9%, In-99,99999% oraz Ta-99,99%. Uzyskano cztery wytypy o masie około 15 g (Rys.1b). Skład chemiczny badanych stopów oraz masy naważek przedstawiono w (Tab.1). Stopy zostały uszeregowane i oznaczone wraz ze wzrostem zawartości procentowej tantalu.

Po wytopieniu stopów, każdą z próbek poddano odpowiedniej preparatyce w celu wykonania badań strukturalnych. Wszystkie próbki zostały oszlifowane na polerkach firmy FORCIPOL model

2V, tak aby uzyskać dwie równoległe powierzchnie. Oszlifowane próbki zainkludowano stosując inklud PolyFast w urządzeniu do inkludowania firmy ITI model OPAL. Zainkludowane próbki poddano polerowaniu mechanicznemu na polerkach firmy FORCIPOŁ model 1V, podczas którego zastosowano prędkości 125-150 obrotów/min w tym samym kierunku. Próbki polerowano na papierach o gradacji od 150 do 2500. Następnie próbki polerowano stosując pasty diamentowe (6 μm , 3 μm , 1 μm , 0,1 μm), przy prędkości 50-50 obrotów/min w odwrotnym kierunku, na filcach stosując fluid zwilżający (lubrykant). Tak przygotowane próbki (Rys. 2) poddano badaniom na skaningowym mikroskopie elektronowym.

Tab. 1. Skład chemiczny stopów.

Oznaczenie próbek	skład %.at					Nawazki					
	Ni	Mn	Co	In	Ta	Masa nawazki [g]	Ni	Mn	Co	In	Ta
Ta0	45,5	36,6	4,5	13,4	0	15	6,18	4,65	0,61	3,56	0,00
Ta1	44,5	36,6	4,5	13,4	1	15	5,93	4,57	0,60	3,49	0,41
Ta3	42,5	36,6	4,5	13,4	3	15	5,46	4,40	0,58	3,37	1,19
Ta5	40,5	36,6	4,5	13,4	5	15	5,02	4,25	0,56	3,25	1,91



Rys. 1. a) Widok pieca do topienia łukowego metali i stopów z inwerterem firmy TIG VIPER, b) widok komory pieca, c) gotowy wytop o masie 15g.



Rys. 2. Zainkludowane i wypolerowane zglądy metalograficzne.

2.2 Metody badań

Do określenia składu chemicznego stopów Ni-Co-Mn-In-Ta oraz morfologii powierzchni użyto skaningowej mikroskopii elektronowej, stosując mikroskop firmy JEOL typ JSM 6480 (Rys. 3) wyposażony w detektor EDS.

Obserwacje morfologii powierzchni prowadzono przy pomocy detektora elektronów wtórnych (SEI) oraz odbitych (BEC) stosując napięcie przyspieszające do 20 keV. W celu analizy składu chemicznego osnowy oraz wydzieleni występujących w stopach zastosowano metodę dyspersji

energii (EDS), detektora firmy IXRF oraz oprogramowania EDS 2006 zintegrowanego z mikroskopem. W celu ustalenia składu chemicznego osnowy jak i wydzieliń zastosowano analizę wzorcową, po uprzedniej kalibracji wzorców metali o czystości: Ni-99,95%, Co-99,95%, Mn-99,9%, In-99,99999% oraz Ta-99,99%.



Rys. 3. Widok skaningowego mikroskopu elektronowego firmy JOEL typ JSM 6480 wraz z oprogramowaniem EDS 2006.

3. Wyniki i Dyskusja

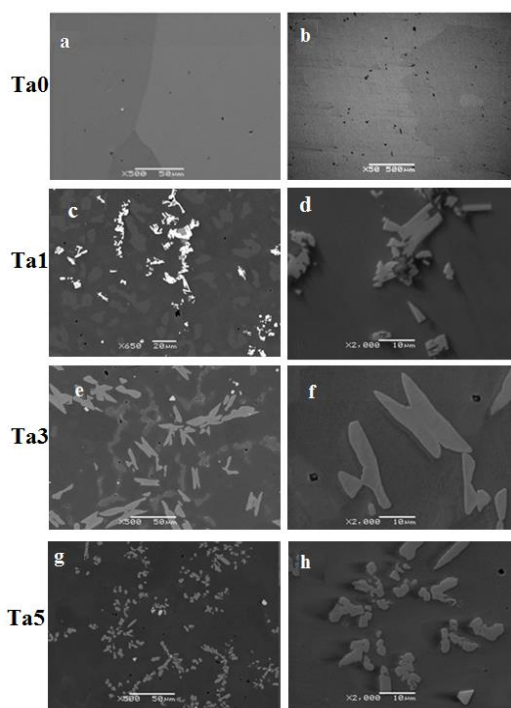
Podczas badania przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego zarejestrowano szereg obrazów badanych próbek, za pomocą detektorów elektronów wstecznie rozproszonych (BEC) oraz wtórnych (SE). Przykładowe obrazy mikrostruktur badanych próbek przedstawiono na obrazach (Rys. 4). Podczas analizy zarejestrowanych obrazów zaobserwowano liczne wydzielania na powierzchni próbek. Próbką Ta0 posiada jednorodną strukturę bez wydzieliń. Na powierzchni próbki Ta0 obserwowano wtrącenia metaliczne powstałe podczas procesu technologicznego. Próbki Ta1-Ta5 charakteryzują się wielofazową strukturą, w której można wyróżnić osnowę oraz wydzielania na powierzchni próbek. Próbką Ta1 posiadała wydzielania charakteryzujące się niewielkim oraz niejednorodnym, kanciastym kształtem. Wydzielania na powierzchni próbki Ta3 miały dwa różne kształty. Jedne z wydzieliń były bardzo drobne o przekroju kwadratowym, natomiast drugie charakteryzowały się dużym, owalnym kształtem. Wydzielania próbki Ta5 występowały w skupiskach i w porównaniu z próbkami Ta1 i Ta3 były bardzo małych rozmiarów (Rys. 4d, f, h). Ze względu na liczne wydzielania postanowiono przeprowadzić analizę składu chemicznego osnowy oraz występujących wydzieliń.

Badania składu chemicznego stopów wykazały, że obecne wydzielania (Rys. 4) są bogate w Ta oraz dla próbek Ta3 i Ta5 również w Ni i Mn. Dla wszystkich badanych stopów zawierających tantal, wydzielania są bardzo ubogie w In i Co (Tab. 2).

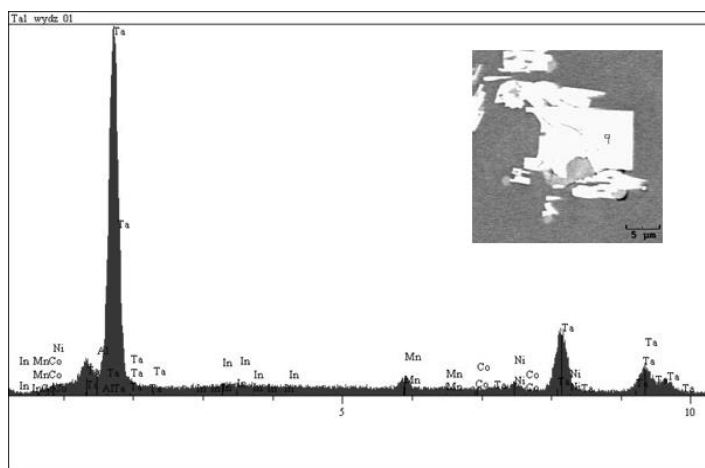
Analiza składu chemicznego EDS obejmowała analizę punktową z wydzieliń i osnowy. Statystycznie do pomiaru składu chemicznego EDS brano pod uwagę 30 punktów dla wydzieliń oraz 30 punktów dla osnowy, we wszystkich badanych próbkach. Podczas przeprowadzania analizy składu chemicznego EDS zarejestrowano widma odpowiadające każdemu z analizowanych punktów dla wydzieliń (Rys. 5) i dla osnowy (Rys. 6).

Widmo składu chemicznego (Rys. 5) zarejestrowane podczas analizy EDS odpowiada jednemu analizowanemu punktowi na wydzielaniu próbki z dodatkiem Ta. Natężenie pików odpowiada procentowej zawartości danego pierwiastka w analizowanym punkcie. Zawartość Ta w wydzielaniach dla próbki Ta1 wyniosła 87,3% at., dlatego też intensywność pików odpowiadającemu zawartości Ta jest największa. Natomiast zawartość Co wyniosła 0,9% at. przez co intensywność pików pochodzącego od zawartości Co w wydzielaniu jest niewielka.

Widmo przedstawione na (Rys. 6) odpowiada jednemu analizowanemu punktowi osnowy. Osnowa badanych próbek (Ta0-Ta5) bogata była w Ni, Mn oraz In, dlatego też intensywność pików pochodzących od tych pierwiastków jest największa. Obserwuje się natomiast niewielkie natężenie pików pochodzących od Co oraz Ta, ze względu na występujący mały % at. tych pierwiastków w osnowie.



Rys. 4. Obrazy SEM mikrostruktury próbki Ta0-Ta5 elektronów wstecznie rozproszonych (a, c, e, g) oraz elektronów wtórnych (b, d, f, h).

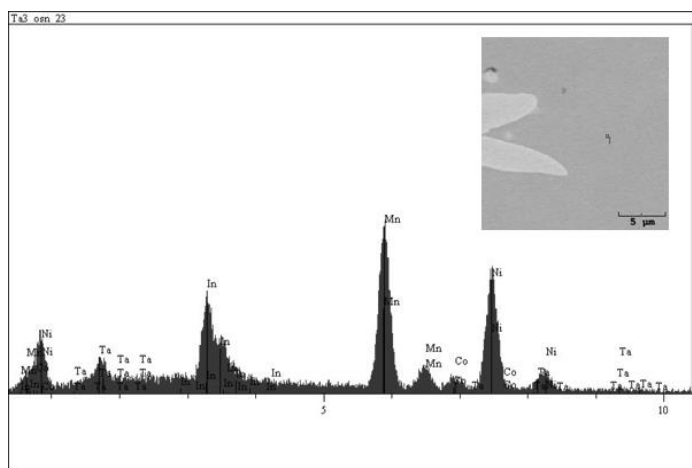


Rys. 5. Obraz mikrostruktury wraz z zaznaczonym punktem do analizy EDS na wydzieleniu oraz odpowiadające mu widmem składu chemicznego.

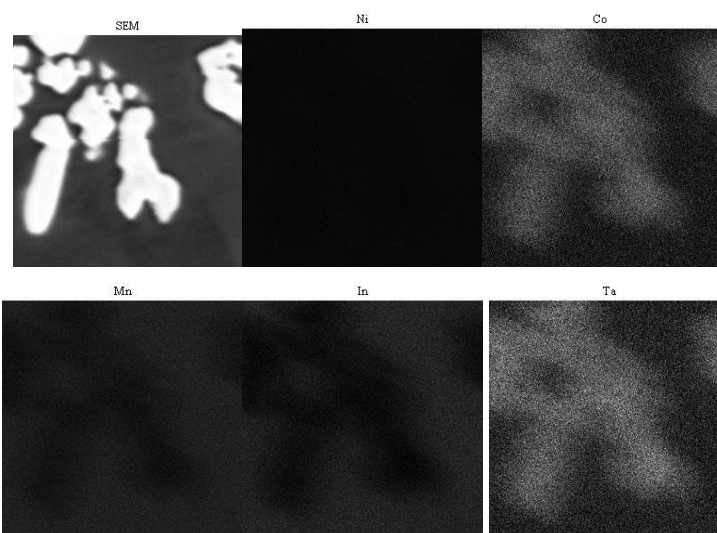
Podczas analizy EDS zarejestrowano mapę powierzchniowego rozkładu pierwiastków dla badanych próbek (Rys. 7). Intensywność danego koloru na mapie rozkładu jest proporcjonalna do zawartości danego pierwiastka w analizowanym miejscu, co potwierdzają wyniki otrzymane za pomocą analizy składu chemicznego metodą EDS (Tab. 2).

Na mapach widoczna jest mniejsza intensywność Ni, Mn oraz In w wydzieleniach, natomiast bardzo wysoka jest w osnowie próbki. Zawartość Ta oraz Co jest bardzo duża w wydzieleniach, natomiast niska w osnowie.

Szczegółowe wyniki analizy składu chemicznego EDS zestawiono w (Tab. 2) oraz porównano ze sobą na wykresach (Rys. 8, 9).



Rys. 6. Obraz mikrostruktury wraz z zaznaczonym punktem do analizy EDS na osnowie oraz odpowiadające mu widmem składu chemicznego.



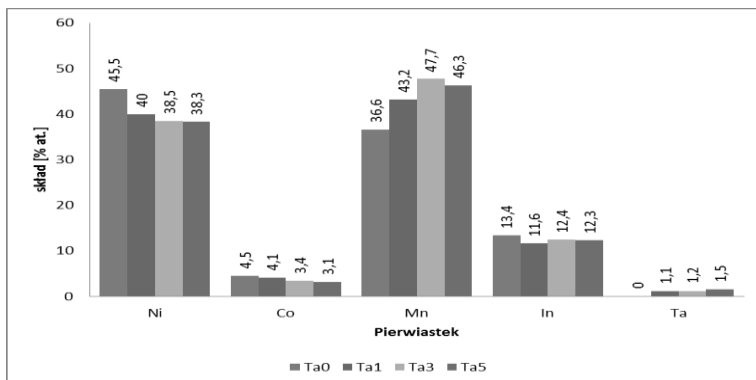
Rys. 7. Mapa rozkładu pierwiastków na powierzchni próbki Ta5.

Tab. 2. Średni skład chemiczny osnowy oraz wydzielań badanych próbek.

Próbka	Osnowa [% at.] $\pm 0,5\%$					Wydzielenia [% at.] $\pm 0,5\%$				
	Ni	Co	Mn	In	Ta	Ni	Co	Mn	In	Ta
Ta0	45,5	4,5	36,6	13,4	0	-	-	-	-	-
Ta1	40,0	4,1	43,2	11,6	1,1	4,7	0,9	5,8	1,3	87,3
Ta3_o1	38,5	3,4	45,7	12,4	1,2	22,0	14,0	16,0	0,7	47,5
Ta3_o2						63,7	16,2	19,5	0,6	18,7
Ta5	38,3	3,1	46,3	12,3	1,5	36,0	18,4	26,3	1,7	17,7

Nie stwierdzono znaczących różnic w składzie chemicznym pomiędzy poszczególnymi wydzieleniami w badanych stopach, niezależnie od ich morfologii, miejsca występowania czy rozmiaru. Wszystkie stopy charakteryzowały się dostateczną jednorodnością składu chemicznego wydzieleni oraz osnowy na całym przekroju próbek.

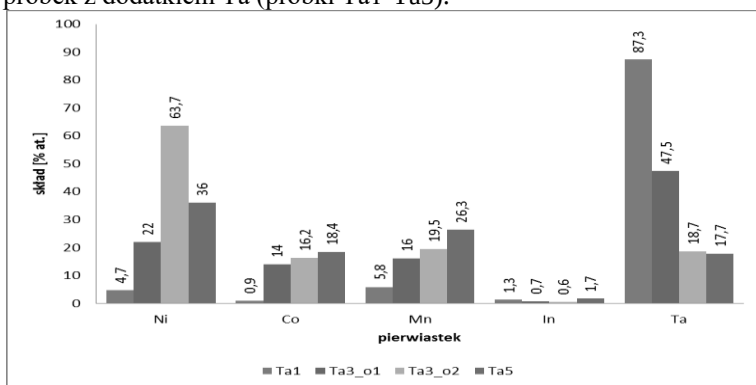
Wykres na (Rys. 8) prezentuje graficzne porównanie wyników składu chemicznego osnowy dla próbek Ta0-Ta5.



Rys. 8. Wykres porównujący skład chemiczny osnowy badanych próbek.

Obserwuje się spadek zawartości Ni w osnowie od 45,5% at. do 38,3% at. odpowiednio dla próbki Ta0 oraz dla próbki Ta5. Rośnie natomiast zawartość Mn od 36,6% at. do 46,3% at. (odpowiednio dla próbek Ta0 oraz Ta5). Zawartość Co oraz In w osnowie próbek utrzymują się na podobnych poziomach, zawartość Co mieści się w przedziale od 4,5% at. do 3,1% at., odpowiednio dla próbki Ta0 oraz Ta5, więc obserwuje się niewielki spadek. Zawartość In mieści się w przedziale od 13,4% at. do 11,6% at. odpowiednio dla próbek Ta0 oraz Ta1, przy czym zawartość In w próbkach Ta3 i Ta5 wyniosły 12,4 % at. oraz 12,3% at.. Zawartość Ta w osnowie dla próbek Ta1-Ta5 utrzymywała się na podobnym poziomie i wyniosła odpowiednio 1,1% at. 1,2% at. oraz 1,5% at..

Wykres na (Rys. 9) prezentuje graficzne porównanie wyników składu chemicznego wydzieleni dla próbek z dodatkiem Ta (próbki Ta1-Ta5).



Rys. 9. Wykres porównujący średni skład chemiczny wydzieleni badanych próbek.

Obserwuje się wzrost zawartość Ni, Co oraz Mn. Zawartość Ni rośnie od 4,7% at. do 63,7% at. odpowiednio dla próbek Ta1 i Ta3 (drugi rodzaj wydzieleni). Zawartość Co zmienia się w zakresie od 0,9% at. do 18,4% at. dla próbek Ta1 oraz Ta5. Natomiast zawartość Mn w wydzieleniach rośnie od 5,8% at. do 26,3% at. dla próbek Ta1 i Ta5. Skład In w wydzieleniach dla próbek Ta1-Ta5 utrzymuje się na podobnym poziomie i mieści się w zakresie od 0,6% at. do 1,7% at. odpowiednio dla próbki Ta3 oraz dla Ta5. Obserwuje się spadek zawartości Ta w wydzieleniach od 87,3% at. (dla próbki Ta1) do 17,7% at. (dla próbki Ta5).

4. Wnioski

Podczas badań przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego, w stopach zawierających tantal zidentyfikowano liczne wydzielienia, charakteryzujące się różną morfologią w zależności od zawartości procentowej Ta w próbce. Próbką Ta3 charakteryzowała się dwoma rodzajami wydzieleni o odmiennym składzie chemicznym. Wydzielenia pierwszego rodzaju były drobne i bogate w Ta (47,7% at.). Natomiast wydzielenia drugiego rodzaju w próbce Ta3 były duże o charakterystycznym zaokrąglonym kształcie, dla których zawartość Ta wyniosła 18,7% at.. Analizę składu chemicznego wydzieleni oraz osnowy próbek przeprowadzono za pomocą metody EDS. Analiza ta potwierdziła, że skład chemiczny osnowy oraz wydzieleni różni się znacząco. Wydzielenia we wszystkich stopach zawierających tantal były bogate w takie pierwiastki jak Ta, Ni, Mn oraz ubogie w Co i In. Najwyższa zawartość Ta (87,3% at.) odpowiadała próbce Ta1, najniższa (17,7% at.) próbce Ta5. Najwięcej Ni (63,7% at.) zaobserwowano w próbce Ta3, najmniej (4,7% at.) w próbce Ta1. Zawartość Mn mieściła się w przedziale od 5,8% at. do 26,3% at. odpowiednio dla próbek Ta1 i Ta5. Najwyższa zawartość Co (18,4% at.) odpowiadała próbce Ta5, najniższa (0,9% at.) próbce Ta0. Zawartość In mieściła się w wąskim przedziale od 0,6% at. do 1,7% at. odpowiednio dla próbek Ta3 i Ta5. Natomiast osnowa badanych stopów była bogata w Ni (zawartość od 38,3% at. do 45,5% at. odpowiednio dla próbek Ta5 i Ta0), Mn (zawartość od 36,6% at. do 46,3% at. odpowiednio dla próbek Ta0 i Ta5), Co (zawartość od 3,1% at. do 4,5% at. odpowiednio dla próbek Ta5 i Ta0), In (zawartość od 11,6% at. do 13,4% at. odpowiednio dla próbek Ta1 i Ta0), a uboga w Ta (zawartość od 1,1% at. do 1,5% at. odpowiednio dla próbek Ta1 i Ta5).

Po przeprowadzonych badaniach strukturalnych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego oraz po analizie składu chemicznego metodą dyspersji energii EDS sformułowano następujące wnioski:

- I. Dodatek Ta silnie wpłynął na strukturę stopów Ni-Co-Mn-In powodując liczne wydzielienia w osnowie stopów;
- II. Wydzielenie bogate w Ta mogą wpłynąć na właściwości mechaniczne ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu Ni-Co-Mn-In, poprawiając ich właściwości plastyczne.
- III. W niniejszej pracy przeprowadzono badania strukturalne próbek w stanie wyjściowym. W dalszym toku pracy należałoby przeprowadzić analogiczne badania strukturalne stopów z dodatkiem Ta po obróbce cieplnej.

5. Literatura

- Auge A et al. (2012) The magnetic shape memory alloy Ni-Mn-Sn in thin films. Bielefeld Department of Physics University of Bielefeld, DOCTORAL THESIS IN PHYSICS, 15-62.
- Chernenko A., L'vov V, Pons J et al. (2003) Ferromagnetic shape memory alloys. Scientific and applied aspects. Journal of Applied Physics 93: 2394-2399.
- Fujita A, Fukamichi K, Gejima F et al. (2000) Magnetic properties and large magnetic-field-induced strains in off-stoichiometric Ni-Mn-Al Heusler alloys. Applied Physics Letters 77: 3054-3056.
- James R and Wuttig M (1998) Magnetostriction of martensite. Philosophical Magazine 77: 1273 – 1299.
- Oikawa K, Omori T, Sutou Y et al. (2002) Magnetic and martensitic phase transitions in ferromagnetic Ni–Ga–Fe shape memory alloys. Applied Physics Letter 81: 5201-5203.
- Oikawa K, Wulff L, Iijima T et al. (2001) Promising ferromagnetic Ni-Co-Al shape memory alloy system. Applied Physics Letters 79: 3290-3292.
- Prusik K (2012) TEM study of Ni-Mn-Co-In ferromagnetic shape memory alloys. Solid State Phenomena 186: 271-274.
- Sozinov A, Likhachev A, Lanska A et al. (2002) Giant Magnetic-Field-Induced Strain in NiMnGa Seven Layered Martensitic Phase. Applied Physics Letters 80: 1746-1748.
- Ullakko K, Huang JK, Kantner C et al. (1996) Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals. Applied Physics Letters 69: 1966-1968.
- Wuttig M, Li J and Craciunescu C (2001) A new ferromagnetic shape memory alloy system. Scripta Materialia 44: 2393-2397.

Yang S, Wang C, Shi Z et al. (2016) Microstructure, martensitic transformation, mechanical and shape memory properties of Ni–Co–Mn–In high-temperature shape memory alloys under different heat treatments. *Materials Science & Engineering* 655: 204–211.

7. Cementy szklano-jonomerowe – przegląd współczesnych materiałów stomatologicznych – właściwości i zastosowanie

Glass ionomer cements - overview of contemporary dental materials – properties and application

Fryc Magdalena ⁽¹⁾, Karolus Małgorzata ⁽¹⁾, Kupka Tomasz ⁽²⁾

⁽¹⁾ Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów

⁽²⁾ Zakład Materiałoznawstwa Stomatologicznego Katedry Protetyki i Materiałoznawstwa Stomatologicznego, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, pl. Akademicki 17, 41-902 Bytom

Opiekun naukowy: dr hab. Małgorzata Karolus

Karolus Małgorzata: małgorzata.karolus@us.edu.pl

Słowa kluczowe: szkło-jonomer, materiały stomatologiczne

Streszczenie

W niniejszej pracy przedstawiono przegląd obecnie stosowanych materiałów stomatologicznych tj. cementów szklano-jonomerowych, pod kątem ich właściwości mechanicznych. Porównano ze sobą wybrane, stosowane w stomatologii cementy szklano-jonomerowe. Opisano ich zastosowania, właściwości mechaniczne oraz biologiczne. Cementy szklano-jonomerowe były stosowane już w latach 70. Jednak powszechność ich używania datuje się od lat 80. Ze względu na swoje właściwości, materiały te są obiektem zainteresowań wielu naukowców, dążących do ich ciągłego udoskonalania, między innymi poprzez modyfikację składu chemicznego. Cementy szklano-jonomerowe cechują się adhezją do szkliwa i zębiny, bardzo dobrą szczelnością brzeżną, rozszerzalnością termiczną zbliżoną do rozszerzalności termicznej szkliwa i zębiny oraz niską przewodnością ciepła. Dodatkowo mają dużą wytrzymałość na nacisk, co jest niewątpliwie ich zaletą. Co najważniejsze materiały te charakteryzują się zdolnością do uwalniania fluoru. W zależności od typu cementu szklano-jonomerowego, nieprzerwane uwalnianie fluoru waha się od kilku miesięcy nawet do 8 lat. Cementy szklano-jonomerowe są rezerwuarem fluoru, ze względu na absorpcję jonów fluorkowych ze śliny. Wypełnienia wykonane z tych cementów dają kontrast na zdjęciach rentgenowskich, co jest ważną cechą materiałów stosowanych w stomatologii. Jednakże pomimo wielu zalet posiadają również wady np. dużą wrażliwość na wilgoć, szczególnie w początkowych etapach wiązania. Dodatkowo są wrażliwe na wysuszenie oraz mają małą wytrzymałość na zginanie i rozciąganie oraz nie są odporne na wypłukiwanie, jako materiały resorbowalne.

1. Wstęp

Cementy szklano-jonomerowe (GIC – glass-ionomer cement) to grupa materiałów stosowana w stomatologii oraz w otolaryngologii. Na początku lat 60. XX w. powołano w Londynie Committee for Research into Dental Materials and Equipment. Pionierskie, interdyscyplinarne prace nad otrzymaniem estetycznego materiału wiążącego się fizykochemicznie z wilgotnymi twardymi strukturami zęba, uwalniającego fluor oraz wymieniającego jony z otoczeniem rozpoczęły się w 1965 r. Współpraca klinicysty Mc Leana i chemików Wilsona, Kenta, Gassera, Crispa i Smitha z Laboratory of Government Chemist doprowadziła do opracowania nowego cementu adhezyjnego na bazie szkła wysokozasadowego, który został nazwany ASPA - Alumino-Silicate PolyAcrylic Acid. (Wilson et Kent 1972). Szkło-jonomery to cementy powstające w wyniku reakcji kwasowego polimeru i zasadowego szkła z udziałem wody, znane są, jako cementy poliaklenianowe. Nazwa szkło-jonomer pochodzi od podstawowych składników cementu: szkła fluorokrzemianowego i kwasu poliakrylowego. Powstały półprzezroczysty cement jest nieorganiczno-organicznym roztworem wodnym przylegającym do struktury zęba (Moshaverinia, Roohpour et al. 2010). Cementy szklano-jonomerowe to układy dwuskładnikowe, które są mieszane bezpośrednio przed umieszczeniem w zębie. Najczęściej stosowane składniki to szklany proszek oraz wodny roztwór kwasu

polimerowego. Cementy szklano-jonomerowe zaczęły być stosowane powszechnie dopiero w latach osiemdziesiątych. Dzięki swoim wyjątkowym właściwościom plastycznym, znalazły zastosowanie w stomatologii, jako materiał do wypełnień. Pierwszym, wprowadzonym z początkiem lat 70. XX w. do użytku leczniczego był cement szklano-jonomerowy (ASPA – Alumino-Silikat-Poly-Akryl). Materiały te stały się obiektem zainteresowań wielu naukowców, a opracowywanie kolejnych generacji, o lepszych właściwościach cementów, sprawiło, że lekarze coraz częściej interesowali się tymi materiałami. Obecnie stosowane cementy szklano-jonomerowe w stosunku do cementu ASPA, charakteryzują się odmiennym składem chemicznym proszku i płynu oraz lepszymi właściwościami fizyko-chemicznymi i biologicznymi. Współczesne cementy szklano-jonomerowe, ze względu na swoją różnorodność mogą być stosowane w stomatologii, jako materiały do profilaktycznego uszczelniania dołków i bruzd zębowych, wypełnień ubytków od I do V klasy Blacka, do wypełniania kanałów korzeniowych, cementowania koron protetycznych, odbudowy zrębu koronowego, ale również, jako implanty w otochirurgii oraz substytuty kości w rekonstrukcjach szczękowo-twarzowych do łączenia odłamów kostnych na zasadzie osseointegracji (Xie et al. 1999; Kerby et al. 1998, Mc Lean 1988, Tyas 2003).

2. Opis zagadnienia

Stomatolodzy coraz chętniej sięgają po cementy szklano-jonomerowe w celach leczniczych. Trwają liczne badania mające na celu poprawę ich właściwości. W niniejszej pracy przeprowadzono przegląd literatury pod kątem właściwości mechanicznych i biologicznych obecnie stosowanych materiałów stomatologicznych tj. cementów szklano-jonomerowych. W ostatnich latach powstało wiele prac poświęconych badaniom mechanicznym oraz biologicznym cementu szklano-jonomerowego Ketac Molar, w porównaniu do innych stosowanych w stomatologii cementów szklano-jonomerowych oraz innych materiałów (Burgess and Xu 2003; Czarnecka i in. 2006; Holmgren et al. 2000; Peutzfeldt et al. 1997). Dlatego też, w pracy skupiono się głównie na cemencie szklano-jonomerowym - Ketac Molar, który ze względu na swoje właściwości mechaniczne oraz biologiczne jest uważany za jeden z ważniejszych cementów szklano-jonomerowych obecnie dostępnych i stosowanych w stomatologii.

3. Przegląd literatury

Obecnie w stomatologii stosuje się kilka rodzajów cementów szklano-jonomerowych. Jeden z podziałów wg kryterium stosowalności, kategoryzuje 3 typy cementów szklano-jonomerowych (Sidhu and Nicholson 2016):

Typ 1 - Cementy łączące cechujące się właściwościami szybkowiązącymi. Cementy typu 1 stosowane są w celu sklejania wkładów, koron i mostów oraz elementów aparatów ortodontycznych z filarem zębowym. Cementy te dodatkowo dają kontrast na zdjęciach rentgenowskich (np. Fuji II (GC, Japan), Ketac Cem (3M ESPE, USA).

Typ 2 - Cementy do wypełnień/odbudów bezpośrednich, które dzielą się na dwie główne klasy:

klasa 1 - cementy w kolorze zęba w przednim odcinku łuku zębowego. W cementach typu 2 klasy 1, reakcja wiązania przebiega powoli. Cementy te mają niską odporność na utratę i sorpcję wody. Większość materiałów wykonanych z tych cementów daje kontrast na zdjęciach rentgenowskich (np. Ketac Fil (3M ESPE, USA), ChemFill Superior (DENTSPLY DeTrey GmbH, Germany)).

klasa 2 - cementy stosowane, jako wypełnienia ubytków w miejscach, gdy szczególny nacisk położony jest na odporność materiału na czynniki mechaniczne, a estetyka ma drugorzędne znaczenie. Cementy te nie przepuszczają promieni rentgenowskich i są najczęściej szybkowiązące (np. Fuji IX GP (GC, Japan), Ketac molar (3M ESPE, USA, RIVA HV (SDI, Australia), Equia (GC, Japan)).

Typ 3 - Cementy podkładowe; wyróżnia się dwa rodzaje: linery, stosowane, jako izolatory termiczne lub stosowane w grubej warstwie, mające za zadanie odbudowywać część zębinową zęba. Cementy podkładowe używane są przeważnie w połączeniu z kompozytami, np. w technice

kanapkowej. Cementy te nie przepuszczają promieni rentgenowskich dodano usunięto(np. Baseline (De Trey Dentsply, Germany, Ketac Bond (3M ESPE, USA)).

Właściwości mechaniczne obecnie stosowanych cementów szklano-jonomerowych

Mount'e i Hume (Mount GJ 2002) zbadali różne typy cementów szklano-jonomerowych pod kątem właściwości mechanicznych. (Tab.1) przedstawia szczegółowe wyniki badań mechanicznych tych materiałów: wytrzymałość na ściskanie, rozciąganie, złamanie oraz ścinanie.

Tab. 1. Wytrzymałość cementów szklano-jonomerowych wg. Mounta i Hume'a (Mount 2002).

Typ cementu szklano-jonomerowego	Na ściskanie (CS)(MPa)	Na rozciąganie (TS)(MPa)	Na złamanie (FT)(MPa)	Na ścinanie (SBS)(MPa)
Typ 1	70-150	6-15	4-18	20-25
Typ 2 klasa 1	70-220	12-20	8-40	30-40
T 2 klasa 2	140-220	13-16	22-30	35-45

Podejmowano wiele prób, mających na celu poprawienie właściwości mechanicznych cementów szklano-jonomerowych. Stwierdzono, że dodanie opiółków srebra do proszku cementów szklano-jonomerowych nie spowodowało poprawy wytrzymałości. Chemiczne związanie srebra z cząstkami szkła (cermety) wzmocniło odporność na ścieranie jednocześnie nie zmieniając pozostałych właściwości fizykochemicznych. Częściowemu pogorszeniu uległa natomiast adhezja do tkanek twardych zęba i zgodność z kolorem zęba. Dodatki żywic, do cementów szklano-jonomerowych spowodowały wzrost odporności na ściskanie i rozciąganie, co zbliżyło tego typu cementy do parametrów materiałów kompozytowych z mikrowypełniaczem, jednak obniżyło zgodność biologiczną.

Większość cementów szklano-jonomerowych jest odporna na działanie sił powstających podczas żucia. Warunkiem koniecznym jest dobre podparcie ze strony otaczających struktur zęba. W porównaniu z kompozytami wykazują większą skłonność do pęknięć i złamań. Z tego powodu cementy szklano-jonomerowe nie są powszechnie stosowane w miejscach odbudowy zębów szczególnie narażonych na działanie dużych sił (Pereira et al. 2002), choć nowoczesne wersje wysokolepkie (HVGIC) nie odbiegają pod tym względem od kompozytów ceramiczno-polimerowych (Mickenautsch 2016).

Aktualnie najczęściej stosowane cementy szklano-jonomerowe, jako materiały stomatologiczne

1. Ketac Universal Aplicap

Ketac Universal Aplicap to cement szklano-jonomerowy stosowany do wypełnień. Materiał ten nie wymaga pokrycia go dodatkowym lakierem, równocześnie dając lepszą odporność na ścieranie i ściskanie niż inne stosowane obecnie materiały szklano-jonomerowe, które wymagają dodatkowego pokrycia lakierem. Główną zaletą Ketac Universal Aplicap, jest jego duża lepkość w ubytku, przy jednoczesnym nieprzyleganiu do narzędzi metalowych, co ułatwia jego aplikację oraz modelowanie. Dodatkowo zapewnia on szybkie i jednoetapowe tworzenie wypełnień narażonych na obciążenia zgryzowe, bez konieczności przygotowania ubytku, pokrywania go lakierem, czy też naświetlania, które spowalniają procedurę. Ketac Universal Aplicap w porównaniu z innymi cementami szklano-jonomerowymi uwalnia fluor przez 24 miesiące oraz ma rozszerzone wskazania jego stosowania. Jest to materiał samoadhezyjny i samoutwardzający się, dający kontrast na zdjęciach rentgenowskich, dostępny jest w 6 odcieniach (Czarnecka i in. 2006).

2. Ketac Molar

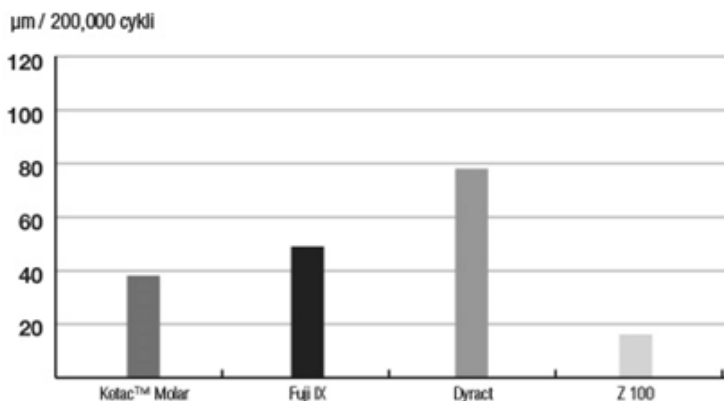
Ketac Molar to kondensowalny cement szklano-jonomerowy, odporny na ścieranie, stosowany w celu wczesnego uszczelniania bruzd, co zabezpiecza przed próchnicą oraz stosowany jest w celu wypełnień w bocznych zębach. Inne wskazania do jego stosowania to jednopowierzchniowe wypełnienia w odcinku tylnym, odbudowa zrębu zęba, wypełnienia w zębach mlecznych (jako zamiennik amalgamatu). Używany jest również do WYPEŁNIEŃ przyszłykowych, jako podkład do jedno- i wielopowierzchniowych wypełnień kompozytowych. Ketac Molar posiada bardzo dobre właściwości mechaniczne, zwłaszcza dla zębów trzonowych i przedtrzonowych (Czarnecka i in. 2006, Burgess and Xu 2003).

3. Fuji IX GP

Fuji IX GP to cement szklano-jonomerowy wysklepki, stosowany w ubytkach klasy I i niewielkich ubytkach klasy II, uwalnia fluor nawet przez kilka lat. Daje kontrast na zdjęciach rentgenowskich (Friedl et al. 2011, Miletić et al. 2013, Obidzińska i in. 2015, Burgess and Xu 2003).

Badania mechaniczne – wyniki

Abrazja

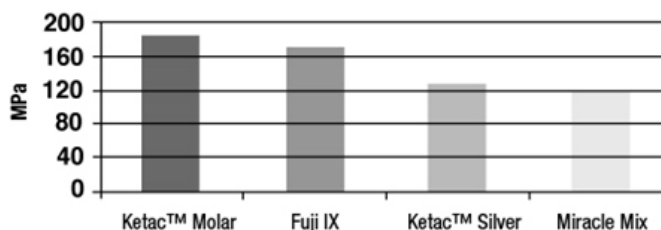


Rys. 1. Wartości abrazyj Ketac Molar w porównaniu do innych materiałów stomatologicznych (Peutzfeldt, García-Godoy et al. 1997)

Ketac Molar wykazuje minimalną abrazję w porównaniu do innych stosowanych cementów szklano-jonomerowych. Ketac Molar cechuje się dużo mniejszym starciem powierzchni niż inne stosowane w stomatologii materiały.

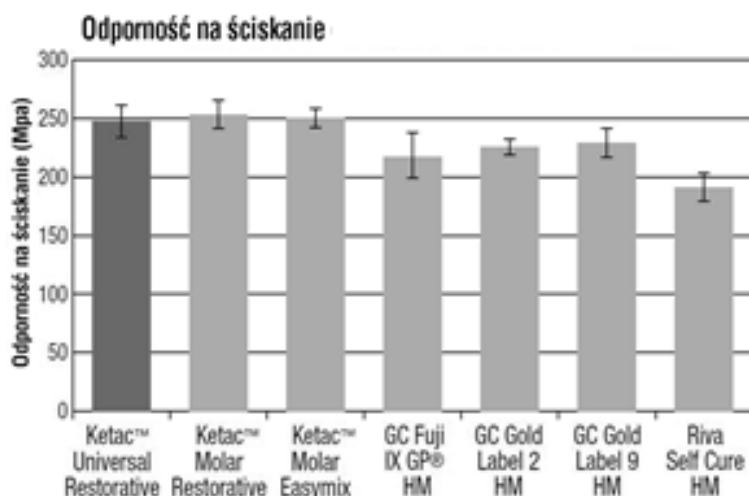
Podczas licznych badań udokumentowano, że wytrzymałość Ketac Molar jest lepsza od innych materiałów stosowanych do wypełnień. Ketac Molar jak pokazano na wykresie (Rys. 1), wykazuje dużo mniejsze starcie niż szkło-jonomerowe Fuji IX oraz kompomer Dyract (stosowany również, jako materiał do wypełnień) w badaniu „3-body wear” (Peutzfeldt et al. 1997).

Wytrzymałość na zgniatanie



Rys. 2. Wytrzymałość na zgniatanie Ketac Molar w porównaniu z innymi cementami szklano-jonomerowymi stosowanymi w stomatologii, jako wypełniacze (Burgess and Xu 2003)

Wyniki badań (Rys. 2) przedstawiają odporność materiałów szklano-jonomerowych, stosowanych obecnie w stomatologii, na zgniatanie (Burgess and Xu 2003). Ketac Molar wykazuje w porównaniu do innych materiałów szklano-jonomerowych największą odporność na zgniatanie (180 MPa), gdzie wartość odporności na zgniatanie innych cementów szklano-jonomerowych mieściły się w przedziale od 120 MPa do 165 MPa, odpowiednio dla Miracle Mix oraz Fuji IX.



Rys. 3. Odporność na ściskanie Ketac Molar w porównaniu z innymi materiałami stosowanymi w stomatologii w tym szklami-jonomerowymi (Burgess and Xu 2003).

W porównaniu z innymi stosowanymi i poddanymi badaniu materiałami, Ketac Molar uzyskał najwyższą wartość odporności na ściskanie (ponad 250 MPa) (Rys.3). Badanie odporności na ściskanie przeprowadzono po 24 godzinach na próbkach bez pokrycia lakierem. Zarówno Ketac Molar Restorative jak i Ketac Molar Easymix były najbardziej odporne na siłę ściskającą w porównaniu z materiałami, nienależącymi do grupy cementów szklano-jonomerowych (Riva Self Cure HM, dla którego odporność na ściskanie wyniosła niecałe 190MPa) (Burgess and Xu 2003).

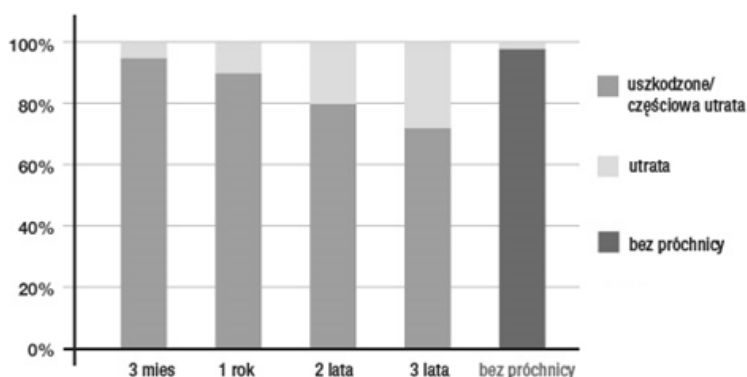
Uwalnianie fluoru

Jedną z wielu charakterystycznych cech cementów szklano-jonomerowych, jest długotrwałe uwalnianie fluoru. Największe ilości fluoru uwalniane są przez cementy szklano-jonomerowe przez pierwsze kilka dni po ich aplikacji. Ilość wydzielanego fluoru stabilizowana jest po upływie 2-3 miesięcy. Długofalowy proces uwalniania fluoru przez cementy szklano-jonomerowe, powoduje efekt przeciw próchnicowy, działający również na zębach sąsiadujących z zębem wypełnionym cementem szklano-jonomerowym.

Ze względu na zdolność do kumulacji jonów fluoru, a następnie do ich uwalniania cementy traktowane są, jako "rezerwuary" fluoru. Dodatkowo, dowiedziono, że cementy szklano-jonomerowe posiadają zdolność uwalniania fluoru nawet do 8 lat (Jodkowska i Małkiewicz 2006).

Uwalnianie jonów fluorkowych w zależności od rodzaju cementu szklano-jonomerowego, nie różni się znacząco. Jedynie cementy cermetowe (tj. Ketac Silver) wykazują niższe wartości poziomu uwalnianych jonów fluoru w stosunku do tradycyjnych cementów szklano-jonomerowych (Ketac Molar, Fuji IX). Ponadto, zakwaszenie środowiska przyspiesza uwalnianie jonów fluorkowych. Związane jest to z rozpuszczaniem się cementów szklano-jonomerowych wraz z obniżaniem pH środowiska (Holmgren et al. 2000).

Powyżej przedstawiono wyniki badań skuteczności cementów szklano-jonomerowych w leczeniu próchnicy oraz jej zapobieganiu. Wskaźnik ogólny próchnicy dla ubytku wypełnionego cementem szklano-jonomerowym Ketac Molar był dwuprocentowy po upływie 3 lat (Rys. 4). Wyniki te dowodzą, że Ketac Molar nadaje się do skutecznego leczenia próchnicy oraz zapobiegania rozwojowi próchnicy w uszczelnionych zębach (Holmgren et al. 2000).



Rys. 4. Wskaźnik próchnicy w zależności od czasu, przy użyciu cementu szklano-jonomerowego Ketac Molar (Holmgren et al. 2000).

4. Podsumowanie i wnioski

Cementy szklano-jonomerowe to materiały używane w stomatologii charakteryzujące się licznymi zaletami. Umożliwiają absorpcję jonów fluorkowych, stając się rezerwuarem fluoru. Ponadto mają zdolność uwalniania go nawet do kilku lat. Cechują się adhezją do szkliwa i zębiny, stosunkowo dużą wytrzymałością na nacisk i zginanie. Wykazują małą abrazję oraz wysoką twardość powierzchni w porównaniu do innych stosowanych materiałów stomatologicznych. Ketac Molar wykazuje wyjątkowo niską abrazję oraz dużą twardość powierzchni. Cechuje się dużo mniejszym starciem niż inne stosowane w stomatologii materiały. Dodatkową zaletą cementów szklano-jonomerowy jest ich kontrast na zdjęciach rentgenowskich. Dzięki właściwościom uwalniania fluoru i innych jonów oraz ich wymiany ze śliną przez długi okres, cementy szklano-jonomerowe są skuteczne w leczeniu oraz zapobieganiu próchnicy. Ze względu na swoje liczne zalety cementy szklano-jonomerowe mają szeroki wachlarz zastosowań. Wskazane jest ich stosowanie przy wypełnianiu ubytków klasy III i V oraz wypełnianiu ubytków klasy I i II. Używane są również do wypełniania ubytków pochodzenia niepróchniczowego, wypełniania ubytków w zębach mlecznych, leczenia nadwrażliwości zębiny oraz leczenia i zapobiegania próchnicy.

Z przedstawionego przeglądu literatury wynika, że Ketac Molar ze względu na bardzo dobre wyniki badań mechanicznych oraz biologicznych, jest jednym z najlepszych cementów szklano-jonomerowych dostępnych i używanych w stomatologii. Stosowany jest głównie, jako materiał do wypełnień w zębach oraz w celach przeciwpróchniczych.

5. Literatura

- Burgess J and Xu X (2003) Compressive strength, fluoride release and recharge of fluoride releasing materials. *Biomaterials* 24: 2451-2461.
- Czarnecka B, Zieleniewska A, Dylewski i in. (2006) Zależność odporności cementu szkło-jonomerowego na zginięcie od sposobu jego przygotowania. *Czasopismo Stomatologiczne* 59(6): 388-392.
- Friedl K, Hiller KA, Friedl KH (2011) Clinical performance of a new glass ionomer based restoration system: a retrospective cohort study. *Dental Materials*: 1031-1037.
- Holmgren CJ, Lo ECM, Hu DY et al. (2000) ART restorations and sealants placed in Chinese school children—results after 3 years. *Community Dent Oral Epidemiol* 20: 314-320.
- Jodkowska E i Małkiewicz K (2006) Długoterminowa kliniczna ocena skuteczności uszczelniania bruzd zębów pierwszych trzonowych stałych i profilaktycznych wypełnień z cementu szkło-jonomerowego. *Borgis - Nowa Stomatologia*: 158-164.
- Kent BE, Lewis BG, Wilson AD (1979) Glass-ionomer Formulations 1: The Preparation of Novel Fluoroaluminosilicate Glasses High in Fluorine. *J. Dent. Res.* 1607-1619.

- Kerby RE, Knobloch L, Thakur A (1998) Strength characteristics of glass-ionomer cement. *Oper Dent* 22(2): 170-174.
- Mc Lean JW (1988) Glass ionomer cements. *Br Dent J* 164: 293-529.
- Mickenausch S (2016) High-viscosity glass-ionomer cements for direct posterior tooth restorations in permanent teeth: The evidence in brief. *Journal of Dentistry* 55: 121–123.
- Miletić I, Baraba A, Juic IB et al. (2013) Evaluation of a glass-ionomer based restoration system- a one year pilot study. *J Min Int Dent* 6: 87-95.
- Mount GJ (2002) An atlas of glass-ionomer cements. A clinician's guide. 3rd edn. London: Martin Dunitz Ltd, .
- Moshaverinia A, Roohpour N, Chee WWL et al. (2010) A review of powder modifications in conventional glass-ionomer dental cements *Journal of Materials Chemistry*: 2824-2833.
- Obidzińska M, Marczuk-Kolada G, Wasilczuk G i in. (2015) Kliniczna ocena wypełnień założonych w systemie Equia – obserwacje dwuletnie. *Borgis - Nowa Stomatologia* 20(1): 10-16.
- Pereira LC, Nunes MC, Dibb RG et al. (2002) Mechanical properties and bond strength of glass-ionomer cements. *J Adhes Dent* 4(1): 73-80.
- Peutzfeldt A, García-Godoy F, Asmussen E (1997) Surface hardness and wear of glass ionomers and composites. *Am J Dent* 10: 15-17.
- Sidhu SK and Nicholson JW (2016) A review of glass-ionomer cements for clinical dentistry. *J. Funct. Biomater*: 7, 16.
- Tyas MJ (2003) Milestones in Adhesion: Glass-ionomer Cements. *J Adhes Dent* 5: 259-266.
- Wilson AD, Kent E (1972) A new translucent cement for dentistry. *Glass ionomer cement. Brit. Dent. J.*: 132,133-135.
- Xie D, Brantley WA, Culbertson BM et al. (1999) Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements. *Dental materials* 16(2): 129-138.

