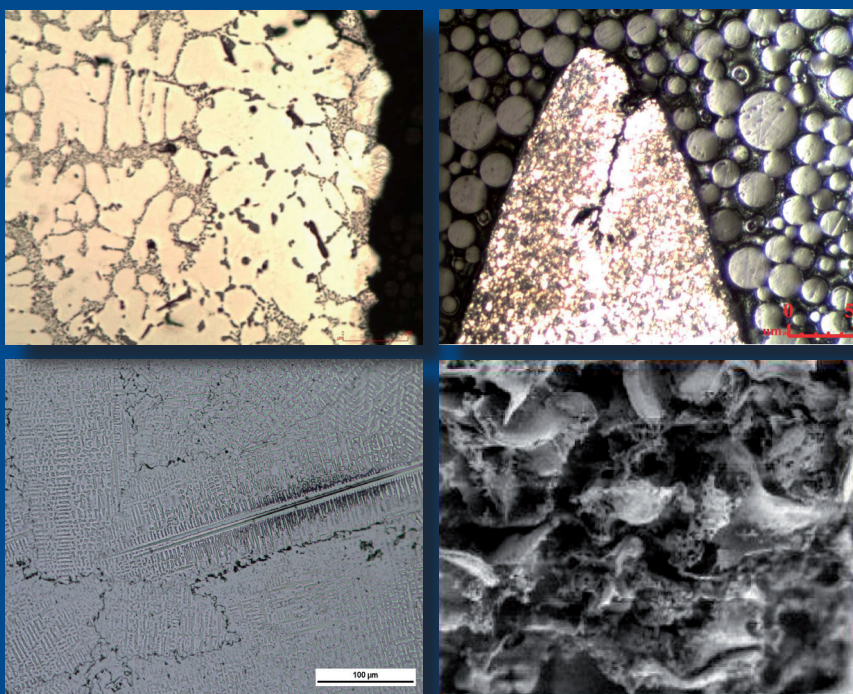


Wybrane zagadnienia z inżynierii materiałowej

Selected issues from materials engineering



redakcja
Mirosław Szala

Politechnika Lubelska
Lublin 2013

Wybrane zagadnienia z inżynierii materiałowej

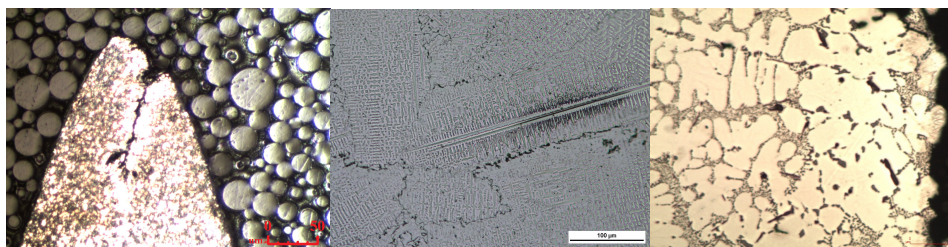
Selected issues from materials engineering

Politechnika Lubelska 60 lat



Wybrane zagadnienia z inżynierii materiałowej

Selected issues from materials engineering



redakcja

Mirosław Szala



Politechnika Lubelska
Lublin 2013

RECENZENCI

dr hab. inż. Andrzej Gontarz, prof. Politechniki Lubelskiej

dr hab. Krzysztof Grzywnowicz, prof. UMCS

prof. dr hab. inż. Jan Marian Olchowik, Politechnika Lubelska

dr hab. Elżbieta Stefaniak, Katolicki Uniwersytet Lubelski Jana Pawła II

prof. dr hab. Barbara Surowska, Politechnika Lubelska

dr hab. Michał Szota prof. Politechniki Częstochowskiej

prof. dr hab. Krzysztof Winkler, Uniwersytet w Białymstoku

Okładka opracowana na podstawie materiałów zamieszczonych w publikacji

Wszystkie opublikowane artykuły zostały pozytywnie zrecenzowane

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2013

ISBN 978-83-63569-65-5

Wydawca: Politechnika Lubelska

ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin

Realizacja: Biblioteka Politechniki Lubelskiej

Ośrodek ds. Wydawnictw i Biblioteki Cyfrowej

ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin

tel. (81) 538-46-59, email: wydawca@pollub.pl

www.biblioteka.pollub.pl

Druk: TOP Agencja Reklamowa Agnieszka Łuczak

www.agencjatom.pl

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL www.bc.pollub.pl

Nakład: 80 egz.

SPIS TRESCI

<i>Anna Dziubińska</i>	
Wpływ procesu miedziowania na wybrane własności stalowej blachy DC01	6
<i>Joanna Chmiel, Weronika Chodara</i>	
Badania wad materiałowych na przykładzie uszkodzonego ramienia robota przemysłowego.....	22
<i>Katarzyna Kalamon, Wioleta Sułkowska, Mateusz Wiśniewski</i>	
Krzem dla fotowoltaiki	35
<i>Kamil Maciąg, Magdalena Jaszek</i>	
Nowoczesne materiały przyszłości pochodzące z przyrody: hydrofobiny i spidroiny	43
<i>Damian Siepka, Karolina Joanna Osuch</i>	
Analiza komponentów nieorganicznych aerozolu morskiego z wykorzystaniem spektroskopii mikroramanowskiej oraz spektroskopii IR	54
<i>Weronika Chodara, Chmiel Joanna</i>	
Technologia wytwarzania a właściwości wkrętów	66
<i>Karolina Joanna Osuch</i>	
Zastosowanie technik termooanalitycznych i łączonych w badaniu właściwości materiałów polimerowych.....	78
<i>Klaudia Klimaszewska</i>	
Zastosowanie biomateriałów w medycynie na przykładzie endoprotezy stawu biodrowego.....	91
<i>Karolina Beer-Lech, Mirosław Szala, Paulina Piskorska, Łukasz Majewski</i>	
Badania lejuości i twardości stomatologicznego stopu odlewniczego na osnowie kobaltu.....	105
Indeks autorów	123

Wpływ procesu miedziowania na wybrane własności stalowej blachy DC01

Wprowadzenie

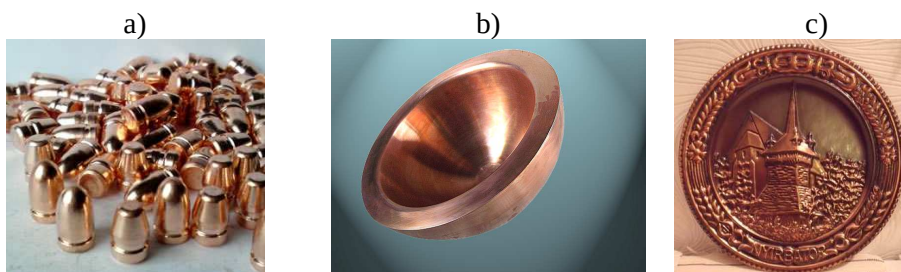
Jednym z procesów technologicznych obróbki plastycznej na zimno jest tłoczenie. Stosuje się je do wytwarzania półfabrykatów oraz wyrobów o powierzchni nierozwijalnej, wykorzystywanych następnie w różnych gałęziach przemysłu. Metodą tłoczenia wykonuje się zarówno bardzo małe przedmioty o masie kilkunastu gramów, jak i kształtuje się większe części samochodów, samolotów, okrętów o masie kilku ton i więcej. Do podstawowych operacji tłoczenia można zaliczyć: wytłaczanie, przetłaczanie i dotłaczanie. Takimi sposobami kształtowania można otrzymać wiele wyrobów takich jak na przykład butle, łuski pocisków, pojemniki gazowe. Niekiedy wyroby tłoczone pokrywa się powłokami galwanicznymi np. miedzią w celu nadania im żądanych własności. Przykładowe elementy po procesie miedziowania przedstawiono na rys. 1. Powłoki nanosi się zazwyczaj po wyprodukowaniu wyrobu lub jako podwarstwa galwaniczna. Założono, że miedź charakteryzująca się dużą plastycznością naniesiona na blachę stalową DC01 pozwoli uzyskać nowe, lepsze właściwości wyrobów kształtowanych z badanej stali. Przede wszystkim ułatwi wykonywanie procesów obróbki plastycznej na zimno dzięki uniknięciu styku „metal-metal”. Co może istotnie wpłynąć na zmniejszenie sił tarcia między narzędziem i materiałem, a przez to polepszyć warunki tłoczności blachy stalowej.

Przeprowadzona analiza literatury specjalistycznej wykazała, że brak jest opracowań dotyczących kształtowania na zimno blachy stalowej poddanej uprzednio procesowi miedziowania galwanicznego. Celowe jest zatem prowadzenie badań dotyczących oceny przydatności blachy stalowej do tłoczenia po procesie miedziowania.