8. Wpływ modyfikacji popiołu lotnego na parametry technologiczne świeżego zaczynu uszczelniającego

Effect of fly ash modification on technological parameters of fresh sealing grout

Kinga Klima⁽¹⁾, Albert Złotkowski⁽²⁾

⁽¹⁾Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku, Wydział Energetyki i Paliw, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

⁽²⁾Katedra Wiertnictwa i Geoinżynierii, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Opiekun naukowy: mgr inż. Albert Złotkowski

Albert Złotkowski: azlot@agh.edu.pl

Słowa kluczowe: cementowanie rur okładzinowych, dodatki do cementów, zeolity syntetyczne

Streszczenie

Rozwój metod cementowania związany jest nieodzownie z poprawą i modyfikacją receptur zaczynów uszczelniających. Optymalizację procesu zabiegu cementowania kolumn rur okładzinowych realizuje się przez dobór parametrów fizycznych i reologicznych świeżego zaczynu, umożliwiających przepływ o charakterze turbulentnym w przestrzeni pierścieniowej otworu wiertniczego przy jednoczesnym zredukowaniu oporów przepływu.

Powszechnie w praktyce wiertniczej, geoinżynierijnej i budowlanej stosuje się jako dodatek do cementu popiół lotny wpływający w znacznym stopniu na parametry fizykochemiczne zaczynu oraz jego reaktywność w ośrodku gruntowo-skalnym. Możliwość modyfikacji popiołów lotnych poszerza spektrum ich zastosowań, dzięki uzyskaniu z nich m.in. zeolitów syntetycznych odznaczających się innymi właściwościami.

Celem niniejszej pracy jest porównanie właściwości świeżego zaczynu uszczelniającego z dodatkiem popiołu lotnego z analogicznymi parametrami zaczynu zawierającego zeolity syntetyczne. Ocena efektywności i skuteczności zastosowania glinokrzemianów oparta została na analizie wyników przeprowadzonych badań laboratoryjnych zaczynów.

1. Wstęp

Wiercenie otworów wiertniczych wiąże się z koniecznością wykonania zabiegu cementowania kolumn rur okładzinowych. Skład receptury zaczynu, zarówno do wzmacniania jak i uszczelniania masywu skalnego, związany jest nieodzownie z warunkami złożowymi, litologią oraz zachowaniem się górotworu (Stryczek i in. 2015). W przypadku prac geoinżynierijnych zakładających iniekcję wzmacnianiem gruntu największy wpływ na kompozycję receptury wywierają parametry geotechniczne ośrodka gruntowego. Dla głębokich otworów wiertniczych należy uwzględnić przede wszystkim temperaturę i ciśnienie denne w otworze, geometrię przestrzeni pierścieniowej, rodzaj przewiercanych skał oraz trajektorie osi otworu. Modyfikacja parametrów technologicznych receptur w celu uzyskania najlepszego dopasowania do środowiska stosowania jest następstwem selektywnych wymagań wynikających z charakterystyki miejsca implementacji zaczynów uszczelniających.

2. Charakterystyka popiołów lotnych i zeolitów

Popiół lotny jest produktem ubocznym spalania węgla (ang.: CCP- coal combustion products). Stanowi on pozostałość ze spalania węgla, których właściwości silnie zależą od surowca wejściowego, jak również stosowanej technologii spalania (rodzaju kotła, metoda wychwyty cząstek stałych, technologia odsiarczania gazów). Ze względu na skład chemiczny, oraz stosunek Si/Al wyróżnia się trzy podstawowe typy popiołów lotnych (podział oparty jest na głównym składniku chemicznym) (Stryczek i in. 2013):

- krzemionkowy,

- glinowy,
- wapniowy.

Popiół lotny znajduje szerokie zastosowanie m.in. w produkcji cementu, betonu, w wiertnictwie jako dodatek do zaczynów cementowych, aż po rolnictwo i ogrodnictwo. Pomimo uniwersalności jego zastosowań, zaledwie niewielki procent wytwarzanego popiołu zarówno z węgla brunatnego jak i kamiennego jest wykorzystywany. Możliwość zastąpienia do 35% cementu portlandzkiego przez popiół lotny pozwala na uzyskanie nowego produktu (cementu popiołowego), którego kalkulacja cenowa względem cementu portlandzkiego przedstawia się nadwyróż atrakcyjnie (Kurdowski 2010). Pozwala to również z punktu widzenia przemysłu naftowego obniżyć cenę pozyskania jednej baryłki ropy naftowej oraz zmniejszenia emisji CO₂ poprzez ograniczenie zawartości klinkieru portlandzkiego w spoiwie.

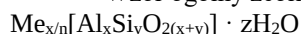
Popiół lotny, jako odpad zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014r. w sprawie katalogu odpadów został przypisany do grupy 10 charakteryzującej odpady z procesów termicznych, w podgrupie 10 01 „Odpady z elektrowni i innych zakładów energetycznego spalania paliw”. Rozpatrywany w niniejszej pracy popiół lotny pochodzi ze spalania węgla kamiennego (z elektrociepłowni Łagisza w Będzinie), w związku z powyższym szczegółowa klasyfikacja opisująca produkt to 10 01 02. Zgodnie z normą PN-EN 450 popiół lotny definiuje się jako „Drobno uziarniony pył, składający się głównie z kulistych, zeszkliwionych ziaren, otrzymany przy spalaniu pyłu węglowego, mający właściwości pucolanowe, zawierający w swoim składzie przede wszystkim SiO₂ i Al₂O₃, przy czym zawartość reaktywnego SiO₂, określona i oznaczona, jak podano w normie EN 197-1, wynosi co najmniej 25% masy”.

Popioły lotne są powszechnie stosowane w budownictwie jako dodatki mineralne w produkcji cementu portlandzkiego oraz betonu. Mają one znaczący wpływ na właściwości chemiczne i reaktywność zaczynu. Ze względu na swoje właściwości pucolanowe, możliwe jest zastąpienie spoiwa materiałem będącym odpadem w wyniku spalania węgla kamiennego lub brunatnego (Kurdowski 1991). Liczne badania nad wpływem dodatku popiołów lotnych na właściwości betonów, zapraw i zaczynów uszczelniających potwierdziły możliwość redukcji ilości wody zarobowej przypadającej na masę suchych składników (współczynnik w/c, w/m) poprawiając przy tym urabialność mieszanki, a także zwiększając odporność na niektóre czynniki powodujące korozję stwardniałych zaczynów uszczelniających, m.in. siarczany (Stryczek i in. 2010).

Popiół lotny najczęściej ma postać sferycznych ziaren, złożonych z glinokrzemianowej fazy szkistej, mulit oraz wykryształizowane glinokrzemiany. W technologii cementów stosowanie popiołów lotnych wiąże się z ich wysoką aktywnością pucolanową, zawartością fazy krystalicznej oraz dużą powierzchnią właściwą. Popiół lotny, jako aktywny składnik spoiwa, wpływa znacząco na wytrzymałość i trwałość zaczynów cementowych, zmniejsza skurcz i pęcznienie, a także ciepło twardnienia. Wodożądność ogólnie pojętych popiołów lotnych, zależy od ilości niespalonego węgla oraz mialkości. Szersze zastosowanie popiołów lotnych możliwe jest dzięki ich modyfikacji, a tym samym możliwości uzyskania poprawy parametrów technologicznych zaczynu uszczelniającego. Pozwoli to udoskonalić receptury pozwalając tym samym na indywidualne dopasowanie ich do warunków panujących w otworze.

Zeolity z punktu widzenia chemicznego, stanowią uwodnione glinokrzemiany o strukturze krystalicznej. Pory wypełnione słabo związaną wodą mogą stanowić potencjalną przestrzeń sorpcyjną dla cząsteczek o odpowiednich właściwościach. W ogólnym ujęciu, budowa chemiczna zeolitów oparta jest na metalach I i II grupy układu okresowego w szczególności sodu, potasu, magnezu, wapnia, strontu i baru (Bandura i in 2015).

Wzór ogólny zeolitu można przedstawić następująco:



gdzie:

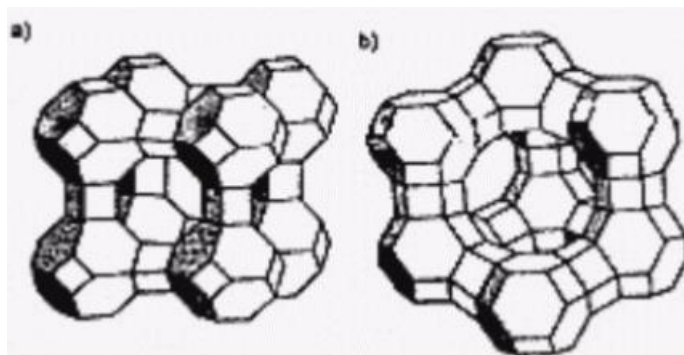
Me – kationy o ładunku n (+1 i/lub +2),

$$y/x = 1 - 5$$

$$z/x = 1 - 4$$

Zastosowanie zeolitów naturalnych odnosi się do wielu gałęzi gospodarki, jednakże ze względu na ich ograniczone zasoby oraz konieczność zagospodarowania odpadów ze spalania węgla i biomasy, perspektywa wykorzystania syntetycznych zeolitów jest alternatywą proekologiczną. Obecnie stosuje się kilka metod syntezy, jedną z nich jest metoda hydrotermiczna (HT) polegająca na traktowaniu popiołu silną zasadą sodową lub potasową w warunkach podwyższonej temperatury oraz ciśnienia, bądź przy ciśnieniu atmosferycznym z zastosowaniem ciągłego mieszania (Franus 2010).

Zeolity stanowią związki o strukturze przestrzennej zbudowane z sieci tetraedrów $[\text{AlO}_4]^{5-}$ i $[\text{SiO}_4]^{4-}$ połączonych atomami tlenu (rys. 1). Struktura zeolitów może pełnić funkcję sit molekularnych.



Rys. 1. Model strukturalny zeolitu typu A (a) i zeolitu typu X (b).

Podstawową jednostką trójwymiarowej krystalicznej struktury zeolitów są czworościany foremne, które to mogą łączyć się tworząc rozbudowane struktury przestrzenne. Istotnym jest, iż zeolit syntetyczny scharakteryzowany jest wielkością porów i okien, będących cechą specyficzną danego zeolitu. Właściwości te umożliwiają wykorzystanie go w procesach selektywnej sorpcji i wymianie jonowej. Powszechne zastosowanie jako sit molekularnych, zeolitów zarówno naturalnych jak i komercyjnych, wpłynęło na dalsze badania nad aplikacją zeolitów syntetycznych w różnych gałęziach przemysłu.

Aplikacja zeolitów naturalnych w przemyśle cementowym na świecie związana jest przede wszystkim z ich aktywnością pucolanową, co z powodzeniem pozwala na stosowanie go w aspekcie zamiennika części cementu (Stryczek i in. 2010). Dodatkowo obserwuje się poprawę wytrzymałości na ściskanie stwardniałego zaczynu oraz zmniejszenie jego filtracji.

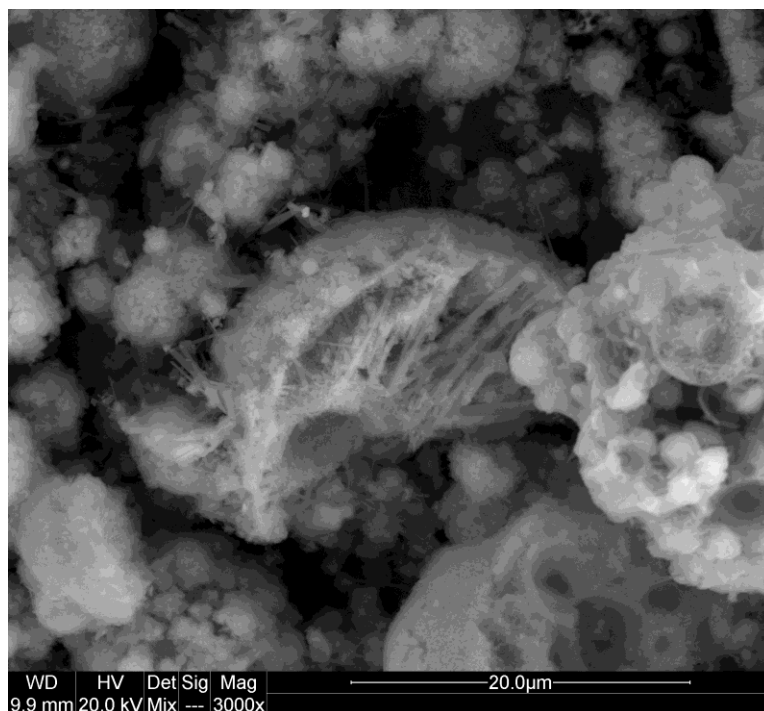
Sterując parametrami procesu syntezy, tj: ciśnienia, temperatury, stężenia zasady i czasu można na drodze predykcji zsyntezować zeolit o zadanych parametrach. Syntetyczny odpowiednik zeolitów uzyskany w reakcji hydrotermicznej z popiołów lotnych winien posiadać analogiczne właściwości i wpływać na parametry zaczynu cementowego.

Możliwość modyfikowania właściwości zaczynów wiertniczych poprzez dodatek mieszaniny popiołowo-zeolitowej może wywrzeć wpływ ekonomiczny i ekologiczny na przemysł płynów wiertniczych.

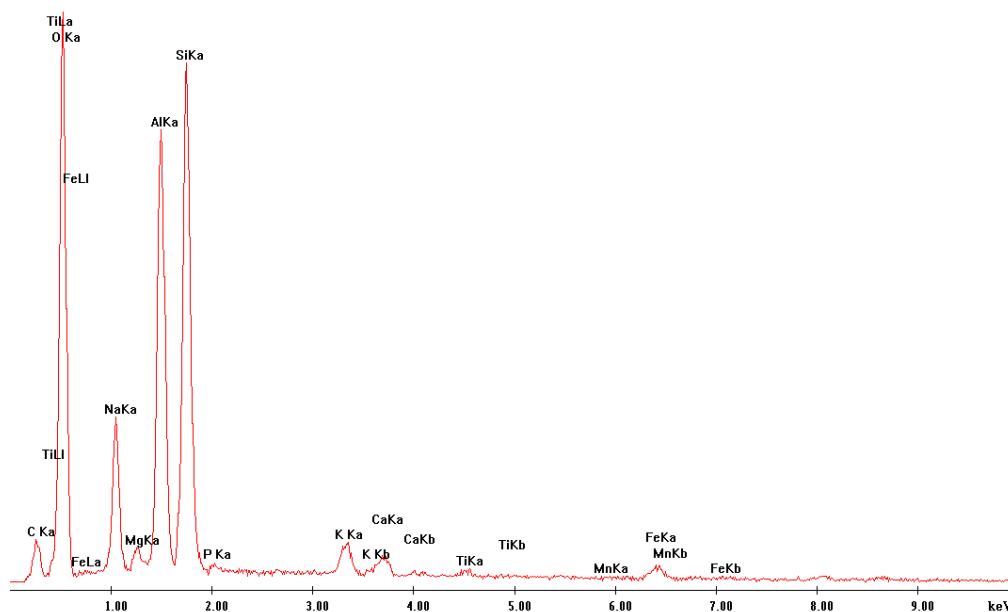
3. Synteza i analiza otrzymanych zeolitów z popiołu lotnego

W zależności od typu popiołu lotnego oraz warunków przeprowadzenia syntezy istnieje możliwość kontroli procesu otrzymywania pożądanego typu zeolitu. W wyniku przeprowadzonych prób laboratoryjnych udało się otrzymać zeolit syntetyczny Na-P1, który tworzy lamelarne agregaty o długości 2-3 μm , relatywnie dużej powierzchni sorpcyjnej zgodnie z literaturą w zakresie S_{BET} 90-110 m^2/g (Ahmaruzzaman 2010). Identyfikacji struktur dokonano przy zastosowaniu techniki mikroskopii skaningowej SEM oraz mikroanalizie EDS, pozwalającej na analizę pierwiastkową – ilościową badanego obszaru analizowanej matrycy. W centralnej części mikrofotografii można dostrzec charakterystyczne dla zeolitu Na-P1 struktury w postaci słupków tworzących zrosty (Rys.2.) (Kołodyska i in. 2017). Analiza pierwiastkowa obszaru (Rys.3.) wykazała wysoką zawartością glinu

oraz krzemu, co związane jest z wytworzeniem struktur oraz obecnością podstawowej grupy pierwiastków O-Al-Si. Dodatkowo, przypuszcza się iż obecność kwarcu i mulitu może wpłynąć na poprawę wybranych parametrów zaczynów uszczelniających z dodatkiem mieszaniny popiołowo-zeolitowej.



Rys. 2. Mikrofotografia obszaru zeolitu z popiołu lotnego.



Rys. 3. Widmo EDS analizowanego obszaru próbki popiołu lotnego po reakcji (HT).

4. Badania laboratoryjne

Badania laboratoryjne zaczynów cementowych przeprowadzono w oparciu o normę PN – EN ISO 10426 – 2. Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 2: Badania cementów wiertniczych. 2006.

Przeprowadzone badania miały na celu porównanie parametrów zaczynów uszczelniających zawierających uzyskany zeolit oraz próbki bazowej bez zeolitu. Wyznacznikiem przydatności nowego składnika zaczynów uszczelniających jest polepszenie takich właściwości jak rozlewność, wytrzymałość strukturalna czy regulacja gęstości.

Do sporządzenia zaczynów cementowych użyto cementu wiertniczego marki Dyckerhoff (API Class G HSR – Black Label, produkt importowany z Niemiec) oraz innych typowych odczynników używanych do sporządzania zaczynów uszczelniających stosowanych w warunkach otworowych do 110 °C

Receptury badanych zaczynów uszczelniających podano w tabeli 1.

Tab. 1. Skład receptur poddanych badaniom laboratoryjnym.

L.p.	Składnik	Dodane względem:	Ilość, %
Receptura 1	Cement wiertniczy G (API)	-	100
	Popiół lotny	BWOC	5
	Woda wodociągowa	BWOC	48
	Odpieniacz PSP 061	BWOC	0,5
	Regulator czasu wiązania PSP 013	BWOC	0,05
	Regulator filtracji PSP 031	BWOC	0,3
	Uplynniciarz PSP 042	BWOC	0,2
Receptura 2	Cement wiertniczy G (API)	-	100
	Zeolit	BWOC	3,3
	Popiół lotny	BWOC	1,7
	Woda wodociągowa	BWOC	48
	Odpieniacz PSP 061	BWOC	0,5
	Regulator czasu wiązania PSP 013	BWOC	0,05
	Regulator filtracji PSP 031	BWOC	0,3
	Uplynniciarz PSP 042	BWOC	0,2
BWOC – masowo względem masy cementu, BWOW – masowo względem masy wody			

Receptury dla uzyskania odpowiedniej płynności zawierały uplynniciarz w postaci domieszki PSP 042 w ilości 0,2 % BWOC, regulator filtracji PSP 031, niewielką ilość opóźniacza czasu wiązania (PSP 013) oraz odpieniacz likwidujący zamykanie pęcherzyków powietrza w mieszanym zaczynie uszczelniającym (PSP 061).

Sporządzając receptury zaczynów cement odważano za pomocą wagi elektronicznej (o niepewności wskazań $\pm 0,1$ % ważonego ciężaru). Zaczyn homogenizowano za pomocą mieszalnika o pojemności 1 litra z napędem dolnym, wyposażonego w mieszadła łopatkowe. Temperatura wody zarobowej (woda wodociągowa) do sporządzania zaczynu, suchego cementu, podobnie jak temperatura mieszalnika oraz mieszadła miały temperaturę $23\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ ($73\text{ °F} \pm 2\text{ °F}$).

Tak przygotowany zaczyn poddawano badaniom następujących parametrów fizycznych:

- gęstości – wagą Baroid z dokładnością $\pm 0,01\text{ g/cm}^3$,
- rozlewności – stożkiem ściętym AZnII i stolikiem rozplywowym z dokładnością $\pm 10\text{ mm}$,
- odstoju – cylindrem miarowym o pojemności 200 cm^3 z dokładnością $\pm 0,5\text{ %}$,
- czasu gęstnienia konsystometrem HTHP Chaendler przy ciśnieniu 69 MPa i temperaturze 90 °C.

Wyniki badań parametrów fizycznych zaczynów uszczelniających przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Parametry fizyczne porównywanych zaczynów uszczelniających.

Parametr	Receptura 1	Receptura 2
Gęstość, kg/m ³	1,85	1,85
Rozlewność, mm,	210	220
Odstój, %	0	0
Początek czasu gęstnienia 30 BC h:min	1:10	1:35
Koniec czasu gęstnienia 100 BC h:min	1:40	2:05

Z porównania wyników przeprowadzonych badań 2 receptur wynika, że zastosowany zeolit w bardzo małej ilości (3,3% BWOC) powoduje znaczące oddziaływanie na wzrost czasu gęstnienia w warunkach HPHT. Przeprowadzone badania na konsystometrze HTHP wskazują, że receptura z zeolitem może być stosowana do cementowania kolumn rur okładzinowych do głębokości ok. 3000m. Dodane zeolity nie zmieniają gęstości, nieznacznie poprawiają rozlewność zaczynu. Badane receptury posiadały zerowe odstaje.

5. Wnioski:

- Uzyskany podczas syntezy zeolit na podstawie badania EDS został sklasyfikowany jako zeolit syntetyczny Na-P1.
- Uzyskany zeolit jest możliwy do zastosowania w recepturze zaczynów uszczelniających stosowanych do cementowania kolumn rur okładzinowych do głębokości ok. 3000 m
- Dodatek zeolitu w ilości 3,3% BWOC powoduje wydłużenie czasu gęstnienia (czas uzyskania 30 BC i 100 BC).
- Domieszka zeolitu wpływa na poprawę płynności zaczynu uszczelniającego.
- Popiół lotny oraz zeolity syntetyczne użyte do badania posiadały podobną gęstość, przez co nie odnotowano różnicy gęstości zaczynów uszczelniających.
- Zaczyn uszczelniający po pozostawieniu bez mieszania zwiększa swoją konsystencję, zjawisko to może mieć związek z powinowactwem zeolitów do adsorpcji wody oraz z cyklami adsorpcyjno- desorpcyjnymi zachodzącym w trakcie odstoju.

6. Literatura

- Stryczek S i in.(2015) Poradnik Górnika Naftowego. Tom II. Wiertnictwo. Stowarzyszenie Naukowo-Techniczne Inżynierów i Techników Przemysłu Naftowego i Gazowniczego
- Stryczek S, Wiśniowski R, Gonet A i in.(2010) Wpływ rodzaju cementu na właściwości reologiczne zaczynów uszczelniających. Wiertnictwo, Nafta, Gaz, T. 27, z. 4: 721-73
- Ahmaruzzaman M(2010) A review on utilization of fly ash. Progress in energy and combustion science 36: 327-363
- Kołodzyńska D, Gęca M, Franus M, i in.(2017) Zastosowanie popiołów lotnych i zeolitów modyfikowanych chitozanem do usuwania jonów metali ciężkich. Przemysł Chemiczny T. 96, nr 1:124-131
- Bandura L, Franus M, Panek R, i in.(2015)Charakterystyka zeolitów i ich zastosowanie jako adsorbentów substancji ropopochodnych. Przemysł Chemiczny, T. 94, nr 3:323-327
- Rzepka M, Stryczek S (2008) Laboratoryjne metody określania parametrów technologicznych świeżych zaczynów uszczelniających przed zabiegiem związanym z procesem uszczelniania kolumn rur okładzinowych w otworach wiertniczych. Wiertnictwo, Nafta, Gaz. T.25, z. 2: 625-636
- Jasiczak J, Mikołajczak P (2003) Technologia betonu modyfikowanego domieszkami i dodatkami. Alma Mater, Politechnika Poznańska
- Ościak J (1979) Adsorpcja, PWN Warszawa

- Stryczek S, Małolepszy J, Gonet A, i in. (2013) Popioły z fluidalnego spalania węgla brunatnego jako dodatek do zaczynów uszczelniających. Wydawnictwa AGH, s:189–194. ISBN: 978-83-7464-575-1
- Kurdowski W.(2010) Chemia cementu i betonu. Stowarzyszenie Producentów Cementu. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa
- Kurdowski W(1991) Chemia cementu. PWN, Warszawa
- Franus W(2010) Materiał zeolitowy typu X otrzymany z popiołu lotnego w wyniku syntezy hydrotermalnej i niskotemperaturowej. Budownictwo i Architektura 7:25-34

9. Analiza zmian mikrostruktury i właściwości mechanicznych modelowych stopów Al-Li po złożonym sposobie odkształcenia

The analysis of microstructure and mechanical properties of model Al-Li alloys after complex deformation process

Milena Koralnik, Bogusława Adamczyk-Cieślak, Jarosław Mizera

Zakład Projektowania Materiałów, Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska
Opiekun naukowy: prof. dr hab. inż. Jarosław Mizera

Koralnik Milena: milena.koralnik@inmat.pw.edu.pl

Słowa kluczowe: wyciskanie hydrostatyczne, walcowanie, ewolucja mikrostruktury

Streszczenie

W pracy przedstawiono wpływ łączonego sposobu odkształcenia na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne dwóch modelowych stopów Al-Li. Proces deformacji materiału obejmował wyciskanie hydrostatyczne, a następnie walcowanie prętą zgodnie z kierunkiem wyciskania, prowadząc do otrzymania próbek w postaci odkształconych taśm. Obserwacje mikrostruktury wykonano przy użyciu mikroskopu świetlnego z polaryzatorem światła oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Ocenę właściwości mechanicznych wykonano na podstawie statycznej próby ściskania oraz profili rozkładu mikrotwardości. Uzyskane wyniki odniesiono do danych literaturowych obejmujących jednostkowe procesy odkształcenia przeprowadzone analogicznymi metodami. Nie wykazano istotnych zmian mikrostruktury materiału po łączonej obróbce plastycznej. Wyniki pomiaru mikrotwardości materiału wskazują na silną anizotropię właściwości mechanicznych, jednak uzyskane wartości średnie są zbliżone do mikrotwardości po samym procesie wyciskania hydrostatycznego. Wyznaczone ze statycznej próby ściskania parametry odpowiadające granicy plastyczności materiałów osiągają znaczenie wyższy poziom po łączonym sposobie odkształcenia badanych modelowych stopów Al-Li.

1. Wstęp

Stopy aluminium z litem mają szerokie zastosowanie w lotnictwie i ciągle poszukuje się sposobów na zwiększenie ich wytrzymałości mechanicznej. Materiały te należą do grupy stopów aluminium umacnianych wydzieleniowo w procesach przesycania oraz starzenia. Interesującym zagadnieniem naukowym jest podjęcie próby dalszego zwiększania wytrzymałości materiałów z tej grupy. Jednym z możliwych do zastosowania sposobów jest odkształcenie plastyczne na zimno. Metoda odkształcenia materiału oraz kolejność przeprowadzanych procesów ma wpływ na jego mikrostrukturę, a to z kolei jest ściśle związane ze zmianami właściwości mechanicznych. W ten sposób poprzez kontrolowaną obróbkę materiałów można wpływać na ich właściwości. Odkształcenie plastyczne można zaaplikować wykorzystując jedną z powszechnie znanych metod jak np. walcowanie, wyciskanie itp., możliwe jest również łączenie różnych metod odkształcania, co zrealizowano w ramach przedłożonej pracy.

2. Materiał i Metody

Przedmiotem niniejszej pracy było zbadanie wpływu złożonego (łączonego) sposobu odkształcenia na właściwości mechaniczne oraz mikrostrukturę dwóch modelowych stopów aluminium z litem. Skład chemiczny tych stopów, przedstawiono w Tab. 1.

W technice stosuje się głównie stopy o zawartości litu nie przekraczającej 8÷10 % wag. Ze względu na niską gęstość litu (w 20°C gęstość wynosi 0,53 g/cm³), każdy jego procent wprowadzony do aluminium powoduje obniżenie gęstości stopu o ok. 0,1 g/cm³. Ponadto Li w stopach Al powoduje znaczne zwiększenie modułu Younga, co czyni go atrakcyjnym składnikiem stopowym. Wadą stopów aluminium z litem jest konieczność stosowania specjalnych metod metalurgicznych

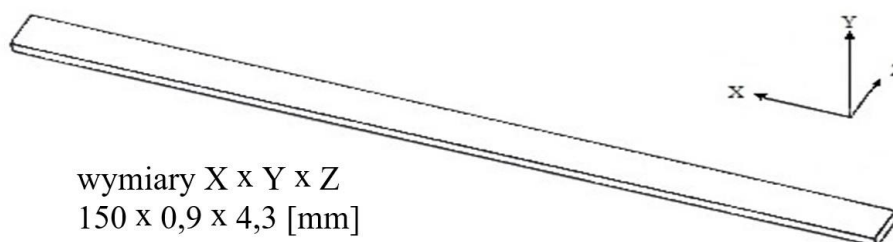
wynikających z dużej reaktywności litu z tlenem. Pod względem właściwości wadą jest ich niska odporność na kruche pękanie wynikająca z lokalizacji odkształceń plastycznych w miejscach wydzielen fazy Al_3Li (Lewandowska i in. 2000).

Tab. 1. Skład chemiczny badanych materiałów.

Próbka	Pierwiastek [%wag]			
	Li	Zr	Cu	Al
Al-Li-Zr	2,20	0,10	-	reszta
Al-Li-Cu-Zr	2,20	0,09	1,20	

Mikrostruktura stopów Al-Li badanych w niniejszej pracy, składa się z roztworu stałego aluminium i wydzielen wtórnych faz międzymetalicznych. Dodatek Zr sprzyja tworzeniu fazy Al_3Zr i rozdrobnieniu ziarna, polepsza wytrzymałość na rozciąganie i odporność na obciążenia dynamiczne (Chodorowski i in. 1996). Dodatek Cu zmniejsza rozpuszczalność Li w roztworze stałym i wchodzi w skład fazy międzymetalicznej Al_2CuLi (Terrones i in. 2007, Lewandowska i in. 2003).

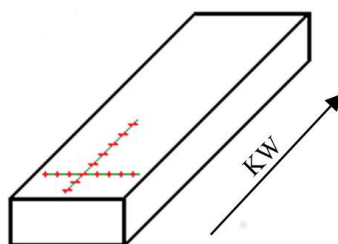
Materiał w stanie dostawy miał postać płaskownika wyciskanego na gorąco o szerokości 100 mm i wysokości 13 mm. Do przeprowadzenia procesu wyciskania hydrostatycznego (Lewandowska 2006) z materiałów wycięto pręty o średnicy 10 mm, które wyciśnięto do średnicy 3 mm. Ostatnią operacją technologiczną było walcowanie na zimno w kierunku zgodnym z kierunkiem wyciskania badanych materiałów. W efekcie przeprowadzonych eksperymentów uzyskano próbki w postaci tasemek materiału (Rys. 1).



Rys. 1. Kształt badanych materiałów po procesie wyciskania hydrostatycznego i po walcowaniu na zimno.

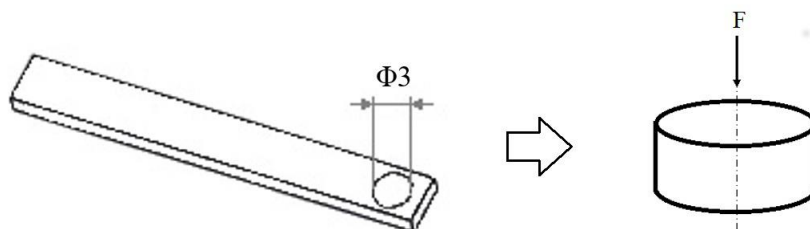
W celu zbadania mikrostruktury badanych stopów wykorzystano mikroskopię świetlną (mikroskop Neophot 21 firmy Carlezeiss Jena). Podczas obserwacji zastosowano polaryzację światła w celu uzyskania obrazu mikrostruktury materiału. Próbki do badań przygotowano w kolejnych procesach inkludowania, szlifowania, polerowania oraz pasywacji przy wykorzystaniu rozcieńczonego kwasu HBF_4 . Do oszacowania średniej wielkości ziaren materiału wykonano obserwacje przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) przy napięciu 120 keV. Preparaty do badań wykonano metodą ścieniania elektrolitycznego z krążków wyciętych elektroiskrowo z płaszczyzny walcowania, każdego z materiałów. Analizę zmian parametrów opisujących mikrostrukturę wykonano na podstawie obrysów ziaren materiału ze zdjęć uzyskanych w TEM. Korzystając z programu Micrometer (Wejrzanowski i in. 2010) wyznaczono parametry stereologiczne pozwalające na opis mikrostruktury, takie jak: średnią średnicę ekwiwalentną odpowiadającą średniej wielkości ziarna (d_2), a także współczynniki kształtu ziaren określające ich wydłużenie (α) oraz rozwinięcie powierzchni granic ziaren (β).

Badania mikrotwardości wykonano metodą Vickersa przy obciążeniu 200 g (1,96 N) przy użyciu mikrotwardościomierza Zwick/Roell BTC-FR2.5TS.DP14. Przeprowadzono serię pomiarów odzwierciedlających rozkład mikrotwardości, na powierzchni walcowania każdej z próbek, w kierunku pionowym i poziomym (schemat przedstawiono na Rys. 2). Odległość między kolejnymi odciskami oraz między odciskiem, a krawędzią próbki wynosiła ok. 0,15 mm.



Rys. 2. Schemat pomiaru profili mikrotwardości na płaszczyźnie walcowania materiału, KW-kierunek walcowania.

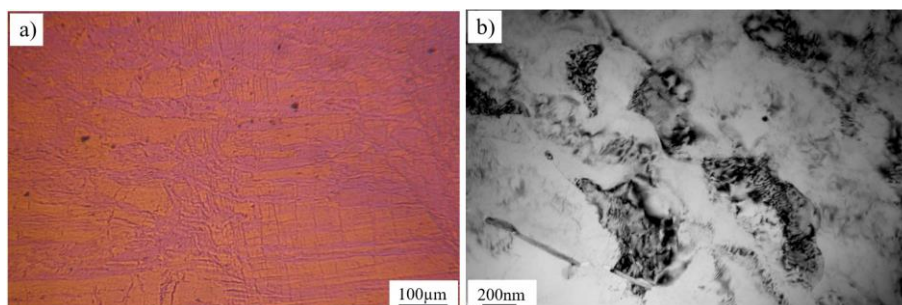
Granica plastyczności (R_{pl}) jako stosunek siły do pola przekroju badanej próbki, jest zarówno dla próby ściskania jak i rozciągania wartością zbliżoną (Sinay i in. 1967), zatem ze względu na niewielkie wymiary materiału badawczego, do oceny właściwości mechanicznych wybrano statyczną próbę ściskania. Pomiary przeprowadzono przy wykorzystaniu mikropróbek o średnicy 3 mm, wyciętych elektroiskrowo zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 3. Badania wykonano w temperaturze pokojowej z prędkością odkształcenia $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, na dynamicznej maszynie wytrzymałościowej MTS 810.



Rys. 3. Schemat wykonania próbek do statycznej próby ściskania.

3. Wyniki i dyskusja

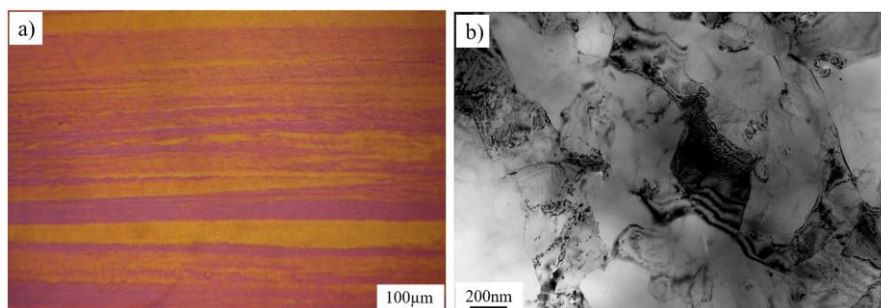
Wyniki obserwacji mikrostruktury uzyskane z mikroskopu świetlnego ze światłem spolaryzowanym oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego dla badanych materiałów przedstawiono na Rys. 4-5. Obrazy mikrostruktury w obu stopach ujawniają zdefektowanie w postaci silnie wydłużonych ziaren. Bardzo wyraźna tendencja do lokalnych odkształceń plastycznych objawia się występowaniem tzw. pasm odkształcenia.



Rys. 4. Mikrostruktura stopu Al-Li-Zr po łączonym sposobie odkształcenia: (a) obraz z mikroskopu świetlnego oraz (b) obraz z transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

Na podstawie porównania wyników mikrostruktury złożonym sposobie odkształcenia z mikrostrukturą otrzymaną po samym procesie wyciskania hydrostatycznego (Adamczyk-Cieślak 2009) nie wykazano znacznych różnic w przypadku obu stopów. Obserwowane mikrostruktury

tworzą układ struktury pasmowej, w przypadku stopu Al-Li-Zr o mniejszych i silniej zdeformowanych ziarnach. Porównując wyniki badań mikrostruktury po łączonym odkształceniu z mikrostrukturą otrzymaną po samym walcowaniu (Mizera 1993) również obserwuje się duże podobieństwo struktury pasmowej o zbliżonych wymiarach. Stop Al-Li-Cu-Zr na płaszczyźnie walcowania posiada bardziej nieuporządkowaną strukturę w stosunku do stopu po wyciskaniu i walcowaniu, który również odznacza się pasmowym ułożeniem orientacji ziaren.

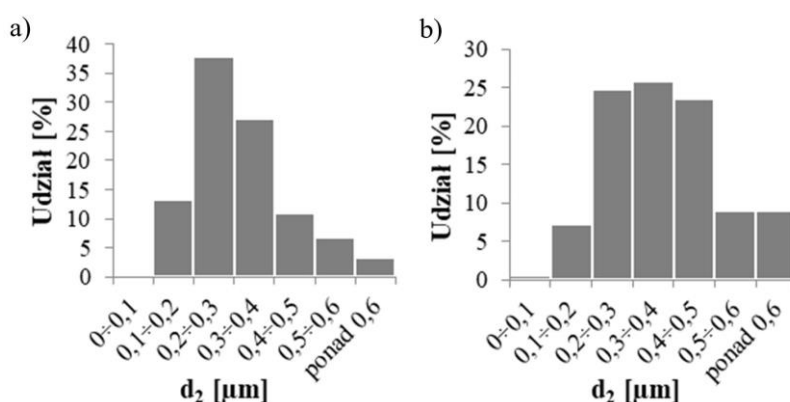


Rys. 5. Mikrostruktura stopu Al-Li-Cu-Zr po łączonym sposobie odkształcenia: (a) obraz z mikroskopu świetlnego oraz (b) obraz z transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

Analizę stereologiczną parametrów opisujących mikrostrukturę badanych materiałów wykonano na podstawie zdjęć uzyskanych z TEM, a wyniki przedstawiono w Tab. 2. Ponadto do opisu rozkładu wielkości badanych ziaren materiału sporządzono histogramy, pozwalające określić dominującą frakcję ziaren dla badanych próbek. Wykresy zamieszczono na Rys. 6.

Tab. 2. Wyniki obliczeń parametrów stereologicznych dla badanych materiałów, d_2 - średnia wielkości ziarna, α - wydłużenie ziaren oraz β - rozwinięcie powierzchni granic ziaren.

Material	d_2 [μm]	α [-]	β [-]
Al-Li-Zr	0,31	1,55	1,38
Al-Li-Cu-Zr	0,39	1,48	1,31



Rys. 6. Udział poszczególnych frakcji ziaren dla stopu: (a) Al-Li-Zr oraz (b) Al-Li-Cu-Zr po procesach wyciskania hydrostatycznego i walcowania na zimno.

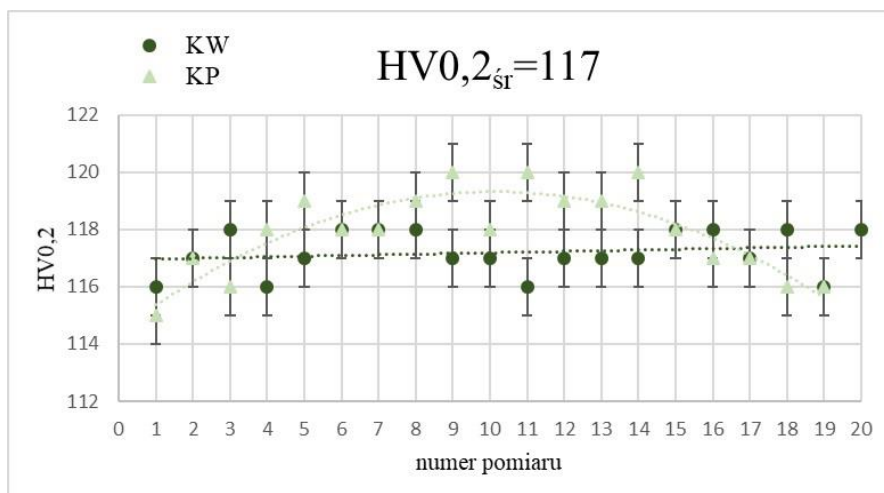
Na podstawie analizy stereologicznej oszacowano średnią wielkość ziaren na poziomie $d_2 \approx 0,3 \mu\text{m}$ dla stopu Al-Li-Zr oraz $d_2 \approx 0,4 \mu\text{m}$ dla stopu Al-Li-Cu-Zr. Z histogramów opisujących udział procentowy poszczególnych frakcji ziaren z tego samego rozmiaru, można zauważyć dla obu materiałów, niewielką ilość ziaren o średnicy mniejszej od $0,2 \mu\text{m}$. W przypadku stopu

trójskładnikowego widoczny jest rozkład jednomodalny z silnym udziałem frakcji ziaren (na poziomie 38%) z zakresu $0,2 \div 0,3 \mu\text{m}$ wskazujący na dużą jednorodność wielkości ziaren badanego stopu. Pomiar dla próbek z Al-Li-Cu-Zr wykazał rozkład wielkości z dominującymi ziarnami o wymiarach z zakresu $0,2 \div 0,5 \mu\text{m}$ wskazując na dużo większe zróżnicowanie frakcji ziaren w objętości materiału, w porównaniu do stopu nie zawierającego Cu jako dodatku stopowego.

Wyznaczone w pracy (Adamczyk-Cieślak 2009) wartości parametrów stereologicznych dla analizowanego stopu trójskładnikowego wynoszą $d_2 \approx 0,3 \mu\text{m}$ oraz $\alpha=1,34$. Co pozwala stwierdzić, że dodatkowa obróbka walcowaniem po wyciskaniu hydrostatycznym prowadzi do wydłużenia ziaren materiału o ok. 16%.

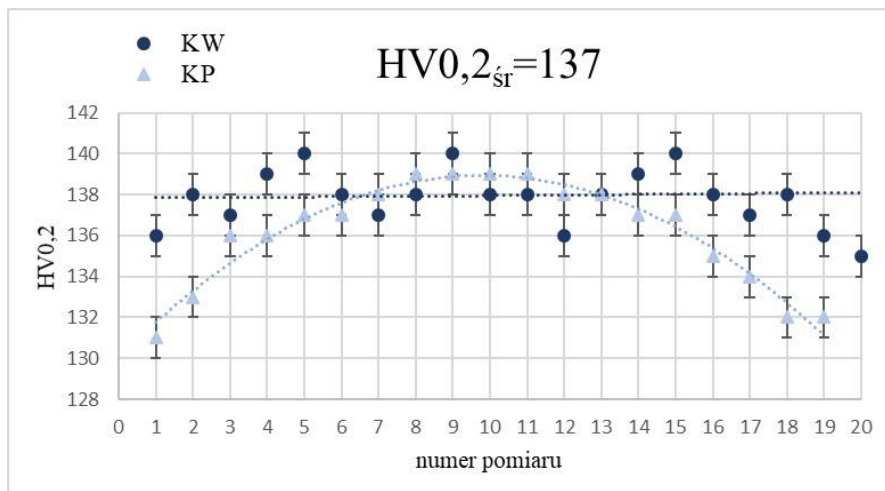
Rozkład mikrotwardości materiału wraz z wartością średnią pomiaru zamieszczono na Rys. 7-8. Przedstawione rozkłady wartości HV_{0,2} są zbliżone dla obu badanych stopów. Widoczny jest jednorodny rozkład mikrotwardości na kierunku zgodnym z kierunkiem wyciskania i walcowania materiału. Natomiast w przypadku profilu wykonanego w kierunku poprzecznym do przeprowadzonych zabiegów odkształcenia plastycznego, można zauważyć znaczne różnice wartości pomiędzy kolejnymi pomiarami. Wyznaczone wahania HV_{0,2} między najwyższą a najniższą wartością wynoszą $\Delta\text{HV}_{0,2}=5$ dla stopu Al-Li-Zr oraz $\Delta\text{HV}_{0,2}=8$ dla stopu Al-Li-Cu-Zr. Niejednorodność mikrotwardości materiału na kierunku poprzecznym związana jest z obecnością struktury pasmowej materiału (Rys. 4-5).

Porównując uzyskane wyniki mikrotwardości z pomiarem po jednostkowej obróbce plastycznej uzyskanej na drodze wyciskania hydrostatycznego, można zauważyć bardzo zbliżone wartości: dla stopu trójskładnikowego HV_{0,2sr}=118, a dla stopu czteroskładnikowego HV_{0,2sr}=137 (Adamczyk-Cieślak 2009). Na tej podstawie można stwierdzić, że dodatkowa obróbka walcowaniem nie miała wpływu na mikrotwardość analizowanych stopów.

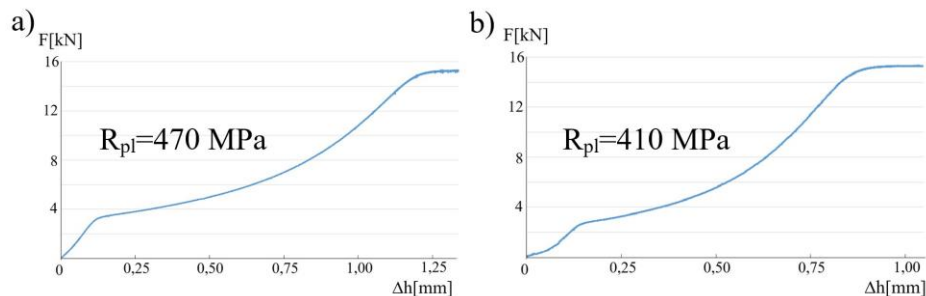


Rys. 7. Rozkład mikrotwardości dla stopu Al-Li-Zr na kierunku: KW - zgodnym z kierunkiem walcowania oraz KP - poprzecznym do kierunku walcowania.

Uzyskane podczas statycznej próby ściskania wykresy obciążenia w funkcji zmiany wysokości próbki, przedstawiono na Rys. 9. Zamieszczone charakterystyki odzwierciedlające przebieg badania są zbliżone dla obu badanych materiałów. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono wartości granicy plastyczności (Rys. 9) stopów. Wyznaczony parametr R_{pl} w innej pracy (Mizera 1993) dla stopu Al-Li-Zr po procesie walcowania wynosi $R_{pl}=310 \text{ MPa}$ oraz dla stopu Al-Li-Cu-Zr $R_{pl}=370 \text{ MPa}$. Analiza porównawcza granicy plastyczności po złożonym procesie odkształcenia z materiałami po jednostkowej obróbce, wykazuje silny wzrost własności mechanicznych dla stopu trójskładnikowego (na poziomie ok. 50%). Natomiast w przypadku stopu z dodatkiem Cu obliczana wartość R_{pl} wzrosła o ok. 10% dla materiału po dodatkowej obróbce wyciskania hydrostatycznego, przed procesem walcowania.



Rys. 8. Rozkład mikrotwardości dla stopu Al-Li-Cu-Zr na kierunku: KW - zgodnym z kierunkiem walcowania oraz KP - poprzecznym do kierunku walcowania.



Rys. 9. Wykresy ścisnienia dla stopów: (a) Al-Li-Zr oraz (b) Al-Li-Cu-Zr po wyciskaniu hydrostatycznym i walcowaniu.

4. Wnioski

Celem niniejszej pracy było przeprowadzenie analizy mikrostruktury oraz właściwości mechanicznych modelowych stopów Al-Li. Badane próbki zostały poddane złożonemu sposobowi odkształcenia obejmującemu proces wyciskania hydrostatycznego, a następnie walcowania na zimno. Uzyskane w ramach badań wyniki porównano z literaturą dotyczącą badań dla tych samych materiałów, po jednostkowym procesie wyciskania hydrostatycznego lub walcowania.

Wykazano, że dodatkowa obróbka (walcowanie po wyciskaniu hydrostatycznym) nie miała znacznego wpływu na mikrostrukturę badanych stopów. Obserwowana płaszczyzna walcowania materiału charakteryzuje się wyraźną strukturą pasmową oraz zbliżoną morfologią i rozmiarem ziaren w porównaniu do próbek po wyciskaniu hydrostatycznym, bądź samym walcowaniu.

Po łączonej obróbce plastycznej wyciskania hydrostatycznego i walcowania uzyskuje się podobny poziom wartości mikrotwardości (mierzonej w płaszczyźnie odkształcenia) w badanych stopach w porównaniu do materiału po samym wyciskaniu hydrostatycznym. Poziom naprężenia uplastyczniającego w badanych stopach po łączonym odkształceniu plastycznym osiąga wartości wyższą w porównaniu do obróbki jednostkowej tj. walcowania.

5. Literatura

Adamczyk-Cieślak B (2009) Analiza stabilności termicznej stopów aluminium poddanych dużemu odkształceniu plastycznemu Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa

- Chodorowski J, Cieszewski A, Radomski T (1996) Materiałoznawstwo lotnicze Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa
- Lewandowska M (2006) Kształtowanie mikrostruktury i właściwości stopów aluminium metodą wyciskania hydrostatycznego Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa
- Lewandowska M, Mizera J (2003) Inhomogeneity of mechanical properties across the sheet width in a model Al-Li-Zr alloy Materials Characterization 49: 157– 163
- Lewandowska M, Mizera J, Wyrzykowski JW (2000) Cyclic behaviour of model Al-Li alloys: effect of the precipitate state Materials Characterization 45: 195-202
- Mizera J (1993) Texture et anisotropie plastique d'alliages Al-Li École des Mines de Saint-Étienne PhD Thesis, Saint-Étienne, France,
- Sinay G, Major G, Kiss E i in. (1967) Aluminium Poradnik Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa
- Terrones LAH, Monteiro SN (2007) Composite precipitateates in a commercial Al-Li-Cu-Mg-Zr Alloy Materials Characterization 58: 156–161
- Wejrzanowski T, Lewandowska M, Kurzydłowski KJ (2010) Stereology of nanomaterials, Image Analysis and Stereology 29: 1 - 11.

10. Pomiary średnic rdzenia i opłotu nici auksetycznych metodą mikroskopową

Measurements of core and braid diameters of auxetic thread by microscopic method

Michał Kwietniewski, Danuta Miedzińska

Katedra Mechaniki i Informatyki Stosowanej, Wojskowa Akademia Techniczna

Kwietniewski Michał: michal.kwietniewski@wat.edu.pl

Słowa kluczowe: Tkanina, aramid, elastomer, analiza obrazu, piksel.

Streszczenie

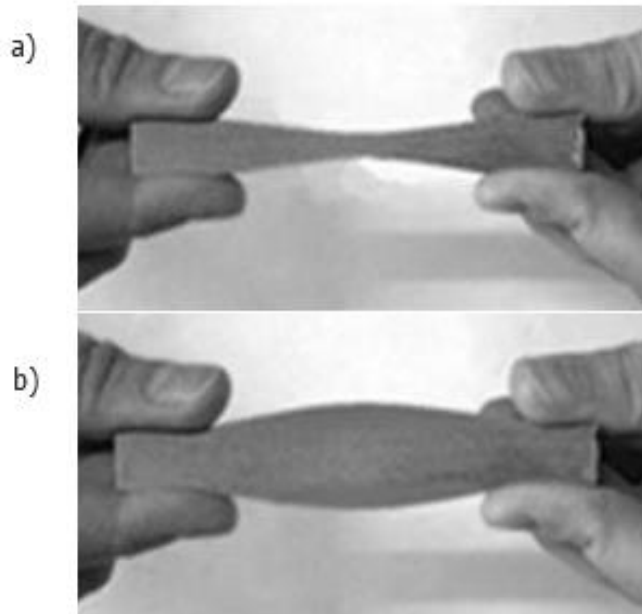
Tkaniny auksetyczne są to materiały, które cechuje ujemny współczynnik Poissona. Produkuje się z nich kaski i odzież ochronną dla służb ratowniczych i żołnierzy. Tkaniny auksetyczne mają również wiele innych zastosowań, m.in. bandażę dozujące lekarstwo oraz filtry o zmiennej przepuszczalności (www.rzeszow.pl). Rozpatrywany jest splot nici auksetycznej typu Helical Auxetic Yarn, który składa się z elastycznego rdzenia wykonanego z elastomeru termoplastycznego TPEE, oraz włókna Kevlaru. Specyfika nici tego typu opiera się o spiralną konstrukcję splotu, gdzie sztywniejsze włókno Kevlaru owinięte jest wokół elastycznego rdzenia. Taki układ powoduje, że podczas rozciągania włókno z Kevlaru prostuje się, jednocześnie wypychając rdzeń z elastomeru.

Istotą przeprowadzonych badań jest pomiar średnic włókien tworzących nić auksetyczną. Wykorzystano do tego metodę mikroskopową. Pomiar średnicy przeprowadzono przy użyciu mikroskopu optycznego z funkcją zapisu obrazu w postaci cyfrowej. Przy wykorzystaniu oprogramowania komputerowego dokonywano zliczania pikseli tworzących obraz średnicy włókna, a następnie przeliczano je na wymiar metryczny. Wykonano szereg zdjęć w różnych odległościach od krawędzi włókna. Wartości średnic rdzeni można uznać za łatwo mierzalne ze względu na gładki kształt włókna. Natomiast trudność występuje przy pomiarze średnic włókien Kevlaru z powodu ich postrzępienia i nierównomiernego skręcenia. Pomiary geometryczne włókien są konieczne do określenia m.in. średnicy modelu włókna, który przyjęty zostanie do modelowania numerycznego.

1. Wstęp

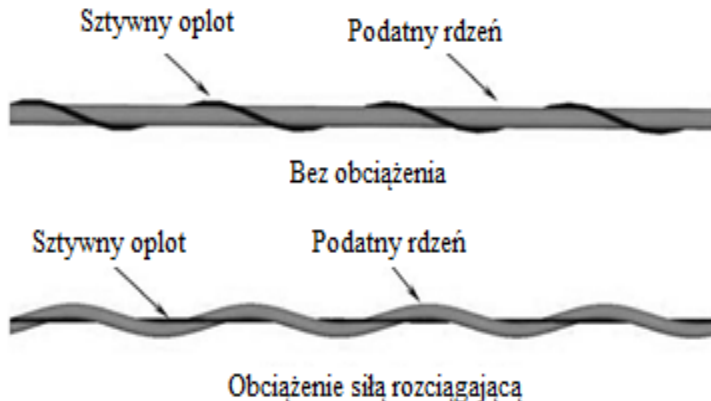
Analiza obrazu realizowana za pomocą różnych technik jest szeroko stosowana w wielu dziedzinach nauki, jak i życia codziennego. Można tu wyliczyć kilka przykładów m.in. przemysł, biologia, medycyna, chemia, kryminalistyka i wiele innych. Dzięki komputerowej analizie obrazu możliwe jest badanie szczegółów niemożliwych do zaobserwowania gołym okiem. Ale także rozszerza te możliwości dzięki narzędziom do pomiarów geometrii, analiz budowy wewnętrznej czy struktury chemicznej badanego obiektu.

Auksetyki są to materiały o ujemnej wartości współczynnika Poissona. Cechują się zwiększaniem wymiaru poprzecznego w stosunku do osi przyłożonego naprężenia rozciągającego. Materiały o takich cechach zostały zaprezentowane po raz pierwszy przez R.S. Lakes (Lakes 1987). Obserwacje poczynione przez tego badacza stały się inspiracją do poszerzenia gamy użytecznych materiałów auksetycznych o m.in. piany metaliczne, polimery, kompozyty i tkaniny. Te ostatnie znalazły zastosowanie w urządzeniach filtracyjnych, odzieży ochronnej, linach i innych materiałach, których celem jest energochłonność. Argumentem, dla którego stosuje się tkaniny auksetyczne w produkcji odzieży jest fakt, że w warunkach normalnego użytkowania niczym nie odróżniają się od konwencjonalnych tkanin, jednak podczas sytuacji zagrożenia potrafią zaabsorbować część energii np. z przebijających je odłamków. Do tej pory powstało wiele rodzajów splotów nici, które mogą być wykonane z różnych materiałów. Hook (Hook 2011) zaproponował nową kombinację ułożenia nici, którą nazwano Helical Auxetic Yarn. Polega ona na spiralnym owinięciu sztywnego włókna wokół włókna o dużej podatności. Założenie, że oba materiały niepołączone ze sobą nie wykazują cech auksetycznych pozwoliło na przeniesienie odpowiedzialności poprawnej pracy materiału jedynie na geometrię splotu, a więc na jego mechanikę.



Rys. 1. Efekt rozciągania materiałów: a) konwencjonalnych i b) auksetycznych (www.rzeszow.pl).

Dużą zaletą tego splotu jest szeroka możliwość modyfikacji geometrii i rodzaju materiałów, z których wykonane są włókna. Istota działania tego splotu polega na tym, że podczas rozciągania oba włókna są poddawane naprężeniom rozciągającym, lecz dużo sztywniejsze włókno oplotu, które spiralnie otacza elastyczny rdzeń dąży do wyprostowania się wzdłuż osi rozciągania i jednocześnie powodując wyginanie włókna elastycznego. Schemat działania takiej nici podczas rozciągania przedstawia (Rys.2). Tak zbudowana nić zachowuje cechy charakterystyczne dla auksetyków i można ją wytwarzać na prostych maszynach tkackich. Jednak do zaistnienia efektu auksetycznego w tkaninie wymagane jest także odpowiednie ułożenie nici auksetycznych. Efekt ten jest szczególnie widoczny, gdy nici stykają się ze sobą w miejscach przegięcia rdzenia.



Rys. 2. Helical Auxetic Yarn w stanie nieobciążonym i obciążonym (D. Rant i in. 2013).

Pomiary parametrów geometrycznych nici auksetycznych, które będą przedstawione w niniejszej pracy, można wykonać m.in. przy użyciu mikroskopu. Celem badań jest dokonanie pomiarów średnic włókien wchodzących w skład nici auksetycznych typu HAY (Helical Auxetic Yarn) pozyskanych z tkanin auksetycznych FT1, FT2, FT3, FT4, wyprodukowanych przez Auxetix Ltd.

2. Metoda pomiaru mikroskopowego

Pomiary z użyciem mikroskopu zawsze obarczone są błędem, a jego wartość zależy od aparatury, na której wykonywane są badania, a także od sprawności badacza. Najtrudniejszym elementem badań wykonywanych na mikroskopach jest prawidłowa detekcja mierzonych elementów. Pola obrazu, w których znajduje się fragment mierzonego elementu powinien charakteryzować się dużą jasnością, kontrastem i ostrością szczegółów. Dodatkowo odcienie detalu i tła powinny znacząco się różnić, aby możliwe było rozpoznanie krawędzi dzielącej obiekt od tła.

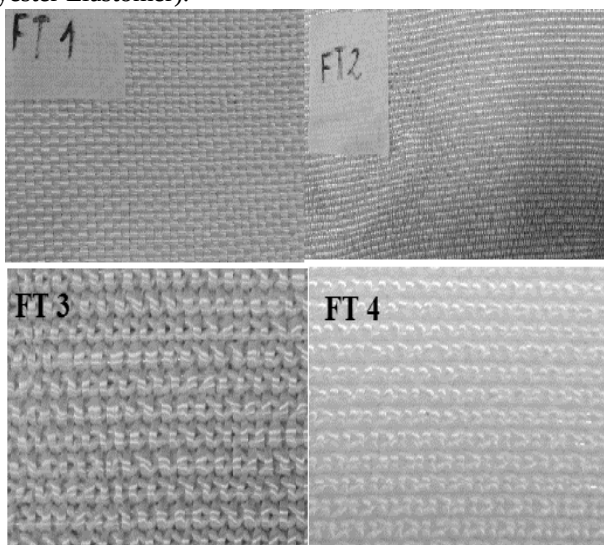
Analiza obrazu może być wykonana w czasie rzeczywistym, na podstawie obserwacji próbki jak i przy wykorzystaniu wykonanych wcześniej zdjęć obiektu badanego. Proces analizy obrazu można podzielić na trzy etapy (Kozłowska, Kubarska 2006):

- 1) Przetwarzanie obrazu,
- 2) Pomiar,
- 3) Interpretacja wyników.

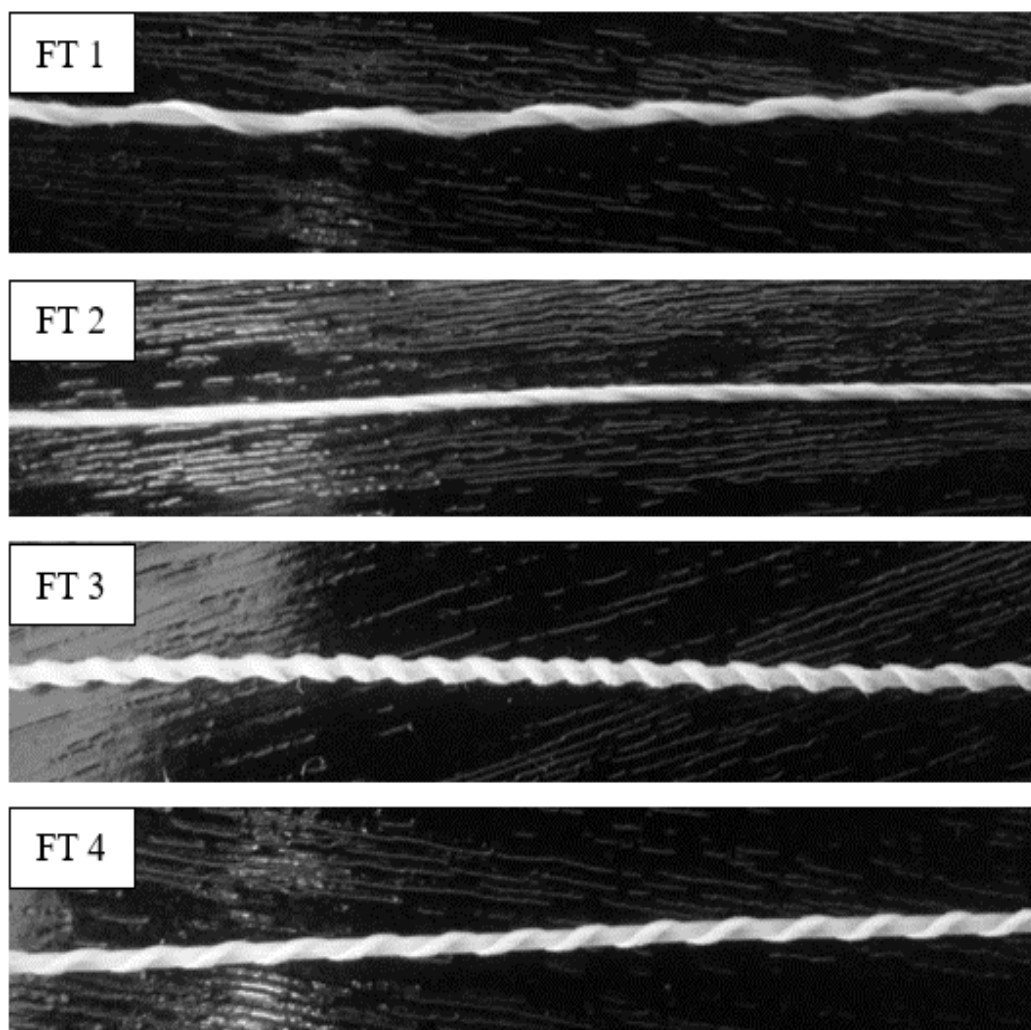
Do oprogramowania służącego do analizy obrazu mogą być zaimplementowanych wiele różnych algorytmów. Niektóre z nich to przekształcenia geometryczne, punktowe (modyfikują punkty bez uwzględnienia zależności z punktem sąsiadującym), filtry (dostosowanie obrazu do potrzeb użytkownika), przekształcenia morfologiczne (modyfikują punkty otoczenie, których odpowiada wcześniej zmodyfikowanemu wzorcowi) (Kozłowska, Kubarska 2006). Dzięki przekształceniom obrazu możliwe jest otrzymanie bardziej wiarygodnych wyników, przy założeniu, że nie dokonano nadużyć przy wykorzystaniu tej metody. Cechami szczególnymi metod przekształcania obrazu są usunięcie zbędnych szczegółów i wzmocnienie ekspozycji elementów bardziej istotnych. Zalety, jakimi cechują się metody komputerowej analizy obrazu to także powtarzalność i odtwarzalność wyników, a także obniżenie pracochłonności.

3. Opis próbek

Przebadano próbki nici auksetycznych pozyskanych z tkanin FT1, FT2, FT3, FT4, których splot pokazano na (Rys.3). Tkaniny te składają się z rdzenia i oplotu, przy czym do badań konieczne było wyciągnięcie nici, która cechuje się budową spiralną (włókno oplotu owinięte wokół rdzenia). Na (Rys.4) pokazano pozyskane nici z tkanin. Przed umieszczeniem włókna na podstawie mikroskopu włókna rozdzielono, zaś włókno oplotu wstępnie skręcono, aby otrzymać bardziej zwarty kształt. Oplot nici FT1, FT2 wykonany jest z Kevlaru 29, FT3 z materiału Twaron typ 2200, natomiast w FT4 z Honeywell Sectra 1000. Włókno rdzenia wykonane jest z tworzywa elastomerowego TPEE (Thermoplastic Polyester Elastomer).



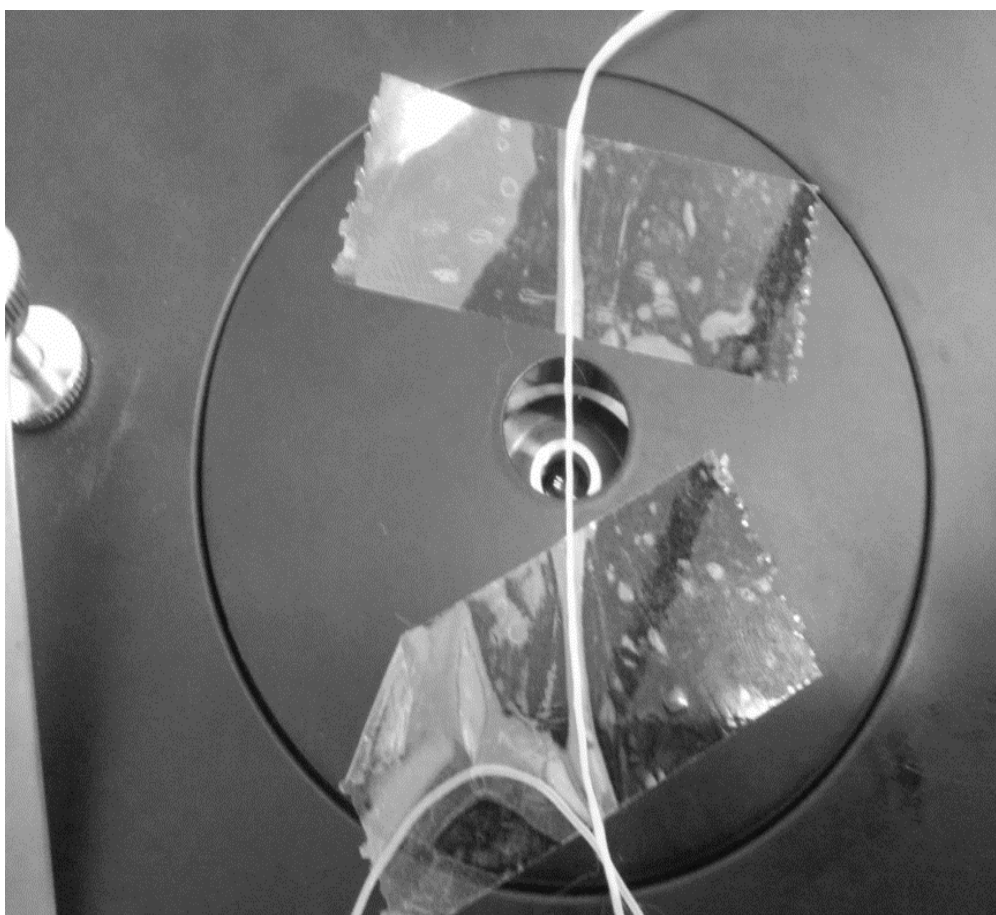
Rys. 3. Tkaniny, z których pobrano nici do badań.



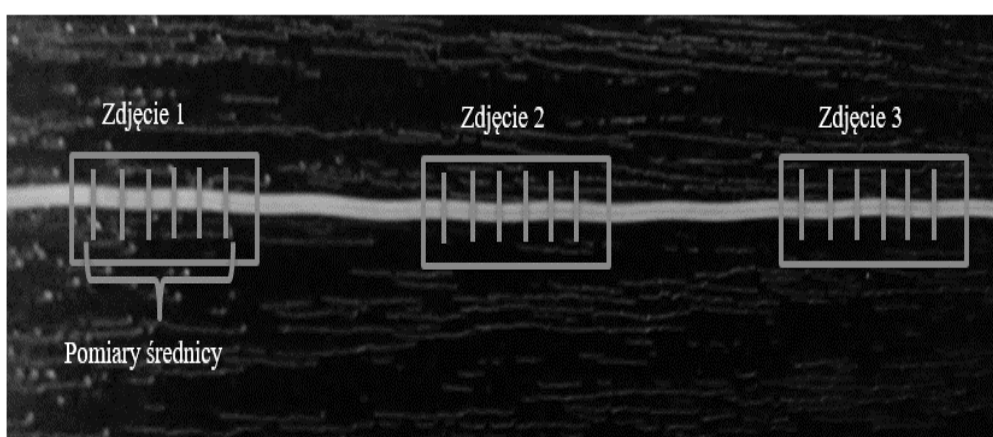
Rys. 4. Nici auksetyczne przyjęte do badań.

4. Metodyka wykonywania pomiarów

Pomiaru średnic włókien dokonano przy użyciu mikroskopu optycznego z funkcją zapisu obrazu w postaci cyfrowej. Pomiary wykonano na mikroskopie metalurgicznym DIT wyposażonym w kamerę AxioCAM ERc5s ZEISS. Obraz z mikroskopu został zapisany przy użyciu programu AxioCAM Cameras. Włókno do pomiaru średnicy umieszczano na podstawie mikroskopu i dodatkowo przyklejano taśmą biurową dla jego unieruchomienia jak pokazano na (Rys.5). Dla każdego włókna wykonano serię trzech zdjęć, za każdym razem przesuwając włókno o kilka centymetrów. Następnie na podstawie każdego ze zdjęć dokonano sześciu pomiarów średnicy łącznie, więc na każde włókno przypadło osiemnaście pomiarów średnicy. Schemat wykonania pomiarów pokazano na (Rys.6).



Rys. 5. Włókno Kevlaru umieszczone w mikroskopie i dodatkowo unieruchomione taśmą.



Rys. 6. Schemat wykonywania zdjęć i miejsca pomiaru średnic na przykładzie włókna elastycznego rdzenia.

Pomiaru średnicy dokonano w oparciu o metodę zliczania pikseli ze zdjęcia i odniesienia wyniku do naniesionej na zdjęcie skali. Przykładowe zdjęcie z mikroskopu zamieszczono na (Rys.7). Obliczenia średnicy włókna dokonano przy użyciu wzoru:

$$D_{rz} = \frac{D_{pix} \cdot L_{skali}}{L_{skali\ pix}}$$

Gdzie:

D_{rz} – Średnica rzeczywista włókna,

D_{pix} – Liczba pikseli odpowiadająca średnicy włókna,

L_{skali} – Długość skali rzeczywista,

$L_{skali\ pix}$ – Liczba pikseli odpowiadająca długości skali.



Rys. 7. Przykładowe zdjęcia z mikroskopu. Po lewej włókno rdzenia, po prawej włókno oplotu.

Zliczania pikseli dokonano przy użyciu profesjonalnego oprogramowania do pracy na obrazach ImageJ. Program ten daje możliwość zliczania pikseli, po wskazaniu krawędzi zewnętrznych mierzonego włókna. W taki sam sposób możliwe jest zliczenie liczby pikseli na skali na dole (Rys.7). W ten sposób pozyskane dane wstawiono do powyższego wzoru i uzyskano średnią wartość średnicy włókna.

5. Wyniki

Z pomiarów wykonanych na podstawie wyżej opisanej metody sporządzono zestawienie wyników w postaci (Tab.1) i (Tab.2). Wyniki dotyczą średnic każdego z włókien wchodzącego w skład badanych tkanin FT1, FT2, FT3, FT4. Wartość „Średnica”, pokazana w tabelach, jest średnią arytmetyczną z wartości pomiarów liczby pikseli w sześciu punktach zdjęcia (np. Zdjęcie 1 na (Rys.5)) przeliczoną na wartości metryczne według podanego wyżej wzoru. Natomiast „Średnica średnia” oznacza uśrednioną wartość „Średnic” dla wszystkich zdjęć wykonanych dla danego włókna. Z uwagi na bardzo dużą liczbę wykonanych pomiarów, autorzy zdecydowali się nie umieszczać wyników podstawowych pomiarów w tej pracy, a jedynie wartości średnie, jakie na ich podstawie otrzymano.

Tab. 1. Średnice włókien tkanin FT1 oraz FT2.

Tkanina/ Włókno	FT 1/ Rdzeń			FT 1/ Oplot			FT 2 /Rdzeń			FT 2/ Oplot		
Średnica [mm]	0,62	0,62	0,62	0,44	0,43	0,40	0,62	0,62	0,61	0,47	0,45	0,5
Średnica średnia [mm]	0,62			0,42			0,62			0,47		

Tab. 2. Średnice włókien tkanin FT3 oraz FT4.

Tkanina/ Włókno	FT 3/ Rdzeń			FT 3/ Oplot			FT 4 /Rdzeń			FT 4/ Oplot		
Średnica [mm]	0,6	0,61	0,6	0,43	0,41	0,41	0,65	0,64	0,64	0,33	0,28	0,29
Średnica średnia [mm]	0,60			0,42			0,64			0,30		

6. Podsumowanie i wnioski

Dokonano pomiarów średnic włókien nici auksetycznych pozyskanych z tkanin FT1, FT2, FT3, FT4 przy użyciu mikroskopu oraz współpracującej z nim kamery do zapisu cyfrowego. Wykonano szereg zdjęć w różnych odległościach od krawędzi nici. Następnie na zdjęciach dokonano po sześć pomiarów ilości pikseli, które reprezentują wymiar średnicy włókna. Wartości średnic rdzeni można przyjąć za prawidłowe z uwagi, że materiał rdzenia to elastomer o gładkiej i zwartej strukturze, co pozwalało na dokładne wskazanie krawędzi średnicy. Pomiar średnicy oplotu nie jest już tak łatwy do przeprowadzenia, ponieważ duży ma tutaj wpływ stopień wstępnego zagęszczenia nitek we włóknie aramidowym (wstępne skręcenie włókna). Biorąc pod uwagę włókna oplotu z tkanin FT1, FT2, którymi jest Kevlar 29, różnica w ich średnicy wynosi 0,05mm. Oplot tkanin FT3, FT4 jest wykonany z innego materiału, więc nie można go porównywać z pozostałymi.

Podziękowania

Badania realizowano w ramach projektu Nr DOB-BIO6/04/104/2014, pt. ” Nowoczesne technologie nanokompozytowych, refleksyjnych warstw materiałów strażackich ubrań ochronnych” finansowanego przez NCBiR w ramach programu Bezpieczeństwo i Obronność.

7. Literatura

www.rzeszow.pl (dostęp z 15.10.2016).
 Hook P (2011) Uses of auxetic fibres, US Patent Number 8002879 B2.
 Kozłowska A, Kubarska M (2006) Zastosowanie metody komputerowego przetwarzania i analizy obrazu w mikroskopowej analizie skał Przegląd Geologiczny vol.54 nr 8 s.671-673
 Lakes R S (1987) Science, 235, 1038–1040.
 Rant D, Rijavec T, Pavko-Cuden A (2013) Auxetic Textiles, Acta Chim. Slov. 60, 715–723.
 Twaróg D (2008) Fale powierzchniowe w auksetykach Rozprawa doktorska Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk
 www.rzeszow.pl (dostęp z 13.10.2017)

11. Wpływ czasu docisku na zmianę masy, twardość oraz wytrzymałość na rozciąganie elementów wykonanych z polilaktydu (PLA)

Influence of packing time on mass change, hardness and tensile strength of elements made of polylactide (PLA)

Grzegorz Markiewicz

Katedra Inżynierii Materiałowej i Produkcji, Wydział Mechaniczny, Politechnika Białostocka
Opiekun naukowy: prof. dr hab. inż. Jan Ryszard Dąbrowski

Grzegorz Markiewicz: g.markiewicz.pb@gmail.com

Słowa kluczowe: tworzywa sztuczne, wtryskiwanie, wytrzymałość na rozciąganie

Streszczenie

Tworzywa sztuczne są obecnie szeroko wykorzystywane we wszystkich sektorach przemysłu oraz w medycynie. Rozwój tych materiałów umożliwił uzyskanie tworzyw biodegradowalnych, charakteryzujących się przyspieszonym procesem rozkładu w odpowiednich warunkach z udziałem mikroorganizmów. Przykładem takiego tworzywa jest polilaktyd (PLA). Główną wadą tego materiału są zbyt niskie właściwości wytrzymałościowe przez co nie może on być szerzej stosowany np. w medycynie. Rozwój tych materiałów skupia się na poprawie tych właściwości tak aby pozwalały one na wytwarzanie z nich biodegradowalnych implantów do zespołów kostnych. W pracy przedstawione zostały wyniki badań dotyczących wpływu czasu docisku w procesie wtryskiwania na zmianę masy, twardość oraz wytrzymałość na rozciąganie detali wykonanych z polilaktydu. Do badań użyty został polilaktyd 4043D firmy NatureWorks. Badania właściwości mechanicznych przeprowadzone zostały z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z010. Czasy docisku zmieniane były w zakresie od 0 do 5 s co 0,5 sekundy. Wyniki przeprowadzonych prób pozwalają stwierdzić, iż zmiana czasu docisku wpływa na zmianę wymienionych wyżej parametrów detali wytworzonych z polilaktydu.

1. Wstęp

Tworzywa sztuczne aktualnie znajdują zastosowanie we wszystkich sektorach przemysłu. Można je spotkać praktycznie na każdym kroku. Dzieje się tak, ze względu na ich właściwości, z których najbardziej istotną jest możliwość modyfikacji ich struktury przez dodawanie różnych modyfikatorów. Substancje takie wprowadzone do struktury polimeru powodują zmianę właściwości materiału lub nadanie całkowicie nowych właściwości. Wśród modyfikatorów wyróżnić można: środki barwiące (barwniki i pigmenty), które po wprowadzeniu do struktury nadają pożądany kolor; plastyfikatory ułatwiające płynięcie tworzywa co umożliwia ułatwienie ich przetwórstwa; stabilizatory czyli substancje spowalniające rozkład polimeru zarówno przy produkcji jak i przy jego późniejszym stosowaniu; porofory dodawane w celu uzyskania struktury porowatej, czyli pustych przestrzeni w strukturze tworzywa; antystatyki czyli substancje modyfikujące powierzchnię w taki sposób, że wytworzone z niego detale nie posiadają efektu elektryzowania się powierzchni; antypireny dodawane w celu modyfikacji struktury w taki sposób, iż w przypadku zapalenia się detalu, będzie ona możliwie jak najdłużej spowalniała postępowanie palenia; oraz wiele innych (Hyla 2000; Kucharczyk i Żurowski 2002).

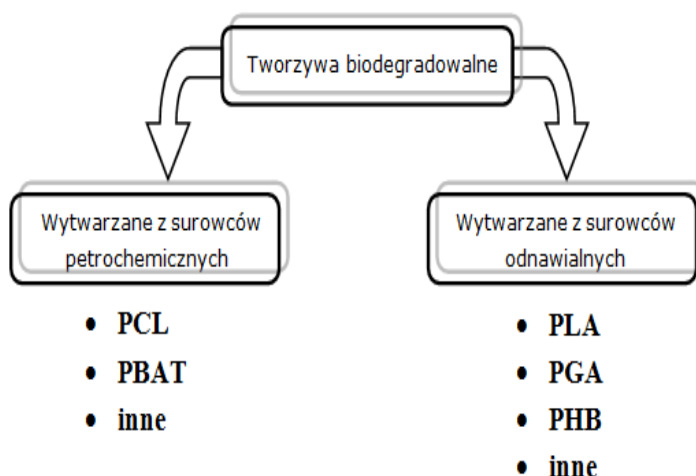
Przed dalszym opisem należałoby scharakteryzować tworzywa sztuczne. Są to materiały wielkocząsteczkowe ze względu na to, iż najbardziej istotnym składnikiem w ich strukturze jest organiczny związek wielkocząsteczkowy zwany polimerem. Dodatkowo w ich strukturze możemy wyróżnić różnego rodzaju substancje dodatkowe czyli modyfikatory (Kucharczyk i Żurowski 2002). Materiały te otrzymywane są w wyniku reakcji łączenia ze sobą krótkich łańcuchów (monomerów) w długie łańcuchy (polimery). Wśród tych reakcji możemy wyróżnić trzy podstawowe: polimeryzacja, polikondensacja oraz poliaddycja (Hyla 2000).

Do struktury tworzyw sztucznych wprowadzać również można różnego rodzaju napełniacze, które powodują istotny wzrost właściwości mechanicznych. Tak uzyskiwane materiały nazywane są

kompozytami. Składają się one z polimerowej osnowy oraz zbrojenia. Materiałami stosowanymi na zbrojenia mogą być różnego rodzaju włókna lub cząstki (Hyla 2000; Kucharczyk i Żurowski 2002).

Przedstawione powyżej właściwości tworzyw sztucznych pozwalają na tworzenie co raz to nowych materiałów o konkretnych właściwościach, co umożliwia dostosowywanie ich do konkretnych potrzeb. Dzięki takim zabiegom możliwe było wytworzenie tworzyw degradalnych. Są to tworzywa charakteryzujące się określonymi mechanizmami degradacji (Bukowska-Śluz 2004). Wśród tych mechanizmów możemy wyróżnić: degradację fotochemiczną zachodzącą pod wpływem działania promieniowania światła widzialnego (VIS) oraz ultrafioletowego (UV); degradację mechaniczną zachodzącą pod wpływem działania sił ścinających występujących na przykład przy procesach formowania detali z tworzyw sztucznych; degradację termiczną zachodzącą pod wpływem działania podwyższonej temperatury na tworzywo; degradację radiacyjną zachodzącą pod wpływem działania promieniowania rentgenowskiego oraz gamma; biodegradację zachodzącą pod wpływem działania mikroorganizmów w sprzyjających do tego warunkach (Grabowska 2010; Rojek 2011).

Wśród tworzyw biodegradowalnych aktualnie najbardziej rozpoznawalny i najszerzej stosowany jest polilaktyd (PLA). Pierwsze doniesienia na jego temat można odnaleźć w roku 1932 kiedy to firma DuPont uzyskała go na drodze ogrzewania kwasu mlekowego. Obecnie uzyskiwany on jest na drodze polireakcji kwasu mlekowego. Polilaktyd jest przykładem tworzywa podwójnie zielonego. Dzieje się tak ze względu na jego właściwości. Jest on całkowicie biodegradowalny a dodatkowo wytwarza się go z surowców odnawialnych. Przykładowy podział tworzyw biodegradowalnych został przedstawiony na Rys.1 (Gołębiewski i in. 2008).

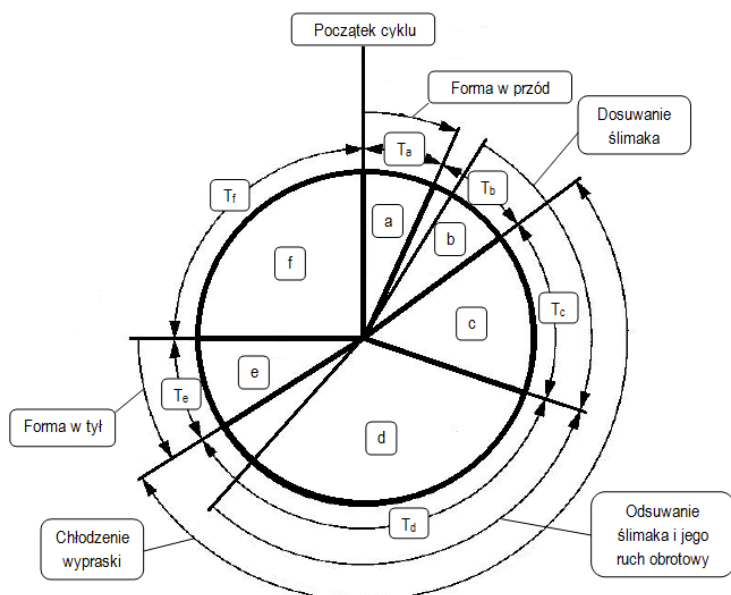


Rys. 1. Podział tworzyw biodegradowalnych ze względu na rodzaj surowca, z którego są wytwarzane (Gołębiewski i in. 2008).

Polilaktyd, jak wszystkie tworzywa, posiada również wady. Jedną z bardziej istotnych jest jego zdolność do chłonięcia wody, co wymusza konieczność suszenia go przed procesami przetwórstwa (Gołębiewski i in. 2008). W przetwórstwie stosowany jest jako klasyczny termoplast. Wytwarza się z niego folie do termoformowania, tacki, opakowania, sztucce oraz wiele innych. Ze względu na jego łatwą degradację wytwarzane elementy są jednorazowego użytku i po spełnieniu stawianych im zadań ulegają rozkładowi, co likwiduje problem ich składowania i recyklingu (Jakuciewicz 2006). Materiał ten znajduje również zastosowanie w sektorze medycznym. Produkuje się z niego bioresorbowalne nici chirurgiczne, kompresy, kapsułki z lekami o kontrolowanym dozowaniu, klipsy, opatrunki oraz wiele innych (Słomkowski i in 2002). Coraz to szersze zastosowanie odnajduje on jako materiał na zespolenia kostne takie jak na przykład płytki zespalające. Jednak jego zastosowanie w tym wypadku jest ograniczone ze względu na zbyt niskie właściwości mechaniczne. Z tego powodu rozwój tych materiałów obecnie skupia się na poprawie tych

właściwości, co umożliwi szersze wykorzystanie polilaktydu w leczeniu złamań. Po spełnieniu swojej funkcji w organizmie, zespolenie takie ulegnie rozkładowi do substancji prostych, akceptowalnych przez organizm, które zostaną wchłonięte przez organizm lub organizm je wywali.

Detale z tworzyw sztucznych wytwarzane być mogą z wykorzystaniem różnych procesów technologicznych. Wśród tych procesów wyróżnić można: wytłaczanie, wtryskiwanie, prasowanie oraz inne. Najszerzej wykorzystywanym procesem jest formowanie wtryskowe nazywane również wtryskiwaniem. To właśnie ten proces został wykorzystany w przedstawionych dalej badaniach. Wtryskiwanie jest cyklicznym procesem formowania wyrobów z tworzyw sztucznych, w wyniku którego uzyskiwane są gotowe, nie wymagające obróbki wykańczającej, detale. Cykl procesu wtrysku został przedstawiony na Rys.2. Cykl taki składa się z następujących po sobie faz: ruch formy w przód czyli zamykanie formy; dojazd agregatu wtryskowego do formy do momentu zetknięcia się dyszy wtryskowej z formą; wtrysk uplastycznionego wcześniej tworzywa z jednoczesnym dociskiem, stosowanym w celu większego upakowania tworzywa w gniazdach formujących formy; pobieranie tworzywa z leja zasypowego oraz jego uplastycznianie; odjazd agregatu wtryskowego od formy; chłodzenie detali w formie co powoduje ich zestalenie; otwarcie formy i usunięcie gotowych detali z formy. Proces ten nazywany jest cyklicznym, gdyż po zakończeniu jednego cyklu następuje kolejny. Umożliwia to na wielkoseryjną produkcję detali wykonanych z tworzyw sztucznych (Hyla 2000, Sikora 2006).



Rys. 2. Cykl procesu wtryskiwania z wyróżnionymi etapami: a – zamykanie formy, b – wtrysk, c – docisk, d – uplastycznianie, e – otwieranie formy, f – przerwa. T_a - T_f – czasy poszczególnych etapów (Sikora 2006).

2. Materiał i Metody

Do badań wykorzystany został biodegradowalny polilaktyd (PLA) o handlowej nazwie Ingeo Biopolymer 4043D firmy NatureWorks. Tworzywo te było dozowane w formie granul. Proces wtrysku przeprowadzony został na wtryskarce Borché BS60. Badania wytrzymałościowe prowadzono na maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell Z010 (Rys.6).

Tworzywo w formie granul było suszone przez 8 godzin w temperaturze 65°C. Następnie zostało ono umieszczone w leju zasypowym wtryskarki. Kolejnym krokiem było przeprowadzenie procesów wtrysku. Podstawowe parametry procesu wtrysku zostały przedstawione w Tab.1.

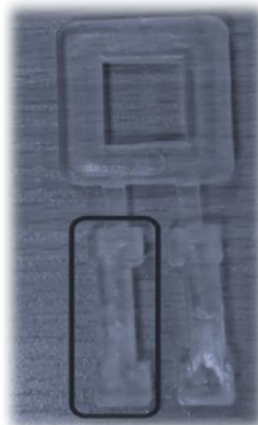
Tab. 1. Wartości podstawowych parametrów procesu wtryskiwania.

Parametr	Wartość
Temperatura [°C]	180
Ciśnienie wtrysku [MPa]	7
Ciśnienie docisku [MPa]	4
Czas docisku [s]	0 - 5

W Tab.1 przedstawione zostały wartości najbardziej istotnych parametrów procesu wtrysku przy których prowadzony był proces. Zmieniane były wartości czasu docisku w zakresie od 0 do 5 sekund. Wartości te zmieniane były co 0,5 sekundy.



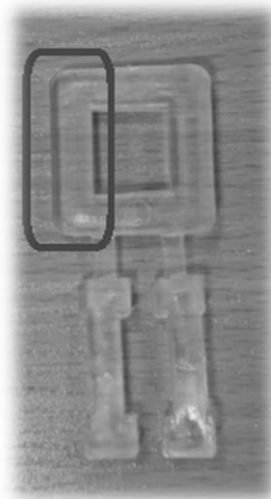
Rys. 3. Wtryskarka Borsche BS60 z wyróżnionymi elementami składowymi: a - przestrzeń robocza formy z układem zamykania, b - układ smarowania, c - układ zasilania, d - układ sterowania (panel sterowania), e - lej zasypowy, f - agregat wtryskowy.



Rys. 4. Wytwarzany detal z zaznaczonym elementem do badań wytrzymałości na rozciąganie.

Procesy wtrysku prowadzone były na wtryskarce Borsche BS60 przedstawionej na Rys.3. Otrzymywane detale zostały pokazane na Rys.4. Do badań wytrzymałości na rozciąganie wykorzystywany był zaznaczony fragment.

Po procesie wtryskiwania, zaznaczony na Rys.4, fragment oddzielany był od pozostałej części detalu i wykorzystywany do badań wytrzymałościowych na maszynie wytrzymałościowej. Badania prowadzone były według normy DIN EN ISO 527-1. Mierzono maksymalną siłę występującą przy zerwaniu. Następnie dzieląc ją przez pole powierzchni przekroju poprzecznego elementu uzyskiwano wartość wytrzymałości na rozciąganie R_m mierzoną w MPa.



Rys. 5. Wytwarzany detale z zaznaczonym elementem do badań twardości.

Na Rys.5 przedstawiony został fragment elementu, który wykorzystywany był w pomiarach twardości. Do pomiarów wykorzystano twardościomierz Shore'a.

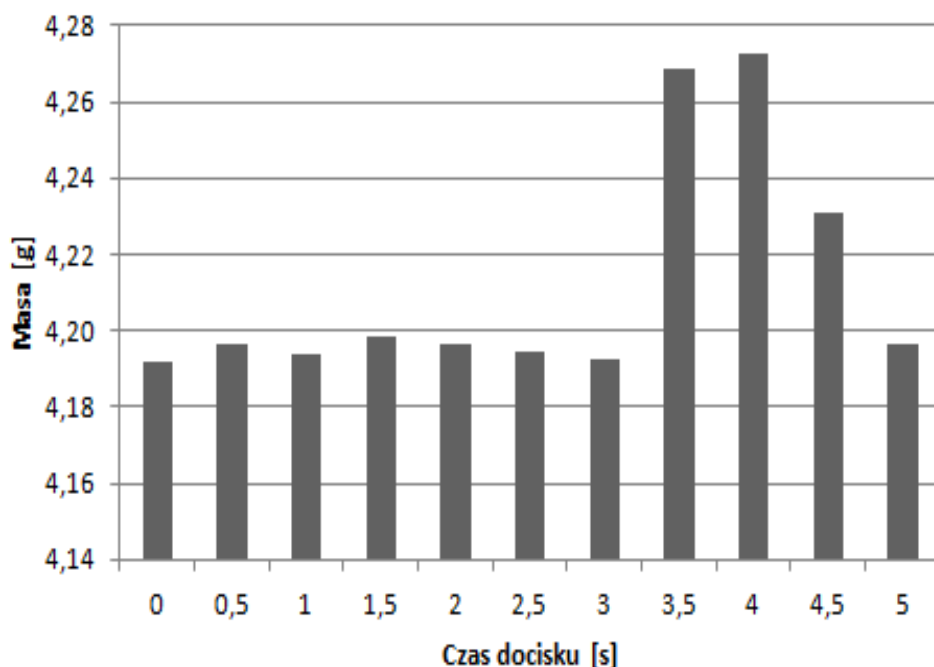
Do pomiarów zmian masy wykorzystywany był cały detale widoczny na Rys.4 i 5.



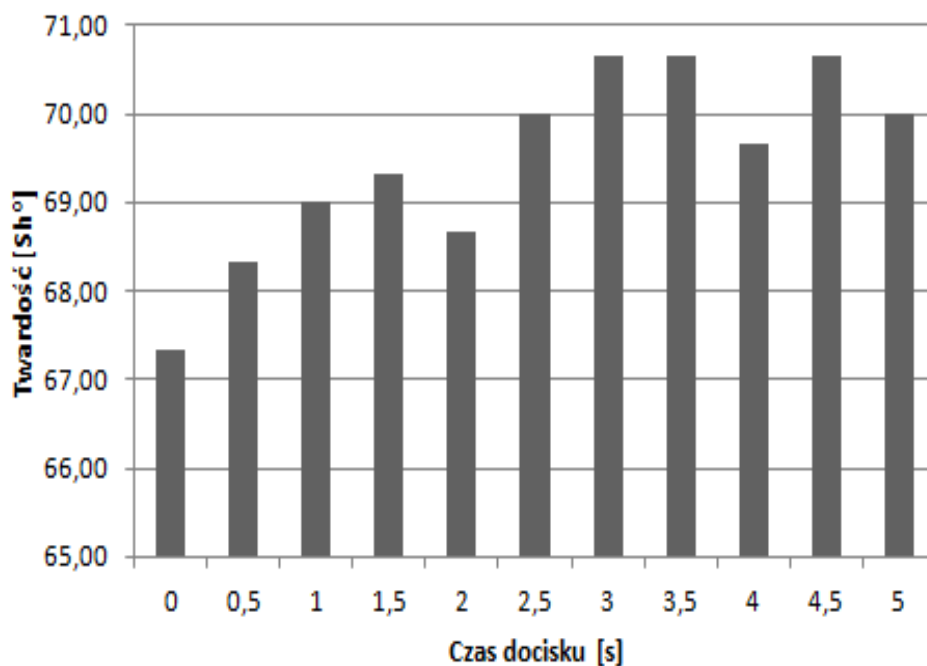
Rys. 6. Maszyna wytrzymałościowa Zwick/Roell Z1010.

3. Wyniki

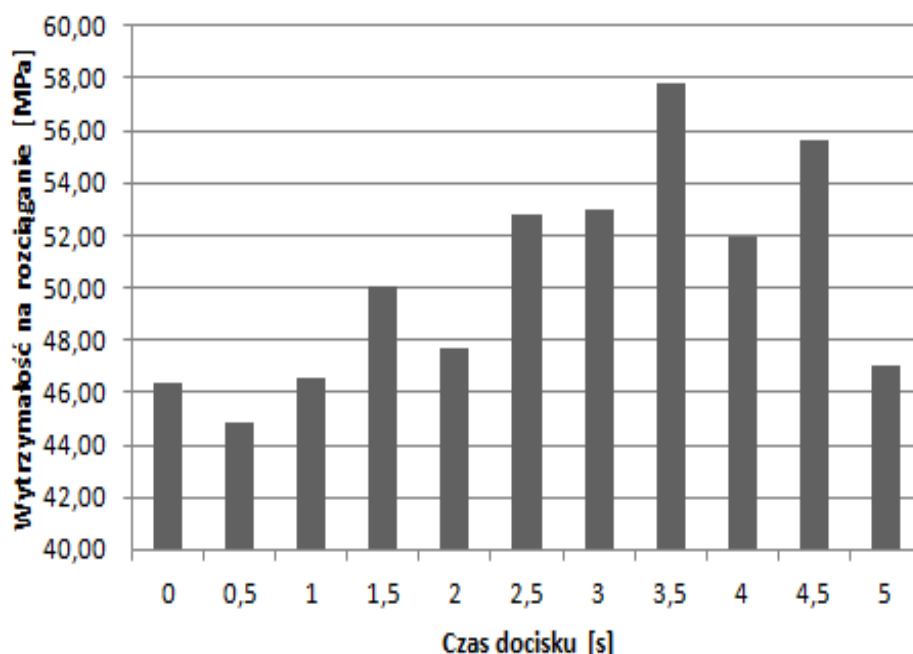
Na Rys.7-9 przedstawione zostały wykresy zawierające wyniki pomiarów zmian masy, twardości oraz wytrzymałości na rozciąganie detali wytworzonych w procesie wtrysku.



Rys. 7. Zmiana masy próbek dla różnych wartości czasu docisku.



Rys. 8. Średnie wartości twardości próbek dla różnych czasów docisku.



Rys. 9. Średnie wartości wytrzymałości na rozciąganie dla różnych czasów docisku.