W niniejszym opracowaniu przedstawiono wyniki badań doświadczalnych dotyczące wpływu procesu miedziowania na wybrane własności blachy stalowej DC01 zwłaszcza na jej zdolność do procesu tłoczenia. Jedną z najbardziej znanych prób, mającą zastosowanie przy ocenie tłoczności blach jest próba Erichsena. W artykule opisano próbę tłoczności blachy DC01 poddanej uprzednio procesowi miedziowania, którą przeprowadzono według wytycznych zawartych w normie dla próby Erichsena. Próbę tłoczności tą metodą

¹ Email: a.dziubinska@pollub.pl, Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, Katedra Komputerowego Modelowania i Technologii Obróbki Plastycznej, www.wm.pollub.pl

przeprowadzono dla próbek stalowych uprzednio pomiedziowanych oraz bez naniesionej warstwy miedzi. Uzyskane wyniki badań pozwolą na właściwie zaprojektowanie procesu technologicznego kształtowania pomiedziowanej wyłóczki ze stali DC01.



Rys. 1. Przykładowe wyroby po procesie miedziowania galwanicznego: pociski strzeleckie (a) [1], ozdobna misa (b) [2], talerz ozdobny (c) [3]

1. Wybrane własności blachy stalowej DC01

Badania przeprowadzono dla stali walcowanej na zimno w gatunku DC01 (rys. 2). Stal ta należy do grupy stali konstrukcyjnych, niestopowych, niskowęglowych przeznaczonych do obróbki plastycznej na zimno o zawartości węgla ok. 0,12 % oraz dodatkach takich jak: Mn - 0,045%, P - 0,045%, S - 0,6% i Ti - 0,05%.

Wytwarza się ją w postaci półfabrykatów płaskich walcowanych na zimno, o szerokości ≥ 600 mm i grubości od 0,35 do 3 mm, które ujmuje norma PN-EN 10130+A1:1999 oraz wąskich taśm o szerokości < 600 mm i grubości do 10 mm – PN-EN 10139:2001. Stal ta należy również do grupy stali jakościowych i może być dostarczana w stanie wyżarzonym (+A), po walcowaniu wygładzającym (+LC) lub w postaci utwardzonej przez zgniot na zimno [4]. Stal DC01 ma ściśle określone własności mechaniczne oraz maksymalne dopuszczalne stężenie C, Mn, P i S oraz Ti, zapewniające jej bardzo dobrą odkształcalność podczas obróbki plastycznej na zimno. Własności mechaniczne stali DC01 w stanie po walcowaniu wygładzającym to: wytrzymałość na rozciąganie, zawierająca się w zakresie $R_m = 270 \div 410$ MPa, umowna granica plastyczności $R_{0,2} = 280$ MPa, wydłużenie $A_{80mm} = 28\%$, $A = 32\%$ [4]. Stal tą stosuje się między innymi w przemyśle mechanicznym, motoryzacyjnym, elektronicznym, gospodarstwa domowego. Zimnowalcowana stal plastyczna DC01 jest odpowiednia do zastosowań wymagających właściwości formowania w procesach obróbki plastycznej na zimno. Stosowana jest m.in. do procesów tłoczenia, gięcia, rozciągania, profilowania rolkowego. Ponadto cechuje się dobrą spawalnością i można ją łączyć różnymi metodami. Analizowana stal może być także powlekana wszystkimi powszechnie stosowanymi metodami, przewidzianymi dla stali niskowęglowych.



Rys. 2. Blacha walcowana na zimno DC01 [5]

2. Proces miedziowania

2.1. Własności i zastosowanie powłok miedzianych

Miedź jest metalem barwy czerwonej, o gęstości $8,96\text{g/cm}^3$ i temperaturze topnienia 1083°C [4]. Jest metalem miękkim kolorowym o bardzo dobrym przewodnictwie cieplnym i elektrycznym. Miedź rozpuszcza się tylko w kwasach o własnościach utleniających. W roztworach wodnych występuje w postaci jonów jedno- lub dwuwartościowych. Nie ulega na powietrzu korozji, ale reaguje z zawartym w powietrzu dwutlenkiem węgla pokrywając się charakterystyczną zieloną patyną. W środowisku o dużym stężeniu dwutlenku siarki zamiast zielonej patyny pojawia się czarny nalot siarczku miedzi. Miedź znajduje szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, w tym: maszynowym, elektrotechnicznym, elektrochemicznym, elektronicznym, motoryzacyjnym, galanteryjnym oraz w armaturze sanitarnej.

Pierwsze powłoki miedziane z roztworów kwaśnych uzyskali Wagner i Jacobi w 1830 r. Jedną z głównych przeszkód szerokiego zastosowania miedzi do bezpośredniego nakładania powłoki na stal była jej redukcja na powierzchni stali występująca w roztworach kwaśnych bez stosowania prądu. Warstwy miedzi uzyskane na stali były źle przyczepne i porowate. Z chwilą opracowania metod nakładania powłok miedzianych z roztworów alkalicznych stan ten uległ zmianie. Miedź z roztworów alkalicznych, znajdująca się najczęściej w anionie kompleksowym, nie wydzielala się na stali bez działania prądu elektrycznego. Istotne znaczenie miało opracowanie przez Elkingtona w 1840 r. pierwszej cyjankowej kąpeli do miedziowania. W 1930 r. Oplingera opracował metodę nakładania błyszczących powłok bezpośrednio z kąpeli alkalicznych bądź też kwaśnych [6].

Elektrolitycznie osadzana miedź znajduje szerokie zastosowanie w galwanoplastyce. Miedziowanie stosuje się głównie jako podwarstwę w układach powłok miedź-nikiel-chrom; miedź-nikiel-cyna; miedź-cyna i miedź-srebro. Powłoka miedziana jako pierwsza warstwa zapewnia dobrą przyczepność całego układu powłok do trudno pokrywalnych metali. Miedziowanie zapewnia także dodatkową odporność korozyjną. Do celów technicznych miedziowanie wykonuje się w celu ochrony stali przed nawęglaniem podczas obróbki cieplnej. Stosowane są również do poprawy zdolności lutowania na powierzchniach poddawanych natychmiastowemu lutowaniu. Do celów galwanoplastycznych osadzane są grube powłoki miedziane przy produkcji matryc i klisz. Warstwę miedzi nakłada się również metodą natryskową w celu zwiększenia przewodnictwa elektrycznego powierzchni. Powłoka miedziana nakładana jako warstwa wierzchnia dla celów dekoracyjnych jest bardzo aktywna i wymaga dodatkowej obróbki – pasywowania. Wytworzona pasywna warstewka chroni przed szybkim utlenianiem (ciemnieniem) i nadaje estetyczny wygląd.

2.2. Typy kąpeli i technologie miedziowania

Do procesu miedziowania stosuje się głównie dwa zasadnicze typy kąpeli: alkaliczne i kąpiele kwaśne. Spośród kąpeli alkalicznych najczęściej stosowane są kąpiele cyjankowe, a z kwaśnych – siarczanowe. Do znacznie rzadziej stosowanych innych typów kąpeli do miedziowania należą kąpiele pirofosforanowe, fluoroboranowe oraz amidosulfonowe.

Kąpiele cyjankowe znalazły szerokie zastosowanie przemysłowe pomimo znacznej toksyczności roztworów i występujących trudności z obróbką ścieków. Podstawowymi składnikami wszystkich typów kąpeli cyjankowych jest cyjanek miedziawy i cyjanek potasowy.

Zainteresowanie kąpielami cyjankowych wynika przede wszystkim z ich własności tj.:

- Możliwości osadzania powłoki miedzianej na metalach mniej szlachetnych, takich np. jak cynk, żelazo itp.;
- Dużej głębokości kąpeli i zdolności krycia, co jest bardzo ważne przy pokrywaniu wyrobów o bardzo skomplikowanych kształtach;
- Łatwości obsługi kąpeli.

Kąpiele te występują w różnej postaci roztworu w zależności od zakładanego przeznaczenia powłoki, jej grubości, warunków pracy, połysku itd. Wśród tych kąpeli wyróżnić można [6]:

- Kąpiele cyjankowe do nakładania cienkich warstw miedzi. Są to kąpiele cyjankowe o stężeniu cyjanku miedziawego rzędu 18-30 g/l. Pracują one w temperaturze otoczenia przy małej gęstości prądu 0,2-0,9 A/dm².
- Kąpiele szybkosprawne. Kąpiele szybkosprawne do miedziowania są przeważnie sporządzone z cyjanku miedziawego w ilości 40-120 g/l, cyjanku

sodowego lub potasowego oraz dodatków węglanów, ługu, winianów, cytrynianów itp. Pracują w temp. 60-80°C, przy gęstościach prądu 1,0-8 A/dm².

Kąpiele do miedziowania z połyskiem. Kąpiele zawierają te same składniki co kąpiele do szybkosprawnego miedziowania, chociaż często w innym stosunku oraz ponadto różnego rodzaju dodatki blaskotwórcze i substancje zwilżające. Często stosowanymi dodatkami do kąpeli miedziowania z połyskiem są tiocyjaniany (rodanki), tiosiarczany oraz różnego rodzaju związki organiczne. W zależności od stosowanych dodatków uzyskuje się powłoki o różnym stopniu połysku. Połysk ten jednak nie jest tak wysoki, jak w przypadku powłok uzyskiwanych z kąpeli kwaśnych do miedziowania z połyskiem. W celu uzyskania stosunkowo wysokiego połysku oraz wygładzania stosuje się prądy okresowo zmienne lub okresowe przerywanie przepływu prądu. Często stosuje się także mieszanie elektrolitu.