4. Dyskusja i wnioski

Analizując zmianę masy dla próbek przy różnych wartościach czasów docisku, przedstawioną na Rys.7, można zauważyć, iż zmiana czasu docisku wpływa na uzyskanie różnych wartości masy dla próbek. Dla wartości czasów docisku w zakresie od 0 do 3 sekund zmiana masy jest nieznaczna. Znaczny wzrost następuje dla detali wytwarzanych przy czasach docisku 3,5 oraz 4 sekundy. Wartości dla tych prób przekraczają 4,26 grama.

Rys.8 przedstawia zmianę twardości dla próbek o różnych czasach docisku. Analizując zawarte na nim średnie wartości twardości można stwierdzić, iż najwyższe wartości były osiągane przy czasach docisku 3, 3,5 oraz 4,5 sekundy i wynosiły ok. 70,50° w skali Shore'a. Najniższą wartością twardości charakteryzował się detal wykonany przy czasie docisku równym 0 sekund i wynosiła ona ok. 67° w skali Shore'a.

Średnia wytrzymałość na rozciąganie dla próbek, charakteryzujących się różnymi czasami docisku, została przedstawiona na Rys.9. Analizując zawarty na nim wykres można zauważyć, iż najwyższą wartość wytrzymałości na rozciąganie osiągnęły detale wtryskiwane przy czasie docisku równym 3,5 sekundy i wynosiła ona nieznacznie poniżej 58 MPa. Najniższa średnia wartość została osiągnięta dla próbek o czasie docisku równym 0,5 sekundy i wynosiła nieznacznie poniżej 45 MPa.

Podsumowując zamieszczone wyżej analizy można stwierdzić, iż zmiany czasów docisku w procesie wtryskiwania wpływają na zmiany parametrów biodegradowalnego polilaktydu (PLA). W pracy badane były zmiana masy, twardość oraz wytrzymałość na rozciąganie, które zmieniały się wraz ze zmianami wartości czasów docisku. Analizując wszystkie wykresy można stwierdzić, iż najbardziej optymalnym czasem docisku, dla badanego tworzywa, jest czas równy 3,5 s. Wartości poszczególnych parametrów uzyskiwanych dla próbek z tym czasem docisku były najbardziej optymalne ze wszystkich.

5. Literatura

Bukowska-Śluz I (2004) Polimery biodegradowalne - nowa generacja materiałów polimerowych, Lublin.

- Garbowska B (2010) Biodegradacja tworzyw polimerowych. Archives of Foundry Engineering 10: 57-60.
- Gołębiewski J, Gibas E, Malinowski R (2008) Wybrane polimery biodegradowalne - otrzymywanie, właściwości, zastosowanie. Polimery 53: 779-807.
- Hyla I (2000) Tworzywa sztuczne, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Jakucewicz S (2006) Folie degradowalne i biodegradowalne. Opakowanie 2: 36-39.
- Kucharczyk W, Żurowski W, (2002) Przetwórstwo tworzyw sztucznych dla mechaników, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom.
- Praca zbiorowa pod redakcją R. Sikory (2006), *Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin.
- Rojek M (2011) Metodologia badań diagnostycznych warstwowych materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej. Open Access Library 2: 1-148.
- Słomkowski S, Sosnowski S, Gadzinowski M (2002) Dispersion polymerization of dilactide and ϵ -caprolactone. Polimery 47: 485-490.

12. Wpływ ciśnienia docisku na zmianę masy, twardość oraz wytrzymałość na rozciąganie elementów wykonanych z polilaktydu (PLA)

Influence of packing pressure on mass change, hardness and tensile strength of elements made of polylactide (PLA)

Grzegorz Markiewicz

Katedra Inżynierii Materiałowej i Produkcji, Wydział Mechaniczny, Politechnika Białostocka
Opiekun naukowy: prof. dr hab. inż. Jan Ryszard Dąbrowski

Grzegorz Markiewicz: g.markiewicz.pb@gmail.com

Słowa kluczowe: tworzywa sztuczne, wtryskiwanie, wytrzymałość na rozciąganie

Streszczenie

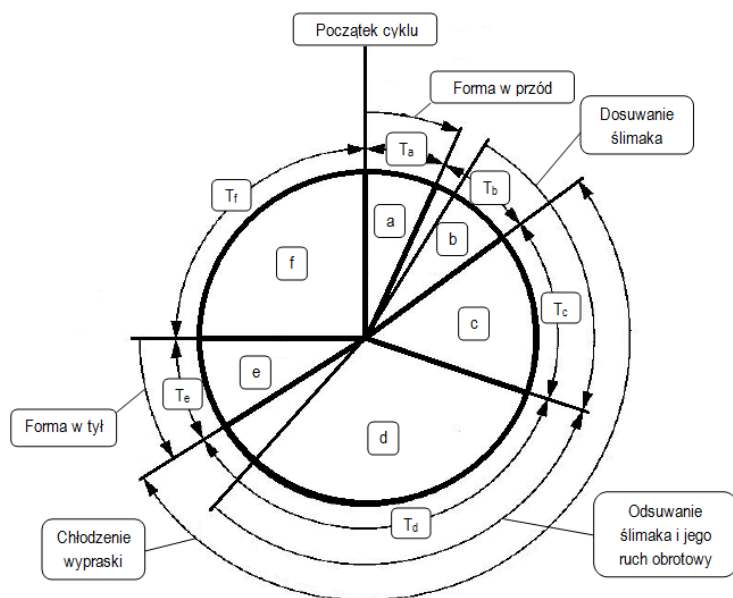
Wtryskiwanie jest obecnie jedną z najczęściej wykorzystywanych metod formowania detali z tworzyw sztucznych. Jednak wpływ różnych wartości poszczególnych parametrów tego procesu na właściwości nie został dokładnie określony. Tworzywa sztuczne można obecnie odnaleźć praktycznie na każdym kroku. Wśród tych materiałów możemy odnaleźć grupę tworzyw biodegradowalnych, które charakteryzują się szybkim rozkładem w obecności mikroorganizmów w sprzyjających do tego warunkach. Przykładem takiego tworzywa jest polilaktyd (PLA). Posiada on szereg zalet dzięki którym jest wykorzystywany w wielu sektorach przemysłu. Jednak posiada on również wady, których najbardziej istotną jest niska wytrzymałość detali z niego wytworzonych. Obecnie rozwój tych materiałów skupia się na poprawie tych właściwości. W pracy zbadano wpływ ciśnienia docisku na zmianę masy, twardość oraz wytrzymałość na rozciąganie detali wykonanych z polilaktydu. Wykorzystywano PLA firmy NatureWorks o handlowej nazwie 40403D. Badania właściwości mechanicznych przeprowadzone zostały z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z010. Ciśnienia docisku zmieniane były w zakresie od 2 do 10 MPa co 1 MPa. Wyniki przeprowadzonych prób pozwalają stwierdzić, iż zmiana ciśnienia docisku wpływa na zmianę wymienionych wyżej parametrów detali wytworzonych z polilaktydu.

1. Wstęp

Elementy z tworzyw sztucznych wytwarzane są w różnych procesach technologicznych takich jak wtryskiwanie, wytłaczanie, prasowanie, odlewanie oraz wiele innych. Obecnie najczęściej wykorzystywanym procesem jest wtryskiwanie. Jest to cykliczny proces wytwarzania detali z tworzyw sztucznych w którym uzyskiwane są gotowe wyroby. Proces ten jest najczęściej wykorzystywany do produkcji wielkoseryjnej, gdyż koszt form wtryskowych uniemożliwia opłacalną produkcję jednostkową. Na Rys.1 został przedstawiony schemat cyklu procesu wtrysku. Składa się on z kolejno następujących po sobie faz: ruchu formy w przód czyli zamykaniu formy; dojazdu agregatu wtryskowego do formy do momentu zetknięcia się dyszy wtryskowej z formą; wtrysku uplastycznionego wcześniej tworzywa z jednoczesnym dociskiem, stosowanym w celu większego upakowania tworzywa w gniazdach formujących formy; pobieraniu tworzywa z leja zasypowego oraz jego uplastycznianiu; odjazdu agregatu wtryskowego od formy; chłodzeniu detali w formie co powoduje ich zestalenie; otworzeniu formy i usunięciu gotowych detali z formy (Hyla 2000; Sikora 2006).

Tworzywa sztuczne są materiałami wielkocząsteczkowymi. Dzieje się tak, iż ich najbardziej istotnym składnikiem jest wielkocząsteczkowy związek organiczny zwany polimerem. Dodatkowo ich struktura może zawierać substancje dodatkowe zwane modyfikatorami (Kucharczyk i Żurowski 2002). Materiały takie otrzymywać możemy w wyniku łączenia ze sobą pojedynczych monomerów w długie łańcuchy. Istnieją trzy podstawowe reakcje łączenia monomerów: polimeryzacja, polikondensacja i poliaddycja (Hyla 2000). Obecnie tworzywa sztuczne możemy odnaleźć praktycznie na każdym kroku. Występują one praktycznie we wszystkich sektorach przemysłu. Ich tak szeroki zakres zastosowań spowodowany jest na możliwość modyfikacji ich struktury przez dodawanie substancji dodatkowych, które umożliwiają modyfikowanie właściwości materiałów do

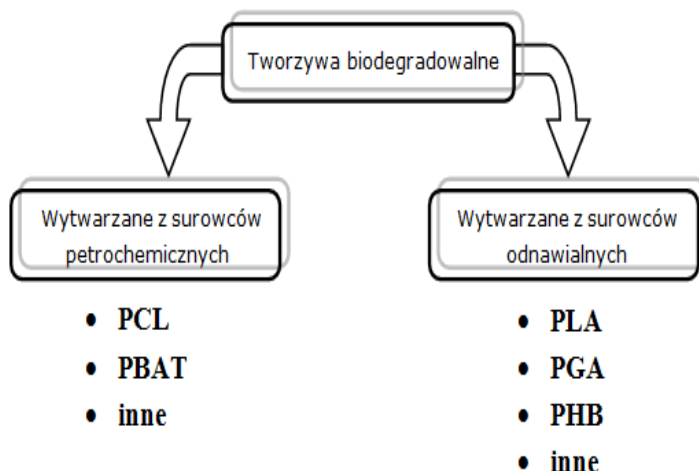
konkretnych zastosowań. Modyfikatory możemy podzielić na kilka rodzajów: plastyfikatory, które ułatwiają płynięcie tworzywa, co ułatwia ich przetwórstwo; środki barwiące, które nadają wyrobom określony kolor; porofory, które tworzą w strukturze tworzyw puste przestrzenie spieniając wyrób; antystatki, które zmniejszają lub usuwają efekt elektryzowania się powierzchni wytwarzanych detali; stabilizatory, które spowalniają rozkład tworzyw; antypireny, które opóźniają palenie się tworzyw; oraz wiele innych (Hyla 2000; Kucharczyk i Żurowski 2002). Wśród tworzyw sztucznych możemy odnaleźć grupę nazywaną tworzywami biodegradowalnymi, czyli materiały wyróżniające się określonymi mechanizmami rozkładu (Bukowska-Śluz 2004). Istnieje kilka typów degradacji tworzyw sztucznych: degradacja fotochemiczna zachodząca pod wpływem oddziaływania promieniowania światła widzialnego (VIS) i ultrafioletowego (UV); degradacja termiczna zachodząca pod wpływem oddziaływania, na tworzywo, podwyższonej temperatury; degradację radiacyjną zachodzącą pod wpływem oddziaływania promieniowania rentgenowskiego (X) oraz gamma (γ); degradację mechaniczną zachodzącą pod wpływem oddziaływania sił występujących w różnych procesach; biodegradację zachodzącą pod wpływem oddziaływania mikroorganizmów w sprzyjających warunkach (Grabowska 2010; Rojek 2011). Tworzywa charakteryzujące się ostatnim mechanizmem, biodegradacją, nazywamy tworzywami biodegradowalnymi. Podstawowy podział tworzyw biodegradowalnych został przedstawiony na Rys.2 (Gołębiewski i in. 2008).



Rys. 1. Cykl procesu wtryskiwania z wyróżnionymi etapami: a – zamykanie formy, b – wtrysk, c – docisk, d – uplastycznianie, e – otwieranie formy, f – przerwa. T_a - T_f – czasy poszczególnych etapów (Sikora 2006).

Aktualnie ich najbardziej reprezentatywnym przedstawicielem jest polilaktyd (PLA). Obecnie jest to najszerzej wykorzystywane tworzywo biodegradowalne. PLA otrzymany został w 1932 roku przez firmę DuPont, która wytworzyła go na drodze termicznej obróbki kwasu mlekowego. Na przestrzenie lat proces jego uzyskiwania ewoluował i obecnie uzyskiwany jest na drodze polireakcji kwasu mlekowego. PLA jest przykładem tworzyw "podwójnie zielonych". Jest to spowodowane tym, iż jest on całkowicie biodegradowalny a dodatkowo wytwarzany jest z surowców odnawialnych (Gołębiewski i in. 2008). Dzięki jego zaletom, PLA jest szeroko wykorzystywany. Wytwarza się z niego np. tacki, opakowania, sztuczce, folie oraz wiele innych. Również stosuje się go w medycynie na np. bioresorbowalne nici, klipsy, kapsułki do leków z kontrolowaną reaktywnością, opatrunki, kompresy i wiele innych. Jest on wykorzystywany na elementy jednorazowego użytku, ze względu na jego degradację, co jednocześnie rozwiązuje problem z jego utylizacją, gdyż zużyte detale

w krótkim okresie czasu rozkładają się do substancji prostych (Jakucewicz 2006; Słomkowski i in 2002). Mimo szeregu zalet posiada on również wady. Jedną z nich jest jego zdolność do chłonięcia wody. Jest to niezwykle istotne przy procesach przetwórstwa, gdyż wymusza suszenie tworzywa przed procesem. Drugą istotną wadą są zbyt niskie właściwości wytrzymałościowe detali (Gołębiewski i in. 2008). W ostatnich czasach PLA jest szeroko wykorzystywany w medycynie, gdzie stosuje się go również na biodegradowalne zespolenia kostne. Jednak z uwagi na jego wady stosuje się go jedynie do konstrukcji nie przenoszących obciążeń lub przenoszących nieznaczne obciążenia. Z tego względu obecnie poszukuje się rozwiązań poprawiających te właściwości, co spowoduje jeszcze szersze jego wykorzystanie tego tworzywa. Może to znacząco usprawnić leczenie złamań. Zespolenie kostne wykonane z polilaktydu, po spełnieniu swojej funkcji w organizmie, rozłożyłoby się do substancji prostych, które zostałyby wchłonięte lub wydalone z organizmu.



Rys. 2. Podział tworzyw biodegradowalnych ze względu na rodzaj surowca, z którego są wytwarzane (Gołębiewski i in. 2008).

2. Materiał i Metody

W badaniach wykorzystywany był biodegradowalny polilaktyd Ingeo Biopolymer 4043D, którego producentem jest firma NatureWorks. Wtryski wykonywane były na wtryskarce Borché BS60 przedstawionej na Rys.3. Badania wytrzymałości na rozciąganie przeprowadzono z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z010 widocznej na Rys.6. Do pomiarów twardości wykorzystano twardościomierz Shore'a. Przed przeprowadzeniem procesu wtrysku konieczne było wysuszenie tworzywa. Było ono suszone w temperaturze 65°C przez 8 godzin. Następnie wprowadzono je do leja zasypowego wtryskarki i przystąpiono do wykonania procesów wtrysku. Parametry procesów zostały przedstawione w Tab.1.

Tab. 1. Wartości podstawowych parametrów procesu wtryskiwania.

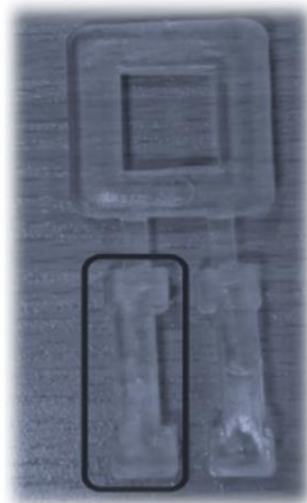
Parametr	Wartość
Temperatura [°C]	180
Ciśnienie wtrysku [MPa]	7
Ciśnienie docisku [MPa]	2-10
Czas docisku [s]	3

Tab.1 zawiera najbardziej istotne parametry procesu wtrysku. W procesach tych zmieniane były wartości ciśnienia docisku 2 zakresie od 2 do 10 MPa z krokiem co 1 MPa.



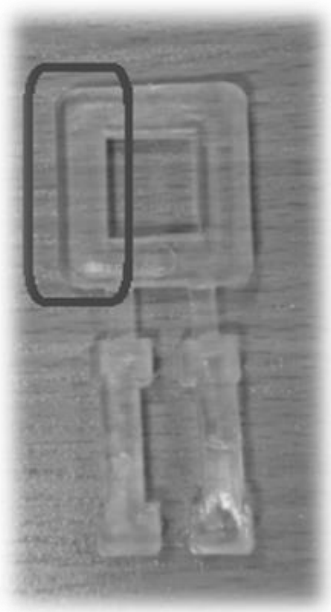
Rys. 3. Wtryskarka Borsche BS60 z wyróżnionymi elementami składowymi: a - przestrzeń robocza formy z układem zamykania, b - układ smarowania, c - układ zasilania, d - układ sterowania (panel sterowania), e - lej zasypowy, f - agregat wtryskowy.

Wtryski wykonywane były z wykorzystaniem wtryskarki Borsche BS60 widocznej na Rys.3. Wtryskarka ta składa się z kilku podstawowych układów przedstawionych na powyższym rysunku. Detale uzyskiwane w procesach wtrysku zostały przedstawione na Rys.4 i Rys.5.



Rys. 4. Element wykorzystywany do badań wytrzymałości na rozciąganie.

Badania wytrzymałościowe przeprowadzano zgodnie z normą DIN EN ISO 527-1. Do badań wykorzystywano fragment detalu zaznaczony na Rys.4. W badaniach mierzona była wytrzymałość na rozciąganie R_m . Uzyskiwano ją poprzez pomiar maksymalnej siły przy zerwaniu, którą następnie dzielono przez wartość przekroju poprzecznego fragmentu detalu. Wartości wytrzymałości na rozciąganie otrzymywano w MPa.



Rys. 5. Detal z zaznaczonym fragmentem wykorzystywanym do badań twardości.

Pomiary twardości były wykonywane z wykorzystaniem twardościomierza Shore'a. Do pomiarów wykorzystywany był fragment detalu zaznaczony na Rys.5.

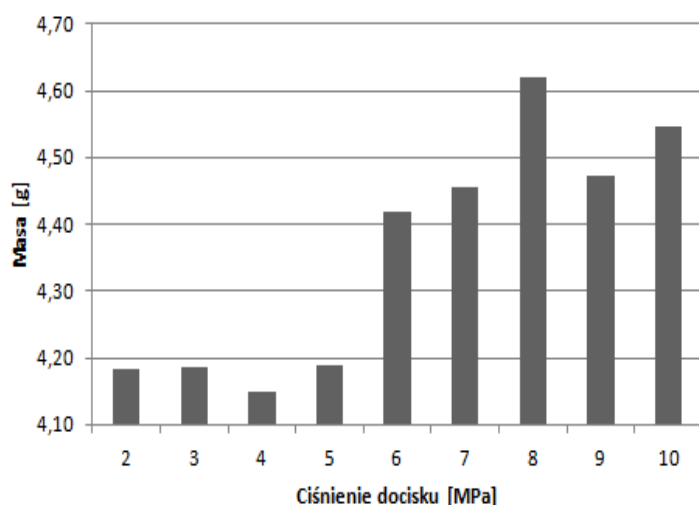
Pomiary zmian masy wykonywano używając całych detali widocznych na Rys.4 i Rys. 5.



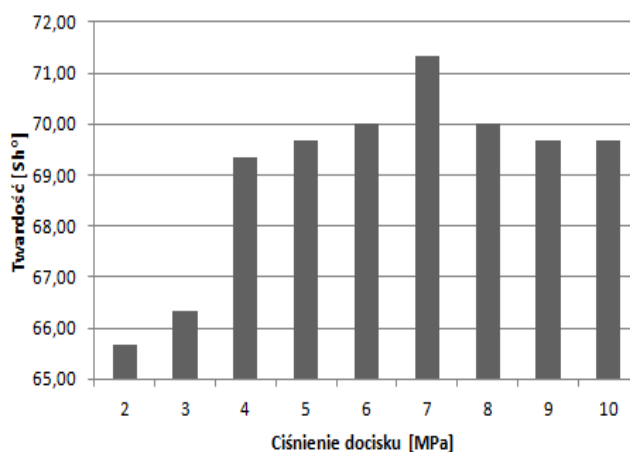
Rys. 6. Maszyna wytrzymałościowa Zwick/Roell Z010.

3. Wyniki

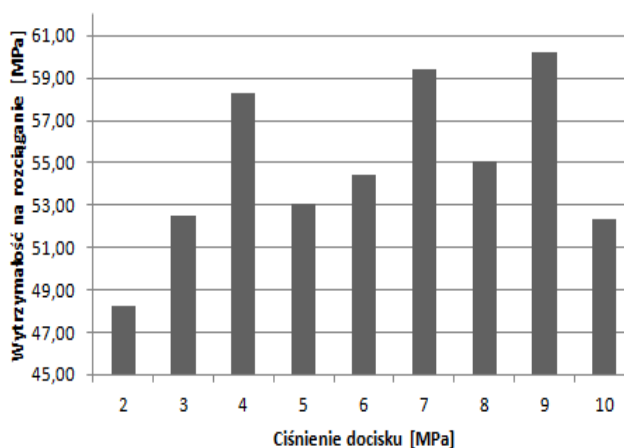
Wyniki pomiarów zmian masy, twardości oraz wytrzymałości na rozciąganie elementów, uzyskanych z wykorzystaniem procesu wtryskiwania, zostały przedstawione na Rys.7-9 w formie wykresów.



Rys. 7. Zmiana masy próbek dla różnych wartości ciśnień docisku.



Rys. 8. Średnie wartości twardości próbek dla różnych ciśnień docisku.



Rys. 9. Średnie wartości wytrzymałości na rozciąganie dla różnych ciśnień docisku.

4. Dyskusja i wnioski

Wykres obrazujący zmianę masy próbek dla różnych wartości ciśnień docisku został przedstawiony na Rys.7. Analizując go można zauważyć, iż najwyższa masa została osiągnięta dla próbek z ciśnieniem docisku równym 8 MPa. Jednak wyniki dotyczące detali uzyskanych przy ciśnieniach 8-10 MPa należy pominąć, gdyż detale te posiadały wady w postaci wypływek. Tak więc największą masę dla detali wolnych od wad uzyskano przy ciśnieniu docisku równym 7 MPa. Wynosiła ona nieznacznie ponad 4,45 g. Bliska jej była też wartość uzyskana dla próbek przy ciśnieniu 6 MPa. Próbkę dla ciśnień w zakresie 2-5 MPa charakteryzowały się masami niższymi, nie przekraczającymi 4,2 g.

Zmiana twardości została pokazana na wykresie zawartym na Rys.8. Tak jak dla zmian masy, należy tu pominąć wyniki dla ciśnień 8-10 MPa. Tutaj również najwyższą wartość uzyskano dla ciśnienia docisku równego 7 MPa i wynosiła ona ponad 71° w skali Shore'a. Wartości dla ciśnień w zakresie 4-6 MPa są nieznacznie niższe i wszystkie przekraczają wartość 69° Sh. Najniższe wartości uzyskano dla próbek z czasem docisku równym 2 MPa i wynosiły one nieznacznie powyżej 65,5° Sh.

Średnia wytrzymałość na rozciąganie dla różnych ciśnień docisku została pokazana na wykresie widocznym na Rys.9. W tym wypadku, identycznie tak jak dla poprzednich, pomijamy wartości uzyskane dla detali wytworzonych przy ciśnieniach 8-10 MPa. Najwyższą średnią wartością wytrzymałości na rozciąganie charakteryzowały się próbki uzyskane dla ciśnienia docisku 7 MPa i wynosiła ona nieznacznie powyżej 59 MPa. Nieznacznie niższe wyniki uzyskano dla próbek wytworzonych przy ciśnieniu 4 MPa. Najniższe wartości osiągnięte zostały dla próbek z ciśnieniem docisku 2 MPa i wynosiły one nieznacznie powyżej 48 MPa.

Analizując powyższe dane można stwierdzić, iż różne nastawy ciśnień docisku powodują różnice we właściwościach uzyskiwanych detali wykonanych z PLA. W pracy badane były zmiany masy, twardości oraz wytrzymałości na rozciąganie, które zmieniały się wraz ze zmianami wartości czasów docisku. Najbardziej optymalnymi parametrami, we wszystkich wypadkach, charakteryzowały się próbki wykonane przy ciśnieniu docisku równym 7 MPa. W niektórych wypadkach wyższe wartości osiągnęto dla próbek przy ciśnieniach 8-10 MPa, jednak muszą one zostać pominięte ze względu na występujące w nich wady w postaci wypływek.

5. Literatura

- Bukowska-Śluz I (2004) Polimery biodegradowalne - nowa generacja materiałów polimerowych, Lublin.
- Garbowska B (2010) Biodegradacja tworzyw polimerowych. Archives of Foundry Engineering 10: 57-60.
- Gołębiowski J, Gibas E, Malinowski R (2008) Wybrane polimery biodegradowalne - otrzymywanie, właściwości, zastosowanie. Polimery 53: 779-807.
- Hyla I (2000) Tworzywa sztuczne, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Jakuciewicz S (2006) Folie degradowalne i biodegradowalne. Opakowanie 2: 36-39.
- Kucharczyk W, Żurowski W, (2002) Przetwórstwo tworzyw sztucznych dla mechaników, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom.
- Praca zbiorowa pod redakcją R. Sikory (2006), *Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin.
- Rojek M (2011) Metodologia badań diagnostycznych warstwowych materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej. Open Access Library 2: 1-148.
- Ślóska S, Sosnowski S, Gadzinowski M (2002) Dispersion polymerization of dilactide and ε-caprolactone. Polimery 47: 485-490.

13. Wpływ stopnia redukcji na kształtowanie się tekstury odkształcenia w ciągnionym monokryształ Cu

The influence of value in reduction on texture formation in drawn copper single crystals

Moszczyńska Dorota⁽¹⁾, Adamczyk-Cieślak Bogusława⁽¹⁾, Tokarski Tomasz⁽²⁾, Mizera Jarosław⁽¹⁾

⁽¹⁾ Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska, ul. Wołoska 141 02-507 Warszawa

⁽²⁾ Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,

Moszczyńska Dorota: dorota.moszczynska@inmat.pw.edu.pl

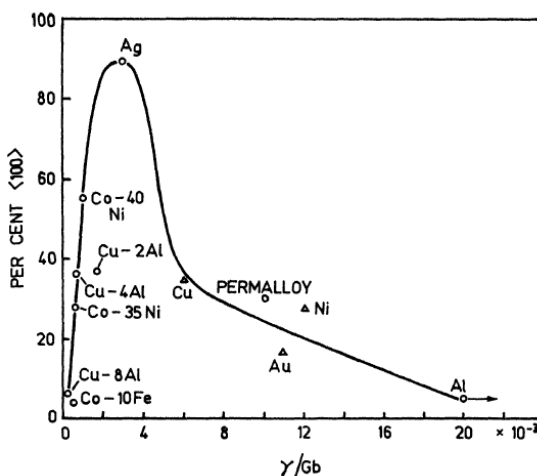
słowa kluczowe: miedź, tekstura, odkształcenie plastyczne

Streszczenie

Celem niniejszej pracy był jakościowy i ilościowy opis składowych tekstury monokryształów Cu po procesie ciągnięcia. W tym celu, monokryształy Cu o dwóch różnych orientacjach przed odkształceniem ($\langle 111 \rangle$ oraz $\langle 100 \rangle$) poddano procesowi ciągnięcia w temperaturze pokojowej z dwoma różnymi wartościami redukcji przekroju: 45% i 67%. Przeprowadzona analiza tekstury odkształcenia metodą rentgenowską, nie wykazała obecności silnych składowych włóknistych w objętości materiału, które powstają podczas odkształcania w płaskim stanie naprężeń.

1. Wstęp

Tekstura materiału definiowana jest jako właściwość mikrostruktury, która opisuje rozkład orientacji ziaren w materiale polikrystalicznym. Duże odkształcenie plastyczne (DOP) wywołuje powstanie silnych naprężeń w materiale i prowadzi również do znaczących zmian na poziomie tekstury (Beyerlein i Tóth, 2009). Jakościowe oraz ilościowe formowanie się poszczególnych składowych tekstury może mieć wpływ na wiele aspektów m.in. odporność na pękanie, wytrzymałość, hartowność, anizotropię plastyczności, zdolność do odkształceń plastycznych oraz stopień rozdrobnienia mikrostruktury (Beyerlein i Tóth, 2009).



Rys. 1. Zależność udziału włókna $\langle 100 \rangle$ w objętości materiału w materiałach RSC od zredukowanej wartości EBU, redukcja pomiędzy 98,5 a 99,8%.

Jedną z najczęściej cytowanych prac dotyczących analizy tekstury w materiałach o sieci A1 jest opracowanie English i Chin z 1965 (English i Chin 1965; Dexter i Greenfield 1971; Chen i in. 2011). Przedstawiono w nim wyniki dotyczące jakościowego i ilościowego kształtowania się składowych włóknistych w wyniku odkształcania w płaskim stanie naprężeń – głównie w wyniku procesu ciągnięcia z dużymi stopniami redukcji (Rysunek 1). Analizując zebrane w tej publikacji dane, należy zauważyć, że udział w objętości materiału składowej $\langle 001 \rangle$ w teksturze odkształconych polikryształach A1 rośnie aż do osiągnięcia energii błędu ułożenia (EBU) srebra po czym gwałtownie spada wraz ze wzrostem EBU. Brak jest informacji na temat warunków prowadzonego eksperymentu jak również stanu materiałów przed odkształceniem, w szczególności wyjściowej tekstury krystalograficznej.

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy są próbą uzupełniania tych badań. W tym celu analizie poddano monokryształy miedzi o dwóch różnych orientacjach przed odkształceniem: $\langle 001 \rangle$ oraz $\langle 111 \rangle$.

Jak już wcześniej wspomniano materiałem użytym do badań były monokryształy miedzi. Dobór takiego materiału nie jest przypadkowy. Zastosowanie monokryształów w przedstawionych badaniach wyklucza wpływ niejednorodności materiału np. mikrostruktury lub tekstury, na kształtowanie się jego właściwości uzyskanych w wyniku zdanego odkształcenia (Miyamoto i in. 2004; Niewczas i in. 2004; Tian i in. 2017). Problemem wpływu sposobu odkształcenia na składowe tekstury aluminiowych (które krystalizują w tej samej sieci co miedź) materiałów monokrystalicznych zajęli się w 1968 roku R.E. Reed i C.J. McHargue (Reed i McHargue 1968). Porównali oni dane dotyczące tekstury odkształcenia wyjściowych materiałów monokrystalicznych z materiałami polikrystalicznymi. Podsumowali wiadomości dotyczące ilościowego kształtowania się tekstury czystego aluminium na skutek przeprowadzonych procesów wyciskania, ciągnięcia oraz kucia. Analiza dotyczyła prętów aluminium o przypadkowych składowych tekstury, monokryształu o orientacji bliskiej $\langle 001 \rangle$ oraz polikrystalicznego aluminium o przewadze włókna $\langle 001 \rangle$ w objętości materiału. Zauważyli oni, że proces kucia powoduje powstanie składowej $\langle 001 \rangle$ o większym udziale objętościowym w odkształconych materiałach niż pozostałe zadane metody odkształcania. Składowa $\langle 001 \rangle$ jest niestabilna w wyniku odkształcania metodą wyciskania. Dochodzi do przebudowy tekstury do włókna $\langle 111 \rangle$ w przeważającej części objętości materiału. Porównując dane dla kucia i wyciskania monokryształów RSC o początkowej orientacji $\langle 100 \rangle$ można zauważyć, że wyciskanie powoduje powstanie trzech składowych tekstury w postaci włókien: $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 113 \rangle$ o różnym udziale objętościowym, ale przy dominującej przewadze włókna $\langle 111 \rangle$. Odwrotnie natomiast jest w przypadku analizy ilościowej tekstury otrzymanej w wyniku kucia, gdzie włókna $\langle 111 \rangle$ jest najmniej. Autorzy omawianej zauważyli, że materiały, które mają włókno $\langle 111 \rangle$ w większym udziale objętościowym, charakteryzują się prawie dwukrotnie większą wartością granicy plastyczności w porównaniu do materiałów posiadających włókno $\langle 100 \rangle$ w większym udziale objętościowym.

Monokryształy są to materiały o bardzo specyficznej budowie, tzn. jest to jeden kryształit, o konkretnej strukturze krystalograficznej, gdzie poziom defektów oraz wtrąceń osiąga minimum. Taki materiał można otrzymać poprzez zastosowanie zaawansowanych metod wytwarzania: Krystalizacja pojedynczego kryształu może zachodzić w układach gazowych, ciekłych lub stałych. W inżynierii materiałowej najczęściej stosuje się metodę krystalizacji z masy stopionej, gdzie zarodek zanurzony jest w ciekłym metalu bądź stopie o tym samym składzie. Do najczęściej stosowanych obecnie sposobów otrzymywania monokryształów zaliczamy metody: wyciągania (Czochralskiego), ukierunkowanego krzepnięcia (Stockbargera-Bridgmana) oraz ochładzanego zarodka (Kyropoulosa) (Dobrzański 2002).

Monokryształy wykorzystane do badań w niniejszej pracy zostały otrzymane przy użyciu zmodyfikowanej metody Bridgmana z wykorzystaniem naturalnego gradientu temperatury. Urządzenie do otrzymywania monokryształów składa się z: ustawionego pionowo oporowego pieca rurowego, rury ze stali żarowytrzymałej i żaroodpornej, w której tworzona jest próżnia; tygla grafitowego o geometrii hodowanych kryształów oraz zestawu pomp rotacyjnych i dyfuzyjnych do otrzymywania wysokiej próżni. Piec posiada jedną strefę grzejną, jednocześnie dzięki jego pionowemu ustawieniu oraz chłodzeniu od dołu rury stalowej ze wsadem, uzyskuje się odpowiedni gradient temperatury z temperaturą maksymalną położoną w górnej strefie pieca. Tygiel z wsadem

położonym w górnej jego części oraz zarodkiem (monokryształem o znanej orientacji) w dolnej części umieszczany jest pionowo wewnątrz rury stalowej. Temperaturę ustala się w taki sposób, aby nadtopieniu, do około połowy wysokości, uległ zarodek w dolnej strefie. Dzięki gradientowi temperatury cały materiał umieszczony powyżej ulega stopieniu. Po ustaleniu wymaganej temperatury następuje krystalizacja materiału. Odbywa się to poprzez powolne obniżanie temperatury całego pieca, dzięki czemu przy zachowaniu gradientu temperatury następuje stopniowe przesuwanie się strefy krystalizacji w górę pieca.

2. Materiał i Metody

Materiałem wykorzystanym do badań były monokryształy Cu o dwóch różnych orientacjach: $\langle 001 \rangle$ oraz $\langle 111 \rangle$. Wśród dostępnych metod odkształcenia zapewniających płaski stan naprężeń wykorzystano proces ciągnięcia. Próbkę do badań o średnicy $\phi 9$ mm została odkształcona do średnic $\phi 5$ oraz $\phi 3$ mm, co odpowiada redukcjom przekroju 45% oraz 77%. Eksperyment został przeprowadzony w temperaturze pokojowej. W celu analizy jakościowej i ilościowej składowych tekstury zastosowano pomiary metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Zostały one przeprowadzone na dyfraktometrze Bruker D8 Discover, który pracującym na wiązce punktowej o średnicy 1 mm. Do pomiaru wykorzystano filtrowane promieniowanie $\text{Co K}\alpha$ o długości fali $\lambda = 1,79 \text{ \AA}$, przy napięciu 40 kV i prądzie 40 mA. W celu analizy jakościowej tekstury zastosowano program Labotex (Labotex <http://www.labosoft.com.pl>). Ilościowa analiza tekstury została wykonana na podstawie trzech niekompletnych figur biegunowych $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$. Na podstawie zmierzonych figur biegunowych dla każdej próbki obliczono funkcje rozkładu orientacji (FRO) i dokonano ilościowej oceny udziałów głównych składowych tekstury.

Dodatkowo w pracy podjęto się opisu otrzymanej w wyniku procesu ciągnięcia mikrostruktury. Analizę odkształconych monokryształów przeprowadzono poprzez obserwacje w transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM) JEOL JEM 1200, przy napięciu przyspieszającym 120 keV. Obserwacje TEM polegają na prześwietlaniu cienkiej folii materiału wiązką elektronów, dzięki czemu można uzyskać płaski obraz z analizowanej objętości mikrostruktury w danym obszarze. Próbka miała postać krążka o średnicy 3 mm, który został wycięty z przekroju prostopadłego do kierunku odkształcenia. Preparat do obserwacji przygotowano metodą ścieniania elektrolitycznego przy zastosowaniu odczynnika D2 firmy Struers.

3. Wyniki i dyskusja

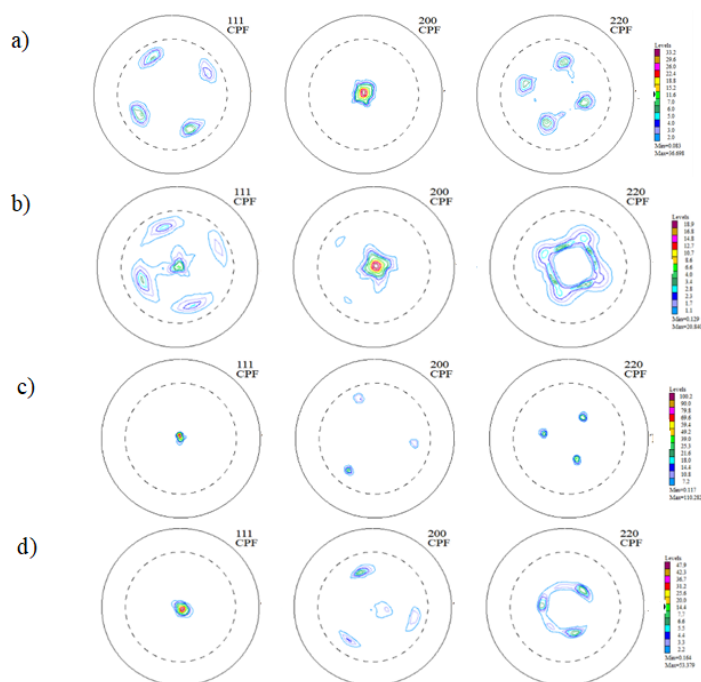
Na Rysunku 2 zamieszczono niekompletne figury biegunowe dla monokryształów $\langle 001 \rangle$ (Rys. 1 a i b) oraz $\langle 111 \rangle$ (Rys. 1 c i d) po procesie ciągnięcia z dwiema różnymi wartościami redukcji przekroju.

W celu dokładniejszego zobrazowania charakteru otrzymanych składowych na Rys. 3 zamieszczono uzyskane funkcje rozkładu orientacji (FRO) dla poszczególnych stanów.

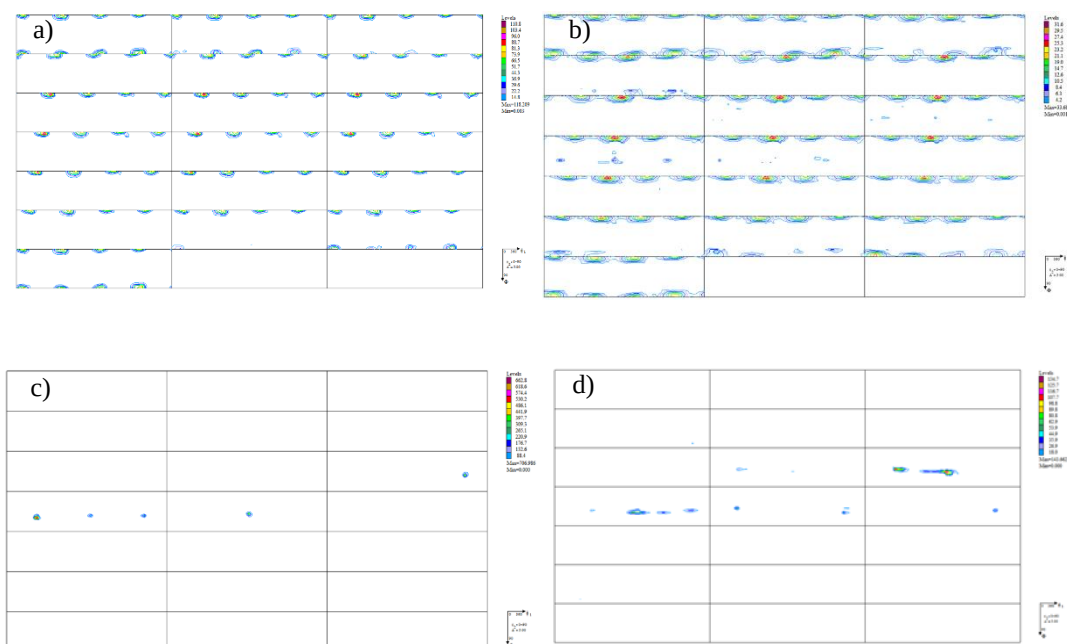
Analizując zarejestrowane figury biegunowe oraz FRO należy zauważyć, że w żadnym z badanych materiałów nie wytworzyły się silne składowe włókniste, które można zaobserwować w teksturze wyciskanych hydrostatycznie materiałów o sieci A1 (Jakubowska i in. 2015; Majda i in. 2017). Ich brak może być spowodowany zajęciem procesów aktywowanych cieplnie.

W celu dokładniejszej analizy tekstury odkształconych monokryształów wykonano analizę ilościową jej składowych przy zastosowaniu programu Labotex ('Labotex <http://www.labosoft.com.pl>'). Otrzymane wyniki zamieszczono w Tab.1.

Przez „tło” autorzy niniejszej pracy definiują część objętości materiału w której sieć krystaliczna ziaren zorientowana jest przypadkowo, w ilości mniejszej niż 5% objętości materiału. Wartość ta została przyjęta arbitralnie.



Rys. 2. Eksperymentalne, niekompletne figury biegunowe (111), (200), (220) dla monokryształu $\langle 001 \rangle$ po 45% a) oraz 77% b) redukcji przekroju oraz monokryształu $\langle 111 \rangle$ po 45% c) oraz 77% d) redukcji przekroju.



Rys. 3. Funkcje rozkładu orientacji (FRO) dla monokryształu $\langle 001 \rangle$ po 45% a) oraz 77% b) redukcji przekroju oraz monokryształu $\langle 111 \rangle$ 45% c) oraz 77% d) redukcji przekroju uzyskane na podstawie zidentyfikowanych składowych tekstury.

Tab. 1. Wyniki analizy ilościowej składowych tekstury odkształconych monokryształów Cu.

Cu <111>		Cu <001>	
redukcja 45 %		redukcja 45 %	
składowa	[% obj.]	składowa	[% obj.]
{111} <110>	45	(001)<010>	60
tło	55	tło	77
Cu <111>		Cu <001>	
redukcja 77 %		redukcja 77 %	
{111} <011>	30	(001)<110>	19
		{010}<201>	18
		(001)<100>	8
tło	70	tło	55

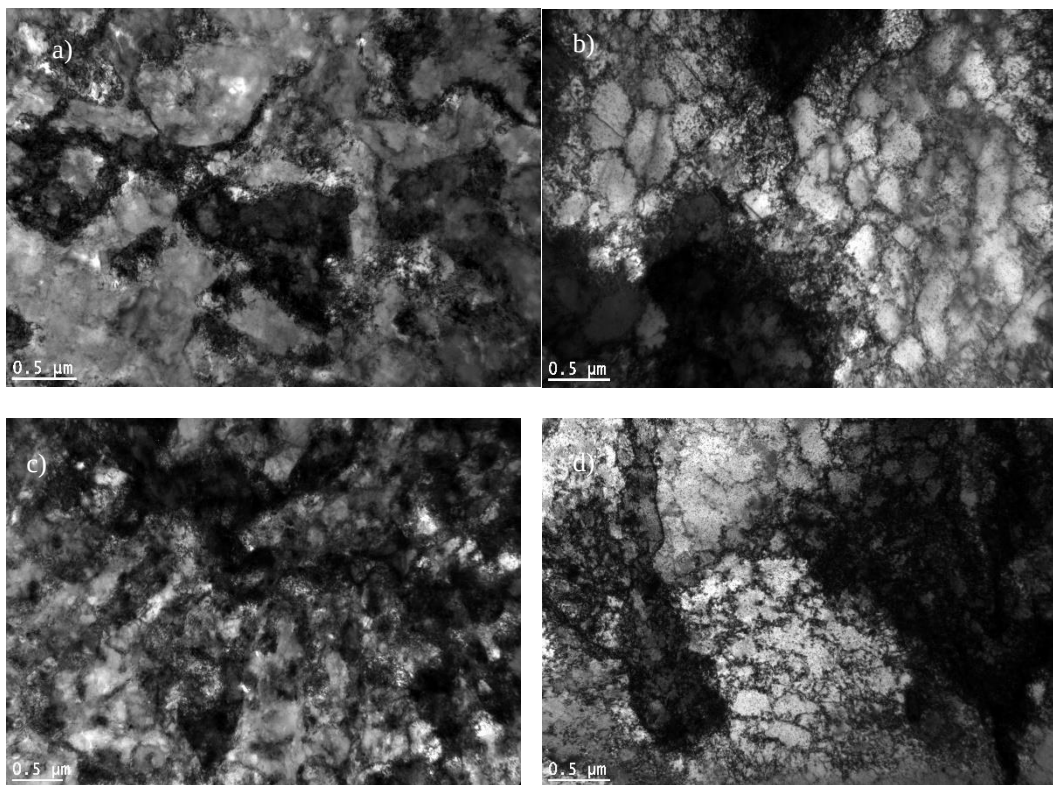
Analiza otrzymanych danych ilościowych składowych tekstury potwierdzała brak składowych typu włókno w objętości badanych materiałów. Zwiększenie stopnia odkształcenia w monokryształach o początkowej orientacji <001> powoduje powstawanie w materiale składowych {001}<hkl>, które są coraz bardziej rozmyte. Można zaobserwować tendencję do tworzenia się z nich włókna <001> na którym występują lokalne maksima. Nie jest to jednak typowa składowa włóknista, która posiada ciągłość w całym zakresie <uvw>. Podobną zależność można zaobserwować w monokryształach o początkowej orientacji <111> jednak w tym przypadku większy stopień redukcji prowadzi do formowania się składowych o orientacji przypadkowej znajdujących się w tle pomiaru. Należy jednocześnie zauważyć, podobny poziom stekstrowania w różnych monokryształach, które poddano różnemu stopniowi redukcji. Ponad 70% krystalitów ułożyło się w sposób przypadkowy w monokryształach <111> po redukcji 77% oraz w monokryształach <001>, który dostał poddany odkształceniu z mniejszym stopniem redukcji.

Podczas procesu odkształcenia doszło w materiale do procesów aktywowanych cieplnie – zdrowienia i rekrytalizacji. Wskazuje na to m.in. obecność w objętości materiału składowej sześcienniej (001)<100>, która w materiałach o sieci Al wskazuje na zajście procesów rekrytalizacyjnych (Doherty i in. 1998).

4. Mikrostruktura

Na Rysunku 4 zamieszczono obraz mikrostruktury uzyskany w wyniku obserwacji na transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM).

Wykonane obserwacje ujawniły niejednorodną mikrostrukturę w każdym z analizowanych stanów. Nie zauważono, typowych dla materiałów o niskiej i średniej energii błędów ułożenia, granic bliźniaczych. Powstała w wyniku zadanego odkształcenia mikrostruktura jest silnie zdeformowana, o dużej gęstości dyslokacji. Spiętrzenia dyslokacji są dużo większe na granicach ziaren. Zauważono również, że w monokryształach o orientacji <001> przed odkształceniem, bez względu na stopień odkształcenia, powstała struktura komórkowa, której nie zauważono w tym samym materiale o orientacji <111>. Zauważono również występowanie małych (o wielkości ok. 100 nm), wolnych od dyslokacji ziaren. Są to prawdopodobnie pierwsze ziarna, które uległy procesowi rekrytalizacji. Zajście tego procesu zostało potwierdzone również wynikami otrzymanymi poprzez analizę tekstury. Obecność składowej sześcienniej <001>(100) świadczy o zajściu rekrytalizacji w badanym materiale.