Kąpiele siarczanowe charakteryzują się prostym składem chemicznym i dużą trwałością oraz stosunkowo niską ceną. Odznaczają się jednak mniejszą wgłębnością. Powłoki miedziane uzyskane z kąpeli kwaśnych nie mogą być nakładane bezpośrednio na stal ze względu na dużą skłonność redukcji jonów miedziowych przez żelazo i osadzania się słabo przyczepnej warstwy zredukowanej miedzi na wyrobie. Podstawowymi składnikami siarczanowych kąpeli do procesu miedziowania są siarczan miedziowy oraz kwas siarkowy. Wyróżnić można następujące typy kąpeli siarczanowych [6]:

Kąpiele siarczanowe do nakładania powłok matowych. W skład tych kąpeli wchodzi siarczan miedziowy i kwas siarkowy. Stosowane stężenia miedzi wahają się najczęściej w granicach 200-250 g CuSO₄·5H₂O/l, a stężenia kwasu siarkowego: 30-75 g/l. Kąpiele siarczanowe pracują w temp. 20-40°C przy gęstościach prądu 0,5-10 A/dm². Przy stosowaniu większych gęstości prądu stosuje się większe stężenia składników, przy czym niezbędne jest mieszanie kąpeli.

Kąpiele siarczanowe do nakładania powłok błyszczących. Podstawowymi składnikami tych kąpeli jest również siarczan miedziowy i kwas siarkowy, jednakże stosowane stężenia dla otrzymywania powłok błyszczących są nieco bardziej zróżnicowane niż w przypadkach otrzymywania powłok matowych. Oprócz tych dwu zasadniczych składników kąpiele do nakładania powłok błyszczących zawierają dodatki różnego rodzaju substancji blaskotwórczych i zwilżających. Najczęściej stosowanymi substancjami blaskotwórczymi są tiomocznik i jego pochodne w mieszaninie z dodatkami zwiększającymi połysk i zmniejszającymi napięcie powierzchniowe. Dodatki blaskotwórcze lub tworzące się w trakcie elektrolizy produkty ich rozkładu są często przyczyną wysokich naprężeń i kruchości powłok. Praktyczne zastosowanie znajdują tylko kąpiele pozwalające na osadzanie powłok nie posiadających wyżej wymienionych wad, przy stosunkowo dużych gęstościach prądu. Kąpiele do otrzymywania powłok błyszczących wymagają z reguły mieszania, filtracji i częstszej kontroli analitycznej.

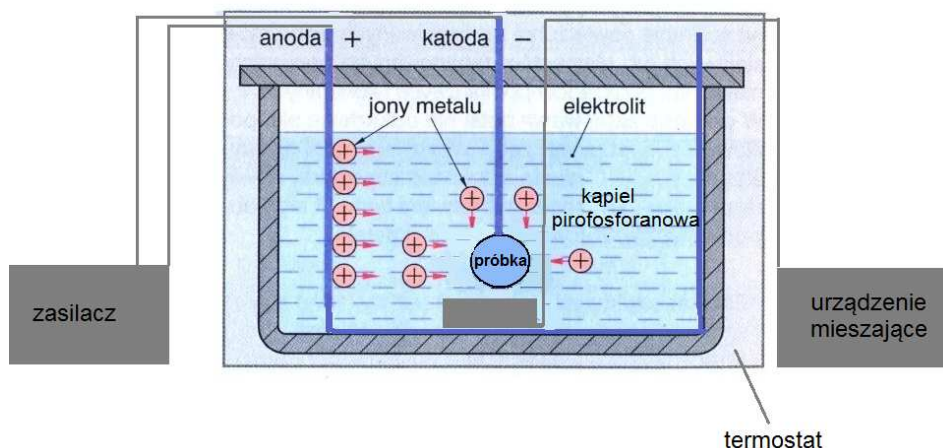
Innym typem kąpeli stosowanym do miedziowania są kąpiele pirofosforanowe. Podstawowymi składnikami tych kąpeli są pirofosforanowe kompleksy miedzi; dominujący $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Kąpiele te pracują w podwyższonych temperaturach (40-70°C) i przy gęstościach prądu 0,7-3 A/dm². Zaletą tego rodzaju kąpeli jest możliwość uzyskiwania powłok drobnoziarnistych, nieporowatych oraz stosunkowo równomiernych na przedmiotach o skomplikowanych kształtach lub posiadających głębokie zagłębienia, bądź wąskie otwory. Uzyskane powłoki są gładkie i mogą mieć znaczną grubość. Kąpiele te są dość drogie i wymagają utrzymywania dużej stałości składu ze specjalnym uwzględnieniem stosunku $\text{Cu}/\text{P}_2\text{O}_7$. Kąpiele pracują w zakresie pH 7,5-9,5. Dzięki małej agresywności nadają się znakomicie do wytwarzania powłok na obwodach drukowanych. Stosowane bywają również do wstępnego miedziowania tworzyw sztucznych.

Kolejną technologią miedziowania niezakwalifikowaną do typu kąpeli siarczanowych i cyjankowych są kąpiele fluoroboranowe [7, 8]. Zasadniczym składnikiem tych kąpeli jest fluoroboran miedziowy $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$. Stosowane kąpiele fluoroboranowe zawierają najczęściej 60-120 g/l miedzi w postaci $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ i taką ilość wolnego kwasu fluoroborowego, która jest potrzebna do utrzymywania pH w granicach 0,3-1,7, z tym że większym stężeniom miedzi odpowiadać powinny niższe wartości pH (1,7). Kąpiele te pracują w temp. 25-70°C przy dużych gęstościach prądu (7-35 A/dm², a nawet większych). Podobnie jak dla wszystkich kąpeli szybko sprawnych pożądane jest mieszanie powietrzem i utrzymanie wysokiej czystości kąpeli. Kąpiele fluoroboranowe są znacznie droższe od kąpeli siarczanowych. Wykazują jednak w porównaniu z nimi wiele zalet takich jak: większa szybkość osadzania przy 100% wydajności i dobrą jakość powłoki bez stosowania dodatków. Dla uzyskania lepszego połysku i gładkości można stosować dodatki blaskotwórcze używane w kąpielach siarczanowych. Kąpiele fluoroboranowe znalazły zastosowanie m.in. w drukarstwie do szybkiego nakładania gładkich, grubych powłok miedzianych.

Kąpiele amidosulfonowe są stosowane również do procesu miedziowania [9, 10]. Podstawowymi składnikami kąpeli są amidosulfonian miedziowy – $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ i kwas amidosulfonowy – $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Kąpiele te pracują w temperaturze pokojowej przy gęstości prądu 1-8 A/dm² i pH 1-3. Wydajność katodowa i anodowa wynosi ok. 100%. Pożądane jest mieszanie tego typu kąpeli. Z kąpeli można uzyskać powłoki błyszczące stosując dodatki blaskotwórcze, np. żelatynę, kwas etylenodwuaminocteroowy, kwas sulfosalicylowy i inne. Kąpiele amidosulfonowe stosuje się do nakładania powłok miedzianych m.in. na płyty drukarskie.

2.3. Badania własne procesu miedziowania stali DC01 w kąpeli pirofosforanowej

Proces miedziowania stali DC01 przeprowadzono na stanowisku badawczym znajdującym się w Laboratorium Elektrochemii Politechniki Lubelskiej (rys. 3).



Rys. 3. Schemat stanowiska badawczego do procesu miedziowania
[opracowanie własne na podstawie [11]]

Proces miedziowania stali DC01 obejmował:

- Wycięcie próbek do badań;
- Przygotowanie próbek i stanowiska badawczego do procesu miedziowania;
- Ustalenie parametrów miedziowania stali DC01;
- Przeprowadzenie badań na próbkach stalowych.

Z arkuszy blachy stalowej DC01 wycięto 200 krążków o średnicy $\varnothing=50$ mm przy użyciu prasy mimośrodowej. Próbki przygotowano dla trzech grubości blachy $g_1=0,5$ mm, $g_2=0,8$ mm, $g_3=1$ mm. Wycięte krążki stalowe poddano gratowaniu.

Dobre przygotowanie powierzchni metalu stanowiło podstawowy warunek, aby naniesiona powłoka mogła pełnić założoną funkcję. Szczególnie ważny był właściwy sposób przygotowania powierzchni próbek do miedziowania. Proces ten przeprowadzono według następującej kolejności:

- Odtłuszczanie wstępne próbek stalowych za pomocą wapna wiedeńskiego;
- Płukanie próbek w zimnej wodzie;
- Odtłuszczanie ich w roztworze Na_2CO_3 ;
- Płukanie w zimnej wodzie;
- Trawienie w kąpeli żrącej H_2SO_4 ;
- Płukanie w gorącej wodzie.

Tak przygotowane próbki do badań poddano procesowi miedziowania w kąpeli pirofosforanowej. W procesie miedziowania w wyniku elektrolizy pokryto próbki stalowe warstwą miedzi. Pod wpływem działania źródła prądu stałego z elektrolitu (kąpeli pirofosforanowej) wytrąciła się miedź i osadziła na próbce stalowej. Anoda, wykonana z miedzi i zanurzona w elektrolicie stanowi elektrodę dodatnią (+). Próbka jest elektrodą ujemną (-). W wyniku przepływu prądu elektrycznego jony miedzi (+) osadziły się na powierzchni próbki. W tym samym czasie taka sama ilość jonów opuściła anodę i przenikła do elektrolitu (kąpeli pirofosforanowej). Składniki i parametry pracy kąpeli pirofosforanowej użyte do procesu miedziowania przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1. Kąpiele pirofosforanowe do nakładania powłok miedzianych

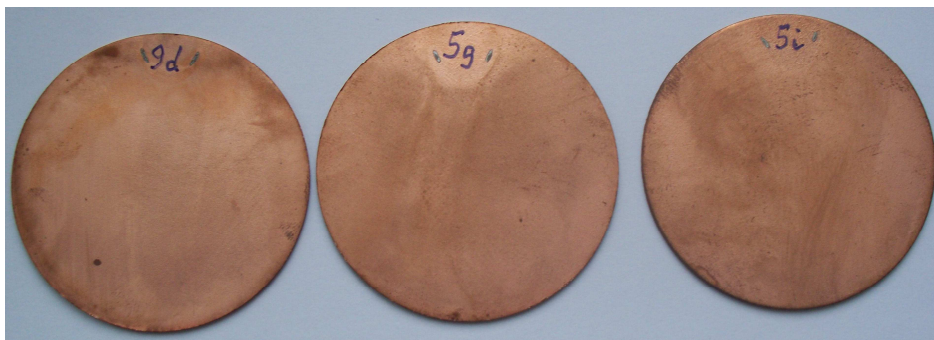
Składniki kąpeli [g/l]		Parametry pracy	
Pirofosforan czteropotasowy $K_4P_2O_7$	245,0	pH	7,5-9,5
Siarczan miedziowy $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	75,0	Temperatura kąpeli, °C	50
Wodorofosforan potasu K_2HPO_4	67,5	Gęstość prądu, A/dm ²	2

Źródło: opracowanie własne

Celem założonych badań było uzyskanie trzech grubości warstwy miedzi: 1 µm, 10 µm, 20 µm. Proces miedziowania przeprowadzono dla trzech grubości próbek stalowych. Do pomiaru grubości otrzymanej warstwy miedzi wykorzystano urządzenie Fisher Dualscope FMP40 (rysunek 4). Fotografie przykładowych próbek po procesie miedziowania przedstawiono na rys. 5.

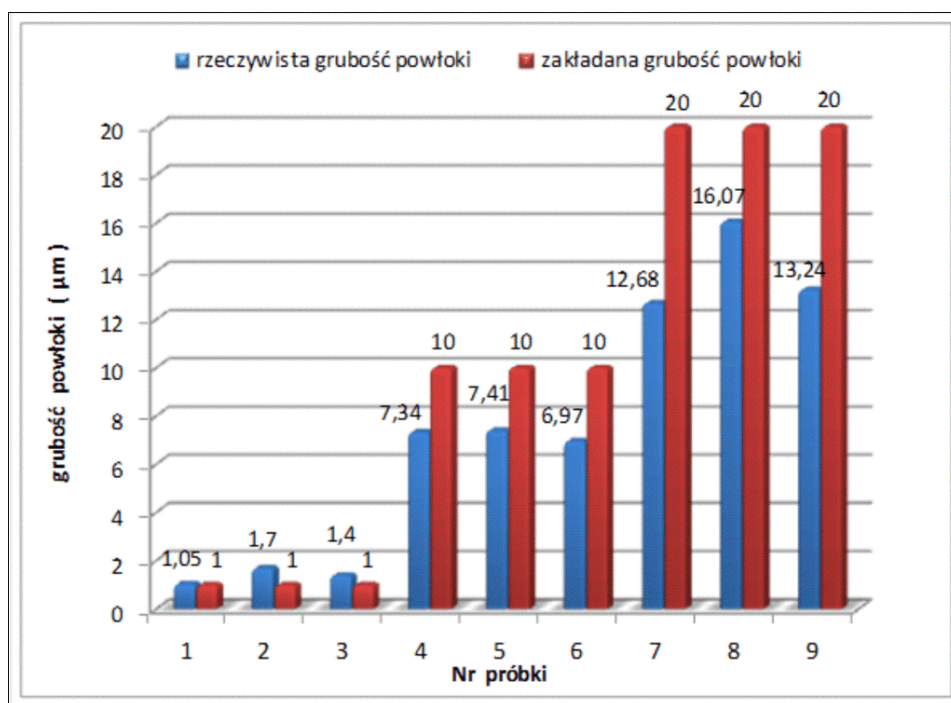


Rys. 4. Fotografia urządzeń do pomiaru grubości powłok [12]

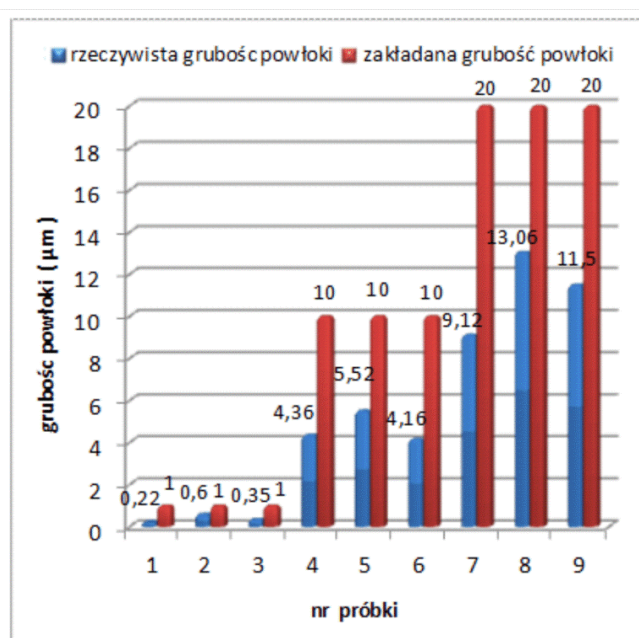


Rys. 5. Fotografia próbek po procesie miedziowania [opracowanie własne]

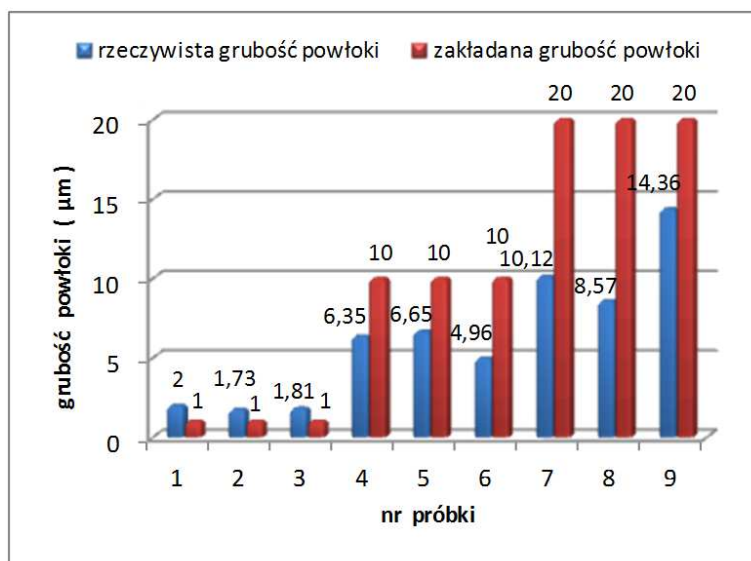
Analizując proces miedziowania, możemy porównać otrzymane grubości warstw miedzi z zakładanymi grubościami powłok (rys. 6, 7, 8).



Rys. 6. Porównanie zakładanych grubości warstw miedzi z otrzymanymi grubościami powłok po procesie miedziowania próbek o grubości 0,5 mm [opracowanie własne]



Rys. 7. Porównanie zakładanych grubości warstw miedzi z uzyskanymi grubościami powłok po procesie miedziowania próbek o grubości 0,8 mm [opracowanie własne]



Rys. 8. Porównanie zakładanych grubości warstw miedzi z otrzymanymi grubościami powłok po procesie miedziowania próbek o grubości 1 mm [opracowanie własne]

Dla próbek o grubości $g_1 = 0,5$ mm zakładano uzyskanie warstw o grubości $1\text{ }\mu\text{m}$, a otrzymano powłoki grubsze. Natomiast zakładane powłoki $10\text{ }\mu\text{m}$ oraz $20\text{ }\mu\text{m}$ były grubsze od rzeczywistych.