Rys 4. Obrazy mikrostruktury TEM dla monokryształu $\langle 111 \rangle$ po 45% a) oraz 77% c) redukcji przekroju oraz monokryształu $\langle 001 \rangle$ 45% b) oraz 77% d) redukcji

5. Wnioski

Powyższe wyniki badań można podsumować następującymi wnioskami:

- Orientacja monokryształu miedzi ma wpływ na kształtowanie się składowych tekstury odkształcenia,
- W wyniku procesu ciągnięcia nie powstały w materiale silne składowe typu włóknistego,
- Podczas odkształcenia materiałów doszło do procesów aktywowanych cieplarnie co miało wpływ na charakter uzyskanej tekstury odkształcenia,
- Orientacja monokryształu Cu przed odkształceniem ma wpływ na kształtowanie się, powstałej w wyniku procesu ciągnięcia, mikrostruktury

Podziękowania

Badania realizowano w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki pt. „Wpływ orientacji monokryształów o różnej energii błędu ułożenia na kształtowanie się tekstury odkształcenia” nr UMO-2016/21B/ST8/01183

6. Literatura

- Beyerlein IJ, Tóth L S. (2009) Texture evolution in equal-channel angular extrusion, Progress in Materials Science Elsevier Ltd, 54(4), 427–510.
- Chen J, Yan W, Liu CX et al. (2011) Dependence of texture evolution on initial orientation in drawn single crystal copper, Materials Characterization. Elsevier Inc., 62(2), 237–242

- Dexter SC, Greenfield IG. (1971) Influence of mechanical twinning on wire texture in an Al-Mg alloy, *Metallurgical Transactions*, 2(1), 181–187.
- Dobrzański LA. (2002) *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*. Warszawa: WNT.
- Doherty RD, Hughes DA, Humphreys FJ et al. (1997) Current issues in recrystallization, *Materials Science and Engineering A238*. 219–274
- English AT, Chin GY (1965) On the variation of wire texture with stacking fault energy in f.c.c. metals and alloys, *Acta Materialia*, 13 (1013).
- Jakubowska D, Zdunek J, Kulczyk M I in. (2015) *Microstructure and Texture of Hydrostatic Extrusion Deformed Ni Single Crystals and Polycrystal*, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015
- Labotex <http://www.labosoft.com.pl>
- Majda T, Moszczyńska D, Zdunek J I in. (2017) Influence of hydrostatic extrusion process on the microstructure and texture of polycrystalline nickel, *Materials Science and Technology*, 836, 1–7
- Miyamoto H, Erb U, Koyama T et al. (2004) Microstructure and texture development of copper single crystals deformed by equal-channel angular pressing, *Philosophical Magazine Letters*, 84(4), 235–243
- McHargue C J, Jetter L K, Ogle J C (1959) Preferred orientation in extruded aluminum rod, *Trans TMS-AIME*, 215: 831-837.
- Niewczas M, Engler O, Embury J (2004) The recrystallization of copper single crystals deformed at 4.2 K, *Acta Materialia*, 52(3), 539–552.
- Tian L, Conog X, Chaoli M (2017) Recrystallization of a single crystal Ni-base superalloy in < 011> and <111> orientations, *Materials Characterization*. Elsevier Inc.(127), 116–120
- Zdunek J, Mizera J, Wąsik K et al. (2013) Microstructural analysis of the <111> and <110> nickel single crystals subjected to severe plastic deformation by hydroextrusion, *Materials Science and Engineering: A*, 569, 92–95.

14. Ocena mikrostruktury i wybranych właściwości złączy spawanych stali platerowanych tytanem

Evaluation of microstructure and selected properties of welded joints of titanium explosively plated steel

Marcin Ptasński

Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie

Marcin Ptasński: ptamar@agh.edu.pl

Słowa kluczowe: zgrzewanie wybuchowe, spajanie, pomiar twardości

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań łukowo spawanych doczołowych złączy blach z niestopowej stali konstrukcyjnej S235 platerowanych wybuchowo tytanem Gr.1 z zastosowaniem warstwy buforowej modelowego stopu na bazie żelaza. Przedstawione zostały wyniki obserwacji z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej, które ujawniły występowanie pęknięć w spoinie. Wykonano również pomiary twardości wskazujące na występowanie efektu umocnienia. W oparciu o literaturę należy przypuszczać, że doszło do powstania faz międzymetalicznych (np. Ni_3Ti), które w wyniku oddziaływania naprężeń spawalniczych doprowadziły do powstania pęknięć.

1. Wstęp

Stosowanie blach platerowanych niesie za sobą wiele korzyści z uwagi na możliwość wykorzystania specyficznych własności różnych materiałów w jednym wyrobie. W przypadku bimetalowych blach stalowych pokrytych tytanem, stal konstrukcyjna jest odpowiedzialna głównie za przenoszenie obciążeń mechanicznych, natomiast blacha tytanowa ma na celu nadanie żądanej odporności korozji w agresywnych środowiskach (Guouin 2017).

Technologia platerowania wybuchowego pozwala na łączenie materiałów różnoimiennych, niemożliwych do połączenia konwencjonalnymi metodami jak np. spawanie wynikającą z braku tworzenia wspólnej struktury, wzajemnej rozpuszczalności bądź tworzenia kruchych faz. W złączach takich blachą nastrzeliwaną tj. nanoszoną na materiał podłoża może być tytan np. Gr. 1, natomiast blacha platerowaną tj., materiałem bazowym stal niestopowa ogólnego przeznaczenia. W takim połączeniu tytan umieszczany od strony medium korozyjnego zapewnia wymaganą odporność na korozję. Znaczącą właściwością tytanu jest odporność na zewnętrzne czynniki atmosferyczne jak i również inne agresywne środowiska korozyjne m.in. chlorków, wodoru, związków siarki i azotu. Wynika to z powstającej na powierzchni szczelnie przylegającej warstwy pasywnej tlenków tytanu, która skutecznie zabezpiecza materiał przed agresywnym środowiskiem. Warstwę ochronną tworzą również związki w skład których wchodzi siarczki jak np. TiOSO_4 . Duża odporność korozyjna tytanu, pomimo wysokiej ceny materiału uzasadnia wykorzystywanie go w takich gałęziach przemysłu jak petrochemiczny, czy laboratoryjny. Konstrukcje wykonane przy jego pomocy odznaczają się większą trwałością i żywotnością, a to redukuje koszty związane z remontami aparatury (Dobrzański 2006).

Wyroby platerowane wybuchowo wytwarzane są często z materiałów nie dających się łączyć konwencjonalnymi metodami jak np. spawanie. Jest to przyczyną stosowania warstw buforowych mających zapobiec mieszanii się materiałów. Uzyskanie wymaganej jakości połączenia zgrzewanego wybuchowo blach, jest wynikiem odpowiednio dobranych parametrów, takich jak: kąt wstępnego ustawienia blachy, prędkość ich zderzania, prędkość detonacji oraz wstępna odległość pomiędzy zgrzewanymi materiałami. W zależności od dobranych parametrów istnieje możliwość powstania połączenia płaskiego z ciągłą warstwą pośrednią, połączenia falisto-mieszanego oraz płaskiego bezpośredniego (gdzie nie występuje warstwa pośrednia). Mikrostruktura powstała w obszarze linii zgrzewania podczas eksplozji ładunku wybuchowego nie jest dokładnie zbadana, a sam mechanizm powstawania połączenia jest obecnie obiektem badań (Dyja 2001).

Podczas oddziaływania spawalniczego cyklu cieplnego na plater dochodzi do topienia się i mieszania materiałów go tworzących. W przypadku tytanu i stali może to skutkować powstaniem kruchych faz międzymetalicznych charakteryzujących się wysoką twardością oraz kruchością. Tytan zostaje również wzbogacony w węgiel zawarty w stali, co z uwagi na duże powinowactwo do tego pierwiastka skutkuje powstaniem twardego węgla tytanu (Pilarczyk 2017). Aby temu zapobiec stosowane są pośrednie warstwy buforowe mające uniemożliwić mieszanie się materiałów plateru oraz dyfuzję. Jako materiały na warstwy pośrednie stosowane są metale lub ich stopy, które wykazują w sobie dobrą rozpuszczalność obu materiałów plateru bez wydzielania się kruchych związków lub powstania twardych mikrostruktur (Walczak 1970). Istotny problem stanowi obszar materiału podległy strefie wpływu ciepła, gdzie z uwagi na duże powinowactwo tytanu w temperaturze powyżej 350 °C do tlenu, azotu, węgla i wodoru, istnieje zagrożenie pogorszenia właściwości mechanicznych materiału. Zapobiega się temu przez odizolowanie obszaru od otaczającej atmosfery przy pomocy obojętnych chemicznie gazów jak np. argon czy hel, czy też przez stosowanie próżni (Pilarczyk 2017).

W oparciu o zidentyfikowane powyżej problemy przeprowadzono próbę spawania blachy ze stali niestopowej platerowanej tytanem.

2. Materiały i metody

Materiałem badanym było złącze doczołowe spawane łukowo wykonane ze stali niestopowej konstrukcyjnej S235 o grubości 13 mm, platerowane tytanem Gr.1 o grubości 4 mm, z zastosowaniem warstwy buforowej z modelowego stopu na bazie żelaza. Składy chemiczne materiałów tworzących plater zamieszczono w tabeli 1,2 i 3.

Celem prowadzonych badań była ocena mikrostruktury złącza spawanego w wybranych charakterystycznych obszarach wraz z analizą zmian właściwości mechanicznych w tych obszarach.

Tab. 1. Skład chemiczny stali niestopowej S235; % wag. (PN-EN 10025-2).

	C	Mn	Si	P	S	N	Cu
max. %	0,17	1,40	-	0,035	0,035	0,012	0,55

Tab. 2. Skład chemiczny tytanu Gr.1; % wag. (ASTM B348).

	Fe	C	N	O	H	Ti
max. %	0,2	0,08	0,03	0,18	0,015	Bal.

Tab. 3. Skład chemiczny materiału dodatkowego na bufor; % wag.

	Fe	Ni	Cr	Mo	Ti	Si
%	70	16	6	5	2,5	0,5

Dla osiągnięcia założonego celu badań przeprowadzono obserwacje makroskopowe i mikroskopowe z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej oraz pomiary twardości metodą Vickers'a.

3. Metodyka Badań

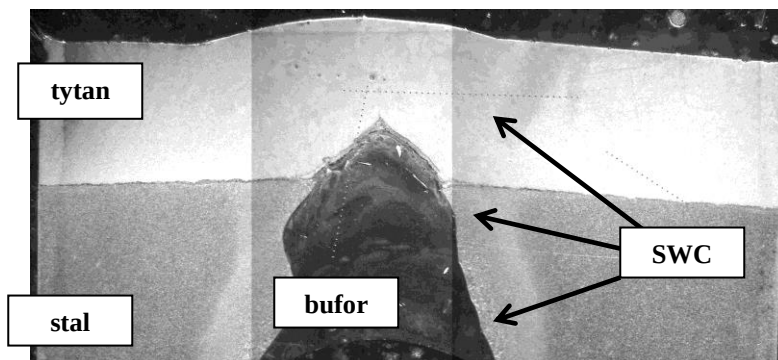
Badaniom poddano złącze doczołowe blachy platerowanej o grubości 17 mm. Przed spawaniem blachę zukosowano na niesymetryczny X i stosowano odstęp technologiczny o szerokości 2 mm. Spawanie rozpoczęto od ułożenia ściegów buforowych modelowego stopu na bazie żelaza, w celu uniemożliwienia mieszania się stali z tytanem. Następnie ściegi ułożono od strony blachy nastrzeliwanej (tytanu).

Z tak przygotowanego złącza spawanego została wycięta mechanicznie próbka do badań. Próbkę pobrano w płaszczyźnie prostopadłej do osi spawania. W celu przeprowadzenia obserwacji mikroskopowych próbkę zainkludowano w żywicy epoksydowej i poddano szlifowaniu z wykorzystaniem wodnych papierów ściernych. Szlifowanie zostało przeprowadzone na szlifierce

automatycznej używając papierów o następującej gradacji 100, 200, 300, 400, 500, 800, 1000, 1500, 2000. Następnie próbka została wypolerowana na polerce automatycznej przy użyciu zawiesiny Al_2O_3 . Dla ujawnienia mikrostruktury stosowano dwuetapowe trawienie chemiczne z wykorzystaniem wodnego roztworu kwasu fluorowego oraz alkoholowego roztworu kwasu.

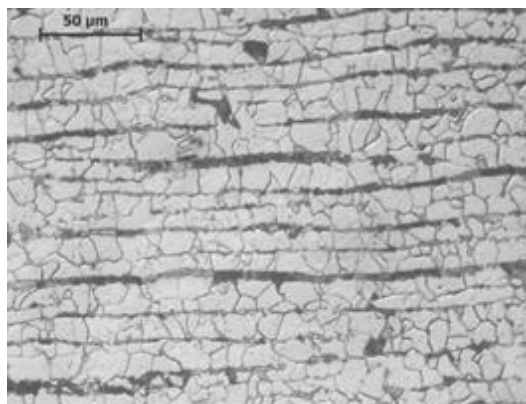
4. Wyniki

Zgląd metalograficzny w pierwszej kolejności poddano badaniom makroskopowym. Rysunek 1 przedstawia makrostrukturę złącza doczołowego złącza spawanego z widocznymi charakterystycznymi warstwami: blachy stalowej (podłoże) i tytanowej (warstwa nastrzeliwana). Bufor widoczny jest jako ciemny „klin”. Czerwonymi strzałkami została wskazana strefa wpływu ciepła (SWC). Obszar ten jest szczególnie istotny w obszarze przy linii zgrzania z uwagi na możliwość występowania przemian strukturalnych oraz pojawienia się kruchych faz międzymetalicznych wywołanych spawalniczym cyklem cieplnym. W przypadku występowania w tym obszarze niekorzystnych składników strukturalnych wraz ze współlistnieniem naprężeń spawalniczych i różnych współczynników rozszerzalności cieplnej dla stali i tytanu, może następować utrata spójności plateru.



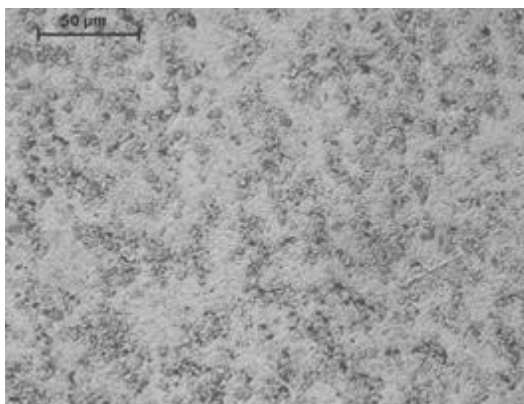
Rys. 1. Makrostruktura doczołowego złącza spawanego blachy platerowanej wykonanej ze stali konstrukcyjnej i tytanu.

Obserwacja mikrostruktury złącza przy wykorzystaniu mikroskopii świetlnej ujawniła występowanie struktur charakterystycznych dla poszczególnych stref. W stali niestopowej obserwowano strukturę ferrytyczno-perlityczną z widocznym ułożeniem pasmowym wynikającym z procesu walcowania blachy. Przykładową strukturę przedstawiono na rysunku 2.



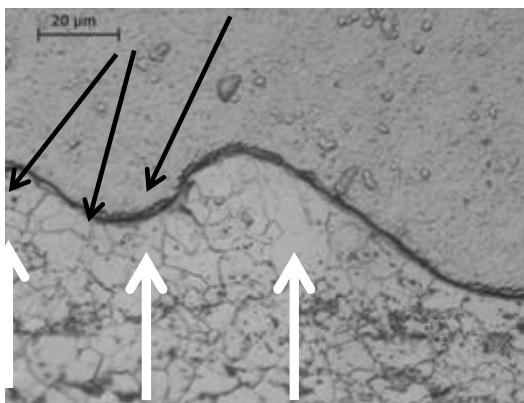
Rys. 2. Struktura ferrytyczno-perlityczna konstrukcyjnej stali niestopowej S235 z widoczną pasmowością wynikającą z procesu walcowania.

Na nastrzeliwaną blachę tytanową użyto tytanu Gr. 1. Metal ten w temperaturze do ok. 882 °C ma strukturę fazy α , krystalizujący w sieci krystalograficznej A3 (heksagonalna zwarta). W metalu tym występuje bardzo mała ilość zanieczyszczeń m. in. takimi pierwiastkami jak tlen, azot i wodór, maksymalne dopuszczalne wartości zamieszczono w tabeli 2. Na rysunku 3 została przedstawiona struktura tytanu. Widoczna jest osnowa fazy α wraz z drobnymi wydzieleniami fazy β . Pojawienie się drugiej fazy może być skutkiem procesu obróbki cieplnej blach platerowanych związanej z wygrzewaniem w wysokiej temperaturze powyżej przemiany alotropowej, a następnie szybkim chłodzeniu np. w wodzie. W wyniku tego procesu uzyskuje się efekt umocnienia wydzieleniowego.



Rys. 3. Struktura tytanu Gr.1 – widoczna faza α z dyspersyjnymi wydzieleniami fazy β .

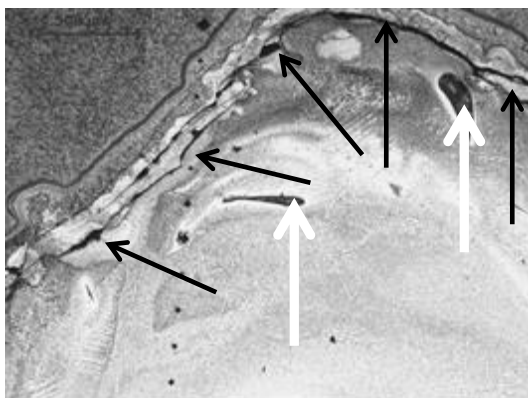
W obszarze przy linii zgrzania obserwowano występowanie falistości linii zgrzania oraz dość znaczne zmiany strukturalne po stronie stali niestopowej, gdzie na grubości około 30 μm stal ta ulega odwęgleniu, a ziarna ferrytu odkształceniu. Efekt odwęglenia obserwowany jest przez pojawienie się drobnoziarnistej struktury ferrytycznej (rys. 4). Należy zatem przypuszczać (Polmear 1995), że podczas procesu zgrzewania następowała dyfuzja węgla ze stali niestopowej do tytanu ze względu na wysoką temperaturę i wysokie powinowactwo tytanu do węgla. Wówczas może utworzyć się cienka warstwa pośrednia, z obecnymi węgliko-azotkami tytanu – Ti(C,N) (strzałki na rysunku 4). Obecność tych faz w obszarze linii zgrzania może powodować wzrost twardości, a jednocześnie i kruchość tego obszaru.



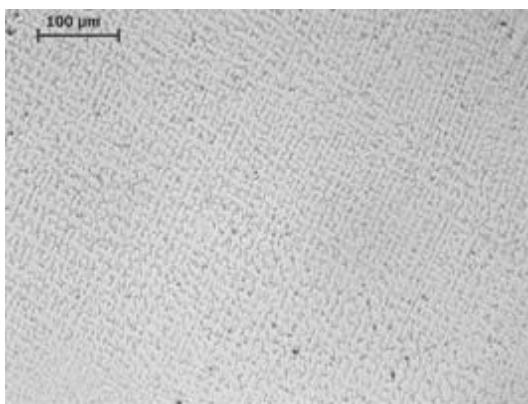
Rys. 4. Mikrostruktura obszaru przy linii zgrzania stal-tytan 1 – wydzielения węgliko-azotków tytanu w linii zgrzania (czarne strzałki); 2 – obszar odwęglony, struktura ferrytyczna (białe strzałki).

W badanym złączu stosowano bufor do wykonaniu którego użyto wieloskładnikowego stopu modelowego na bazie żelaza. Warstwa buforowa charakteryzuje się grubokrystaliczną strukturą dendrytyczno-komórkową z widocznymi efektami mieszania z metalem stali niestopowej (charakterystyczne „języczki”) o odmiennej strukturze niż łączone materiały. W stopie na bazie

żelaza jasne obszary utworzone są przez fazę γ , natomiast ciemne to eutektyki. Efekt ten przedstawiono na rysunku 5 i zaznaczono strzałkami. W obszarze połączenia warstwy buforowej z tytanem występowały liczne pęknięcia przebiegające po stronie buforu dające efekt rozwarstwienia (rys. 5). Obserwacje struktury tego obszaru ujawniły budowę dwufazową (rys. 6). Może to wskazywać, że na skutek wymieszania tworzą się nisko i wysokotopliwe fazy. W skutek segregacji składu chemicznego następuje spychanie niskotopliwych składników do obszarów między dendrytycznych, a przy jednoczesnym skurczu metalu podczas krzepnięcia i stygnięcia wzrost naprężeń. Obserwowane pęknięcia (rys. 5) mają charakter pęknięć gorących – krystalizacyjnych.



Rys. 5. Struktura w obszarze buforu (przetop), pęknięcia (czarne strzałki), zaciągnięcia stopionego materiału podstawowego „języczki” (białe strzałki).

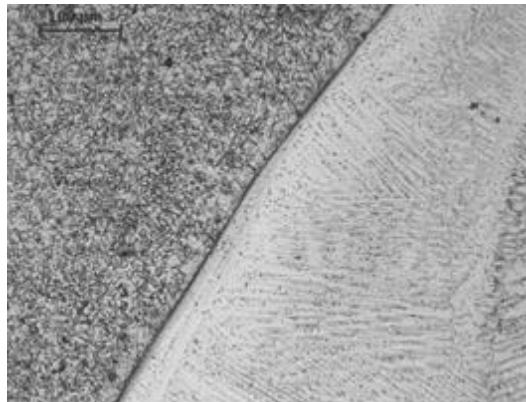


Rys. 6. Struktura materiału warstwy buforowej w części centralnej spoiny.

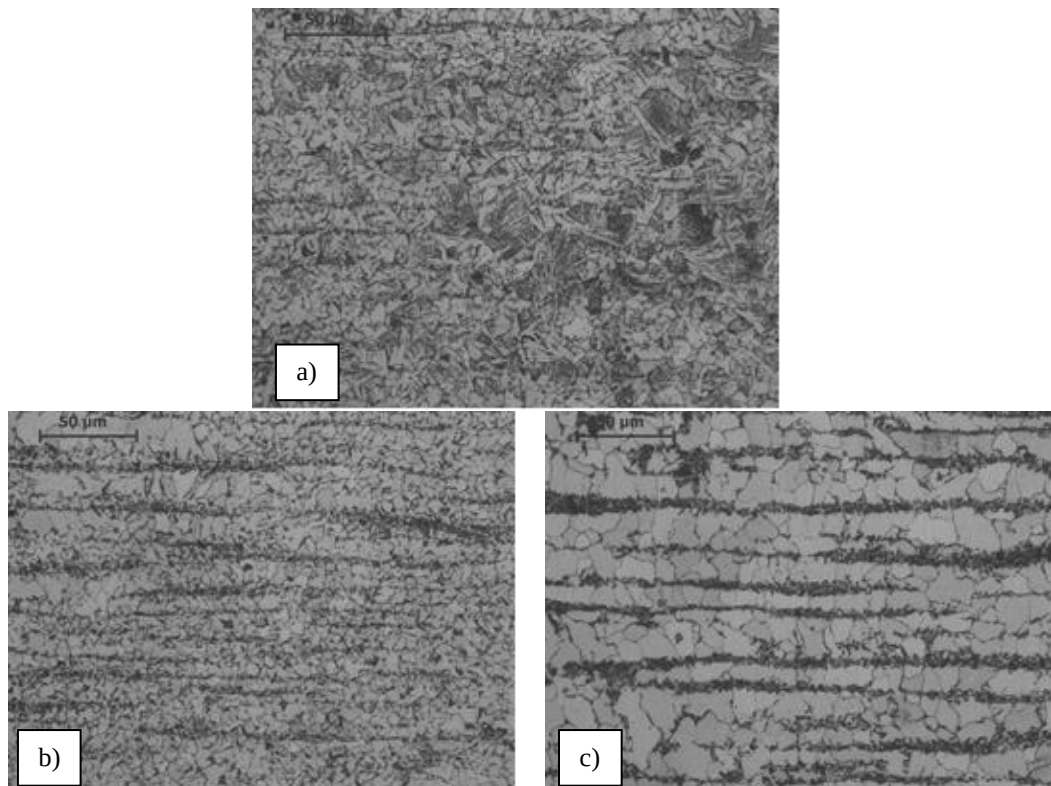
Kolejnym z obszarów charakterystycznych dla tego złącza jest mikrostruktura przy linii wtopienia stali-bufor pokazana na rysunku 7. Po stronie buforu widoczna jest budowa dendrytyczna o kierunku wzrostu zgodnym z kierunkiem odprowadzania ciepła. Brak odwęglenia stali może być wynikiem większej energii aktywacji węgla w niklu, który jest obecny w stopie zastosowanym na bufor (tabela 3), co skutecznie blokuje jego dyfuzję do spoiny.

W strefie wpływu ciepła można wyróżnić następujące strefy: przegrzani, normalizacji i niezupełnej rekrystalizacji (rys.8). W strefie przegrzania występuje struktura Widmanstattena, na rysunku 8 b struktura stali jest typowa dla materiału po wyżarzaniu normalizującym tj. równomiernie rozłożone drobne ziarna. Ostatnią strefa na rysunku 8 c to obszar częściowo przerekrystalizowany, widoczne są nieprzemienione ziarna ferrytu oraz drobnoziarnista struktura ferrytyczno-perlityczna utworzona z byłego austenitu.

Badanie mikrotwardości wykonano metodą Vickers'a przy obciążeniu 0,3 kg. Pomiary zostały pobrane z 30 punktów rozmieszczonych wzdłuż linii przedstawionej na rysunku 9, rozpoczynając w warstwie tytanu i kończąc w spoinie warstwy buforowej.



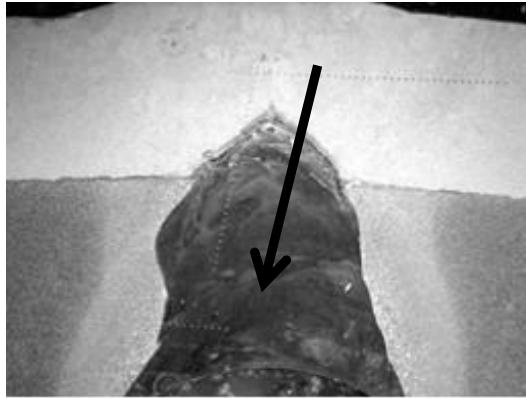
Rys. 7. Struktura warstwy buforowej w obszarze przy stali.



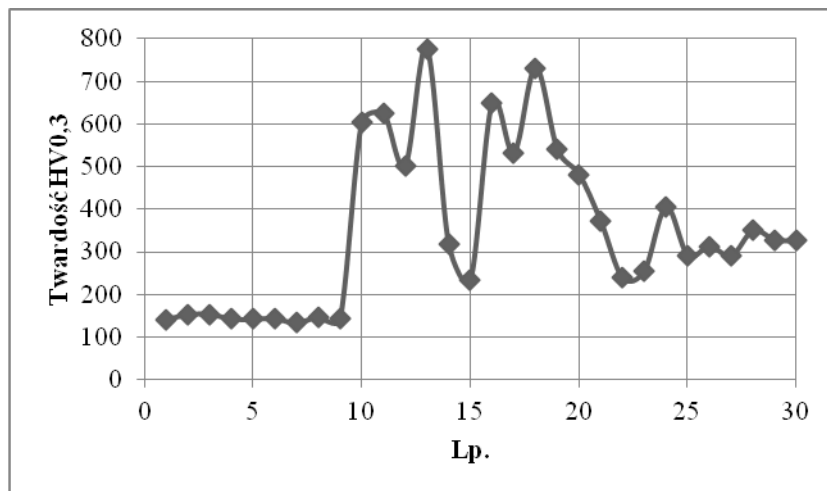
Rys. 8. Strefa wpływu ciepła: a) przegrzania, b) normalizacji c) niezupełnej rekrystalizacji.

Wykres na rysunku 10 pokazuje zmiany twardości jakie odnotowano podczas pomiaru. Pierwsze dziewięć pomiarów zostało wykonanych w tytanie a ich uśredniona wartość wynosi około 150 HV_{0,3}. Wyraźna zmiana wartości występuje w obszarze pierwszych ściegów buforu, i wynosi od około 240 HV_{0,3} do blisko 800 HV_{0,3}. Wysokie wartości są charakterystyczne dla związków międzymetalicznych cechujących się wysoką twardością oraz kruchością. Potwierdza to wcześniejsze przypuszczenia, że obecność pęknięć jest przyczyną wystąpienia faz o bardzo wysokiej twardości

i naprężeń spawalniczych. Wraz z układaniem kolejnych ściegów stopień wymieszania się z materiałem rodzimym maleje, a w rezultacie otrzymujemy czystą strukturę co obserwuj się jako ustabilizowaną twardość na poziomie około 320 HV_{0,3} od dwudziestego piątego punktu pomiarowego.



Rys. 9. Kierunek pomiaru twardości.



Rys. 10. Rozkład mikrotwardości wykonany metodą Vickers'a wzdłuż linii pomiarowej z rys. 9.

5. Wnioski

- 1) W obszarze przy linii zgrzania nie występują pęknięcia, świadczy to o poprawnie dobranych parametrach procesu
- 2) Stal odwęglą się przy linii grzania, a ziarna ulegają odkształceniu
- 3) Ze względu na wystąpienie pęknięć w spoinie modelowy bufor na bazie żelaza nie nadaje się do zastosowania, ponieważ tworzy z tytanem kruche związki międzymetaliczne co zostało potwierdzone pomiarem twardości

6. BIBLIOGRAFIA

ASTM B348

Guoyin Zu, Xi Sun, Jinghua Zhang (2017) Interfacial bonding mechanism and mechanical performance of ti steel bimetallic clad sheet produced by explosively welding and annealing. Rare Metal Materials and Engineering 46(4): 0906-0911

- Polmear IJ (1995) Light alloys metallurgy of the light metals, Third edition London
- Dobrzański LA (2006) Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Wydawnictwo naukowo-Techniczne, Gliwice – Warszawa
- Pilarczyk J (2017) Poradnik inżyniera spawalnictwo tom 1, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa
- PN-EN 10025-2
- Dyja H (2001) Technologie wybuchowe w inżynierii materiałowej, Wydawnictwo Wydziału Metalurgii I Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa
- Walczak W, Czajkowski H (1970) Zgrzewanie wybuchowe metali, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Bielskie Zakłady Graficzne

15. Ocena mikrostruktury złącza platerowanego stali niestopowej i stopowej

Evaluation of the microstructure of the connection of plated non-alloy and alloy steel

Marcin Ptasński

Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie

Marcin Ptasński: ptamar@agh.edu.pl

Słowa kluczowe: zgrzewanie wybuchowe

Streszczenie

Niniejszy artykuł przedstawia wyniki obserwacji mikrostruktury w obszarze przy linii zgrzania materiałów zgrzewanych wybuchowo. Badanymi próbkami były platery na bazie stali niestopowej konstrukcyjnej S235 oraz na bazie stali stopowej 316Ti. W obu przypadkach zastosowana blacha nastrzeliwana była wykonana z tytanu Gr.1. Obserwacje przeprowadzono przy pomocy mikroskopii świetlnej, która w przypadku plateru na bazie stali niestopowej ujawniła obecność pęknięć w warstwie pośredniej. Natomiast w przypadku plateru na bazie stali stopowej, po trawieniu powstała jama uniemożliwiająca ocenę połączenia.

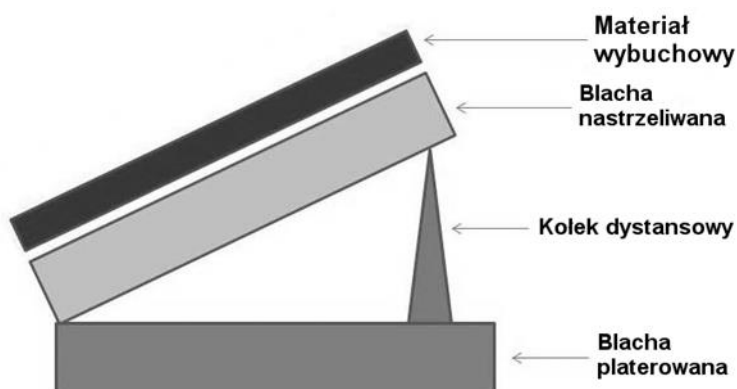
1. Wstęp

Zgrzewanie wybuchowe jest procesem podczas którego wydziela się wysoka temperatura i ciśnienie, powodujące lokalne nadtapianie oraz odkształcenie się ziaren materiałów łączonych (Fronczek 2017). Technologia ta jest wykorzystywana do połączenia ze sobą materiałów niemożliwych do łączenia innymi metodami jak np. spawanie (Dyja 2001). W wyrobach platerowanych, materiał podłoża (blacha platerowana) odpowiedzialny jest za przenoszenie zewnętrznych obciążeń mechanicznych. Natomiast materiał nanoszony (blacha nastrzeliwana) ma za zadanie nadanie odpowiedniej odporność na korozję w środowisku roboczym (Guouin 2017).

Jako materiał bazowy, w zależności od przeznaczenia stosuje się niestopowe stale konstrukcyjne lub stale stopowe. Na warstwę natrzeliwaną z uwagi na swoje własności można zastosować tytan Gr. 1. Tytan cechuje się bardzo dobrą odpornością korozyjną w agresywnych środowiskach m.in. w obecności: wodoru, chlorków, związków azotu i siarki (Hu 2017). Jest to efektem tworzącej się na powierzchni szczelnej pasywnej warstwy tlenków tytanu, chroniącej materiał przed medium roboczym. W środowisku zawierającym siarkę, na tytanie może powstać związek $TiOSO_4$, tworzący dodatkową warstwę ochronną. Pomimo wysokiej ceny tytanu, jego stosowanie jest uzasadnione ze względu na dużą odporność korozyjną w agresywnych środowiskach (Dobrzański 2006).

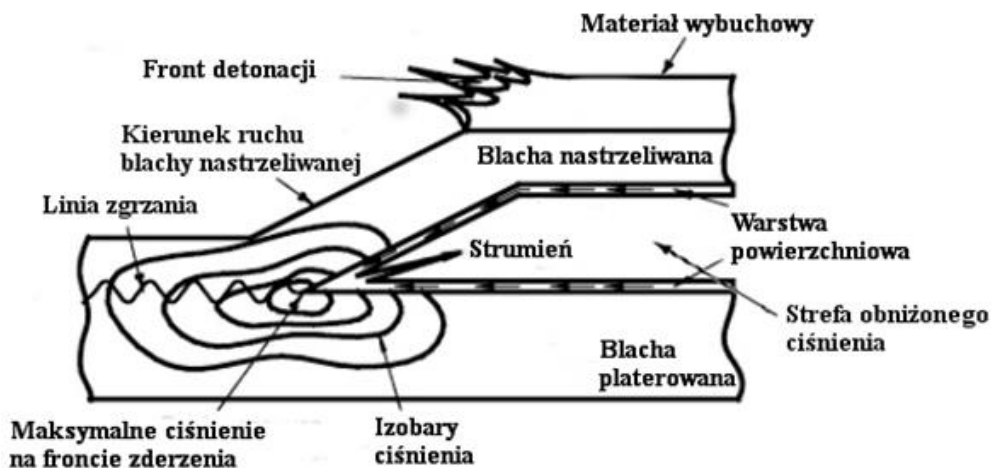
Platerowanie wybuchowe jest stosowane do materiałów różnoimiennych niedających się łączyć innymi metodami jak np. spawanie (Kurek 2014). Trudność ta wynika z braku tworzenia się wspólnej struktury, ograniczonej rozpuszczalności składników lub możliwość powstania kruchych związków międzymetalicznych. Na jakość połączenia zgrzewanego wybuchowo mają wpływ takie parametry jak: kąt wstępnego ustawienia blachy, prędkość zderzania blach, prędkość detonacji oraz wstępną odległość pomiędzy zgrzewanymi materiałami. Dobór powyższych parametrów przekłada się na rodzaj powstałego złącza, które może być płaskie z ciągłą warstwą pośrednią, płaskie bezpośrednie (brak warstwy pośredniej) i falisto-mieszane (Dyja 2001).

Schemat wstępnego ustawienia blach do procesu zgrzewania wybuchowego przedstawiono na rysunku 1. Blacha nastrzeliwana jest ustawiona względem blachy platerowanej pod odpowiednio dobranym kątem za pomocą kołka dystansowego. Materiał wybuchowy ułożony jest na blasze nastrzeliwanej (Walczak 1970).



Rys. 1. Przygotowanie do zgrzewania wybuchowego [4.bp.blogspot.com].

Mechanizm powstawania połączenia podczas zgrzewania wybuchowego przedstawia rysunek 2. Kierunek ruchu blachy nastrzeliwanej jest zgodny z frontem detonacji ładunku wybuchowego. Na skutek odrzucenia jednej z blach pomiędzy elementami obniża się ciśnienie, a tlenki i zanieczyszczenia z powierzchni są usuwane przed zetknięciem się materiałów. Maksymalne ciśnienie występuje na froncie zderzenia, za którym formuje się linia zgrzania. Jej kształt jest związany z parametrami zastosowanymi w procesie oraz własnościami łączonych materiałów, takimi jak twardość czy ciągliwość (Walczak 1970).



Rys. 2. Schemat powstania połączenia podczas procesu zgrzewania wybuchowego [slideplayer.com].

2. Materiały do badań i metody

Materiałem badanym był plater ze stali stopowej 316Ti o grubości 22mm i warstwy tytanu Gr.1 o grubości 6 mm, oraz plater ze stali niestopowej konstrukcyjnej S235 pokryty tytanem Gr.1 o grubościach odpowiednio 14 i 5 mm. Składy chemiczne materiałów zostały podane w tabelach 1÷3.

Tab. 1. Skład chemiczny stali stopowej 316Ti; max. % wag. (PN-EN 10088-1:2007).

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Ti
%	0,08	2,0	0,045	0,045	0,015	18,5	2,5	13,5	5 x C ≤ 0,70

Tab. 2. Skład chemiczny stali niestopowej S235; max. % wag. (PN-EN 10025-2).

	C	Mn	Si	P	S	N	Cu
%	0,17	1,40	-	0,035	0,035	0,012	0,55

Tab. 3. Skład chemiczny tytanu Gr.1; max. % wag. (ASTM B348).

	Fe	C	N	O	H	Ti
%	0,2	0,08	0,03	0,18	0,015	Bal.

Badania miały na celu ujawnianie mikrostruktur w charakterystycznych obszarach przy linii zgrzania plateru na bazie stali stopowej i niestopowej. Do osiągnięcia wyznaczonego celu przeprowadzono obserwacje mikroskopową złączy zgrzewanych.

3. Metodyka badań

Badaniu zostały poddane plateru stalowo-tytanowe na bazie niestopowej stali konstrukcyjnej S235 oraz stali stopowej 316Ti. Przed zgrzewaniem powierzchnie zostały odpowiednio przygotowane i ustawione pod odpowiednim kątem. Na blachę bazową wykorzystano stal, a jako warstwę nastrzeliwaną tytan Gr.1. Rodzaj oraz ilość materiału wybuchowego, prędkość detonacji i kąt ustawienia pozostają utajnione z uwagi na ochronę technologii producenta.

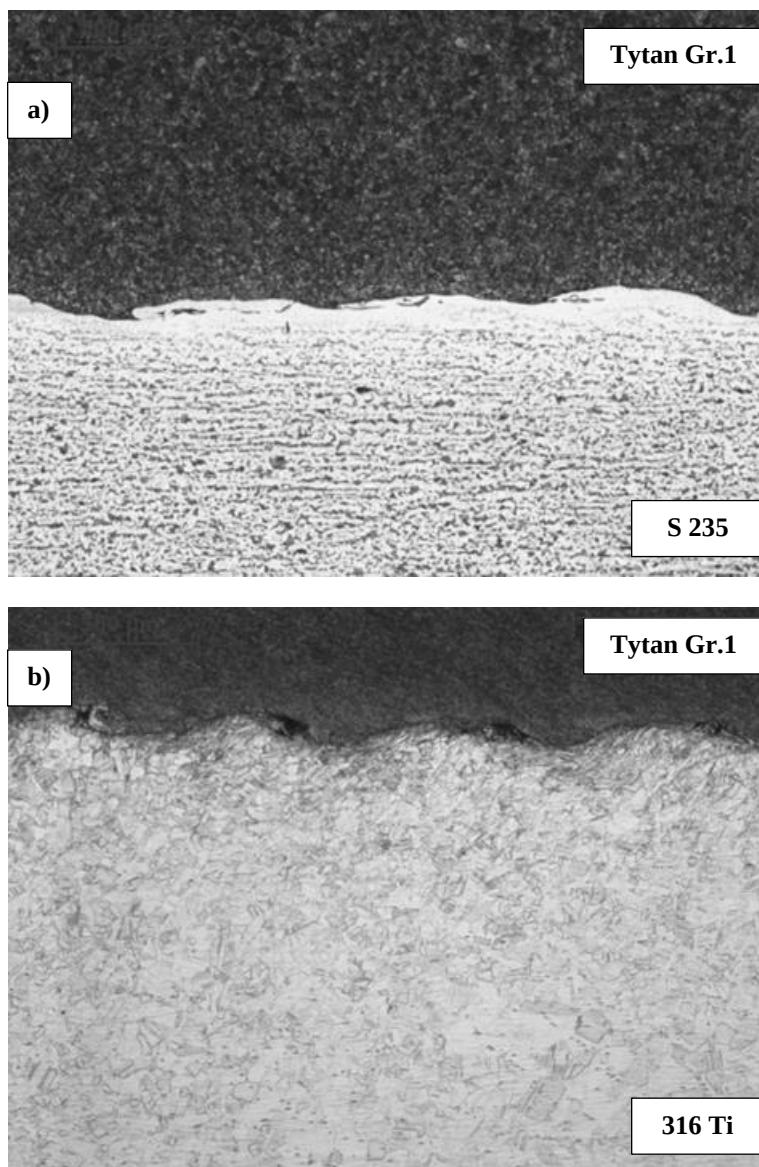
Próbki do badań zostały wycięte mechanicznie z obszaru obejmującego materiał bazowy, linię zgrzania oraz materiał nastrzeliwany. Aby przeprowadzić obserwację pod mikroskopem próbki zostały zainkludowane w żywicy epoksydowej, a następnie poddane szlifowaniu przy użyciu wodnych papierów ściernych o malejącej wielkości ziarna, obejmujących: 100, 200, 300, 400, 500, 800, 1000, 1500, 2000. Końcowe polerowanie wykonano przy użyciu wodnej zawiesiny Al_2O_3 , na polerce automatycznej. Chemiczne trawienie próbek wykonano dwuetapowo, wykorzystując roztwór kwasu fluorowego na bazie wody, a następnie alkoholu.

4. Wyniki badań

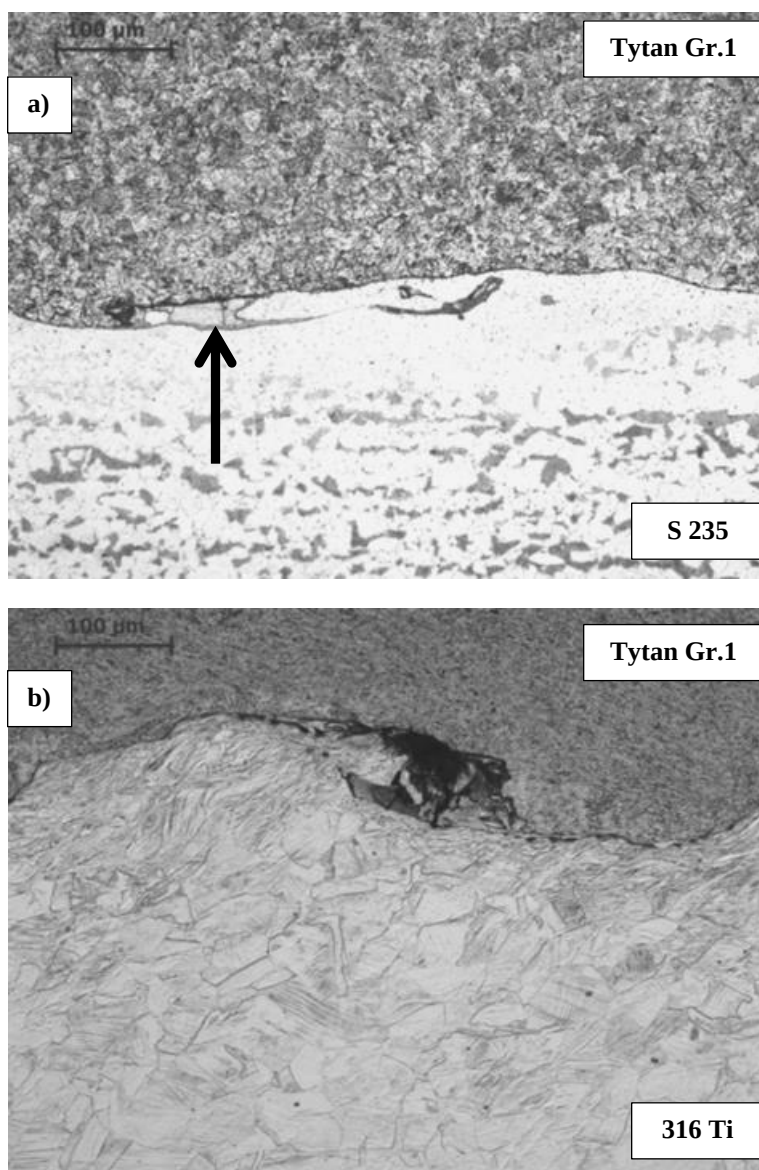
Badania mikroskopowe rozpoczęto od obserwacji próbki na bazie stali niestopowej przy powiększeniu 50x (rys. 3a). W obszarze blachy ze stali S235 po walcowaniu, widoczna jest charakterystyczna pasmowa struktura ferrytyczno-perlityczna. Zbliżając się do linii zgrzania obserwowano obecność niewytrawionej warstwy o grubości około 100 μm , na całej długość złącza. Przyczyną jej powstania może być odwęglenie powierzchni stali już przed zgrzaniem, odwęglenie podczas procesu zgrzewania na skutek dyfuzji węgla do tytanu lub trudności wynikające z trawienia. Połączenie materiałów przy linii zgrzania może tworzyć się ogniwo galwaniczne, tytan jako pierwiastek mniej szlachetny pełni rolę powłoki anodowej chroniącej stal przed trawieniem. Połączenie materiałów przy linii zgrzania ma charakter falisto-mieszany, o stałej amplitudzie występujących fal. W przypadku plateru na bazie stali stopowej 316Ti (rys. 3b), struktura podłoża to austenit z niewielkimi wydzieleniami ferrytu δ . Linia zgrzania podobnie jak w platerze ze stali niestopowej ma charakter falisto-pośredni. Różni się jednak wielkością amplitudy, co jest skutkiem różnych własności mechanicznych materiałów podłoża. W obszarze przy linii zgrzania, po stronie stali stopowej nie zaobserwowano występowania niewytrawionej warstwy materiału. Może to być skutkiem małej ilości węgla w materiale podłoża (tab.1), który jest związany w wysokotopliwe węgliki tytanu (TiC). Związany węgiel nie dyfunduje z podłoża do blachy nastrzeliwanej, przez co skład chemiczny w tym obszarze nie ulega zmianie, a stal trawi się jednakowo na całej powierzchni.

Na rysunku 4a, przedstawiono strukturę plateru na bazie stali niestopowej przy powiększeniu 200x. Mikrostruktura blachy z tytanu Gr.1 pokazuje obecność fazy α z niewielką ilością wydzieleni fazy β . Na zdjęciu czarną strzałką została zaznaczona warstwa pośrednia tj. obszar materiału, który podczas procesu zgrzewania wybuchowego na skutek tarcia pomiędzy zderzającymi się elementami ulega stopieniu. Powstała ciecz może być zbudowana z jednego lub obu materiałów tworzących plater. W złączy zgrzewanym na bazie stali stopowej (rys. 4b), przy linii zgrzania widoczne są odkształcone ziarna austenitu ułożone w kierunku detonacji materiału wybuchowego.

Warstwa pośrednia w zależności od tego z jakich składników się składa może tworzyć mieszaniny lub roztwory o określonej wzajemnej rozpuszczalność. Może to skutkować wydzielaniem się twardych faz międzymetalicznych, które w obecności naprężeń powstałych w procesie zgrzewania wybuchowego oraz przy różnym współczynniku rozszerzalności cieplnej łączonych materiałów, będzie skutkować wystąpieniem pęknięć. Mikrostruktura na rysunku 5a przedstawiająca fragment połączenia falisto-mieszanego w obszarze linii zgrzewania przy powiększeniu 1000x ujawniła obecność pęknięć w warstwie pośredniej. Wskazuje to na możliwość występowania w niej kruchych związków, co będzie obiektem dalszych badań. W przypadku warstwy pośredniej w zgrzeinie na bazie stali stopowej (rys. 5b), pęknięć nie zaobserwowano. Występuje tam jama powstała w efekcie wytrawienia warstwy pośredniej. Świadczy to o wymieszaniu się materiałów plateru i utworzeniu roztworu o składzie podatnym na zastosowane odczynniki trawiące.



Rys. 3. Struktura plateru na bazie: a)stali niestopowej S235przy powiększeniu 50x, b)stali stopowej 316Ti przy powiększeniu 50x.