Otrzymane powłoki miedzi dla krążkowo grubości $g_2 = 0,8$ mm we wszystkich przypadkach miały mniejszą grubość od zakładanych. W przypadku próbek o grubości $g_3 = 1$ mm zakładane grubości warstwy miedzi również różniły się od rzeczywistych. Dla najmniejszej grubości warstwy miedzi uzyskano prawie dwukrotnie grubsze powłoki od zakładanych. W pozostałych przypadkach uzyskano powłoki cieńsze (niekiedy nawet dwukrotnie) od zakładanych.

W trakcie procesu miedziowania wystąpił problem z równomiernym mieszaniami kąpiel. Z tego powodu trudno było uzyskać pożądane powłoki miedzi.

3. Próby tłoczności blachy stalowej DC01 metodą Erichsena

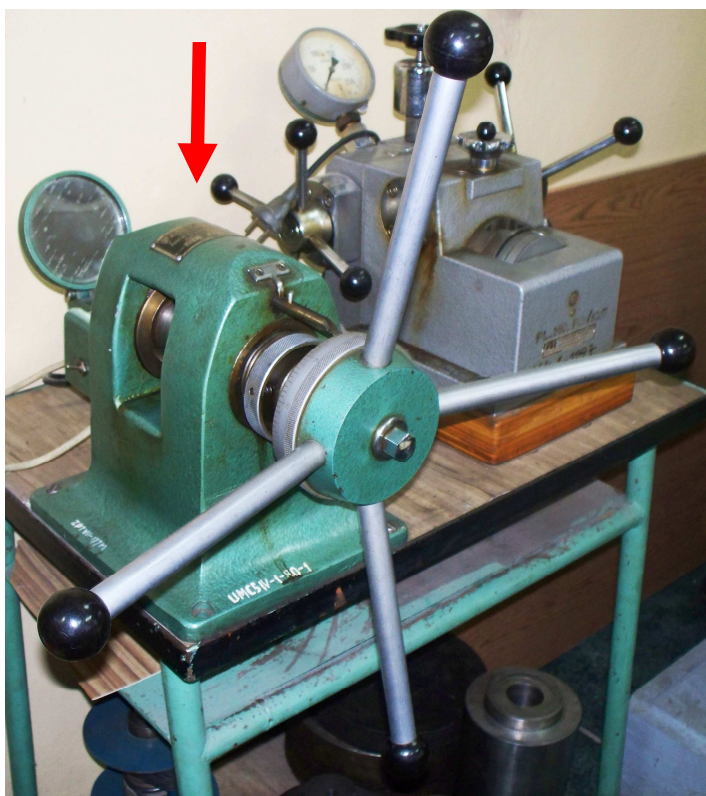
Tłoczność charakteryzowana jest jako zespół cech materialnych i zewnętrznych określających zdolność danego materiału do odkształcenia się bez naruszania spójności w procesie tłoczenia. Ocenę tłoczności określa się kompleksowo na podstawie:

- Wyników badań własności mechanicznych;
- Wyników badań strukturalnych;
- Dodatkowych obserwacji stwierdzających obecność pasm poślizgów na powierzchni rozciąganej próbki;
- Wyników prób technologicznych [13].

W praktyce stosuje się wybrane badania własności mechanicznych i próby technologiczne. Powszechnie stosowaną metodą oceny tłoczności jest próba Erichsena, która umożliwia badanie tłoczności badanego materiału na podstawie określenia głębokości wtlócenia stempla w próbkę do chwili pojawienia się pęknięcia materiału. Głębokość wtlócenia stempla odczytywana jest ze skali przyrządu. Próba ta daje możliwość oceny kształtu pęknięcia i powierzchni materiału na wierzchołku wytłoczenia.

Próbie tłoczności blachy stalowej DC01 przeprowadzono w Laboratorium Katedry Komputerowego Modelowania i Technologii Obróbki Plastycznej Politechniki Lubelskiej przy pomocy aparatu Erichsena przedstawionego na rys. 9.

Wymiary narzędzi zamontowanych w aparacie Erichsena oraz wymiary użytych próbek podano w tabeli 2.



Rys. 9. Stanowisko badawcze – aparat Erichsena

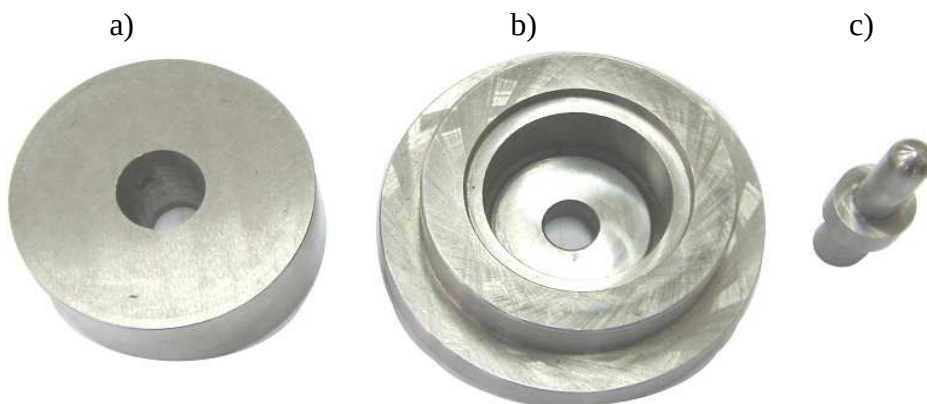
Tabela 2. Wymiary narzędzi zamontowanych w aparacie Erichsena oraz wymiary próbek dobrane zgodnie z normą EN ISO 20482:2003

Symbol, rodzaj próby	Próbka		Stempel Średnica d ₁	Matryca Średnica d ₂	Dociskacz Średnica d ₃
	Grubość a	Szerokość b			
x 10 ⁻³ m					
IE ₈	0,2 – 1,0	≤50	8 ± 0,02	11 ± 0,02	11

Źródło: opracowanie własne na podstawie [14]

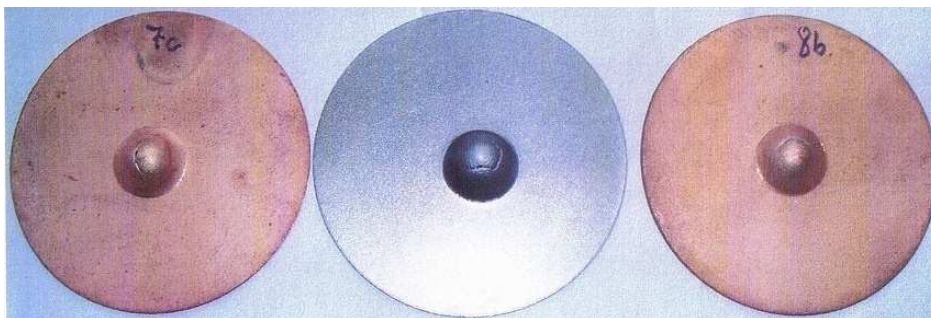
Na rysunku 10 przedstawiono fotografie narzędzi używanych podczas badań tłoczności. Pomiar tłoczności blachy stalowej DC01 metodą Erichsena przeprowadzono dla próbek pomiedziowanych oraz próbek bez powłoki według następującej kolejności:

- Pomiar grubości próbki w 5 miejscach z dokładnością do 0,01 mm;
- Założenie próbki do urządzenia;
- Docisnięcie próbki dociskaczem do matrycy;
- Ustalenie początkowe położenia stempla;
- Zmierzenie głębokości wtlóczenia stempla do momentu pojawienia się pęknięcia.



Rys. 10. Fotografia narzędzi używanych podczas próby tłoczności:
a) dociskacz, b) matryca, c) stempel [opracowanie własne]

Na podstawie pomiaru z trzech głębokości wtlaczania obliczono średnią arytmetyczną. Dokonano oględzin powierzchni wytłoczonej i porównano z powierzchnią próbki przed wykonaniem próby zarówno dla krążków pomiedziowanych jak i bez powłoki. Na rysunku 11 przedstawiono fotografie próbek po pomiarze tłoczności metodą Erichsena. Otrzymane wyniki pomiarowe głębokości wtlóczenia zestawiono w tabeli 3.



Rys. 11. Fotografia próbek po pomiarze tłoczności metodą Erichsena

Tabela. 3. Głębokość wtlócenia dla pomiedziowanej blachy stalowej DC01 w zależności od grubości blachy i grubości powłoki oraz głębokość wtlócenia dla blachy stalowej bez powłoki

Grubość blachy [mm]	Nr próbki	Grubość próbki [mm]	Grubość powłoki [μm]	Średnia arytmetyczna głębokości wtlócenia [mm]
$g_1 = 0,5$	a	0,50	-	7,93
	b	0,51	-	
	c	0,52	-	
	1a	0,52	1,05	8,03
	1b	0,51	1,70	
	1c	0,51	1,40	
	4a	0,54	7,34	8,05
	4b	0,53	7,41	
	4c	0,53	6,97	
	7a	0,55	12,68	8,00
	7b	0,53	16,07	
	7c	0,55	13,24	
$g_2 = 0,8$	a	0,80	-	9,12
	b	0,81	-	
	c	0,80	-	
	3a	0,82	0,22	8,93
	3b	0,80	0,60	
	3c	0,80	0,35	
	6a	0,82	4,36	8,75
	6b	0,82	5,52	
	6c	0,82	4,16	
	9a	0,83	9,12	9,15
	9b	0,82	13,06	
	9c	0,82	11,5	
$g_3 = 1$	a	0,99	-	9,13
	b	1,00	-	
	c	0,99	-	
	2a	0,99	2,00	9,12
	2b	1,00	1,73	
	2c	0,99	1,81	
	5a	1,01	6,35	8,86
	5b	1,04	1,65	
	5c	1,03	4,96	
	8a	1,02	10,12	8,91
	8b	1,01	8,57	
	8c	1,02	10,26	

4. Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników badań doświadczalnych można sformułować następujące wnioski:

1. Rzeczywiste grubości warstwy miedzi uzyskane w procesie miedziowania w warunkach laboratoryjnych różniły się znacznie od grubości planowanych. W przypadku założonej grubości warstwy $1\ \mu\text{m}$ otrzymane powłoki były zazwyczaj grubsze, natomiast dla planowanej grubości $10\ \mu\text{m}$ i $20\ \mu\text{m}$ uzyskane powłoki były znacznie cieńsze. Problemy z uzyskaniem założonych grubości warstwy miedzi spowodowane były między innymi brakiem powtarzalności parametrów miedziowania oraz trudnościami z równomiernym mieszaniem kąpieli.
2. Podczas próby tłoczności metodą Erichsena dla grubości blachy $g_1 = 0,5\ \text{mm}$ pokrytej warstwą miedzi zauważono poprawę tłoczności w stosunku do blachy stalowej bez takiej powłoki. W przypadku próbek o grubości $g_2 = 0,8\ \text{mm}$ i $g_3 = 1\ \text{mm}$ tłoczność blachy pomiedziowanej i bez warstwy miedzi utrzymuje się na podobnym poziomie. Wartości głębokości wtłoczenia są bardzo małe i mieszczą się w granicach błędu pomiaru. Proces miedziowania nie wpływa znacząco na poprawę tłoczności blachy stalowej DC01.
3. Na podstawie oględzin wytłoczonej wypukłości w przypadku blachy stalowej pomiedziowanej i bez powłoki można wnioskować o wielkości ziarna badanego materiału. Gładka powierzchnia wypukłości próbki wskazuje na to, że materiał jest drobnoziarnisty. Charakter powstałych pęknięć wzdłuż łuku potwierdza jednorodność badanego materiału.
4. Nanoszenie powłoki miedzianej nie wpływa znacząco na tłoczność blachy stalowej dla badanych próbek. Grubość uzyskanych powłok w stosunku do grubości badanej blachy była zbyt mała, aby istotnie wpłynąć na wyniki badań.
5. Aby uzyskać wyroby z powłoką miedzianą o dobrej jakości, należy je poddawać miedziowaniu po operacji tłoczenia.

Literatura

1. <http://www.b-n.pl/kule.html>
2. <http://www.rosik.pl/miedziowanie-szczotkowanie,48.html>
3. <http://sprzedajemy.pl/talerz-miedziowany,531032>
4. Dobrzański L. A., „Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe: podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006.
5. http://www.wxhy.com.cn/supplier-cold_rolled_steel_sheet-1328.html
6. Biestkowska T., Szmidt K., "Poradnik galwanotechnika - Rozdział XI. Miedziowanie", Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1973.
7. Dettner H., Elze J., "Handbuch der Galvanotechnik", Bd. II, Carl Hanser Verlag München 1966, s. 80.
8. Wild F., "Electroplating", 1960, s. 331.

9. Venkatachalam S., Rama Char T. L., "Electroplating", Metal Finish, 14, 1961.
10. Bennighoff H., Formenbau u. Fertigungstechnik, 81, 1962.
11. Fabijański P., Wójciak A., "Podstawy elektroniki", Wydawnictwo REA s. j., Warszawa 2006.
12. <http://www.iem.com/finishingworld/product/fischer-technology-new/164076>
13. Stachowicz F., "Przeróbka plastyczna – Laboratorium", Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2003.
14. Norma EN ISO 20482:2003 Metale – Blachy i taśmy – Próba tłoczności metodą Erichsena.

WPŁYW PROCESU MIEDZIOWANIA NA WYBRANE WŁASNOŚCI STALOWEJ BLACHY DC01

Streszczenie

W opracowaniu przedstawiono wyniki badań doświadczalnych dotyczących wpływu procesu miedziowania na wybrane własności blachy stalowej DC01 oraz na jej przydatność do procesu tłoczenia. W pierwszej części opracowania przedstawiono wybrane własności blachy stalowej DC01 oraz przybliżono zagadnienie sposobu nanoszenia powłoki miedzianej na blachę metodą galwaniczną. Próbkę poddano procesowi miedziowania metodą elektrolizy w kąpeli pirofosforanowej. Metodą Erichsena przeprowadzono ocenę przydatności pomiedziowanej blachy stalowej do procesu tłoczenia. Na podstawie głębokości wtlóczenia stempla w próbkę dokonano porównawczej oceny tłoczności pomiedziowanej blachy DC01 o grubości powłoki 1 μm , 10 μm , 20 μm z blachą bez powłoki. Przedstawiono wpływ naniesionej warstwy miedzi w procesie elektrolizy na poprawę przydatności blachy do tłoczenia.

Słowa kluczowe: tłoczność, metoda Erichsena, miedziowanie, stalowa blacha DC01

INNOVATIVE METHODS FOR FORMING AIRCRAFT BRACKETS EFFECT OF COPPER PLATING ON SELECTED PROPERTIES OF DC01 STEEL SHEET

Abstract

The study presents the experimental results concerning the effect of copper plating on both selected properties of DC01 steel sheet and its suitability for drawing. In the first part of the study, selected properties of DC01 steel sheet are described and the problem of applying copper coating to this steel sheet by the galvanic method is discussed. The specimens were subjected to the copper plating process by a copper pyrophosphate bath. The Erichsen method was employed to evaluate the suitability of copper plated steel sheet for the drawing process. Based on the punch pressing depth in the specimen, the drawability of copper plated DC01 steel sheet with a coating thickness of 1 μm , 10 μm , 20 μm and the drawability of uncoated steel sheet were compared. The effect of the applied copper coating by the electrolysis process on improving the suitability of steel sheet for the drawing process is presented.

Keywords: drawability, Erichsen method, copper plating, DC01 steel sheet

Badania wad materiałowych na przykładzie uszkodzonego ramienia robota przemysłowego

Wstęp

Roboty przemysłowe są maszynami ułatwiającymi pracę w większych zakładach produkcyjnych oraz pozwalającymi na zwiększenie wydajności produkcji przy minimalnych kosztach osobowych. Modelowym celem zastosowania robotów jest zastąpienie ludzi przy pracy na stanowiskach uciążliwych (monotonny cykl pracy lub długotrwała wymuszona pozycja podczas pracy albo konieczność przenoszenia elementów o dużej masie) i niebezpiecznych. Głównym zadaniem robotów jest wykonywanie pracy w trudnych warunkach, np. w środowisku agresywnym chemicznie, przy obsłudze prasy czy taśmy produkcyjnej, na stanowisku wymagającym dużej siły fizycznej (rozładunek palet czy załadunek pieca), bądź praca, gdzie wymagana jest duża precyzja, jak zaawansowana obróbka materiałowa czy też spawanie metali [1].

Podczas użytkowania robotów należy zwrócić uwagę na obciążenia, na które są narażone jego elementy. Obciążenie ramienia robota jest zmienne w czasie i zależy od wielu czynników, takich jak: geometria robota, używane narzędzie, położenie robota w przestrzeni, oddziaływanie sił pomiędzy narzędziem a przedmiotem, dynamiki ruchu [1]. Ramię robota może wykonywać ruchy w pionie, poziomie oraz wokół własnej osi. Każdy ruch inaczej wpływa na obciążenie ramienia. Ruch w kierunku pionowym jest najbardziej podatny na zniszczenie, w wyniku zmęczenia materiału. Na takie zniszczenie wpływa zmienny stan naprężeń wewnątrz ramienia.

Obserwując przełom można stwierdzić jaka była przyczyna awarii konstrukcji. Ważnym aspektem jest analiza uszkodzonych elementów aby dowiedzieć jaki rodzaj obciążenia spowodował zniszczenie, jaki był przebieg procesu tego niszczenia, czyli punkt początkowy, propagacja, przybliżona prędkość rozprzestrzeniania się pęknięcia, temperatura oraz jaka mogła być przyczyna awarii. Ogólnie, wyróżniamy kilka charakterystycznych typów przełomów, które identyfikuje się na podstawie ich struktury [2]:

- Przełomy doraźne – występują przy nagłym zniszczeniu części, a cała ich powierzchnia jest jednorodna z widocznymi wadami materiałowymi.