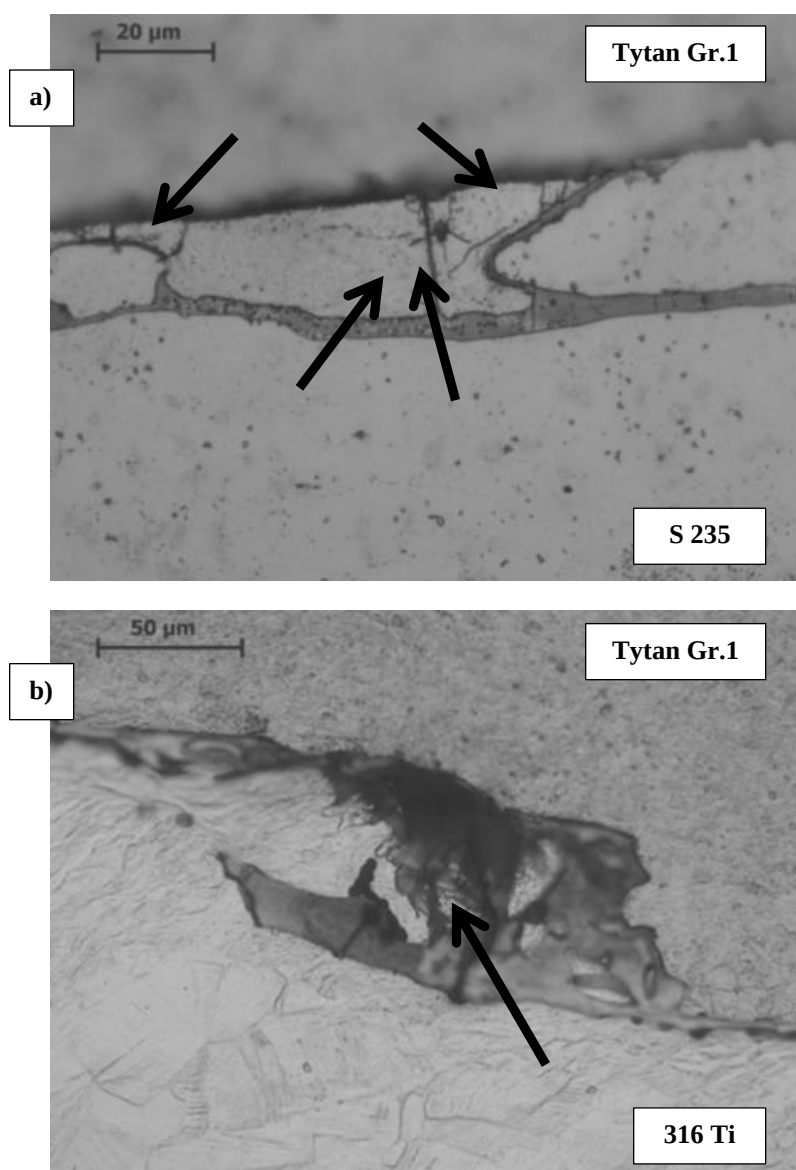


Rys. 4. Struktura plateru na bazie: a) stali niestopowej S235 warstwa pośrednia (czarna strzałka) przy powiększeniu 200x, b) stali stopowej 316Ti przy powiększeniu 200x.

5. Na podstawie przeprowadzonych obserwacji sformułowano następujące wnioski:

- I. W obszarze przy linii zgrzania dla plateru na bazie stali niestopowej oraz stopowej nie zaobserwowano występowania pęknięć
- II. Pęknięcia występują w warstwie pośredniej plateru na bazie stali niestopowej, czego przyczyną może być wydzielanie się kruchych związków i twardych faz
- III. Zgrzewanie wybuchowe umożliwia łączenie ze sobą materiałów niespawalnych
- IV. W obszarze przy linii zgrzania występuje deformacja ziaren, a w przypadku plateru na bazie stali niestopowej prawdopodobne jest odwęglenie warstwy powierzchniowej stali

Badania wykonano w ramach pracy statutowej 11.11.110.299



Rys. 5. Struktura plateru na bazie: a)stali niestopowej S235 pęknięcia w warstwie pośredniej (czarne strzałki) przy powiększeniu 1000x, b)stali stopowej 316Ti jama powstała na skutek trawienia (czarna strzałka), przy powiększeniu 500x.

6. Bibliografia

- Dobrzański Leszek A (2006) Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Wydawnictwo naukowo-Techniczne, Gliwice – Warszawa
- Dyja Henryk (2001) Technologie wybuchowe w inżynierii materiałowej, Wydawnictwo Wydziału Metalurgii I Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa
- Fronczek DM, Chulist R, Szulc Z, Wojewoda-Budka J (2017) Growth kinetics of $TiAl_3$ phase in annealed Al/Ti/Al explosively welded clads Materials Letters 198: 160-163
- GuoyinZu, Xi Sun, Jinghua Zhang (2017) Interfacial bonding mechanism and mechanical performance of ti steel bimetallic clad sheet produced by explosively welding and annealing. Rare Metal Materials and Engineering 46(4): 0906-0911

Kurek A, Wachowski M, Niesłony A, Płociński T, Kurzydłowski K.J, (2014) Fatigue Tests and metallographic of explosively claddedd steel-titanium bimetal Archives of metallurgy and materials Volume: 59, Issue 4

<http://slideplayer.com/slide/4235688/14/images/41/Explosive+welding.jpg>

<https://4.bp.blogspot.com/->

GQHDxoT56GQ/WOdpCUB0qjI/AAAAAAAAACPA/CZofDXguCD0sjaXXfpGY2rZqNHyy--MmZACLCB/s1600/oblique.jpg

Hu Lifang, XueYongzhi, Shi Fangrong (2017) Intermetallic formation and mechanical properties of Ni-Ti diffusion couples Materials and Design 130: 175-182

PN-EN 10025-2:2007 Wyroby walcowane na gorąco ze stali konstrukcyjnych - Część 2: Warunki techniczne dostawy stali konstrukcyjnych niestopowych

PN-EN 10088-1:2007 Stale odporne na korozję - Część 1: Gatunki stali odpornych na korozję

Walczak W, Czajkowski H (1970) Zgrzewanie wybuchowe metali, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Bielskie Zakłady Graficzne

Badania wykonano w ramach pracy statutowej 11.11.110.299

16. Dobór metody przygotowania karbu mechanicznego do przeprowadzenia próby odporności na pękanie techniką zginania zminiaturyzowanych próbek

Selection of the notch preparing method for Small Punch Test to estimate fracture toughness

Romelczyk-Baishya Barbara, Stępniewska Malwina, Maj Piotr

Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa
Opiekun naukowy: dr hab. inż. Zbigniew Pakieła

Romelczyk-Baishya Barbara: Barbara.Romelczyk@inmat.pw.edu.pl

Słowa kluczowe: stal, zginanie minidysków, właściwości mechaniczne, zminiaturyzowane próbki, odporność na pękanie

Streszczenie

Wyznaczenie odporności na pękanie materiałów dostępnych do badań w małej objętości z zastosowaniem obowiązujących norm jest niemożliwie ze względu na stosunkowo duże wymiary próbek. Dlatego w ostatnich latach rozwijane są techniki zminiaturyzowanych próbek, m.in. zginanie minidysków. Jednym z podstawowych elementów geometrii próbek do badań odporności na pękanie jest karb.

Przedmiotem badań były próby przygotowania karbu o odpowiedniej geometrii, tak aby możliwe było wyznaczenie odporności na pękanie w próbach zginania minidysków. Badania przeprowadzono na stali P110. Zastosowano próbki w kształcie krążków o średnicy 8 mm i grubości początkowej 0.8mm. Do badań przygotowano trzy rodzaje karbów: odcisk Vickersa, karb poprzeczny nacinany piłą drutową, karb poprzeczny nacinany elektroiskrowo. Badania wykazały, że optymalną techniką przygotowania karbów mechanicznych dla stali P110 jest wycinanie elektroiskrowe.

1. Wstęp

Mechaniką pękania nazywamy dziedzinę nauki, która zajmuje się odpornością materiału i konstrukcji na rozprzestrzenianie się pęknięć (Wyrzykowski i in. 1999, Dobrzański 2002).

Podstawowymi zagadnieniami mechaniki pękania jest (Wyrzykowski i in. 1999, Dobrzański 2002, Neimitz 1998):

- liniowosprężysta mechanika pękania – stosowana jedynie do opisu kruchego pękania bądź uplastyczniającego się jedynie lokalnie. W trakcie obciążenia materiału nie dochodzi do uplastycznienia materiału lub obszar uplastycznienia przy wierzchołku pęknięcia jest stosunkowo niewielki.

oraz

- nieliniowa mechanika pękania – stosowana do opisu materiałów uplastyczniających się w makroskopowym stopniu.

W zależności od zakresu mechaniki pękania do oceny odporności na pękanie stosuje się trzy kryteria:

- siłowe – zakres mechaniki liniowosprężystej, parametrem opisującym odporność na pękanie jest współczynnik intensywności naprężeń K ;
- odkształceniowe – zakres mechaniki nieliniowej, podstawowym parametrem opisującym zachowanie się materiału jest rozwarcie pęknięcia (COD, δ);
- energetyczne – kryterium stosowane w całym zakresie, podstawowym parametrem jest całka Rice'a J , opisująca zmianę energii potencjalnej podczas pękania materiału.

Standardowe testy odporności na pękanie, prowadzone zgodnie z opisywanymi kryteriami, są znormalizowane. Wadą tych prób jest względnie duża objętość materiału potrzebna do badań,

szczególnie, gdy chcemy wyznaczyć krytyczny współczynnik intensywności naprężeń, dla którego konieczne jest zachowanie płaskiego stanu odkształcenia.

Dla materiałów dostępnych do badań w małej objętości niemożliwe jest przygotowanie ustandaryzowanych próbek, dlatego w ostatnich latach rozwijane są techniki zminiaturyzowanych próbek. Przykładem takich badań są materiały i urządzenia w mikro i nano skali, urządzenia i konstrukcje, których nie można wyłączyć z użytkowania oraz bez znacznej utraty przekroju nośnego (Mao 1987, Rodrigues 2013 i 2014). Materiałem, w którym niemożliwe jest przygotowanie próbek standardowych do badań są również materiały i konstrukcje cienkościenne np. rury (Dymacek 2013, Romelczyk 2014).

Wśród różnych technik badawczych wykorzystujących zminiaturyzowane próbki, stosowana jest metoda zginania zminiaturyzowanych próbek (ang. miniaturized disc - bend testing (MDBT) lub small punch test (SPT)). Mała objętość badanego materiału jest zaletą tej techniki w porównaniu z konwencjonalnymi technikami wyznaczania właściwości mechanicznych, które wymagają zastosowania znacznie większej objętości materiału badawczego. Cechą tą jest przyczyną tego, że metoda MDBT zaliczana jest, przez niektórych naukowców, do metod nieniszczących (Saucedo-Munoz 2002).

Metoda SPT została opracowana w latach 80-tych, do badania właściwości mechanicznych materiałów stosowanych w reaktorach jądrowych (Manahan 1981). Pomimo rosnącej popularności, metoda zginania zminiaturyzowanych dysków nie została jeszcze ustandaryzowana. W 2006 roku został jedynie przygotowany dokument zawierający ogólne rekomendacje dotyczące tej metody - European Code of Practice (CEN Workshop Agreement 15627:2006).

Badanie metodą SPT polega na obciążaniu próbki o odpowiednim kształcie i grubości podpartej na krawędziach, poprzez wciskanie w nią wgłębnika o zdefiniowanej geometrii - zakończony kulą o określonym promieniu (Dzugan 2012) lub pierścieniem o zdefiniowanym promieniu wewnętrznym i zewnętrznym (Dobes 2008). W trakcie prób SPT rejestrowana jest siła potrzebna do odkształcenia próbki w funkcji jej ugięcia. W początkowym etapie obciążenia materiał odkształca się sprężysto. Po przejściu w zakres odkształcenia plastycznego i umocnienia zależność siła - ucięcie ma charakter liniowy. W ostatnim etapie następuje inicjacja pęknięcia i jego wzrost. Próbki wykorzystywane do badań SPT zwykle mają postać krążków, jednak wraz ze wzrostem popularności metody w literaturze znaleźć można również inne kształty próbek do badań np. płytki o wymiarach 10x10x0,5mm (Ju 2003). Najpopularniejsze krążki mają średnicę 8 - 10 mm i grubość 0.4 - 1mm. Najmniejsze, znane z literatury próbki mają średnicę 3mm i grubość rzędu kilkuset mikrometrów (Eck 1997, Manahan 1981).

Do badań odporności na pękanie konieczne jest opracowanie metody przygotowania karbów mechanicznych a następnie ostrego przedpęknięcia. Wg. Ju (Ju 2003) dysponując wynikami z badania zginania zminiaturyzowanych próbek w sposób empiryczny można wyznaczyć K_C .

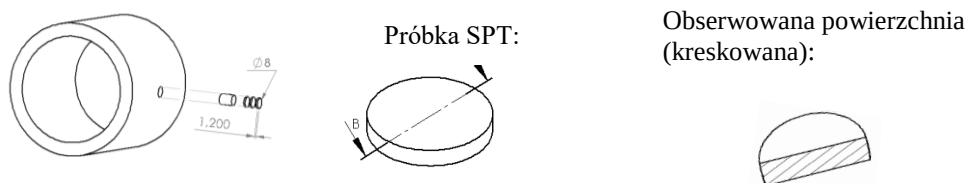
$$K_C = \frac{3}{2} \frac{P_i(1 + \nu)}{\pi h^2} \left(\ln \frac{c}{b} + \frac{b^2}{4c^2} \right) \sqrt{a}$$

gdzie: K_C – krytyczny współczynnik intensywności naprężeń, P – siła, ν – współczynnik Poissona, h – wysokość próbki, a – długość szczeliny, b i c – parametry wynikające z geometrii układu.

2. Materiał i Metody

Materiałem do badań była rura ze stali P110 w stanie po eksploatacji. Rura miała średnicę zewnętrzną wynoszącą 5,5 cala, przy grubości ścianki 1 cm.

Schemat przygotowania próbek do badań zginania zminiaturyzowanych krążków oraz do obserwacji mikrostruktury zaprezentowano na Rys. 1



Rys. 1. Schemat wycinania próbek oraz położenie obserwowanej powierzchni.

Próbki do obserwacji mikrostruktury zainkludowano techniką „na zimno” w żywicy a następnie szlifowano na wodnych papierach ściernych o różnej gradacji na szlifierce obrotowej, przy prędkości 150 obrotów/minutę. W kolejnym etapie próbki polerowano z zastosowaniem zawiesziny diamentu o gradacji 3 μm . Próbki trawiono nitałem przez ok. 10 sekund. Tak przygotowane powierzchnie obserwowano następnie przy użyciu mikroskopu świetlnego Nikon Epiphot 200, wyposażonego w kamerę do rejestracji zdjęć.

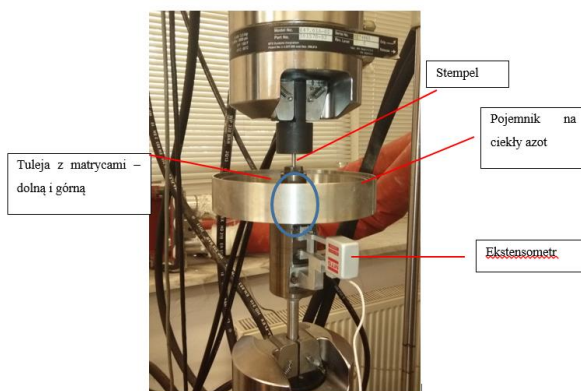
Pomiar mikrotwardości wykonano przy pomocy twardościomierza Zwick/Roell ZHU 0,2 Wykorzystano obciążenie 10N, czas obciążenia wynosił 15s.

Statyczna próba rozciągania wykonana została z wykorzystaniem próbek okrągłych, gwintowanych. Średnica bazy pomiarowej wynosiła 2,5 mm a długość pomiarowa 25 mm. Badania przeprowadzono z zastosowaniem hydraulicznej maszyny wytrzymałościowej MTS858. Początkowa prędkość odkształcenia wyniosła 10^{-3} . Do pomiarów wydłużenia zastosowano ekstensometr firmy MTS.

Badania zginania zminiaturyzowanych krążków przeprowadzono z zastosowaniem maszyny MTS 858. Do pomiaru ugięcia użyty został ekstensometr MTS 634.12F-21, umożliwiający rejestrację przemieszczeń w zakresie od -2,5 mm do 12,5 mm. Próby przeprowadzane były przy prędkości przesuwu stempla 2 mm/min. Do testów zginania minidysków wykorzystano autorskie stanowisko badawcze. Zdjęcie układu przedstawiono na Rys. 2. W trakcie badań próbka umieszczona była pomiędzy dwoma matrycami. Stosowano stały moment dokręcania próbki w matrycach za pomocą klucza dynamometrycznego wynoszący (15 ± 1) Nm. Do badań używany był stempel z zakończeniem w kształcie rurki. Układ badawczy posiadał pojemnik, do którego możliwe było wlewanie ciekłego azotu, co powoduje schłodzenie próbki. Temperatura próbki mierzona była przy użyciu termopar. Temperatura w trakcie badań wynosiła $-150 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5$.

Użyte do badań próbki miały geometrię dysku o średnicy 8 mm oraz grubości 0,8 mm. W celu uzyskania tego typu próbek z rury wycięto metodą elektroiskrową wałeczki o średnicy 8 mm oraz długości równej grubości ścianki, następnie (również metodą elektroiskrową) z wałeczka wycięto krążki o grubości 1,2 mm.

Próbki po wycięciu szlifowano stopniowo zwiększając gradację papieru ściernego do #2400. Końcowe grubości próbek wynosiły 0,8 mm. Grubość próbek mierzona była przy pomocy cyfrowej śruby mikrometrycznej z dokładnością $\pm 0,005$ mm.



Rys. 2. Stanowisko do badań zginania minidysków.

Na podstawie uzyskanych wyników SPT wyznacza się: F_e , F_m , F_g , u_e , u_m , u_g gdzie (Romelczyk 2014):

F_e - siła odpowiadająca przejściu z zakresu sprężystego do plastycznego (odpowiednik siły uplastyczniającej w rozciąganiu) [N]. F_e wyznaczono przez przesunięcie odcinka prostoliniowego krzywej o grubość próbki podzielonej przez 10 ($t/10$ gdzie t - początkowa grubość próbki);

F_m - siła maksymalna uzyskana w czasie próby [N];

F_g - umowne oznaczenie siły do zniszczenia, jest to równa $0.8 F_m$ [N];

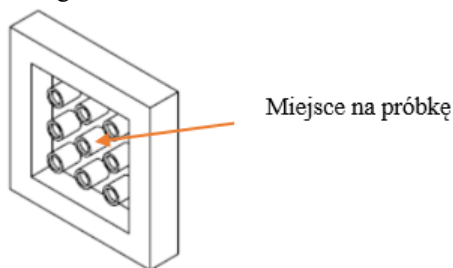
u_e , u_m , u_g - ugięcie odpowiadające siłom F_e , F_m , F_g [mm].

Obserwacje fraktograficzne przełomów po próbach rozciągania i zginania minidysków wykonano przy użyciu Skaningowego Mikroskopu Elektronowego Hitachi S-3500N. Obserwacje prowadzone były przy zastosowaniu trybu elektronów wtórnych (SE).

Do wykonania karbów mechanicznych wykorzystano trzy techniki:

- odcisk wgłębnikiem Vickersa
- nacięcie karbów poprzecznych piłą drutową
- nacięcie karbów poprzecznych metodą elektroiskrową (EDM)

Odcisk wgłębnikiem Vickersa przeprowadzono przy użyciu uniwersalnej maszyny śrubowej Qtest. Wgłębnik zamontowano bezpośrednio w uchwycie maszyny wytrzymałościowej. Próbki do badań umieszczono we wcześniej zaprojektowanym stoliku umożliwiającym chłodzenie próbek ciekłym azotem w trakcie trwania obciążenia. Do badań zastosowano obciążenia z zakresu od 8 do 250 N. W celu zapewnienia warunków, w których materiał odkształca się krucho próbki schłodzone przed próbą do temperatury ciekłego azotu.



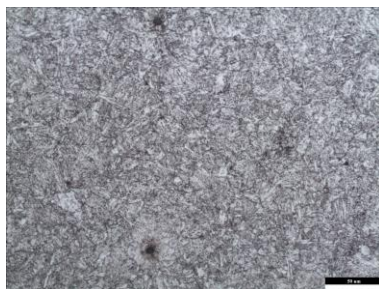
Rys. 3. Stolik do montowania próbek w trakcie obciążenia wgłębnikiem Vickersa.

Nacięcie karbów piłą drutową wykonano przy różnych czasach i naciągach drutu tak, aby uzyskać karb najbardziej jednorodny pod względem głębokości na średnicy.

Do nacinania karbów metodą elektroiskrową zastosowano drut o średnicy 0.25 mm. Karby wykonano w maszynie Mutsubishi MV- 1200.

3. Wyniki i dyskusja

Na Rys. 4 zaprezentowano zdjęcie mikrostruktury badanej stali P110. Materiał charakteryzował się strukturą sorbityczną, typowo uzyskiwaną po procesie ulepszania cieplnego stali.



Rys. 4. Mikrostruktura stali P110.

Skład chemiczny zgodnie z danymi literaturowymi zamieszczono w tabeli Tab. 1.

Tab. 1. Skład chemiczny stali P110 zgodnie z danymi literaturowymi.

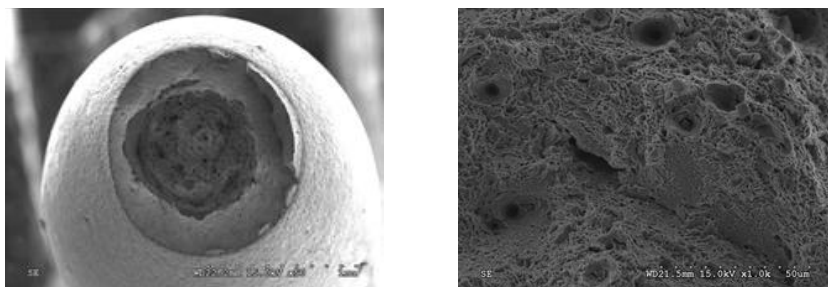
	C	Mn	Ni	Cu	P	S	Si
P110	Max. 0,26	Max. 0.40	Max. 0.20	Max 0.20	max. 0,02	max. 0,01	Max. 0.17

Wyniki otrzymane na podstawie statycznej próby rozciągania przedstawiono w tabeli Tab. 2. Należy zauważyć, że zarówno granica plastyczności jak i wytrzymałość na rozciąganie badanego materiału znajduje się w granicach norm. Wg Dobrzańskiego granica plastyczności powinna być w zakresie 758-965 MPa, natomiast minimalna wytrzymałość na rozciąganie wynosi 826 MPa.

Tab. 2. Wyniki uzyskane w statycznej próbie rozciągania.

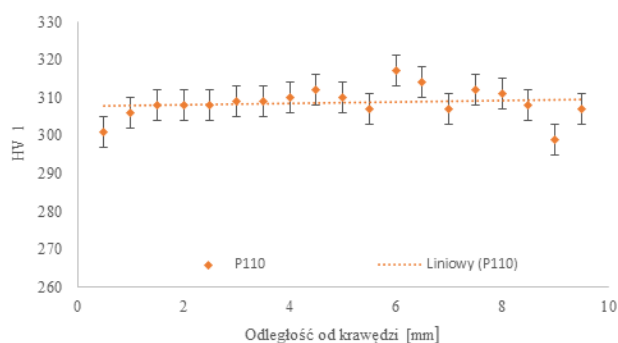
	wartość
Moduł Younga [GPa]	197
Granica plastyczności [MPa]	894
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	952
Wydłużenie [%]	9,97

Na Rys. 5 zaprezentowano zdjęcia przełomów próbek stali P110. Na makroskopowym zdjęciu widoczne jest przewężenie próbki. Na przełomie zaobserwowano charakterystyczne dołki i wyciężenia. W pobliżu krawędzi próbki można zauważyć obszar dołamania.



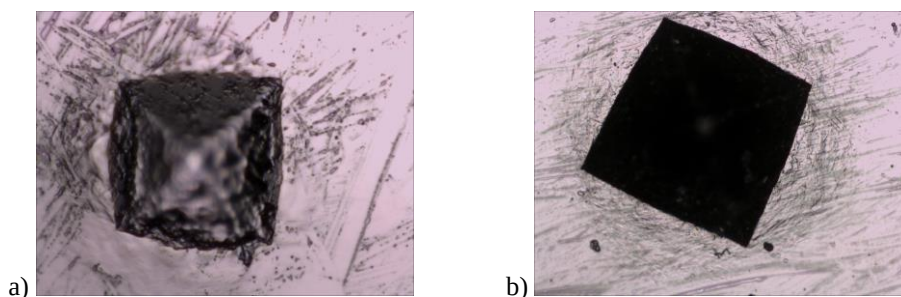
Rys. 5. Przełom próbki po rozciąganiu.

Średnia wartość HV1 na grubości ścianki rury wyniosła 309 ± 9 , na zaprezentowanym na Rys. 6 rozkładzie twardości nie zaobserwowano lokalnych odchyleń świadczących o niejednorodności materiału.



Rys. 6. Rozkład twardości HV1 w funkcji grubości ścianki

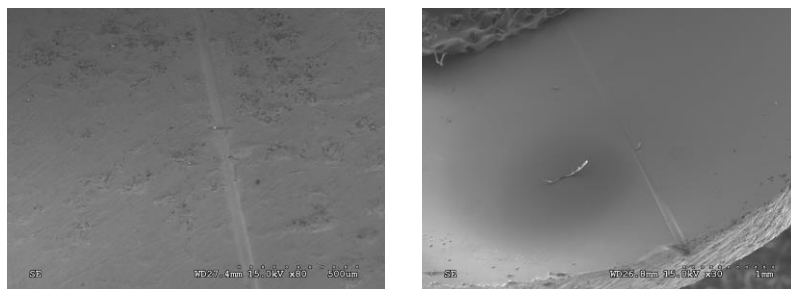
Przykładowe zdjęcia odcisków Vickersa wykonanych przy różnym obciążeniu zaprezentowano na Rys. 7.



Rys. 7. Przykładowe zdjęcia powierzchni z odciskami Vickersa: a) po obciążeniu siłą 8N, b) po obciążeniu siłą 250N.

Żadna z prób nie spowodowała powstania pęknięć w narożach próbki tak jak dla próbek ceramicznych (F.C. Chen 1995). Próbkę poddanej wyższemu obciążeniu uległa odkształceniu plastycznemu wokół odcisku. W dalszych etapach badań ten rodzaj karbów i przygotowania ostrego przedpęknięcia nie był kontynuowany.

W celu przygotowania karbów piłą drutową o odpowiedniej geometrii należało opracować metodykę naciągnięcia drutu. W pierwszym etapie uzyskiwano karby o znacznie zróżnicowanej głębokości pomiędzy środkiem a brzegiem próbki. Przykładowe zdjęcie zaprezentowano Rys. 8.



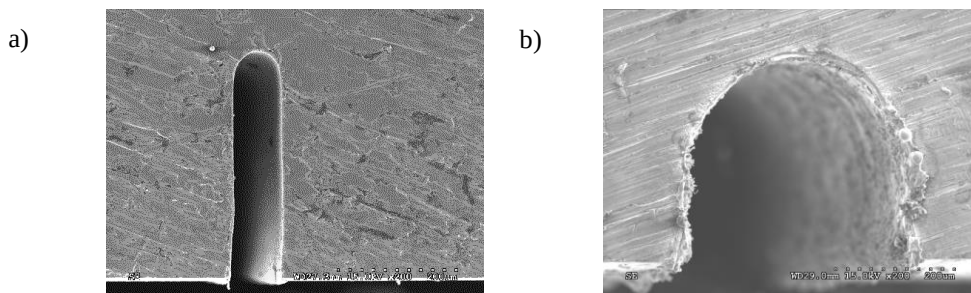
Rys. 8. Przykładowe zdjęcie zróżnicowanego karbu na próbce z karbem naciętym piłą drutową.

W dalszych etapach dobrano odpowiedni naciąg drutu i otrzymywano karby o jednakowej głębokości. Niestety problematyczne było uzyskiwanie powtarzalnej głębokości karbów. Jediną zmienną, jaką można sterować proces nacinania karbów jest czas jednak otrzymywano różne głębokości karbów pomimo tego samego czasu np. dla 20 min nacinania uzyskano karby od 77 do 387 μm .

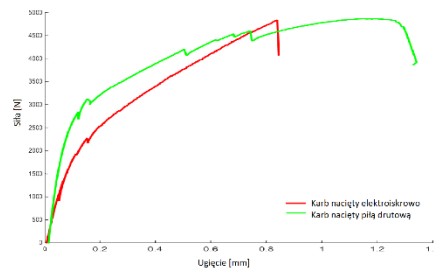
Do przygotowania karbów elektroiskrowo zastosowano drut o średnicy 250 μm , jednak ze względu na procesy erozyjne w trakcie wycinania należy pamiętać, że szerokość otrzymanych karbów jest większa. Sam proces nacinania karbów jest bardziej powtarzalny niż piłą drutową, ponieważ planowana głębokość karbu jest programowana numerycznie.

Przykładowe zdjęcia karbów o głębokości ok. 250 μm wycinane piłą drutową i elektroiskrową zamieszczono na Rys. 9. Karby różniły się znacznie szerokością. Dla karbów wycinanych piłą drutową, szerokość wyniosła, ok. 80 μm , natomiast dla karbów wycinanych elektroiskrowo – ok. 400 μm .

W celu porównania wyników otrzymanych dla próbek z karbami naciętymi elektroiskrowo oraz przy użyciu piły drutowej przeprowadzono próby zginania minidysków. Na Rys. 10 zestawiono wykresy zależności siły od ugięcia dla próbek o podobnej wartości parametru a/t wyciętych przy użyciu obydwu technik. Do tego celu wybrane zostały próbki, o wartościach parametrów a/t równych 0,37 (karb nacięty piłą drutową) oraz 0,364 (karb nacięty elektroiskrowo). Wykresy przedstawiają trend widoczny dla wszystkich próbek.



Rys. 9. Porównanie geometrii karbów wycinanych a) piłą drutową, b) elektroiskrowo.

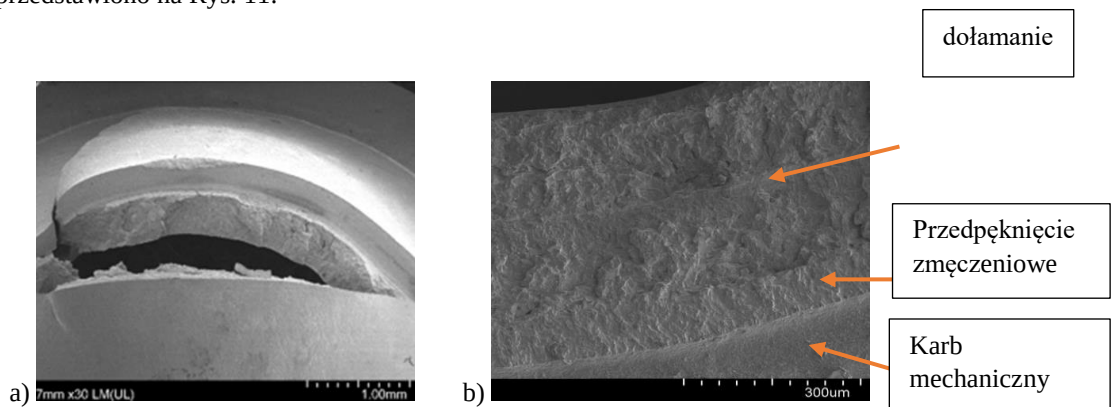


Rys. 10. Krzywe zależności siły od ugięcia dla próbek o podobnej wartości parametru a/t , dla obydwu typów karbu.

Przebiegi różnią się znacznie we wszystkich zakresach. Początkowo, dla próbki z karbem naciętym elektroiskrowo, zauważalne jest większe ugięcie ze wzrostem siły. Jednak po uplastycznieniu materiału trend ten zmienia się, wykazując większe ugięcia dla próbki z karbem naciętym piłą drutową. Dla tych próbek obserwowany jest również etap spadku siły po osiągnięciu maksimum. Dla próbek z karbem naciętym elektroiskrowo zniszczenie próbek następuje po osiągnięciu siły maksymalnej. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że dla próbek z karbami naciętymi elektroiskrowo przed zniszczeniem dochodzi do mniejszego odkształcenia plastycznego niż w przypadku próbek z karbami naciętymi piłą drutową.

Ze względu na mniejsze uplastycznienie próbek z karbem naciętym elektroiskrową metoda ta wydaje się być bardziej skuteczna do przygotowania karbu do badań odporności na pękanie metodą zginania minidyisków.

W celu wytworzenia przedpęknięcia próbki z karbem mechanicznym podano cyklicznemu obciążeniu powodującemu powstanie pęknięcia zmęczeniowego rozwijającego się z dna wytworzonego karbu. Przykładowe zdjęcie próbki po 10 000 cykli a następnie po dołamaniu przedstawiono na Rys. 11.



Rys. 11. Próбка z karbem naciętym elektroiskrowo po testach odporności na pękanie.

4. Podsumowanie i wnioski

W pracy zastosowano trzy techniki przygotowania karbów i przedpęknięć do badań odporności na pękanie techniką zginania zminiaturyzowanych próbek. Karby powstałe w wyniku obciążenia próbki wgłębnikiem Vickersa materiału schłodzonego poniżej temperatury kruchości stali nie spowodowało spodziewanych efektów, czyli powstania pęknięć w narożach.

Karby nacięte piłą drutową nie miały powtarzalnej głębokości. Dla próbek z karbami naciętymi przy użyciu piły drutowej uzyskane zostały większe wartości siły uplastyczniającej. Uzyskane wartości ugięcia do zniszczenia charakteryzowały się również większym rozrzutem niż te obserwowane dla próbek z karbami naciętymi elektroiskrowo.

Pomimo większej szerokości karbu, mniejsze uplastycznienie zaobserwowano dla próbek z karbami naciętymi elektroiskrowo. Możliwe, że wpływ na uzyskiwane wyniki miały zmiany mikrostruktury powstałe w trakcie procesu EDM natomiast wstępnie przeprowadzone badania mikroskopowe tego nie potwierdziły. Z tego względu dalsze prace nad rozwijaniem metodyki badania odporności na pękanie przy zastosowaniu metody zginania minidysków powinny być prowadzone na próbkach z tego typu karbem.

**Praca finansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu,
Umowa nr BG2/DIOX4SHELL/14.**

5. Literatura

- Chen FC AJA (1995) Measurement of the fracture toughness of Ni₃Ge using small disk-shaped specimens. *Intermetallics* 3:397-404.
- Dobes F, Milicka K (2008) Comparison of conventional and small punch creep tests of mechanically alloyed Al–C–O alloys. *Materials Characterization* 59: 961-964.
- Dobrzański L A, Podstawy Nauki o Materiałach i Materiałoznawstwo (2002), Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Dymáček P, Dobes F (2013) Small Punch Testing of High Pressure Steam Pipelines. *Proceedings of ASME Pressure Vessels and Piping Conference*, 1A Paper No. PVP2013-97133.
- Dzugań J, Konopik P (2012) Small Punch Test Application to Material Properties Evolution Determination. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering* 16 (6):782-791.
- Eck SJ, Ardell AJ (1997) Fracture Toughness of Polycrystalline NiAl from Finite- Element Analysis of Miniaturized Disk-Bend Test Results. *Metallurgical and Materials Transactions A* 28A: 991– 995.
- Ju JB, Jang J, Kwon D (2003) Evaluation of fracture toughness by small-punch testing techniques using sharp notched specimens. *Int J Press Vessel Pip* 80: 221-228.
- Mao X, Takahashi H (1987) Development of a further-miniaturized specimen of 3 mm diameter for TJM disk (0.3 mm) small punch tests. *Journal of Nuclear Materials* 150: 42-52.
- Manahan MP, Argon AS, Harling OK (1981) The development of a miniaturized disk bend test for the determination of postirradiation mechanical properties. *Journal of Nuclear Materials* 103&104: 1545-1550.
- Neimitz A (1998) *Mechanika Pękania*. Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa.
- Saucedo-Munoz ML, Komazaki ML, Takahashi T, Shoji T (2002) Creep property measurement of service-exposed SUS 316 austenitic stainless steel by the small punch creep-testing technique. *Journal of Materials Research* 17 (8):1945-1953.
- Rodríguez C, Cárdenas E, Belzunce FJ, Betegón C (2013) Fracture Characterization of Steels by Means of the Small Punch Test, *Experimental Mechanics* 53(3): 385-392.
- Rodríguez C, García T, Belzunce FJ, Suárez C (2014) Estimation of the mechanical properties of metallic materials by means of the small punch test. *Journal of Alloys and Compounds* 582: 708-717.

- Romelczyk B, Brynk T, Molak RM, Jastrzębska A, Nowak K, Pakieła Z (2014) Magnesium AZ91 alloy cast mechanical properties measured by the Miniaturized Disc-Bend Test. Key Engineering Materials 592-593: 805-808.
- Small Punch Test Method for Metallic Materials, CEN Workshop agreement, CWA 15627:2006.
- Wyrzykowski JW, Pleszakow E, Sieniawski J (1999) Odkształcanie i pękanie metali, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.

17. *N,N*-diheksylo-*N'*-hydroksypirydyno-2-karboksyimidoamid jako reduktor jonów Cr(VI)

N,N-dihexyl-*N'*-hydroxypyridino-2-carboxyimidamide as reducer of Cr(VI) ions

Wojciechowska Irmína⁽¹⁾, Aksamitowski Przemysław⁽¹⁾, Wójcik Grzegorz⁽²⁾, Wieszczycka Karolina⁽¹⁾

⁽¹⁾Zakład Chemii Organicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska

⁽²⁾Zakład Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin
Opiekun naukowy: dr hab. inż. Karolina Wieszczycka

Wojciechowska Irmína: irmina.w.wojciechowska@doctorate.put.poznan.pl

Słowa Kluczowe: imidoamidy, chrom, fotokataliza, redukcja fotochemiczna

Streszczenie

Przedstawione badania dotyczą analizy nowego związku: *N,N*-diheksylo-*N'*-hydroksypirydyno-2-karboksyimidoamidu (DH2PIA) jako reduktora jonów Cr(VI). Zbadano wpływ czasu kontaktu, wpływ pH fazy wodnej oraz rodzaj rozpuszczalnika organicznego (heptan i toluen). Wykazano, że redukcja jonów Cr(VI) do Cr(III) z użyciem DH2PIA zachodzi wyłącznie w kwaśnym środowisku ($\text{pH} \leq 1,5$). Jest to spowodowane obecnością różnych form jonów Cr(VI) w zależności od pH. Zastosowanie alifatycznego rozpuszczalnika (heptan) we wszystkich przypadkach skracało czas redukcji w porównaniu do aromatycznego (toluen).

1. Wstęp

Woda jest najważniejszym zasobem naturalnym Ziemi. Należy jednak pamiętać, że tylko około 0,3% całkowitej ilości wody stanowi woda słodka, a dodatkowo jest ona zanieczyszczona przez substancje pochodzenia antropogenicznego. Obecność zanieczyszczeń w wodach gruntowych i powierzchniowych stanowi ogromne ryzyko dla zdrowia ludzkiego i równowagi ekologicznej na całym świecie. Ścieki przemysłowe zawierają znaczące ilości metali ciężkich, które stanowią realne zagrożenie dla ludzkości oraz środowiska jeśli nie są usuwane odpowiednimi metodami. Tymi metalami ciężkimi są: ołów (Pb), chrom (Cr), rtęć (Hg), kadm (Cd), nikiel (Ni), miedź (Cu) oraz cynk (Zn). Odprowadzanie metali ciężkich do wód morskich, lądowych i powierzchniowych ogromnie wzrosło od czasu uprzemysłowienia wpływając negatywnie na cykle geochemiczne Ziemi oraz wszystkie łańcuchy pokarmowe. Wynika to z faktu, że w przeciwieństwie do zanieczyszczeń organicznych, metale ciężkie nie są biodegradowalne oraz wykazują tendencje do akumulacji w tkankach organizmów żywych powodując różne choroby i zaburzenia, dlatego muszą być odpowiednio przetworzone przed uwolnieniem do środowiska (Esterhuizen-Londt i in. 2016).

Chrom jest stalowoszarym, lśniącem, twardym, kruchym metalem, posiadającym wysoki połysk. Jego zawartość w skorupie ziemskiej szacuje się od 0,01 do 0,035%. Ze względu na szerokie zastosowanie chromu, jego związki są powszechnymi składnikami zanieczyszczającymi wodę. Wykorzystuje się je przede wszystkim w hutnictwie przy wyrobie stali nierdzewnej, stopów oraz produkcji kolorowego szkła, w garbarstwie gdzie jest podstawowym składnikiem garbników (Sreeram i Ramasami 2003), w galwanice przy tworzeniu powłok dekoracyjnych (Tenório i Espinosa 2001), a także w syntezie organicznej jako katalizatory reakcji (MacAdams i in. 2005). Chrom na +6 stopniu utlenienia wpływa negatywnie na organizmy żywe, powodując poważne problemy zaczynając od podrażnień skóry aż do raka płuc. Chrom na +3 stopniu utlenienia nie wykazuje już tak toksycznych właściwości, a nawet jest niezbędnym mikroelementem potrzebnym do prawidłowego metabolizmu glukozy u ludzi i zwierząt (Joutey i in. 2015). Biorąc pod uwagę ten fakt, redukcja jonów chromu z +6 do +3 stopnia utlenienia jest bardzo pożądana. Usuwanie Cr(VI) ze ścieków może być prowadzone wieloma metodami, rozpoczynając od konwencjonalnych do których należą strącanie chemiczne, wymiana jonowa czy procesy elektrochemiczne. Do alternatywnych metod zaliczane są procesy takie jak adsorpcja, procesy membranowe, oraz redukcja

fotokatalityczna, która jest obecnie uważana za innowacyjną i bardzo obiecującą technikę. W tabeli (Tab.1) przedstawiono porównanie różnych metod usuwania chromu, ich wady, zalety oraz właściwości (Kaprra i in. 2013; Madhavi i in. 2013). Metody te, choć proste w wykonaniu, posiadają istotne wady tj. wymagają wysokiego nakładu energetycznego, wytwarzają toksyczne szlamy oraz oczyszczenie prowadzone z ich użyciem nie jest całkowite, dlatego wciąż szuka się nowych rozwiązań oraz udoskonala się obecnie stosowane techniki.

Cr(VI) jest silnym utleniaczem, dlatego może być redukowany w obecności związków posiadających donorowe atomy np. azotu. Przykładem tego typu związków jest trioktyloamina (Alamine®336) czy chlorek metylotrioktyloamoniowy (Aliquat®336) (Wójcik i Hubicki 2011; Kozłowski i Walkowiak 2002). Podobieństwo strukturalne wyżej przedstawionych związków do *N,N*-diheksylo-*N'*-hydroksypirydino-2-karboksymidoamidu (DH2PIA) pozwoliło przypuszczać, że DH2PIA posiada zdolność do redukcji jonów chromu z +6 do +3 stopnia utlenienia.

2. Materiał i Metody

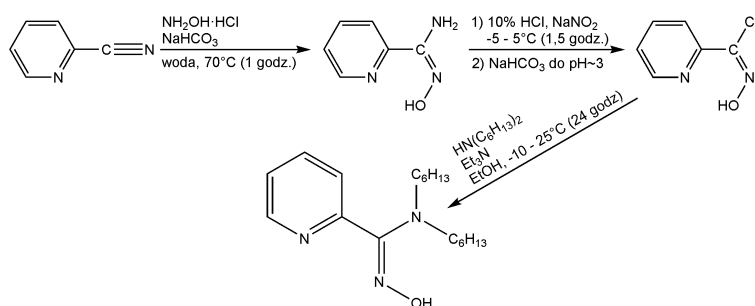
2-cyanopirydyna (Sigma), chlorowodorek hydroksyloaminy (POCH), wodorowęglan sodu (POCH), kwas chlorowodorowy (Chempur), etanol (POCH) oraz aminy (diheksyloamina, trietyloamina (Sigma)) zostały wykorzystane w trakcie 3 etapowej syntezy związku (Rys.1) (Aksamitowski i in. 2017). W pierwszym etapie cyjanopirydyna została poddana reakcji z chlorowodorkiem hydroksyloaminy w obecności wodorowęglanu sodu tworząc w ciągu godziny *N'*-hydrokypirydino-2-karboksymidoamid. Następnie, zsyntezowany w pierwszym etapie związek był poddawany reakcji z azotanem(III) sodu w obecności 10% roztworu kwasu chlorowodorowego.

Tab. 4. Zestawienie różnych metod usuwania jonów Cr(VI) (Madhavi i in. 2013).

Właściwości			Zalety	Wady
Wpływa zawieszonego osadu	Tolerancja na związki organiczne	Zakres stężeń		
Brak	Pełna	>1000	Niski koszt, prostota	Powstaje szlam
Brak	Pełna	>10	Nie generuje dodatkowego odpadu	Wymaga użycia toksycznego gazu
Negatywny	Może zatrutować	<10	Niski koszt, szybka kinetyka	Wydajność zależna od użytego adsorbentu
Można zaprojektować	Możliwość przystosowania	>10	Brak dodatków związków chemicznych, niski koszt	Powstaje szlam, wymaga filtracji
-	Pełna, usuwa	>100	Usuwa jony metali oraz związki organiczne	Długi czas, ograniczone zastosowanie
Negatywny	-	>10	Zajmuje mało miejsca	Wysoki koszt początkowy oraz utrzymania
Brak	Pełna, degraduje	-	Minimalizacja osadów chemicznych	Brak zastosowania w przemyśle, brak recyklingu
-	Pełna	>100	Przyjazna środowisku, wysoki stopień akumulacji	Długi czas trwania, fitotoksyczne w wysokich stężeniach

	Selektywność	Brak	Ograniczona, zależna od pH	Średnia	Średnia	Ograniczona	Brak	Brak	Brak
	Zakres pH	Pełny	Ograniczony	-	Pełny	-	Ograniczony	Ograniczony	Pełny
Technika	Wodorotlenki	Redukcja chemiczna	Siarczki	Adsorpcja	Procesy elektrochemiczne	Fotokataliza	Filtracja membranowa	Bioremediacja	Fitoremediacja

Temperatura podczas tego etapu mieściła się w przedziale $-5-5^{\circ}\text{C}$ ze względu na możliwość wydzielania się szkodliwych tlenków azotu. W wyniku tej reakcji otrzymany został chlorek kwasu pirydyno-2-karboksyhydroksamowego. Ostatecznie związek ten w wyniku reakcji z diheksyloaminą w obecności trietyloaminy utworzył *N,N*-diheksylo-*N'*-hydroksypirydyno-2-karboksyimidoamid (DH2PIA).



Rys. 12. Procedura syntezy *N,N*-diheksylo-*N'*-hydroksypirydyno-2-karboksyimidoamidu (Aksamitowski i in. 2017).

W analizie procesu redukcji, jako rozpuszczalniki dla fazy organicznej użyto alifatyczny: heptan (POCH) oraz aromatyczny: toluen (POCH). Fazę wodną stanowiły roztwory dichromianu potasu (POCH) o różnym pH (od 0 do 10) regulowanym przy pomocy kwasu siarkowego(VI) (Chempur) oraz wodorotlenku sodu (Chempur). W celu określenia zdolności redukcyjnych związku, faza wodna zawierająca 100 ppm jonów Cr(VI) była kontaktowana z fazą organiczną zawierającą 1% (w/o) DH2PIA w heptanie i toluenie. Stosunek faz W/O wynosił 1, a czas zawierał się w przedziale od 0 do 240 min. Wszystkie próby były przeprowadzone w temperaturze pokojowej, przy dostępie do powietrza i w obecności światła słonecznego. Po określonym czasie, oznaczano stężenie jonów chromu w fazie wodnej. Cr(VI) został oznaczony metodą kolorymetryczną z użyciem spektrofotometru UV-VIS SPECORD M42 ($\lambda=543\text{ nm}$), wykorzystując difenylkarbazyd, jako odczynnik kompleksujący. Sumę jonów Cr(VI) i Cr(III) oznaczono wykorzystując spektrometr ICP-OES Varian 720 ($\lambda=267,716\text{ nm}$).

3. Wyniki i dyskusja

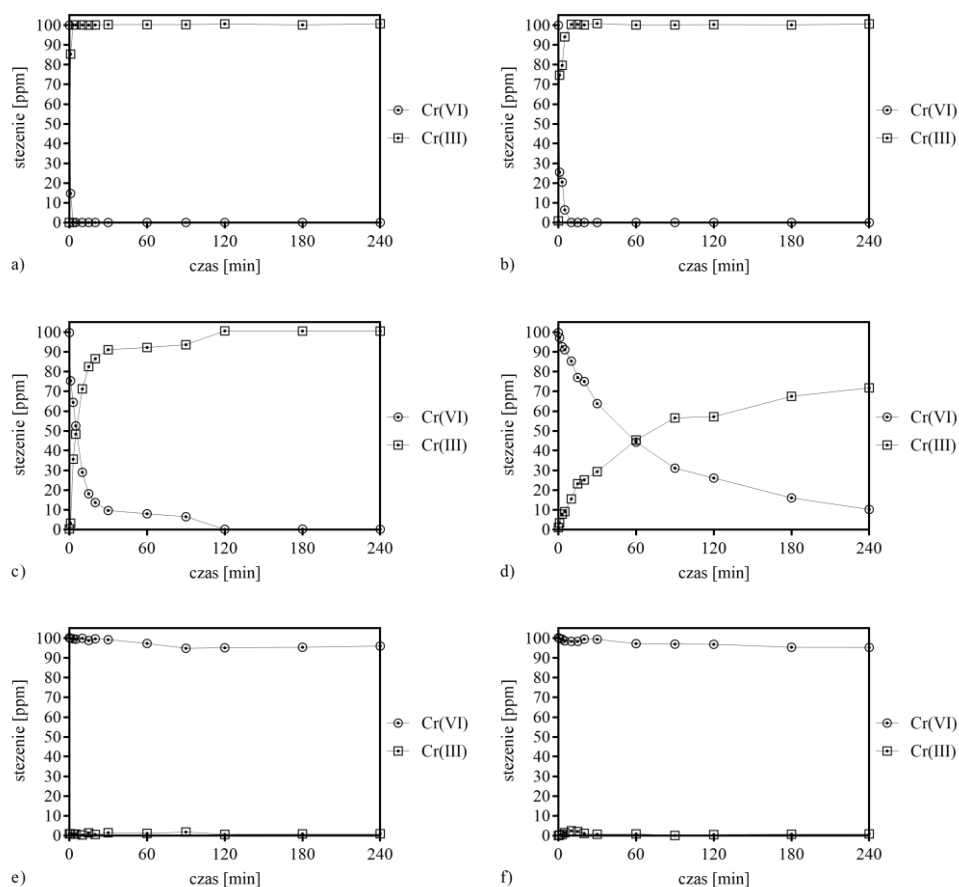
Synteza *N,N*-diheksylo-*N'*-hydroksypirydino-2-karboksyimidoamidu przebiegła z całkowitą wydajnością ~73%. Czystość zsyntezowanego związku została potwierdzona metodami spektroskopowymi (FT-IR, ^1H oraz ^{13}C -NMR).