¹ Email: joanna.chmiel@pollub.edu.pl, Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, www.wm.pollub.pl

² Email: weronika.chodara@pollub.edu.pl, Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, www.wm.pollub.pl

- Przełomy zmęczeniowe – powstają, gdy przyczyną zniszczenia były naprężenia zmienne. Powierzchnia przełomu zmęczeniowego składa się z dwóch wyraźnie rozgraniczonych stref: strefy pęknięcia zmęczeniowego i strefy pęknięcia doraźnego. Charakterystyczne jest to, że strefa pęknięcia zmęczeniowego ma wygładzoną muszlową powierzchnię z widocznymi stadiami jego rozwoju, tzw. liniami spoczynku. Przełom zmęczeniowy najczęściej zaczyna się przy powierzchni elementu, w miejscu spiętrzenia naprężeń, nazywanym ogniskiem.
- Przełomy ciągliwe – charakteryzują się tym, że fragmenty ziarna, a także całe uszkodzone elementy, są wydłużone w kierunku działania siły.
- Przełomy kruche – to rodzaj dekohezji. Inicjowany jest najczęściej w miejscu, w którym wystąpiła koncentracja energii. Powodem powstania mogą być pęknięcia w materiale.
- Przełomy transkrystaliczne – występują, gdy zniszczenie materiału następuje przez ziarna. Najczęściej występują w materiałach kruchych takich jak żeliwo lub stal zahartowana. Powstają w materiałach użytkowanych w niskich temperaturach.
- Przełomy międzykrystaliczne – wyglądają jak rozwarstwienia tworzywa przechodzące po granicach ziarn krystalicznych. Występują w materiałach pracujących w podwyższonych temperaturach.

Celem pracy była próba określenia przyczyny uszkodzenia ramienia robota przemysłowego.

1. Materiał i metody badań

Przedmiotem badań opisanych w pracy było ramię robota przemysłowego, które w dwóch różnych miejscach uległo uszkodzeniu podczas eksploatacji. Z uszkodzonego ramienia pobrano próbki do przeprowadzenia badań metalograficznych makroskopowych. Wstępnym badaniem była ocena makroskopowa uszkodzonych miejsc, polegająca na obserwacji powierzchni próbek okiem nieuzbrojonym. Próbkę do tych badań mają postać przekrojów lub wycinków powierzchni. Te badania dostarczają informacji o budowie strukturalnej jak i o wadach materiałów takich jak: rzadzizny, pęknięcia, pory, pęcherze, wtrącenia niemetaliczne, wielkość ziarna w materiale, kierunkowość struktury, itp. [3].

Badania mikroskopowe, przeprowadzone w dalszej kolejności, polegały na obserwacji struktury zgładów przy użyciu optycznego mikroskopu metalograficznego przy powiększeniu większym niż 30x. Obserwacje te prowadzono dla zgładów nietrawionych, w celu ujawnienia mikropęknięć, oraz dla zgładów po trawieniu, w celu jakościowego opisu mikrostruktury [4].

Badania mikroskopowe polegały na obserwacji, uprzednio przygotowanych, zgładów przy użyciu mikroskopu metalograficznego [5]. Pozwalają one na określenie rodzaju i ujawnienie segregacji wtrąceń niemetalicznych, wykrycie

pęcherzy gazowych, mikropeknięć jak i zidentyfikowanie struktury metali, kształtu i wielkości ziaren [6].

Próbki do badania mikroskopowego były przygotowane w następujący sposób [7]:

- Wybór odpowiedniego miejsca do pobrania próbek na podstawie badań makroskopowych;
- Wycięcie próbki;
- Zatopienie w żywicy, czyli inkludowanie;
- Szlifowanie na odpowiednich tarczach;
- Polerowanie mechaniczne z zawiesiną;
- Trawienie powierzchni zglądu.

Podczas obserwacji mikroskopowej odpowiednio przygotowanych zglądów zidentyfikowano stop, z którego zostało wykonane ramię robota przemysłowego. Badanym materiałem był stop Al-Si. Podstawową grupę stopów Al z Si stanowią stopy odlewnicze zwane siluminami. Pod względem zawartości krzemu siluminy dzielimy na [8]:

- Podeutektyczne zawierające od 4 do 10% Si;
- Eutektyczne zawierające od 10-13% Si;
- Nadeutektyczne zawierające od 17-30% Si.

Im drobniejsze ziarno w strukturze odlewu, tym większe są wartości parametrów wytrzymałościowych siluminów.

2. Wyniki badań

2.1. Badania makroskopowe

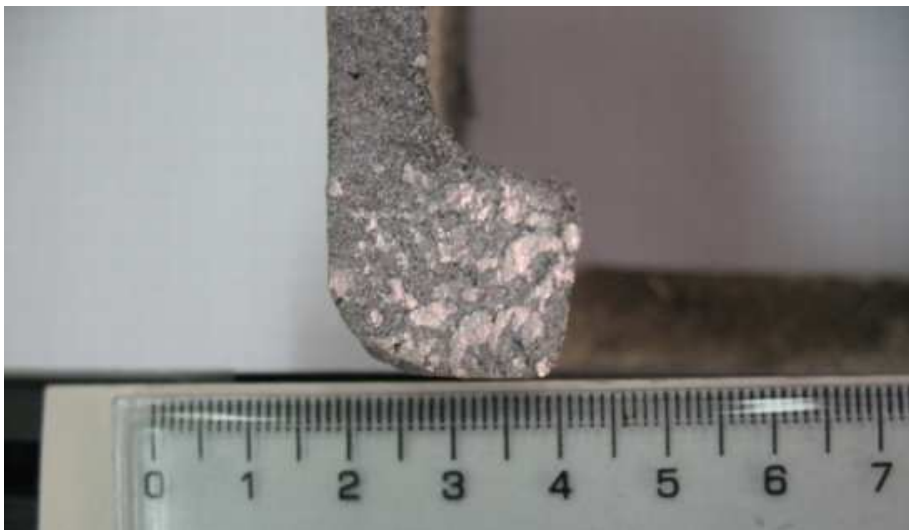
Badanie makroskopowe zostało przeprowadzone na próbkach pobranych z uszkodzonego ramienia robota przemysłowego. Na rysunku 1 przedstawiono fragmenty przełomów ramienia robota. Można z nich wnioskować, że były to przełomy doraźne. Świadczy o tym to, że powierzchnie przełomów są ziarniste. Nie ma widocznych odkształceń plastycznych, a więc ma on charakter przełomu kruchego. Zniszczenia doraźne powstały przy naprężeniach o wartościach większych od tych, które ten element mógł w rzeczywistości przenosić.

Na rysunku 1a widoczne jest uszkodzenie różniące się od pozostałych. Przełom ma charakterystyczne „haczykowane” zakończenie o srebrzystym odcieniu. Ten srebrzysty odcień to jest część przełomu zniszczona już po rozdzieleniu elementów. Kształt przełomu przypomina zwykłe ukruszenie lub odłamanie fragmentu materiału. Odprysk wystąpił w obszarze zmiany kierunku rozchodzenia się pęknięcia. Powierzchnia kolejnego przełomu (rys. 1b) jest zorientowana w kierunku poprzecznym do osi uszkodzonego ramienia bez charakterystycznych odłamów. Struktura przełomu jest również ziarnista, przełom jest płaski. Widoczne są kryształy, które zajmują całą powierzchnię przełomu. W niektórych miejscach widać kryształy odkształcone plastycznie

(starte), lecz to odkształcenie nastąpiło w czasie demontażu ramienia po uszkodzeniu. Powodem tego mogło być tarcie spowodowane odłamującym się elementem dalszej części ramienia. Natomiast na rysunku (rys. 1c) widoczna jest powierzchnia znacznie bardziej chropowata. Jest to przełom międzykrystaliczny, bez widocznych odkształceń.



a)



b)



c)

Rys. 1. Fragmenty przełamów z ramienia uszkodzonego robota:
a) przełom z charakterystycznym uskokiem, b) część przełomu w poprzek ramienia
z widocznym uszkodzeniem powstałym w trakcie demontażu, c) fragment przełomu
międzykrystalicznego o charakterze doraźnym [opracowanie własne]

Można stwierdzić, iż na przełomie (rys. 2) widoczne jest rozgałęziające się pęknięcie. Taki uskok mógł być spowodowany złożonym stanem naprężeń lub występowaniem wad w materiale. W obydwu tych przypadkach przełom następuje śladem najmniejszej wytrzymałości materiału, a w miejscu gdzie występują skupiska wad materiałowych (wtrąceń czy rzadzisz), może dochodzić do takiego właśnie uszkodzenia jakie zaobserwowano.

Obserwacje makroskopowe dostarczyły wielu istotnych informacji umożliwiających przybliżenie przyczyny uszkodzenia (eksploatacyjne bądź materiałowe) badanego elementu robota przemysłowego, lecz konieczne było wykonanie dodatkowych badań, w celu określenia przyczyny uszkodzenia ramienia. Jeśli materiał nie zawiera wad, to należy wnioskować, że zostały przekroczone dopuszczalne naprężenia dla materiału.