FT-IR [cm^{-1}]: 3253 (O-H), 2954, 2929, 2856 (C-H), 1681 (C=N), 1608, 1585, 1568 (C=C, C=N), 1465, 1434 (C-H), 925 (N-O), 794 (C-H);

^1H -NMR (CDCl_3 , D_2O) δ in ppm: 8.70 (d, 1H, 4.65 Hz, Hpy(6)), 7.78 (t, 1H, Hpy(5)), 7.42 (d, 1H, 7.83 Hz, Hpy(3)), 7.30 (t, 1H, Hpy(4)), 3.20 (t, 2H, N-CH), 3.12 (t, 2H, N-CH'), 2.99 (m, 2H), 2.89 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.52 (m, 2H), 1.40 (m, 2H), 1.28 (m, 2H), 1.25 (m, 2H), 1.18 (m, 2H), 0.84 (t, 3H, CH_3 , CH_3');

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ in ppm: 158.33 (C=N), 151.12 (Hpy(2)), 148.85 (Hpy(6)), 135.79 (Hpy(3)), 124.03 (Hpy(5)), 122.99 (Hpy(4)), 51.27 (N-C), 48.13 (N-C'), 47.30, 45.38, 31.00, 30.69, 26.89, 26.11, 25.30, 21.94, 13.48, 8.13.

Odejmując od sumarycznej zawartości jonów chromu w fazie wodnej ten na +6 stopniu utlenienia wyznaczono jego zawartość na +3 stopniu. Na Rys.2 można zaobserwować jak zmienia się stężenie jonów chromu w fazie wodnej na poszczególnych stopniach utlenienia w zależności od pH i czasu kontaktu.



Rys. 2. Redukcji jonów chromu z +6 do +3 stopnia utlenienia w pH a,b) 0, c,d) 1,5 e,f) ≥3,5; DH2PIA w: a,c,e) heptanie, b,d,f) toluenie.

W pH 0 oraz 1,5 najefektywniej zachodzi redukcja jonów Cr(VI) do Cr(III), czasy redukcji są krótsze gdy zastosowanym rozpuszczalnikiem jest heptan. Lecz gdy zastosowanym

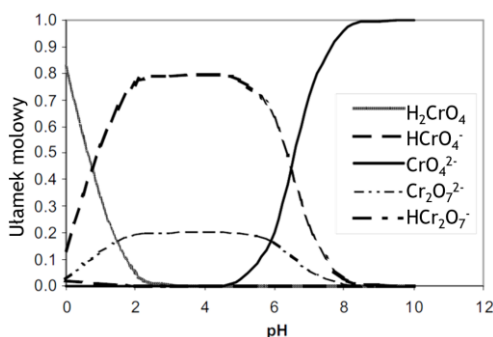
rozpuszczalnikiem jest toluen widoczna jest niewielka ekstrakcja jonów Cr(VI) lub Cr(III) w fazie organicznej, szczególnie widać to przy pH=1,5 (Rys.2d).

W celu określenia aspektu kinetycznego procesu, na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono stałe szybkości reakcji. Ze względu na fakt, że stężenia kwasu i DH2PIA, były kilkunastokrotnie wyższe niż stężenie jonów Cr(VI) mogły zostać uznane za stałe w trakcie reakcji redukcji. Dlatego do wyznaczenia kinetyki posłużono się modelami pseudozerowego, pseudopierwszego oraz pseudodrugiego rzędu. Obliczone parametry zestawiono w tabeli (Tab.2).

Tab. 5. Stałe szybkości reakcji oraz współczynniki korelacji, dla różnych modeli kinetyk.

Rozpuszczalnik		Toluen		Heptan	
pH	Rząd reakcji	k	r ²	k	r ²
0	0	4.7515	0.9299	3.6863	0.7521
	1	0.4754	0.8804	1.8743	0.9412
	2	14.296	0.8707	0.0265	0.8625
1.5	0	1.2462	0.9721	4.9511	0.9054
	1	0.014	0.9775	0.0943	0.9879
	2	0.0002	0.9793	0.0033	0.9934
≥3.5	0	0.2966	0.9524	0.1392	0.9672
	1	0.0030	0.9517	0.0014	0.9676
	2	0.00003	0.9511	0.00001	0.9679

Wyznaczone stałe szybkości redukcji jonów chromu (k) sugerują, że reakcja przebiega według modelu kinetyki pseudopierwszego rzędu. Ponadto możemy zauważyć, że wraz ze wzrostem pH stałe szybkości maleją. Może to mieć związek z ilością kwasu obecnego w roztworze, a który odgrywa istotną rolę w procesie redukcji.



Rys. 3. Wpływ pH na występowanie form Cr(VI) (Sadikin i in. 2007).

Rys.3 przedstawia zmiany w zawartości różnych form jonów Cr(VI) w zależności od pH. W zakresie gdzie najefektywniej zachodziła redukcja dominuje przede wszystkim forma kwasu chromowego oraz anionu wodorochromianowego. W tak silnie kwaśnym środowisku na granicy styku faz następuje protonowanie atomu azotu i utworzenie pary jonowej z anionem wodorochromianowym, po czym dochodzi do redukcji, a zredukowana forma chromu jest transportowana do fazy wodnej. Dodatkowo należy zaznaczyć, że istotną rolę w procesie redukcji może odgrywać obecność światła słonecznego, ponieważ eksperyment przeprowadzony w pomieszczeniu pozbawionym dostępu do światła się nie powiódł.

4. Wnioski

N,N-diheksylo-*N*'-hydroksypirydino-2-karboksyimidoamid (DH2PIA) jest efektywnym reduktorem jonów Cr(VI) z roztworów silnie kwaśnych (pH≤1,5). Potrafi zredukować całkowicie 100

ppm jonów metalu zawartych w roztworze. DH2PIA w przebadanym zakresie pH nie wykazuje właściwości kompleksujących jony Cr na +6 oraz na +3 stopniu utlenienia, na istotnym poziomie. We wszystkich przypadkach gdy zastosowanym rozpuszczalnikiem organicznym był alifatyczny heptan, czasy redukcji były krótsze niż w przypadku aromatycznego toluenu. Wyznaczone stałe szybkości reakcji wskazują, że redukcja zachodzi zgodnie z modelem kinetyki pseudo-pierwszego rzędu. Określenie wpływu światła słonecznego na proces wymaga przeprowadzenia dodatkowych badań.

5. Literatura

- Aksamitowski P, Wieszczycka K, Wojciechowska A i in. (2017) Efficient Synthesis of Long-Chain N'-hydroxy-N-alkyl- and -N,N-dialkylpyridinecarboximidamides, *Modern Organic Chemistry Research* 2(1): 17–24
- Esterhuizen-Londt M, Schwartz K, Balsano E i in. (2016) LC-MS/MS method development for quantitative analysis of acetaminophen uptake by the aquatic fungus *Mucor hiemalis*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 128: 230–235
- Joutey NT, Sayel H, Bahafid W i in. (2015) Mechanisms of hexavalent chromium resistance and removal by microorganisms. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 233: 45–69
- Kaprara E, Simeonidis K, Zouboulis AI i in. (2013) Evaluation of current treatment technologies for Cr(VI) removal from water sources at sub-ppb levels. *Proceedings of the 13th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST) Athens, Greece, 5-7 September 2013*, CEST2013_0385
- Kozłowski CA, Walkowiak W (2002) Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes, *Water Research* 36: 4870–4876
- MacAdams LA, Buffone GP, Incarvito CD i in. (2005) A Chromium Catalyst for the Polymerization of Ethylene as a Homogeneous Model for the Phillips Catalyst. *Journal of the American Chemical Society* 127(4): 1082–1083
- Madhavi V, Reddy VB, Reddy KG i in. (2013) An Overview on Research Trends in Remediation of Chromium. *Research Journal of Recent Sciences* 2(1): 71–83
- Sadikin AN, Ab. Muis Z, Saha B (2007) Removal of chromium (VI) with Aliquat 336 impregnated in Amberlite XAD-16. I. Batch mode sorption studies. *Jurnal Teknologi* 46(F): 1–10
- Sreeram KJ, Ramasami T (2003) Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium. *Resources, Conservation and Recycling* 38(3):185–212
- Tenório JAS, Espinosa DCR (2001) Treatment of chromium plating process effluents with ion exchange resins. *Waste Management* 21(7): 637–642
- Wójcik G, Hubicki Z (2011) Reduction of chromium(VI) ions from aqueous solutions by using the solvent impregnated resin, *Challenges of modern technology* 2(3): 41–43

18. Płytki obwodów drukowanych – od gramofonów po loty w kosmos

Printed circuit boards - from gramophones to space flights

Wojciechowska Irmína, Aksamitowski Przemysław, Wieszczycka Karolina

Zakład Chemii Organicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Karolina Wieszczycka

Wojciechowska Irmína: irmina.w.wojciechowska@doctorate.put.poznan.pl

Słowa Kluczowe: płytki drukowane, metale ciężkie, przemysł miedzi

Streszczenie

Niniejsza monografia stanowi wstęp i przegląd tematyki związanej z przemysłem płytek obwodu drukowanego. Zawiera podstawowe informacje dotyczące zastosowania i budowy płytek PCB, przemysłowych aspektów ich wytwarzania oraz powszechności płytek obwodu drukowanego jako elementów elektronicznych niezbędnych we współczesnym świecie. Artykuł skupia uwagę na problemie generowania odpadów zawierających jony metali ciężkich, które stanowią potencjalne zagrożenie dla środowiska oraz wskazuje drogi ich eliminacji. Poruszonym aspektem jest również wpływ metali ciężkich pochodzących ze źródeł antropomorficznych na zdrowie człowieka.

1. Rys historyczny

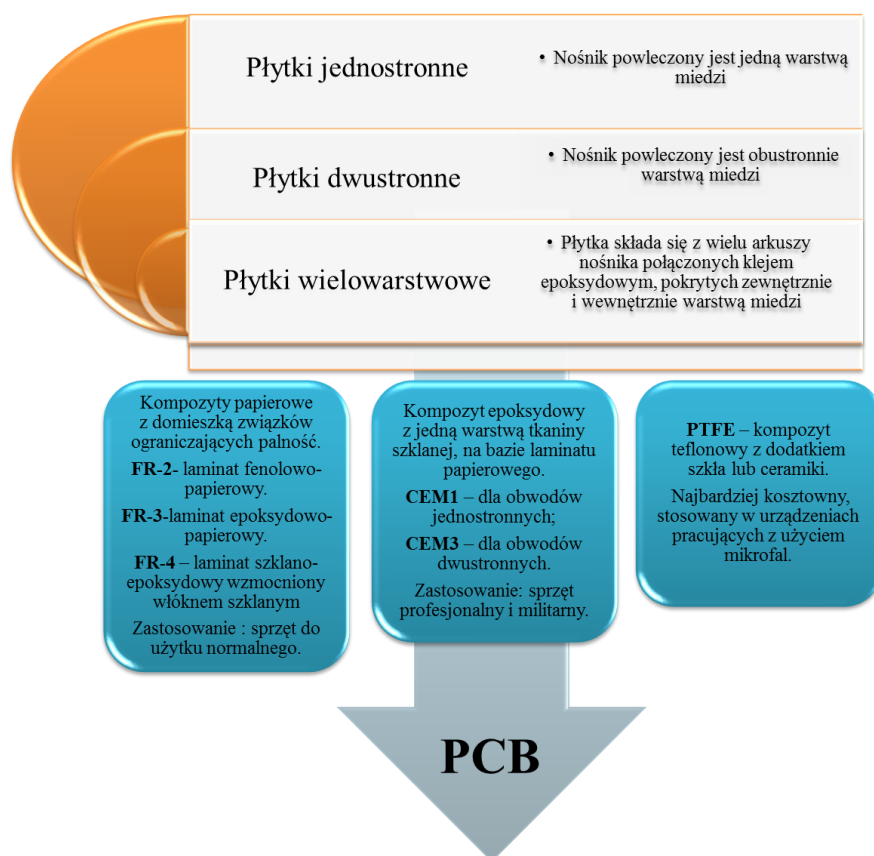
Druga połowa XIX wieku nazywana jest wiekiem elektryczności, co związane jest bezpośrednio z gwałtownym rozwojem techniki. Na świecie pojawiła się nie tylko słynna żarówka, wynaleziona przez Thomasa Alwisa Edisona, lecz również urządzenia o wiele bardziej skomplikowane, takie jak gramofony, radioodbiorniki, a w późniejszych czasach również telewizory. Wzrastający poziom skomplikowania budowy nowych urządzeń elektrycznych przyczynił się do powstawania nowych problemów. Pierwszym z nich była rosnąca liczba połączeń elektrycznych w obrębie jednego urządzenia, drugim natomiast pogorszenie jakości przewodzenia prądu ze względu na mnogość połączeń. Już na początku XX wieku próbowano radzić sobie z tym problemem, stosując z powodzeniem tzw. drukowane deski druciane. Stanowiła je kanwa, zwana w języku elektryków chassis, na której wzór płytki tworzyły przynitowane, płaskie i cienkie mosiężne druciki. Choć taka płytka działała, często przyjmowała niewiarygodne formaty, była nieporęczna i wymagała regularnych napraw. Do konstrukcji chassis używano takich materiałów jak drewno, bakelit, płyta pilśniowa lub metalowa rama. Do wad pierwszych na świecie płytek drukowanych należała również niemała cena.

Lata dwudzieste XX wieku przyniosły kolejne badania i rozwój technologii związanej z płytkami. Niemieccy naukowcy zastosowali płytki obwodów drukowanych konstruując miny morskie, zaś Amerykanie wykorzystali je w zapalnikach zbliżeniowych, zwiększając tym samym skuteczność rażenia pocisku dziesięciokrotnie. Sukces odniesiony w wykorzystaniu obwodów drukowanych skłonił Amerykanów do pogłębienia badań nad tymi elementami.

Na kolejny przełom trzeba było jednak czekać aż do lat pięćdziesiątych, kiedy to powrócono do wynalazku Maxa Scoopa i zastosowano nową technikę produkcji płytek – poprzez pokrycie metaliczną farbą w sprayu, stosując jednocześnie maskę wyciętą w odpowiednie wzory. Pozwoliło to na usprawnienie produkcji oraz obniżenie kosztów wynalazku. W 1956 roku Urząd Patentowy Stanów Zjednoczonych po raz pierwszy w historii opublikował zgłoszenie patentowe „Process of Assembling Electrical Circuits”, opisujące metodę wykonywania obwodów drukowanych. Lata siedemdziesiąte rozpoczęły proces miniaturyzacji płytek dzięki zastosowaniu techniki lutowania gorącym powietrzem. Jeszcze lepsze efekty dało zastąpienie elementów przewlekanych płytek częściami do montażu powierzchniowego w latach osiemdziesiątych oraz poprawienie integracji sygnału i szybkości jego przekazu w późniejszej dekadzie. Miniaturyzacja płytek drukowanych trwa po dziś dzień (Khandpur 2005, Harper 2003).

2. Budowa płytki obwodu drukowanego

Podstawowym elementem płytki drukowanej jest warstwa izolatora w postaci arkusza wykonanego z materiału o właściwościach dielektrycznych. Grubość warstwy izolatora wynosi od 0,2 do 3,2 mm. W zależności od rodzaju materiału, z jakiego jest on wykonany, obwody cechują się różną giętkością i wytrzymałością (<http://solitech.pl/pl/>). Szczegóły dotyczące wykorzystywanych izolatorów przedstawia rys. 1.



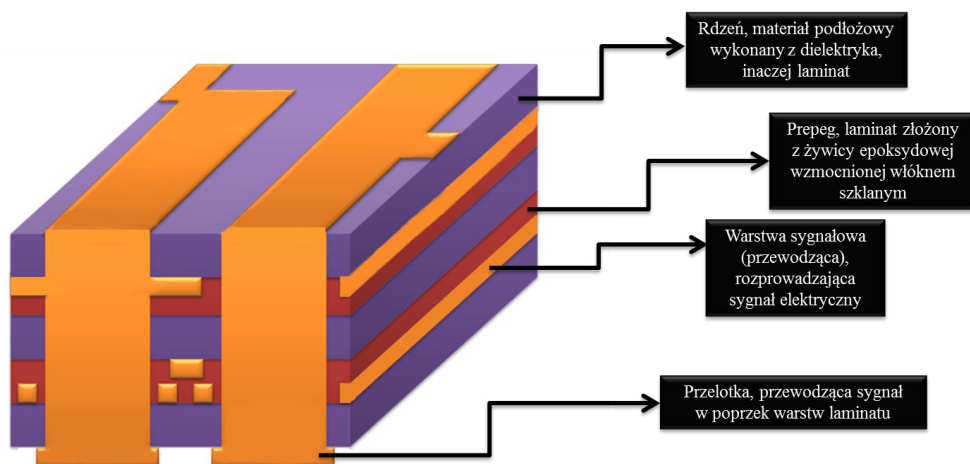
Rys. 13. Podstawowe informacje dotyczące budowy płytek drukowanych.

Arkusze nośnika pokryte są warstwą folii miedzianej o zróżnicowanej grubości, w zależności od przeznaczenia płytek. Wyróżnić należy płytki o grubości warstwy miedzi wynoszącej 18, 35, 70 i 105 μm . Grubość warstwy metalicznej wpływa na rezystancję i jest wobec niej odwrotnie proporcjonalna. Po naniesieniu na płytkę rysunku połączeń, warstwę miedzi poddaje się trawieniu (więcej informacji na temat procesu trawienia zawiera rozdział 4), dzięki czemu uzyskuje się mapę ścieżek, przelotek i otworów o funkcji przewodzącej. Kolejnym krokiem jest pokrycie warstwy miedzi charakterystyczną maską przeciwłutowniczą o zielonej barwie (ang. solder mask), która chroni miedź przed zaśniedzieniem i zapewnia dłuższy czas pracy płytki drukowanej. Punkty lutownicze zabezpiecza się dodatkowo stopem cynowym (metoda cynowania HASL) bądź warstwą niklu z powierzchniowym złoceniem (metoda ENIG). Ze względu na wysoką toksyczność zrezygnowano ze stosowania stopu cyny z ołowiem (<https://www.pcb-solutions.com/>).

Biorąc pod uwagę rodzaj płytki, jaką projektujemy, wyróżnić można trzy rodzaje ścieżek przewodzących:

- ścieżki zwykłe, charakterystyczne przede wszystkim dla zwykłych, jednostronnych i dwustronnych płytek jednowarstwowych,

- ścieżki sygnałowe (paskowe) niesymetryczne – stosowane w układach dwuwarstwowych, wyróżniające się wartościami impedancji,
- ścieżki sygnałowe (paskowe) symetryczne – umieszczane pomiędzy arkuszami laminatu w płytkach trójwarstwowych.



Rys. 14. Schemat budowy płytki drukowanej z zaznaczeniem najważniejszych elementów konstrukcyjnych.

O tym, jaki rodzaj ścieżki zostanie wykonany na projektowanej płytce decyduje również grubość arkusza laminatu, której musi odpowiadać grubość nałożonej folii miedzianej oraz parametry związane z przyrostem temperatury oraz spadkami napięcia podczas działania obwodu. Podczas projektowania ścieżek należy wziąć pod uwagę indukcyjność ścieżek oraz możliwość występowania pomiędzy nimi przebić. W celu uniknięcia tego wykonuje się tzw. Test HiPot, polegający na ocenie minimalnej grubości izolatora którą należy zastosować w danym układzie. Dokładne informacje, pomocne podczas projektowania ścieżek, znajdują się w specjalistycznych normach. Niektóre założenia można również sprawdzić dzięki programom obliczeniowym dostępnym na stronach [www on-line \(http://www/creepage.com/\)](http://www/creepage.com/), <http://circuitcalculator.com/>).

Następnym istotnym elementem obwodów drukowanych są punkty lutownicze, służące tworzeniu połączeń z innymi fragmentami układu, pojedyncze lub wielokrotne. Powstają one w wyniku utworzenia pola lutowniczego na otworze montażowym, poddanym wcześniej procesowi metalizacji. Metalizację wykonuje się na drodze galwanizacji. Kształt i wielkość punktu lutowniczego zależy od ciężaru elementu, który jest w danym punkcie podłączony. Wyróżnić możemy w ten sposób punkty pierścieniowe, owalne, kwadratowe i prostokątne. Od kształtu i ciężaru wprowadzanego elementu zależy również ilość lutu, który zostanie użyty oraz bezpośrednia średnica otworu montażowego, różna w zależności, czy planuje się montaż ręczny, czy automatyczny.

Ostatnim z elementów są tzw. punkty referencyjne, stanowiące podłoże dla elementów montowanych powierzchniowo, takich jak rezystory lub kondensatory. Muszą one charakteryzować się gładką powierzchnią oraz kształtem i wymiarami dokładnie dostosowanymi do montowanego elementu. Ponadto wymagane jest, by były one pozbawione folii miedzianej oraz folii maskującej (Riley 2013, Sood i Pecht 2011).

3. Zastosowanie płytek obwodów drukowanych

Płytki w czasie swojego użytkowania poddawane są różnym wpływom środowiskowym. Do czynników wpływających na czas pracy płytki PCB zaliczyć można:

- temperaturę – zbyt niska lub zbyt wysoka może prowadzić do uszkodzenia izolatora, wystąpienia naprężenia mechanicznego i w efekcie pojawienia się pęknięć. To samo dotyczy dużych wahań temperaturowych,
- wilgotność – zbyt wysoka prowadzić może do pęcznienia i uszkodzenia izolacji lub wystąpienia reakcji chemicznych. Zbyt niska wilgotność związana jest z występowaniem zjawiska adsorpcji, czyli powierzchniowego gromadzenia się wody na powierzchni płytki, które również prowadzi do pękania płytki,
- ciśnienie – wysokie ciśnienie prowadzi do odkształcania płytki wskutek sprężania materiału, niskie natomiast obniża wytrzymałość napięciową izolatora.

To, w jakich warunkach pracować będzie dany układ i w jakie będzie zastosowanie gotowej płytki podyktowane jest jej parametrami wytrzymałościowymi (Khandpur 2005). Przykłady zastosowań w zależności podstawowego parametru, jakim jest temperatura, dla najbardziej popularnych izolatorów zostały zawarte w tabeli 1.

Tabela 6. Przykładowe zastosowania płytek PCB.

Rodzaj izolatora	Maksymalna temperatura pracy [°C]	Przykłady zastosowania	Przybliżony czas życia przedmiotu [lata]
FR-2	105	Użytkowe, komputery	1-5
FR-3			
FR-4			
CEM-1	150	Lotnictwo, przemysł, militaria	5-10
CEM-2			
PTFE	225	Silniki samochodowe, urządzenia mikrofalowe	5

Powszechność zastosowań płytek obwodów drukowanych związana jest z dążeniem do miniaturyzacji urządzeń elektronicznych. Trend ten należy do najbardziej użytecznych w XX wieku i kontynuowany jest nadal, co można zaobserwować w życiu codziennym, porównując kształty i rozmiary telefonów komórkowych, telewizorów i komputerów oraz wielu innych urządzeń.

Jako osobną kategorię płytek wyróżnia się płytki z grubymi warstwami folii miedzianej, jedno, dwu lub wielowarstwowe. Należą do nich płytki, w których grubość mozaiki przekracza 105 μm . Gruba warstwa metalu, który doskonale przewodzi prąd elektryczny oraz energię ciepłą poprawiła cechy wytrzymałościowe płytek, dzięki czemu poszerzyły się możliwości ich zastosowania, na przykład w produkcji, dystrybucji i zarządzaniu energią elementów systemów zasilania stosowanych w kosmonautyce. O popularności i powszechności układów PCB może świadczyć fakt, że wartość rynku płytek obwodów drukowanych w 2000 roku wynosiła 42 miliony dolarów, a popyt na folię miedzianą wynosi ponad 500 tysięcy ton rocznie. Złą wiadomością dla producentów stanowi fakt, że popyt ten coraz trudniej jest zaspokoić (Bech 2017).

4. Produkcja PCB

W zależności od rodzaju projektowanej płytki, można wyróżnić nawet do 40 etapów produkcyjnych. Różnice w produkcji muszą uwzględniać takie cechy produktu jak sztywność, elastyczność, grubość folii miedzianej, warstwowość układu czy rodzaj powłok izolujących (<http://solitech.pl/pl/>). Ponieważ produkcja płytek odbywa się w sposób zautomatyzowany, pierwszym krokiem jest stworzenie projektu gotowej płytki w dedykowanym do tego celu programie komputerowym. Gotowy projekt przedstawia wzór obwodów drukowanych, określa wielkość płytki, miejsca nawierceń i lutowania. Arkusz materiału dielektrycznego stanowiący rdzeń płytki przycinany jest zgodnie z projektem a jego powierzchnia przygotowywana jest odpowiednio chemicznie

i mechanicznie na nałożenie warstwy miedzi. Po nałożeniu i wywołaniu obrazu zbędną miedź trawi się w sposób chemiczny (ang. etching), a następnie zdejmuje się warstwę ochronną z pozostałej części miedzi tworzącej obwody i przygotowuje ją do pokrycia laminatem.

W kolejnym etapie płytka wzbogaca się o kolejną warstwę laminatu, następuje również jego obróbka – nawiercanie niezbędnych otworów, odfuszczenie powierzchni i pokrywanie jej kolejną warstwą miedzi na drodze elektrolitycznej. Ponownie zbędne fragmenty miedzi usuwane są w procesie etchingu.

W ostatnim etapie odbywa się nakładanie lutu oraz opcjonalnie cienkiej warstwy złota lub innych powłok ochronnych. Etapem końcowym jest czyszczenie gotowej płytki oraz testowanie jej parametrów, mające na celu upewnienie się, czy gotowy produkt nadaje się do sprzedaży (Riley 2013, Sood i Pecht 2011).

Chociaż przewodzącą warstwę miedzi można by zastąpić palladem, przewodzącym polimerem lub grafitem, miedź jednak należy wciąż do najczęściej stosowanego materiału o właściwościach konduktywnych. Wiąże się to z problemem oczyszczania i gospodarowania odpadami, które powstają w produkcji płytek PCB i zawierają jony miedzi. Tabela 2 zawiera podstawowe informacje dotyczące zanieczyszczenia środowiska jonami miedzi (Karol 2007, Piontek i inni 2014, Podsumowanie wyników badań: całkowita zawartość pierwiastków śladowych 2017).

Tabela 7. Toksyczność miedzi dla organizmów żywych.

Pierwiastek	Miedź (Cu)
Maksymalne dopuszczalne stężenie w glebie (mg/kg)	320
Pochodzenie antropologiczne	Rolnictwo, przemysł
Rozpuszczalność w wodzie	Tlenki miedzi łatwo rozpuszczalne
Działanie na organizmy roślinne	Kumuluje się w korzeniach, zielonych częściach nadziemnych, w skrajnych przypadkach nawet w nasionach; zaburza syntezę chlorofilu
Działanie na organizmy zwierzęce	Hemoliza, uszkodzenie wątroby, uszkodzenie nerek
Działanie na organizmy wodne	Silnie toksyczna
Działanie na organizm ludzki	Uszkodzenie wątroby, nerek i naczyń włosowatych, biegunka, bolesność jelit, spadek stężenia hemoglobiny; kumuluje się w wątrobie

Etapem generującym najwięcej szkodliwych jonów miedzi jest wytrawianie. W wyniku tego procesu powstają duże ilości roztworów wodnych o specyficznym składzie, które muszą być odpowiednio oczyszczone, gdyż w przeciwnym razie stanowią zagrożenie dla środowiska naturalnego oraz pośrednio dla zdrowia człowieka. W procesie tym stosuje się różne rodzaje roztworów trawiących, które zostały opisane w tabeli 3 (Zintegrowane Zapobieganie Zanieczyszczeniom i ich Kontrola 2016).

Zużyte roztwory potrawienne poddawane są procesowi oczyszczania i regeneracji, dzięki czemu mogą być ponownie wykorzystane w procesie. Kolejną kwestią, z jaką borykają się wytwórcy płytek jest powstawanie szkodliwych oparów podczas procesów wytrawiania, które znacznie utrudniają pracę i mogą czynić ją niebezpieczną dla człowieka. W celu rozwiązania tego problemu stosuje się urządzenia do ekstrakcji oparów, które wydzielają szkodliwe związki chemiczne z mieszaniny z parą wodną, tym samym je unieszkodliwiając. Składnikami szkodliwych par są najczęściej amoniak, kwas chlorowodorowy, tlenek azotu oraz miedź w postaci aerozolu (Zintegrowane Zapobieganie Zanieczyszczeniom i ich Kontrola 2016).

Miedź z roztworów wodnych usuwa się na wiele sposobów, do których należą ekstrakcja rozpuszczalnikowa, wymiana jonowa czy filtracja membranowa. Uzdadnianiem wód odpadowych

i regeneracją roztworów wytrawieniowych zajmują się specjalistyczne firmy chemiczne (<https://www.pcb-solutions.com/>).

Tabela 8. Rodzaje roztworów trawiących stosowanych w produkcji PCB oraz ich właściwości.

Rodzaj roztworu trawiącego	Właściwości
Wytrawiacze amoniakalne	Należą do nich sole amonowe (chlorkowe, siarczanowe, węglanowe). Metodę tę stosuje się tylko w przypadku, gdy wzór obwodu jest chroniony maską do wytrawiania (warstwa cyny nanoszona w procesie galwanizacji). Tlen atmosferyczny pełni w tym przypadku funkcję utleniacza. Temperatura procesu wynosi zwykle od 20 do 40°C, pH ~ 9. Do roztworu może przejść nawet 170 g/l miedzi.
Wytrawiacze kwaśne	Należy do nich roztwór wodny chlorku miedzi(II) z dodatkiem kwasu chlorowodorowego. Temperatura procesu wynosi ok 40°C, pH ~ 3. Bazowy roztwór wytrawiacza zawiera 200-240 mg/l HCl oraz 30 g/l Cu. Stosowane do wszystkich rodzajów płytek, oprócz tych z metalizacją otworów PTH.
Chlorek żelaza(III)	Wodny, kwaśny roztwór soli żelaza używany jest obecnie bardzo rzadko ze względu na swoje toksyczne właściwości. Można go stosować jako podstawowy wytrawiacz w domowej produkcji płytek obwodów drukowanych przez pasjonatów elektroniki, nie jest jednak zalecany.
Mieszanina kwasu siarkowego(VI) i nadtlenu wodoru	Wytrawiacz stosowany najczęściej do mikrotrawienia. Rolą nadtlenu wodoru jest utlenienie miedzi, dzięki czemu na powierzchni płytki nie tworzy się warstwa Cu(I) hamująca proces wytrawiania.

5. Recykling

Czas pracy płytek obwodów drukowanych zależy od ich zastosowania i może wynosić zarówno 1 rok, jak i 20 lat. Płytki PCB są powszechnie spotykanym elementem życia codziennego i ich obecność można zanotować niemal na każdym kroku. Nie powinno być zatem niespodzianką, że szacunkowy udział PCB w odpadach elektronicznych wynosi aż ok 3%. Ze względu na rosnący udział płytek PCB w tzw. electrowasting konieczne staje się znalezienie bezpiecznych i efektywnych rozwiązań recyklingu. Zadanie utrudnione jest przez zróżnicowaną budowę płytek (brak standaryzacji) oraz materiałów, z których są wykonane (tworzywa sztuczne, różnorodne metale, ceramika). Niektóre z tworzących płytkę materiałów zostały zastosowane w tak niewielkich ilościach, że ich odzysk jest praktycznie niemożliwy.

Głównym celem recyklingu PCB jest odzysk metali użytych do ich produkcji, w szczególności miedzi i cyny. Ponadto odzyskuje się z ich powierzchni te elementy, które mogą być ponownie wykorzystane przy produkcji płytek, poprzez demontaż selektywny (maszyna kieruje się specyficznym kształtem elementu) lub jednoczesny (poprzez odlutowanie wszystkich elementów i następną selekcję). Demontaż może odbywać się na drodze półautomatycznej. W kolejnym etapie rozdrabniacze młynowe kruszą płytkę na drobne fragmenty. Dzięki dużemu rozdrobnieniu łatwiej odzyskuje się metale, na drodze ługowania kwasowego lub zasadowego, lub poprzez wytopienie

w bardzo wysokiej temperaturze (ok. 1200°C). Otrzymany metal jest przetapiany i oczyszczany, np. elektrolitycznie.

Największym problemem do rozwiązania jest recykling pozostałego materiału izolacyjnego, który stanowi około 70% materiału płytki i obecnie zasila jedynie wysypiska śmieci (Kornacki 2004, Zintegrowane Zapobieganie Zanieczyszczeniom i ich Kontrola 2016).

6. Podsumowanie

Płytki obwodów drukowanych wykorzystywane są powszechnie do wszelkiego rodzaju wyrobów elektronicznych i na ich obecność natknąć możemy się niemal na każdym kroku. Towarzyszą nam nie tylko w życiu codziennym, obecne są również w sprzętach o wysokiej specjalizacji. Wniosek, że zastosowanie płytek drukowanych zrewolucjonizowało współczesną elektronikę nie jest przesadzony. Miniaturyzacja, jakiej dokonano dzięki obwodom drukowanym nie tylko wprowadziła nas w świat współczesnej elektroniki, ale też nigdy się nie zatrzymała. Szczególnie ze względu na rolę, jaką w życiu każdego korzystającego ze sprzętu elektronicznego człowieka odgrywają płytki PCB, ważne stają się zagadnienia bezpiecznego wytwarzania i skutecznego ich recyklingu. Tym bardziej, że zapotrzebowanie na płytki drukowane ciągle rośnie.

7. Literatura

- Bech D (2017) Ewolucja cen PCB produkowanych w Chinach, 2007-2017, <http://evertiq.pl/news/18618> (Dostęp 15.12.2017 r.).
- Harper CA (2003) Electronic materials and processes handbook, McGraw-Hill, 73-74.
- Karol W (2007) Metale ciężkie – źródła zanieczyszczeń i wpływ na środowisko, Wiadomości Zootechniczne, R. XLV, (3): 31-38.
- Khandpur RS (2005) Printed circuit boards: design, fabrication, assembly and testing, Tata-McGraw Hill, 373-378.
- Kornacki W (2004) Recykling płytek drukowanych, Recykling, (2): 25-28.
- Obwody drukowane, <http://solitech.pl/pl/> (Dostęp 15.12.2017r.).
- Piontek M, Fedyczak Z, Łuszczynska K, Lechów H (2014) Toksyczność miedzi, cynku oraz kadmu, rtęci i ołowiu dla człowieka, kręgowców i organizmów wodnych, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego, Inżynieria Środowiska, 155(35): 70-83.
- Podsumowanie wyników badań: Całkowita zawartość pierwiastków śladowych (2017), Monitoring Chemizmu Gleb Ornych Polski, http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/index.php?mod=wyniki&cz=G (dostęp 09.12.2017r.).
- Rigid Printed Circuit Boards Suppliers, <https://www.pcb-solutions.com/> (Dostęp 10.12.2017r.).
- Riley F (2013) Production and Electronic Packaging, The Electronics Assembly Handbook, Springer Science & Business Media, 105-107, 240-245.
- Sood B, Pecht M (2011) Printed Circuit Board Laminates, Wiley Encyclopedia of Composites, 1-11.
- Zintegrowane Zapobieganie Zanieczyszczeniom i ich Kontrola (2016) Dokument referencyjny na temat najlepszych dostępnych technik w zakresie obróbki powierzchniowej metali i tworzyw sztucznych, Komisja Europejska, 142-153.

19. Wyciskanie stopu aluminium otrzymanego z proszków z udziałem fazy ciekłej

Extrusion of aluminum alloy obtained from metal powders in semi-solid state

Zygula Krystian

AGH Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, Katedra Plastycznej Przeróbki Metali
Opiekun naukowy: dr Marek Wojtaszek

Zygula Krystian: kzygula@agh.edu.pl

Słowa klucze: wyciskanie na gorąco, metalurgia proszków, przeróbka plastyczna, mikrostruktura, własności wytrzymałościowe.

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki prób wyciskania na gorąco wyprasek z aluminium odkształcanych w temperaturze konwencjonalnej przeróbki plastycznej na gorąco oraz w zakresie występowania fazy ciekłej. Materiał do badań został przygotowany w procesie jednoosiowego prasowania proszku stopowego $Al17Si5Fe3Cu1,1Mg0,6Zr$, o dużej wielkości cząstek. Wypraski wyciskano w warunkach izotermicznych, w różnych temperaturach. Podczas procesu odkształcenia rejestrowano przebieg zmian siły w funkcji drogi stempla, co posłużyło do wykazania efektów związanych z pojawieniem się fazy ciekłej w objętości materiału. Próbkę bezpośrednio po wyciśnięciu zostały schłodzone z dużą prędkością. Określono wpływ temperatury oraz będącego jej efektem ułamka fazy ciekłej na stan mikrostruktury materiału po wyciskaniu oraz na jego wybrane własności wytrzymałościowe. Obserwacje mikrostruktury pozwoliły na identyfikację obszarów występowania fazy ciekłej oraz na oszacowanie zmian jej ilości wraz ze wzrostem temperatury. Własności wytrzymałościowe badanego stopu w stanie po odkształceniu realizowano poprzez pomiar twardości metodą Vickersa oraz prowadząc próbę jednoosiowego ściskania. Wykazano, że prowadzenie procesu odkształcenia na drodze wyciskania w warunkach współistnienia faz ciekłej i stałej skutkuje obniżeniem wielkości sił koniecznych od realizacji odkształcenia oraz prowadzi do wytworzenia materiału o dobrych właściwościach wytrzymałościowych.

1. Wstęp

Stopy aluminium z krzemem, znane też, jako stopy serii 3xxx lub 4xxx, stosowane są najczęściej do odlewania głowic cylindrów w silnikach spalinowych samochodów (Grieb i in. 2010). Z kolei wyciskane profile ze stopów aluminium stanowią główny materiał konstrukcyjny dla szkieletów niektórych nadwozi samochodowych, co pozwala na redukcję masy nawet o 40% (Miller i in. 2000). Ze względu na niską gęstość oraz bardzo dobrą odporność na korozję atmosferyczną stopy aluminium są również szeroko wykorzystywane w lotnictwie. Przykładowo stopy serii 7xxx są używane zarówno do produkcji poszycia samolotu oraz jako elementy konstrukcji (Fridlyander 2001).

Wyciskanie jest procesem przeróbki plastycznej stosowanym obecnie w skali przemysłowej do otrzymywania wyrobów o jednorodnym przekroju. Jako wsad do wyciskania mogą być stosowane zarówno półprodukty otrzymane w procesach odlewniczych jak również przygotowane z wykorzystaniem technologii metalurgii proszków. Produktami wyciskania mogą być między innymi pręty, rury, belki lub przewody. Wadą tego procesu jest konieczność stosowania dużych nacisków, szczególnie podczas odkształcenia materiałów o niskiej plastyczności (Rattanochaikul i in. 2010; Borowski i in. 2016). Obecnie technologią alternatywą dla konwencjonalnej przeróbki plastycznej na gorąco jest odkształcanie w zakresie dwufazowym. Prowadzenie procesu w temperaturach powyżej linii solidus prowadzi do zmiany mechanizmu odkształcenia, w efekcie odkształcenie następuje po granicach ziaren, gdzie zlokalizowana jest faza ciekła (Szczepanik, Wojtaszek 2004). Badania prowadzone w tym zakresie w ostatnich latach wykazały, że ze względu na obniżenie oporów płynięcia podczas odkształcenia w zakresie dwufazowym proces jest atrakcyjny

ekonomicznie, a otrzymane w ten sposób wyroby mogą mieć dobre własności wytrzymałościowe i korzystną mikrostrukturę (Chen i in. 2015; Akbarzadeh i in. 2015, Güven 2015).

2. Badania własne

2.1 Cel badań

Celem badań było wytworzenie z proszku stopowego Al17Si5Fe3Cu1,1Mg0,6Zr o dużej wielkości cząstek wyrobów w procesach prasowania i wyciskania w warunkach izotermicznych wyprasek, w temperaturach konwencjonalnej przeróbki plastycznej na gorąco i w zakresie występowania fazy ciekłej, a następnie ocena wpływu temperatury na wielkości sił koniecznych do wyciskania a także na stan mikrostruktury i wybrane własności otrzymanych w ten sposób tworzyw.

2.2 Materiał i metodyka badań

Materiałem do badań był proszek stopowy w postaci frakcji nadsitowej o składzie chemicznym podanym w tab. 1. Próbkę proszku o masie 75 g prasowano jednoosiowo w temperaturze pokojowej. Proces prowadzono w matrycy o średnicy $\varnothing 35$ mm, stosując przy tym nacisk jednostkowy 80 MPa. W efekcie otrzymano wypraski o gęstości 1,71 g/cm³ oraz gęstości względnej 59,4%.

Tab. 1. Skład chemiczny proszku przeznaczonego do badań.

Si	Fe	Cu	Mg	Zr	Al
17,0	5,0	3,0	1,1	0,6	Reszta

Wypraski wyciskano wspólnie w warunkach izotermicznych, na stanowisku badawczym składającym się z prasy hydraulicznej ZD-100 i układu do wyciskania na gorąco, złożonego z zestawu narzędzi oraz zestawu do kontroli i rejestracji temperatury. Proces prowadzono w temperaturach konwencjonalnej przeróbki plastycznej oraz w zakresie współistnienia fazy ciekłej i stałej. Zastosowano parametry technologiczne podane w tab. 2. Próbką otrzymana po wyciskaniu miała kształt pręta o średnicy $\varnothing 18$ mm.

Tab. 2. Parametry technologiczne procesu wyciskania wyprasek ze stopu Al17Si5Fe3Cu1,1Mg0,6Zr

Temperatura, °C	Prędkość stempla mm/s	Współczynnik wyciskania, -	Kąt nachylenia oczka matrycy	Chłodzenie
495, 505, 515, 525	0,15	3,8	45°	woda

Wyciśnięty materiał został przygotowany do obserwacji metalograficznych. Ocenie poddano także wybrane własności wytrzymałościowe. Wykonano badania twardości metodą Vickersa na przekroju poprzecznym próbek oraz przeprowadzono próbę jednoosiowego ściskania w celu określenia wytrzymałości materiału.

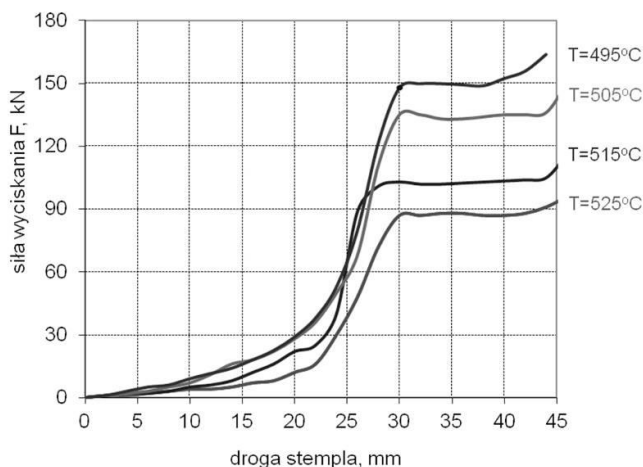
2.3 Wyniki i dyskusja

W trakcie procesu wyciskania wspólnego mierzono przebieg zmian siły wyciskania w funkcji drogi stempla. Wyniki pomiarów zestawiono na rys. 1. Na podstawie tego wykresu ustalono wielkości sił stabilizacji wyciskania i zestawiono je na rys. 2.

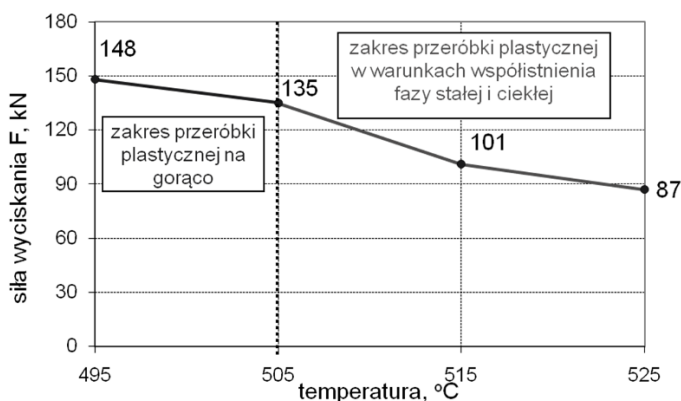
Na podstawie danych z rys. 1 i 2 stwierdzono, że w wyniku zwiększenia temperatury od 495 °C do 505 °C tj. w zakresie przyjętym jako konwencjonalna przeróbka plastyczna na gorąco, bez udziału fazy ciekłej, nastąpił jedynie nieznaczny spadek wartości siły. Dalsze zwiększenie temperatury, od 505 °C, w której przyjęto początek zakresu współistnienia fazy ciekłej i stałej, do 515 °C oraz powyżej, powodowało znacznie większy spadek sił koniecznych do realizacji wyciskania wyprasek. Wyniki te wskazują, że podczas przejścia materiału w zakres dwufazowy nastąpiła częściowa zmiana mechanizmu odkształcenia.

W celu umożliwiania oceny stanu mikrostruktury powstałej po wyciskaniu, w tym jakościowej oceny udziału i rozlokowania fazy ciekłej w objętości materiału, próbki bezpośrednio po zakończeniu wyciskania chłodzono z dużą prędkością. Następnie wycięto z nich próbki do badań w

przekroju wzdłużnym, wraz z strefą przejścia materiału przez oczko matrycy, oraz w przekroju poprzecznym, gdzie materiał był wyciśnięty w całej objętości. Badania metalograficzne przeprowadzono na mikroskopie optycznym Leica DM4000M. Strefę przejścia materiału przez oczko matrycy pokazano na rys. 3a. Mikrostrukturę materiału na przekroju poprzecznym w stanie po wyciskaniu w założonych podczas testu temperaturach przedstawiono na rys. 4.



Rys. 1. Wpływ temperatury na przebiegi zmian siły w funkcji drogi stempla, zarejestrowane podczas wyciskania na gorąco wyprasek ze stopu Al17Si5Fe3Cu1,1Mg0,6Zr.

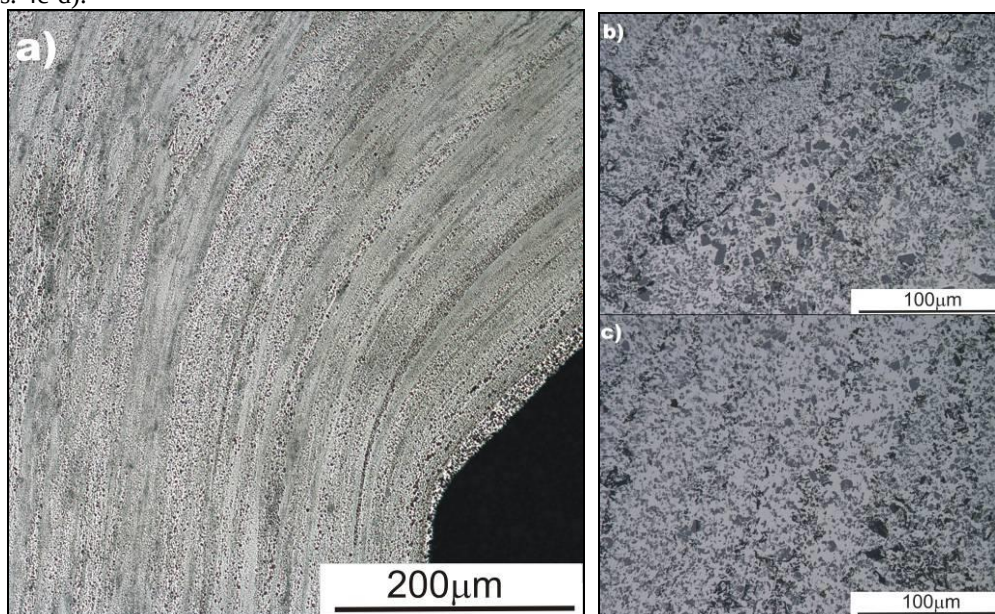


Rys. 2. Wpływ temperatury na wielkość siły stabilizacji wyciskania na gorąco wyprasek oraz współistnienia fazy ciekłej i stałej.

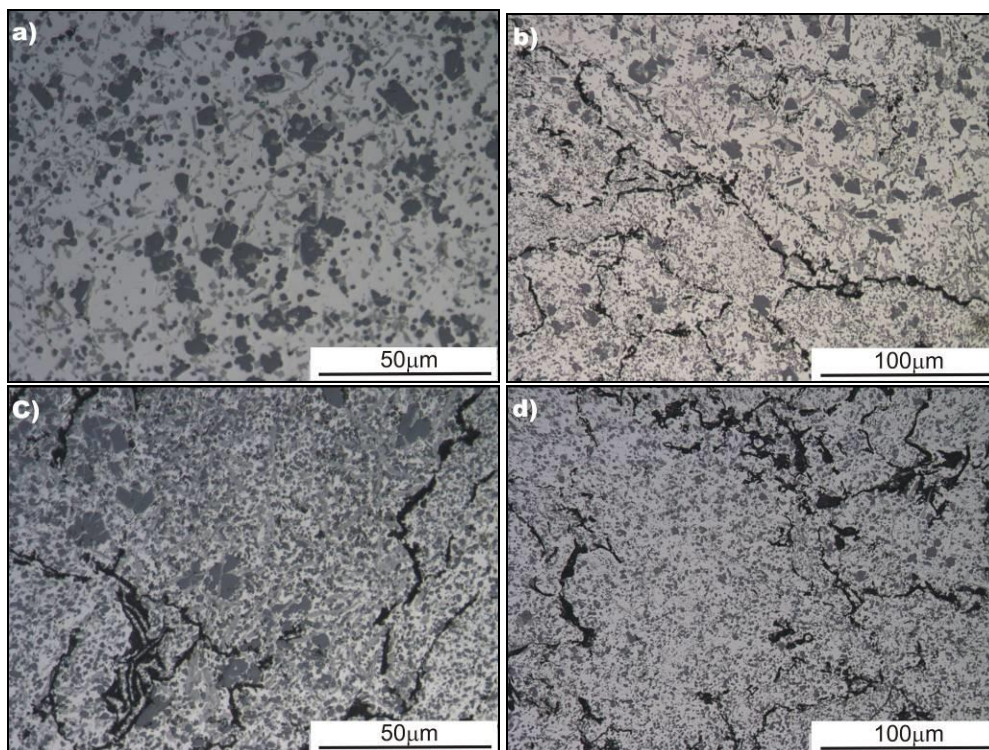
Rys. 3a przedstawia obszar płynięcia materiału w strefie odkształcenia, powstały w wyniku wyciskania w temperaturze 495°C, leżącej poniżej linii solidus. Podczas wyciskania nastąpiło wydłużenie ziaren oraz rozdrobnienie mikrostruktury. Nie zaobserwowano występowania stref martwych, co świadczy o poprawnym doborze kąta nachylenia oczka matrycy oraz pozostałych parametrów procesu. Obserwacje nie wykazały obecności porów, co wskazuje, że podczas odkształcenia na gorąco nastąpiło zagęszczenie porowatej wypraski. Na rys. 3b i 3c przedstawiono mikrostruktury badanego stopu w przekroju wzdłużnym, w stanie po wyciskaniu w temperaturach współistnienia fazy ciekłej i stałej. Mikrostruktura materiału, w skład, której również wchodzi zakrzepnięta faza ciekła, wykazuje ukierunkowanie zgodne z przebiegiem odkształcenia.

Struktury odkształconych materiałów, obserwowane na przekroju poprzecznym przedstawiono na rys. 4. W temperaturze konwencjonalnej przeróbki plastycznej na gorąco (rys. 4a) w mikrostruktura jest wyraźnie rozdrobniona, dobrze widoczne są eutektyki krzemu na osnowie aluminium. W temperaturze uznanej za początek współistnienia dwóch faz, czyli 505°C (rys. 4b), na

pierwotnych granicach cząstek proszku pojawia się faza ciekła. Wraz ze wzrostem temperatury zwiększał się udział obszarów zakrzepniętej fazy ciekłej, powstałych w wyniku szybkiego chłodzenia (rys. 4c-d).



Rys. 3. Zdjęcie makro na przekroju wzdłużnym próbki w stanie po wyciskaniu współbieżnym w temperaturze 495°C (a), oraz mikrostruktura na przekroju wzdłużnym próbki w stanie po wyciskaniu w temperaturze; b) 505°C, c) 525°C. Zgłady trawione.



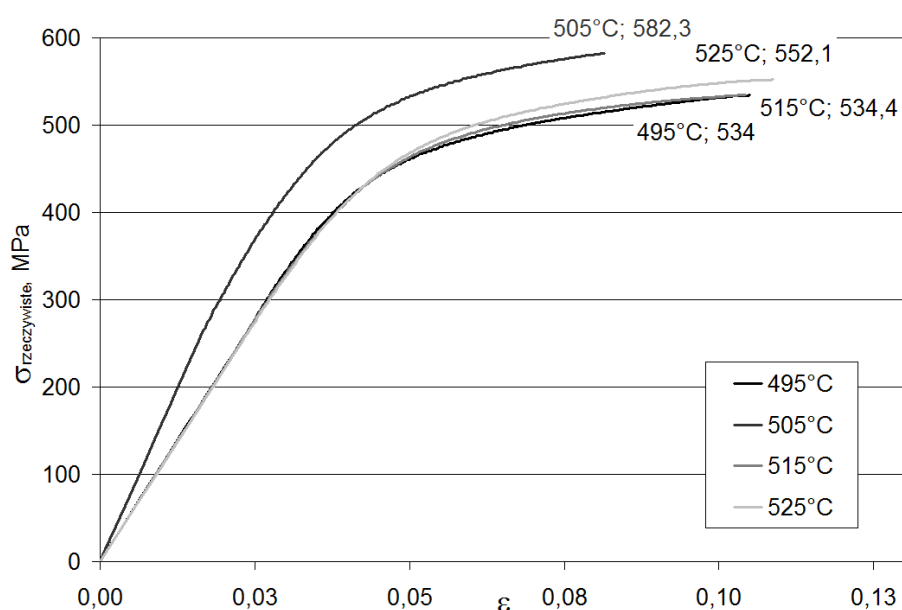
Rys. 4. Mikrostruktura próbek w stanie po wyciskaniu w temperaturze a) 495°C, b) 505°C, c) 515°C, d) 525°C, wyprasek ze stopu Al₁₇Si₅Fe₃Cu₁,1Mg_{0,6}Zr Zgłady na przekroju poprzecznym, trawione.

Pomiary twardości przeprowadzono metodą Vickersa, stosując twardościomierz Zwick 3212002. Badania prowadzono na przekroju poprzecznym próbki, pod obciążeniem 1kg. Wyniki pomiarów twardości w zależności od temperatury wyciskania zestawiono w tab. 3. Uzyskane wartości są podobne dla całego zakresu temperatur wyciskania. Największą twardość wykazano dla temperatury 505°C, którą przyjęto jako graniczną dla występowania fazy ciekłej.

Wytrzymałość badanego materiału określono w próbie jednoosiowego ściskania, którą prowadzono w temperaturze pokojowej, na maszynie Instron 1196. Wyniki testu zestawiono w tab. 3. Na rys. 5 przedstawiono przebieg zmian naprężenia rzeczywistego w funkcji odkształcenia.

Tab. 3. Porównanie własności wytrzymałościowych stopu Al17Si5Fe3Cu1,1Mg0,6Zr w zależności od temperatury wyciskania.

Temperatura	495°C	505°C	515°C	525°C
Twardość HV ₁	139	150	145	143
Wytrzymałość na ściskanie R _{sc} , MPa	608	606	588	611



Rys. 5. Przebieg zmian naprężenia rzeczywistego w funkcji odkształcenia rzeczywistego otrzymany w wyniku jednoosiowego ściskania próbek ze stopu Al17Si5Fe3Cu1,1Mg0,6Zr w stanie po wyciskaniu.

Na podstawie wyników z próby stwierdzono, że otrzymane wartości wytrzymałości na ściskanie są porównywalne dla materiałów wytworzonych na drodze konwencjonalnej przeróbki plastycznej na gorąco oraz w zakresie współistnienia dwóch faz. Nie zaobserwowano istotnych różnic w przebiegach zależności naprężenie rzeczywiste – odkształcenie rzeczywiste. Uzyskano podobną wartość odkształcenia niezależnie od temperatury wyciskania.

3. Wnioski

Na podstawie wyników badań tworzyw ze stopu Al17Si5Fe3Cu1,1Mg0,6Zr wytworzonych w procesie jednoosiowego prasowania proszku stopowego, a następnie wyciskania w warunkach izotermicznych, w temperaturach przeróbki plastycznej na gorąco oraz w zakresie współistnienia fazy ciekłej i stałej, stwierdzono, że:

- W wyniku zwiększenia temperatury wyciskania w zakresie przyjętym jako bez udziału fazy ciekłej zaobserwowano nieznaczny spadek wartości siły koniecznej do realizacji procesu. Podwyższanie temperatury od 505°C, którą przyjęto jako graniczną dla wystąpienia fazy

ciekłej, i przejście w ten sposób w zakres dwufazowy, spowodowało i znaczący spadek sił wyciskania.

- Obserwacje w skali makro (rys. 3a) wykazały poprawne płynięcie materiału podczas wyciskania na gorąco. Obserwowane w części wyciśniętej mikrostruktura jest drobnoziarnista i wykazuje ukierunkowanie zgodne z kierunkiem płynięcia.
- Udział na obserwowanych przekrojach obszarów, w których podczas wyciskania izotermicznego wystąpiła faza ciekła, zwiększał się w wyniku wzrostu temperatury w zakresie współistnienia dwu faz (rys. 4b-d). Faza ciekła występowała głównie na granicach pierwotnych cząstek proszku, obszary jej występowania były ukierunkowane zgodnie z kierunkiem płynięcia materiału.
- Twardość próbek kształtowanych w przyjętym podczas badań zakresie temperatur była porównywalna. Największą twardość stwierdzono dla próbek wyciskanych w temperaturze 505 °C, którą przyjęto jako graniczną dla wystąpienia fazy ciekłej w stopie.
- Badania nie wykazały istotnych zmian w wartościach wytrzymałości na ściskanie w wyniku zmiany temperatury wyciskania, nie stwierdzono też istotnych różnic w przebiegach zależności naprężenie rzeczywiste - odkształcenie rzeczywiste dla próbek wyciskanych izotermicznie w przyjętych temperaturach
- Wyciskanie izotermiczne wyprasek ze badanego stopu, prowadzone w warunkach konwencjonalnej przeróbki oraz w zakresie występowania fazy ciekłej prowadziło do otrzymania pozbawionych porów wyrobów o dobrych własnościach.
- Wyciskanie w warunkach izotermicznych w zakresie dwufazowym, prowadzone przy zaproponowanych w pracy parametrach, prowadzi do obniżenia koniecznych sił i może być z powodzeniem stosowane do kształtowania dobrej jakości wyrobów z niekorzystnej, nadsitowej frakcji proszku o składzie właściwym dla stopu Al17Si5Fe3Cu1,1Mg0,6Zr.

4. Literatura

- Akbarzadeh E, Picas JA, Baile MT (2015) Microstructure and properties of aluminum silicon/short fibre carbon composites fabricated by semi-solid thixomixing. *Material & Design* 88: 683-692.
- Borowski J, Płaczek G, Andrzejewski D i in. (2016) Właściwości mechaniczne wyciskanych profili ze stopów AlMg. *Obrobka Plastyczna Metali* vol. XXVII nr 4: 273-282.
- Chen G, Chen Q, Wang B i in. (2015) Microstructure Evolution and Tensile Mechanical Properties of Thixoformed High Performance Al-Zn-Mg-Cu Alloy. *Metals and Materials International* Vol. 21, No.5: 897-906.
- Fridlyander IN (2001) Aluminum alloys in aircraft in the periods of 1970 – 2000 and 2001 – 2015. *Metal Science and Heat Treatment* 43: 6-10.
- Grieb MB, Christ HJ, Plege B (2010) Thermomechanical fatigue of cast aluminum alloys for cylinder head applications – experimental characterization and life prediction. *Procedia Engineering* 2: 1767-1776.
- Güven EA (2015) An Investigation on the Effects of Pre-deformation and Temperature on Thixotropic Microstructure of AA2014 Aluminum Alloy. *Transactions- Indian Institute of Metals* 69(4).
- Miller WS, Zhuang L, Bottema J i in. (2000) Recent development in aluminum alloys for the automotive industry. *Materials Science and Engineering A280*: 37-49.
- Rattanochoaikul T, Janudom S, Memongkol N i in. (2010) Development of an Aluminum Semi-Solid Extrusion Process. *Journal of Metals, Materials and Minerals* 20: 17-21.
- Szczepanik S, Wojtaszek M (2004) Wybrane procesy przetwórstwa stopów i materiałów spiekanych. *Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne, Kraków*.

20. Zagęszczanie i wyciskanie na gorąco kompozytu na osnowie stopu aluminium umocnionego cząstkami węgla krzemu

Hot compaction and hot extrusion of aluminum alloy reinforced with silicon carbide particles

Zyguła Krystian

AGH Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, Katedra Plastycznej Przeróbki Metali
Opiekun naukowy: dr Marek Wojtaszek

Zyguła Krystian: kzygula@agh.edu.pl

Słowa kluczowe: kompozyt, metalurgia proszków, przeróbka plastyczna, mikrostruktura, własności wytrzymałościowe.

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki prób wyciskania na gorąco wyprasek otrzymanych z proszku stopowego Al17Si5Fe3Cu1,1Mg0,6Zr oraz kompozytu na jego osnowie umocnionego cząstkami węgla krzemu SiC800. Materiał do badań został przygotowany w procesie zagęszczania na gorąco proszku stopowego oraz mieszaniny kompozytowej. Wypraski wyciskano w warunkach izotermicznych. W trakcie odkształcenia rejestrowano przebieg zmian siły wyciskania w funkcji drogi stempla, co porównanie sił koniecznych do prowadzenia procesu w zależności od składu chemicznego materiału. Ocenie poddano stan mikrostruktury badanych materiałów, w stanie po zagęszczaniu oraz po przeróbce plastycznej na gorąco. Obserwacje mikrostruktury pozwoliły na określenie sposobu rozlokowania cząstek fazy umacniającej w osnowie. Badania własności wytrzymałościowych materiałów zagęszczonych oraz poddanych wyciskaniu realizowano poprzez pomiar twardości metodą Vickersa i prowadząc próbę jednoosiowego ściskania. Wyniki badań wykazały, że w efekcie realizacji procesów zagęszczania na gorąco oraz wyciskania współbieżnego otrzymano materiał pozbawiony porów oraz o korzystnej i regularnej mikrostrukturze. Wprowadzenie do osnowy fazy umacniającej skutkowało podniesieniem własności wytrzymałościowych.

1. Wstęp

Poprawę własności wytrzymałościowych stopu aluminium można osiągnąć poprzez wprowadzenie fazy umacniającej w postaci cząstek, w tym dyspersyjnych, jak również włókien krótkich lub ciągłych (Wojtaszek i Szczepanik 2003). Wytworzenie takich kompozytów na osnowie metalicznej może być prowadzone różnymi metodami, między innymi poprzez odlewanie, dyfuzję lub w procesach metalurgii proszków (Ghauri i in. 2013). Zastosowanie tej ostatniej technologii niesie z sobą wiele zalet, między innymi możliwość tworzenia różnych kompozycji składu chemicznego, uzyskanie korzystnej drobnoziarnistej mikrostruktury, czy też duży współczynnik wykorzystania materiału (Wojtaszek i Dudek 2010).

Własności kompozytu zależą przede wszystkim od własności faz składowych oraz od ilości, geometrii i sposobu rozlokowania fazy umacniającej. Kompozyty na osnowie stopów aluminium charakteryzują się niską gęstością oraz odpornością na korozję atmosferyczną, a także dobrymi własnościami trybologicznymi (Wojtaszek i Szczepanik 2003; Habibur i Rashed 2014; Canakci i in. 2015; Zakaria 2014). Dzięki temu z powodzeniem znajdują one zastosowanie w takich gałęziach przemysłu jak lotnictwo czy motoryzacja. Dodatkowo, ze względu na wysoką odporność na obciążenia dynamiczne, kompozyty na osnowie aluminium umacniane cząstkami SiC, znalazły zastosowanie w przemyśle obronnym, jako elementy ochronne uzbrojenia osobistego (Canakci i Varol 2014).

Przeróbka plastyczna, a w szczególności wyciskanie na gorąco kompozytów typu stop aluminium - cząstki węgla krzemu, jest obecnie przedmiotem wielu badań. Szczególną uwagę zwraca się na wielkość cząstek wprowadzanych do osnowy, ale również, na jakość mikrostruktury

oraz osiągnięcie wymaganych własności wytrzymałościowych w całej objętości wyrobu. Z tego względu kluczowym aspektem jest opracowanie zarówno metody przygotowania kompozytowego półproduktu jak też warunków jego przeróbki plastycznej, które pozwalają na uniknięcie zróżnicowania koncentracji cząstek fazy umacniającej w objętości kompozytu, co ma istotny wpływ na własności otrzymanego materiału. (Erturun i Karamis 2016; Penchal i in. 2017; Xin i in. 2017).

2. Badania własne

2.1 Cel badań

Celem badań była ocena wpływu wprowadzenia cząstek węgla krzemu SiC_{800} do stopu aluminium $\text{Al17Si5Fe3Cu1,1Mg0,6Zr}$ (Al17) na stan mikrostruktury oraz wybrane własności wytrzymałościowe otrzymanego w ten sposób kompozytu. Badano również parametry siłowe procesu wyciskania wyprasek wytworzonych z mieszaniny proszku stopowego i cząstek fazy umacniającej, które porównano z wynikami otrzymanymi dla nieumocnionej osnowy.

2.2 Materiał i metodyka badań

Materiałem wyjściowym do badań była frakcja podsitowa proszku o składzie podanym w tab. 1 oraz jego mieszanina z cząstkami węgla krzemu SiC_{800} . Gęstość teoretyczna materiału osnowy wynosiła $2,84 \text{ g/cm}^3$ fazy umacniającej $3,2 \text{ g/cm}^3$. Do prasowania na gorąco odważano takie ilości składników, aby uzyskać mieszaninę o zawartości 10% objętościowych fazy umacniającej w osnowie. Mieszanie prowadzono w mieszalniku dwustożkowym. Proces zagęszczania prowadzono w matrycy o średnicy $\varnothing 35 \text{ mm}$. Próbkę nagrzewano do temperatury 480°C , następnie przetrzymywano pod naciskiem 150 MPa przez czas 5 minut, Po zdjęciu nacisku próbkę wypychano z matrycy i chłodzono na powietrzu.

Tab. 1. Skład chemiczny proszku przeznaczonego do badań.

Si	Fe	Cu	Mg	Zr	Al
17,0	5,0	3,0	1,1	0,6	Reszta

Wypraski ze stopu aluminium oraz kompozytu poddano przeróbce plastycznej w procesie wyciskania współbieżnego. Proces prowadzono w warunkach izotermicznych, wykorzystując do tego układ na prasie hydraulicznej ZD-100 wraz ze zastawem narzędzi do wyciskania oraz kontroli i rejestracji temperatury. Parametry wyciskania podano w tab. 2. W efekcie otrzymano próbki w postaci pręta o średnicy $\varnothing 18 \text{ mm}$.

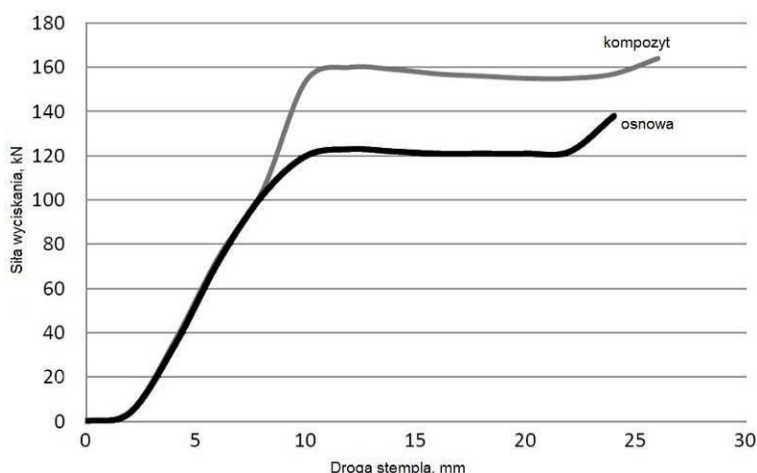
Z materiału po wyciskaniu zostały przygotowane zglądy do badań metalograficznych, oraz próbki do badań własności wytrzymałościowych. Obserwacje mikrostruktury prowadzono metodą mikroskopii świetlnej. Pomiar twardości prowadzono metodą Vickersa, próby jednoosiowego ściskania prowadzono w temperaturze pokojowej, na maszynie wytrzymałościowej Instron.

Tab. 2. Parametry technologiczne procesu wyciskania osnowy oraz kompozytu na bazie proszku aluminium.

Temperatura, $^\circ\text{C}$	Prędkość stempla mm/s	Współczynnik wyciskania, -	Kąt nachylenia oczka matrycy	Chłodzenie
480	0,15	3,8	45°	na powietrzu

2.3 Wyniki i dyskusja

Podczas wyciskania rejestrowano przebiegi zmiany siły w funkcji drogi stempla, wyniki zestawiono na rys. 1. Stwierdzono, że w wyniku wprowadzenia cząstek SiC_{800} siła potrzebna do realizacji procesu była o około 25 % wyższa, w porównaniu z materiałem nieumocnionym. W początkowej fazie procesu przebiegi zmian sił dla obu materiałów były zbliżone, ich zróżnicowanie nastąpiło w końcowej części etapu wstępnego procesu (rys. 1). Etap laminarny wyciskania osnowy i kompozytu różnił się wielkościami sił, natomiast jakościowo ich przebieg był podobny.

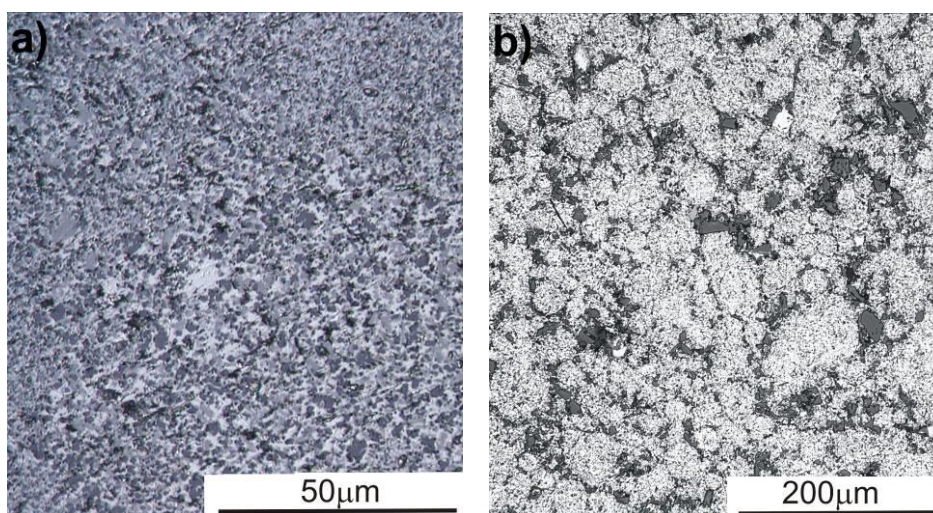


Rys. 1. Wpływ składu chemicznego na przebiegi zmian siły w funkcji drogi stempla, zarejestrowane podczas wyciskania na gorąco.

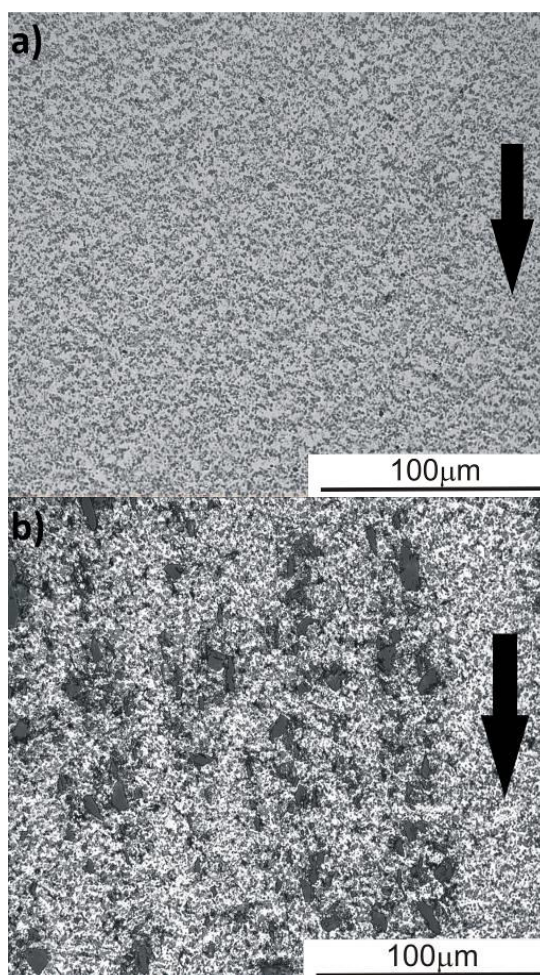
Badaniom metalograficznym poddano materiał w stanie zagęszczonym na gorąco i po odkształceniu. Wykonano je metodą mikroskopii świetlnej, na mikroskopie optycznym Leica DM4000M. W przypadku wyciskanych materiałów obserwacje prowadzono na przekrojach poprzecznym i wzdłużnym. Na rys. 2 przedstawiono mikrostrukturę materiałów zagęszczonych na gorąco, odpowiednio materiału osnowy (rys. 2a) i kompozytu (rys. 2b).

Obserwacje mikrostruktury osnowy nie wykazały obecności porów, co stanowi potwierdzenie poprawności doboru parametrów zagęszczania. Mikrostruktura jest drobnoziarnista oraz regularna, widoczne są w niej małej wielkości eutektyki krzemu w osnowie aluminium. Rys. 2b przedstawia mikrostrukturę kompozytu po zagęszczaniu na gorąco. Cząstki węgla krzemu rozmieszczone są regularnie na granicach pierwotnych cząstek proszku aluminium, tworząc w ten sposób przestrzenną siatkę w objętości tworzywa.

Mikrostruktury proszku osnowy oraz kompozytu na przekrojach wzdłużnych w stanie po wyciskaniu zostały przedstawione na rys. 3. Strzałką zaznaczono kierunek płynięcia materiału.



Rys. 2. Mikrostruktura stopu aluminium Al17Si5Fe3Cu1,1Mg0,6Zr w stanie po zagęszczaniu na gorąco (a), oraz kompozytu na osnowie tego stopu umocnionego 10% cząstek SiC₈₀₀ w stanie po zagęszczaniu na gorąco (b).



Rys. 3. Mikrostruktura stopu aluminium Al17Si5Fe3Cu1,1Mg0,6Zr w stanie po wyciskaniu na gorąco a), oraz kompozytu na podstawie tego stopu umocnionego 10% cząstek SiC₈₀₀ w stanie po wyciskaniu na gorąco b).

Nie zaobserwowano istotnych różnic między materiałem osnowy zagęszczonym a wyciskany na gorąco (rys. 3a). Nie stwierdzono wyraźnego ukierunkowania ziarn w strefie płynięcia, powodem tego było zastosowanie w roli materiału wyjściowego bardzo drobnej frakcji proszku. Na rys. 3b przedstawiono mikrostrukturę wyciskanego na gorąco kompozytu. Na zglądach obserwuje się równomiernie rozmieszczone w osnowie cząstki węgla krzemu, ułożone w osnowie w pasmach biegnących zgodnie z kierunkiem płynięcia materiału podczas realizacji procesu. Obserwacje mikrostruktury materiału osnowy oraz kompozytu nie wykazały obecności porów, co świadczy o wysokim zagęszczeniu odkształcanych materiałów. Obserwacje prowadzone na przekrojach wzdłużnych w strefie odkształcenia nie wykazały obecności stref martwych, co wskazuje na właściwy dobór kąta nachylenia oczka oraz parametrów procesu.

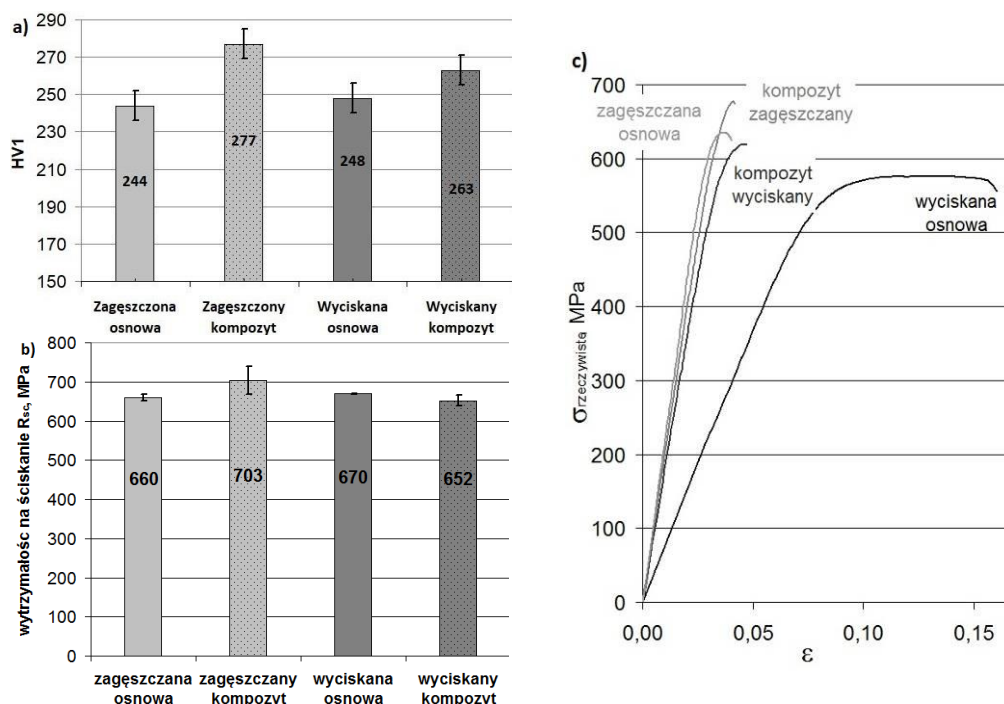
Twardość badanych materiałów określono metodą Vickersa, stosując w tym celu twardościomierz Zwick 3212002. Pomiarów wykonano dla próbek zarówno w stanie po zagęszczaniu na gorąco jak również po ich wyciskaniu. Pomiarów prowadzono na przekrojach poprzecznych próbek, stosując przy tym obciążniki o masie 1 kg. Wyniki pomiarów zestawiono na rys. 4a.

Niezależnie od metody wytwarzania materiału, wprowadzenie fazy umacniającej w postaci węgla krzemu skutkowało znaczącym wzrostem twardości HV₁. W wyniku realizacji

wyciskania na gorąco wstępnie zagęszczonego materiału skutek w postaci zmiany twardości był zależny od składu chemicznego poddanego pomiarom tworzywa. Dla stopu osnowy wyciskanie spowodowało nieznaczny wzrost twardości, w przypadku kompozytu realizacja tego procesu prowadziła do spadku wartości HV_1 .

Próbie jednoosiowego ściskania wykonano na maszynie wytrzymałościowej Instron 1196. Testy prowadzono w temperaturze pokojowej, z prędkością 0,08 mm/s. Wyniki testu zestawiono na rys. 4b, a przebiegi zmian naprężenia w funkcji odkształcenia na rys. 4c.

Otrzymane wyniki wykazały, że największą wytrzymałość na ściskanie, wynoszącą 703 MPa, wykazuje zagęszczany na gorąco kompozyt. W przypadku pozostałych tworzyw ich wartości R_{sc} różnią się jedynie nieznacznie. Badane materiały charakteryzowały się dość małą podatnością na odkształcenie. Wzrost plastyczności stwierdzono dla materiału osnowy w stanie po wyciskaniu na gorąco, jednak podobnego efektu w przypadku kompozytu nie zaobserwowano.



Rys. 4. Wyniki badań własności mechanicznych stopu osnowy i kompozytu, w stanie po zagęszczaniu oraz po wyciskaniu wstępnie zagęszczonych półwyrobów: (a) - twardości HV_1 , (b) - wytrzymałości na ściskanie R_{sc} , oraz (c) - otrzymane w próbie jednoosiowego ściskania przebiegi zmian naprężenia rzeczywistego w funkcji odkształcenia rzeczywistego.

3. Wnioski

Na podstawie wyników badań materiałów ze stopu $Al17Si5Fe3Cu1,1Mg0,6Zr$ oraz jego mieszaniny z węglikiem krzemu SiC_{800} , wytworzonych na w procesach zagęszczania na gorąco oraz wyciskania współbieżnego wstępnie zagęszczonych półwyrobów w warunkach izotermicznych, stwierdzono, że:

- W wyniku wprowadzenia fazy umacniającej w postaci węglika krzemu SiC_{800} do materiału osnowy, nastąpił wzrost siły koniecznej do realizacji procesu wyciskania, który wynosił około 40 kN.
- Obserwacje mikrostruktury stopu osnowy w stanie po zagęszczaniu na gorąco wykazały, że zastosowanie technologii metalurgii proszków prowadzi do uzyskania materiału

o drobnoziarnistej strukturze, nie stwierdzono typowych dla procesów odlewniczych dużej wielkości eutektyk. Mikrostruktura kompozytu w stanie po zagęszczaniu na gorąco charakteryzowała się równomiernym rozłożeniem cząstek fazy umacniającej na granicach pierwotnych cząstek proszku osnowy. W obu przypadkach nie zaobserwowano porów, co świadczy o uzyskaniu wysokiej gęstości względnej materiału już na etapie prasowania na gorąco.

- W wyniku odkształcenia materiału w procesie wyciskania współbieżnego nastąpiło ukierunkowanie mikrostruktury kompozytu, zgodne z kierunkiem płynięcia materiału. Cząstki węgla krzemu były rozmieszczone regularnie w postaci pasm. Nie stwierdzono koncentracji cząstek fazy umacniającej w postaci konglomeratów.
- Wprowadzenie cząstek węgla krzemu do materiału osnowy prowadziło do wzrostu twardości tworzyw, niezależnie od stopnia ich przetworzenia. Zmiany wartości HV_1 dla materiałów w stanie po wyciskaniu na gorąco były nieznaczne.
- Największą wytrzymałość w próbie jednoosiowego ściskania wykazał zagęszczany na gorąco kompozyt, wartości R_{sc} pozostałych tworzyw były zbliżone. Uzyskane wartości odkształcenia rzeczywistego były relatywnie niskie, jedynie dla materiału osnowy w stanie po wyciskaniu stwierdzono znaczny wzrost plastyczności.
- W wyniku wprowadzenia do stanowiącego materiał osnowy proszku stopowego $Al17Si5Fe3Cu1,1Mg0,6Zr$ fazy umacniającej w postaci cząstek węgla krzemu, a następnie kształtowania mieszaniny w procesach zagęszczania na gorąco i wyciskania na gorąco wstępnie zagęszczonych półwyrobów, uzyskano materiał o lepszych, w porównaniu do nieumocnionej osnowy, własnościach wytrzymałościowych oraz o korzystnej mikrostrukturze.

4. Literatura

- Canakci A, Varol T (2014) Microstructure and properties of AA7075/Al–SiC composites fabricated using powder metallurgy and hot pressing. *Powder Technology* Vol. 268: 72-79
- Erdemir F, Canakci A, Varol T (2015) Microstructural characterization and mechanical properties of functionally graded Al2024/SiC composites prepared by powder metallurgy techniques. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* Vol. 25, Issue 11: 3569-3577
- Erturun V, Karamis MB (2016) Effects of reciprocating extrusion process on mechanical properties of AA 6061/SiC composites. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* Vol. 26: 328-338
- Ghauri KM, Ali L, Ahmad A i in (2013) Synthesis and Characterization of Al/SiC Composite Made by Stir Casting Method. *Pak. J. Engg. & Appl. Sci.* Vol. 12: 102-110
- Habibur Rahman Md, Mamun Al Rashed HM (2014) Characterization of Silicon Carbide Reinforced Aluminum Matrix Composites. *Procedia Engineering* Vol. 90: 103-109
- Penchal Reddy M, Shakoor RA, Parande G i in. (2017) Enhanced performance of nano-sized SiC reinforced Al metal matrix nanocomposites synthesized through microwave sintering and hot extrusion techniques. *Progress in Natural Science: Materials International* Vol. 27, Issue 5: 606-614.
- Wojtaszek M, Szczepanik S (2003) Wybrane własności kompozytu aluminium-cząstki węgla krzemu otrzymanego przez wyciskanie wyprasek z proszku. *Kompozyty (Composites)* R.3 nr 8: 415-420
- Wojtaszek M, Dudek P (2010) Influence of closed-die hot compaction parameters on selected properties of PM Al-Si-Fe-Cu materials. *Metallurgy and Foundry Engineering* Vol. 36 No. 2: 91-96
- Xin L, Yang W, Zhao Q i in. (2017) Effect of extrusion treatment on the microstructure and mechanical behavior of SiC nanowires reinforced Al matrix composites. *Material Science and Engineering: A* Vol. 682: 38-44
- Zakaria HM (2014) Microstructural and corrosion behavior of Al/SiC metal matrix composites. *Ain Shams Engineering Journal* Vol. 5, Issue 3: 831-838

Recenzenci rozdziałów w monografiach z kolekcji ISBN 978-83-65677-93-8:

dr hab. Damian Absalon, dr Jan Andrzejewski, prof. dr hab. Krzysztof Anusz, dr hab. inż. Piotr Arlet, dr hab. Katarzyna Bagan-Kurluta, dr hab. Maciej Barczewski, dr inż. Jacek Bartman, dr hab. inż. Marian Bartoszuk, dr inż. Justyna Batkowska, dr inż. Piotr Bąska, dr hab. Teresa Bednarczyk, dr Jerzy Bednarski, dr Katarzyna Bergier, dr inż. Agnieszka Bielaszka, prof. dr hab. inż. January Bień, dr Barbara Bilewicz-Kuźnia, dr inż. Mariola Błaszczyk, dr Tomasz Błądek, prof. dr hab. Jacek Bleszyński, dr hab. Adam Bobryk, dr Michał Borodo, dr inż. Marta Borowska, dr inż. Tomasz Brynk, prof. dr hab. Jarosław Całka, dr Beata Całyniuk, dr hab. Witold Chabuz, dr hab. Piotr Chęłpiński, dr Dorota Chrobak-Chmiel, dr Agnieszka Chruścikowska, dr hab. Andrzej Ciążela, prof. dr hab. Jan Cielichowski, dr hab. inż. Adam Cwudziński, prof. dr hab. inż. Anna Cysewska-Sobusiak, dr Paweł Czarnecki, dr hab. Ewa Katarzyna Czech, dr inż. Małgorzata Czichy, dr inż. Klara Czyńska, dr Krzysztof Damaziak, dr hab. Paweł Daniel, dr hab. Anna Doliwa-Klepcka, dr Wioleta Drobik-Czwaro, prof. dr hab. Leszek Drozd, dr Renata Dudziak, prof. dr hab. inż. Włodzimierz Dudziński, dr inż. Krzysztof Durka, dr hab. Marzena Dyjakowska, dr Gabriela Dyrda, dr Magdalena Dziedzic, dr hab. Małgorzata Dzierżęcka-Gappa, dr inż. Małgorzata Dziecioł, prof. dr hab. inż. Marek Dziubiński, dr Marcin Dziwisz, prof. dr hab. Leonard Etel, dr hab. Beata Feledyn-Szewczyk, dr Wiesław Fidecki, dr hab. Marek Figura, dr hab. Paweł Filipiak, dr Piotr Filipiak, dr Jarosław Frączak, dr hab. Magdalena Gajęcka, dr inż. Mariusz Gamracki, prof. dr hab. Ryszard Gerlach, dr Artur Giełdoń, dr Wojciech Glac, prof. dr hab. Tomasz Głowiński, prof. dr hab. Agnieszka Gmitrowicz, dr hab. Sławomir Gonkowski, prof. dr hab. Józef Górniewicz, ks. prof. dr hab. Krzysztof Gózdź, dr Marcin Graż, dr hab. Joanna Hawlena, dr Iga Hołyńska-Iwan, dr Magdalena Jaciow, dr Magdalena Jankowska-Wajda, dr inż. Tomasz Jankowski, dr inż. Paweł Jelec, dr hab. Andrzej Junkuszew, dr Agata Kabała-Dzik, dr Alena Kacmarova, dr Marta Kaczmarek-Ryś, dr hab. Hanna Karakuła-Juchnowicz, dr inż. Robert Kasner, prof. dr hab. inż. Nina Kazhar, dr inż. Krzysztof Kazuń, dr inż. Agata Kiciak, dr Dominika Kidaj, prof. dr hab. Marek Klimek, dr Joanna Klonowska, dr hab. Zbigniew Kobus, dr hab. Beata Kolny, dr Przemysław Kołodziej, dr inż. Bogusław Kołodziejski, dr hab. Jerzy Kopiński, dr Agnieszka Korchut, dr Grzegorz Korcyl, dr Monika Kornacka, dr hab. inż. Marta Kosior-Kazberuk, dr inż. Łukasz Kotwica, dr hab. Małgorzata H. Kowalczyk, dr Kamil Kowalski, prof. dr hab. Wojciech Kowalski, dr hab. Katarzyna Kozłowicz, dr hab. Piotr Krakowiak, dr Marlena Krawczyk-Suszek, dr hab. Marta Krenz-Niedbała, ks. dr hab. Piotr Kroczek, dr inż. Karol Król, dr Celina Kruszniewska-Rajs, dr inż. Krzysztof Krzysztofowicz, dr Waldemar Kuczma, dr inż. Edyta Kudlek, dr Joanna Kula-Gradzik, dr hab. inż. Andrzej Kulig, dr inż. Tomasz Kulpa, dr Marcin Kunecki, dr hab. inż. Robert Kunkel, dr hab. Małgorzata Kwiecień, dr Marzanna Lament, prof. dr hab. Katarzyna Laskowska, dr inż. Magdalena Lech, dr inż. Justyna Libera, prof. dr hab. Tadeusz Linkner, prof. dr hab. Anna Lityńska, dr hab. Wiesław Lizak, dr inż. Aneta Lorek, dr hab. inż. Magdalena Janus, dr Tariq Mahmood, dr inż. Ewa Malczyk, dr hab. inż. Justyna Martyniuk-Pęczek, dr Sławomir Maślanka, dr hab. Jacek Matulewski, dr Artur Mazurek, dr Anna Michalska-Bańkowska, dr inż. Paweł Michalski, prof. dr hab. Jan Miciński, dr hab. ks. Bogusław Migut, dr hab. Krzysztof Mikołajczuk, dr Barbara Milewicz-Bednarska, prof. dr hab. inż. Piotr Miller, dr hab. Maria Mocarz-Kleindienst, dr Sylwia Mojsym-Korybska, dr Marta Mozgawa-Saj, dr inż. Adam Mroziński, dr hab. Dorota Narożna, dr hab. Oktawian Nawrot, prof. dr hab. Stanisław Sławomir Nicieja, dr Joanna Nieć, prof. dr hab. Mateusz Nieć, dr Jacek Niedźwiecki, dr hab. Jerzy Nita, dr Katarzyna Nowak, dr hab. Zbigniew Nowak, prof. dr hab. inż. Lucyna Nyka, dr hab. Ireneusz Ochmian, dr inż. Paweł Ogrodnik, dr hab. Dorota Olszewska-Słonina, dr hab. Krzysztof Oplustil, prof. dr hab. inż. Leszek Opyrchal, prof. dr hab. Lucjan Pajak, prof. dr hab. inż. Zbigniew Paszkowski, dr inż. Agnieszka Pawłowska, dr inż. Marek Piątek, dr inż. Paweł Pietrusiewicz, dr Karol Pilorz, dr hab. Monika Pitucha, dr hab. Magdalena Polak-Berecka, dr hab. Renata Polaniak, dr inż. Kornelia Polek-Dvraj, dr Piotr Pomorski, dr inż. Arkadiusz Popławski, dr Agnieszka Potyrańska, dr hab. Krzysztof Pudelko, dr Rafał Raczyński, dr hab. Zenon Rajfur, prof. dr hab. Konrad Rejdak, dr hab. Piotr Romańczyk, dr inż. Andrzej Roszkowski, dr hab. Lucyna Rotter, dr Monika Różańska-Boczuła, dr inż. Jarosław Rubacha, dr inż. Maciej Rumiński, dr inż. Bogdan Ruszczak, dr hab. Justyna Rybak, dr hab. Stanisław Rybicki, dr Liliana Rytel, dr inż. Martyna Rzelewska, dr inż. Beata Sadowska, prof. dr hab. Zygmunt Sadowski, dr Artur Sajnog, dr Rafał Sawicki, dr hab. inż. Gabriela Siawrys, dr hab. inż. Jarosław Sidun, dr Grzegorz Siebielec, dr hab. inż. Waldemar Skomudek, dr hab. Agnieszka Skowrońska, prof. dr hab. Wojciech Skóra, prof. dr hab. Elżbieta Skrzypek, dr inż. Grzegorz Sławiński, dr hab. Beata Smolik, dr Marta Sobańska, prof. dr hab. Wojciech Sońta, dr hab. inż. Michał Stosiak, dr hab. Maria Straś-Romanowska, dr hab. Alicja Sulek, dr hab. Lech Szczegół, dr inż. Mirosława Szewczyk, dr Sebastian Szklenar, dr Agnieszka Szuklarek, dr Łukasz Szleszkowski, dr hab. Magdalena Szulc-Brzozowska, dr hab. Józef Szymański, dr Lidia Szymczak-Mazur, prof. dr hab. inż. Adam Maria Szymiski, dr inż. Małgorzata Śmist, dr hab. Janusz Świniarski, dr hab. Bożena Targońska-Stępnia, prof. dr hab. inż. Elżbieta Trocka-Leszczynska, prof. dr hab. Paweł Turzyński, dr inż. Lechosław Tuz, dr hab. Witold Tyborowski, dr inż. Ewa Ura-Bińczyk, dr inż. Krystyna Urbańska, dr inż. Urszula Warzyńska, dr hab. Adam Waśko, dr inż. Dariusz Wawrentowicz, dr hab. Adrian Wiater, dr hab. Jacek Wilczyński, dr Lidia Anna Wiśniewska, dr hab. Piotr Wiśniewski, dr inż. Agnieszka Witecka, dr Wojciech Witkowski, dr inż. Alicja Wodnicka, dr Krzysztof Kamil Wojtanowski, dr hab. Filip Wolański, dr Łukasz Wolko, dr hab. Karolina Wójcik, prof. dr hab. Maria Wróbel, dr inż. Joanna Wyczarska-Kokot, dr Adrian Zając, dr hab. Przemysław Zalewski, dr hab. Jerzy Zalewski, dr hab. Bożena Zawadzka, prof. dr hab. Anna Zdziennicka, prof. Piotr Ziółkowski, prof. dr hab. Dariusz Złotkowski, dr inż. Maciej Zwierzchowski

W kolekcji „Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce” (ISBN 978-83-65677-93-8) ukazały się:

1. Nauki przyrodnicze - Część I – Żywnienie i żywność
(online: ISBN 978-83-65917-96-6; druk: ISBN 978-83-65917-97-3)
2. Nauki przyrodnicze - Część II (online: ISBN 978-83-65917-99-7; druk: ISBN 978-83-65917-98-0)
3. Nauki przyrodnicze - Część III (online: ISBN 978-83-66139-00-8; druk: ISBN 978-83-66139-01-5)
4. Nauki przyrodnicze - Część IV (online: ISBN 978-83-66139-03-9; druk: ISBN 978-83-66139-02-2)
5. Nauki przyrodnicze - Część V (online: ISBN 978-83-66139-04-6; druk: ISBN 978-83-66139-05-3)
6. Nauki przyrodnicze - Część VI – Ochrona Środowiska
(online: ISBN 978-83-66139-07-7; druk: ISBN 978-83-66139-06-0)
7. Nauki medyczne i nauki o zdrowiu - Część I (online: ISBN 978-83-65917-92-8; druk: ISBN 978-83-65917-93-5)
8. Nauki medyczne i nauki o zdrowiu - Część II (online: ISBN 978-83-65917-95-9; druk: ISBN 978-83-65917-94-2)
9. Nauki techniczne i inżynieryjne - Część I – Budownictwo i architektura
(online: ISBN 978-83-66139-08-4; druk: ISBN 978-83-66139-09-1)
10. Nauki techniczne i inżynieryjne - Część II (online: ISBN 978-83-66139-11-4; druk: ISBN 978-83-66139-10-7)
11. Nauki techniczne i inżynieryjne - Część III (online: ISBN 978-83-66139-12-1; druk: ISBN 978-83-66139-13-8)
12. Nauki techniczne i inżynieryjne - Część IV (online: ISBN 978-83-66139-15-2; druk: ISBN 978-83-66139-14-5)
13. Nauki techniczne i inżynieryjne - Część V (online: ISBN 978-83-66139-16-9; druk: ISBN 978-83-66139-17-6)
14. Nauki humanistyczne i społeczne - Część I (online: ISBN 978-83-65917-83-6; druk: ISBN 978-83-65917-82-9)
15. Nauki humanistyczne i społeczne - Część II – Ekonomia, działalność gospodarcza i bankowość
(online: ISBN 978-83-65917-84-3; druk: ISBN 978-83-65917-85-0)
16. Nauki humanistyczne i społeczne - Część III (online: ISBN 978-83-65917-86-7; druk: ISBN 978-83-65917-87-4)
17. Nauki humanistyczne i społeczne - Część IV – Pedagogika, edukacja, rodzina
(online: ISBN 978-83-65917-89-8; druk: ISBN 978-83-65917-88-1)
18. Nauki humanistyczne i społeczne - Część V – Prawo i administracja
(online: ISBN 978-83-65917-90-4; druk: ISBN 978-83-65917-91-1)