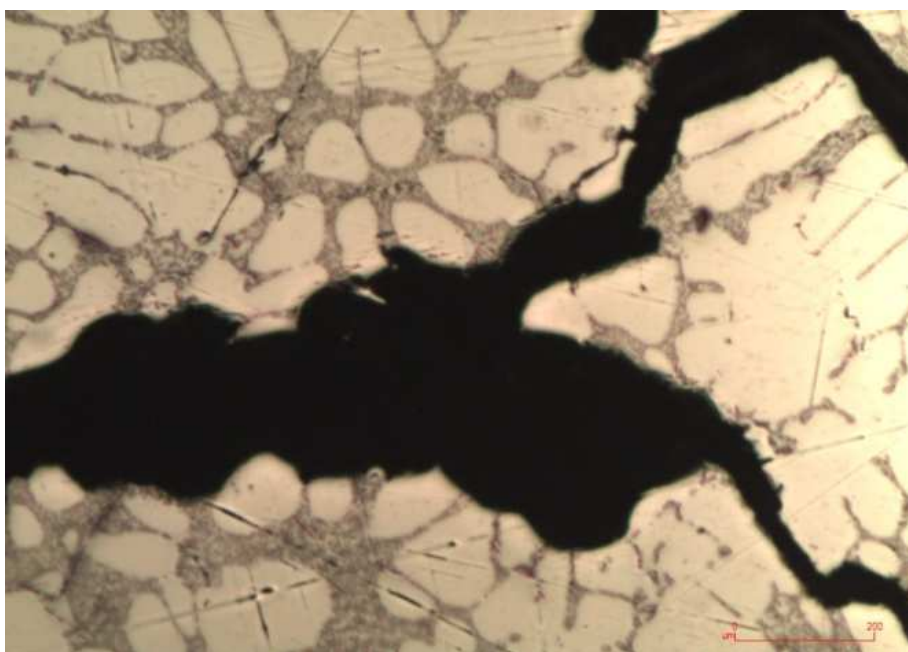
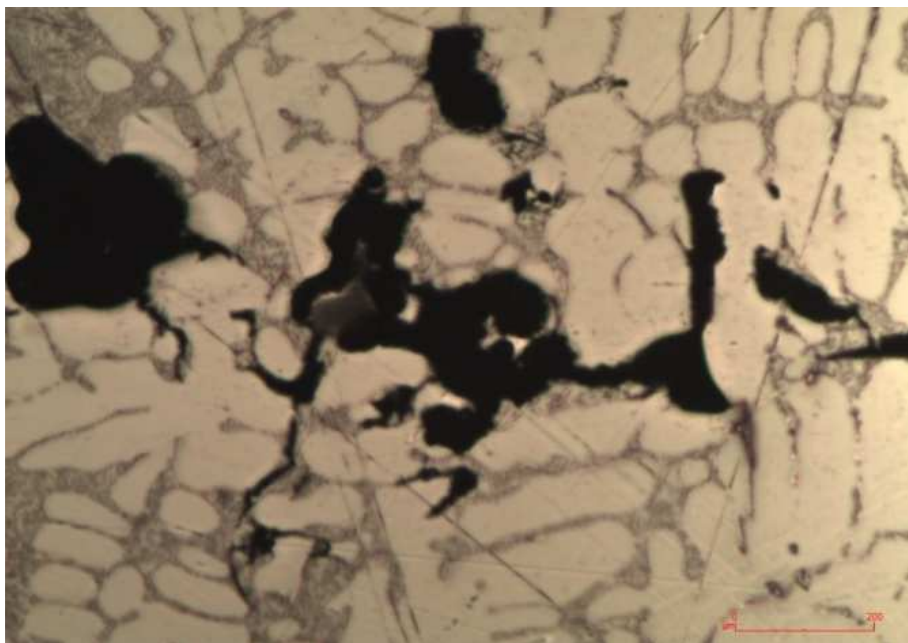


Rys. 2. Rozgałęzione pęknięcie ramienia robota przemysłowego [opracowanie własne]

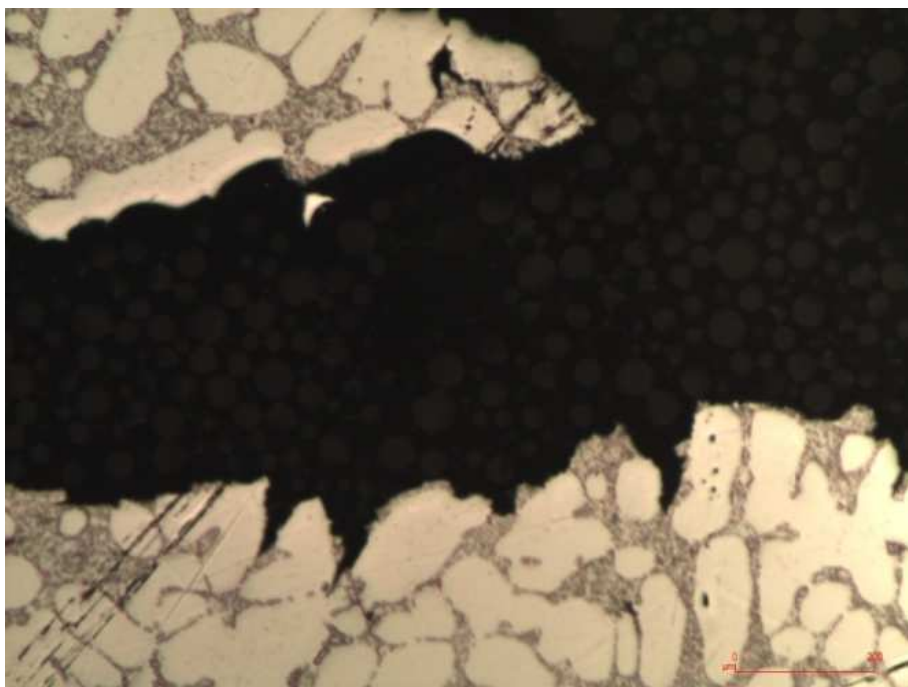
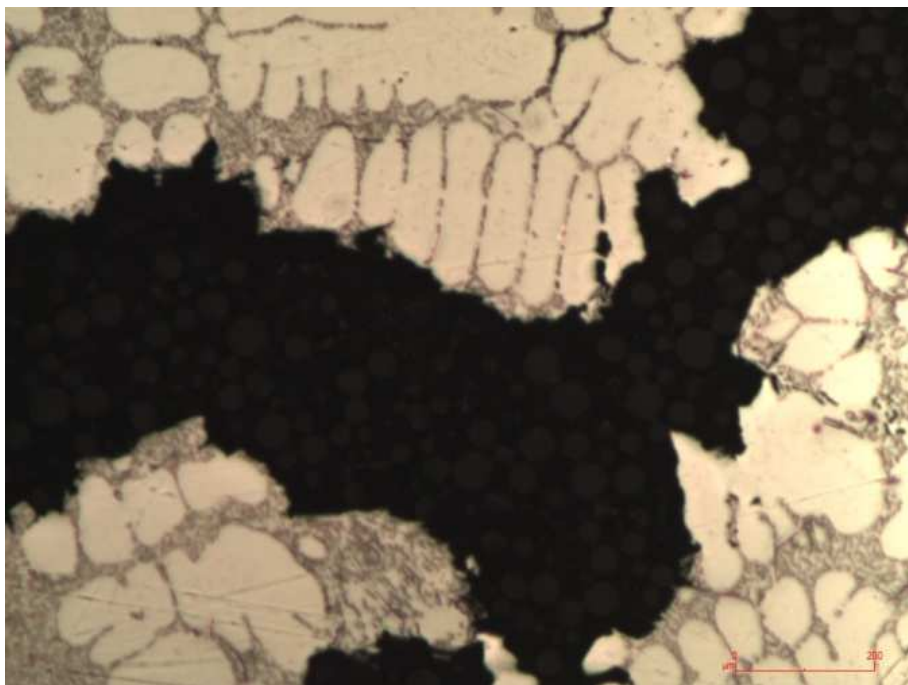
2.2. Badania mikroskopowe

Odpowiednio przygotowane zglądy poddano oględzinom pod mikroskopem metalograficznym przy różnych powiększeniach. Podczas badań mikroskopowych zostały wykonane zdjęcia mikrostruktur próbek pobranych z ramienia robota przemysłowego. Struktura badanego materiału (rys. 3) jest charakterystyczna dla modyfikowanego stopu eutektycznego aluminium z krzemem. Po modyfikacji odlew wykonany z takiego stopu ma strukturę podobną jak stop podeutektyczny. Występują w niej pierwotne (o kształcie dendrytycznym) jasne ziarna fazy α otoczone droбноziarnistą eutektyką $\alpha+\beta$ o szarym zabarwieniu.

Z obrazów mikrostruktury (rys. 3) można stwierdzić, iż materiał zawiera wady. Jak widać na załączonych rysunkach występują pustki materiału, które są wadą odlewniczą obniżającą znacznie własności wytrzymałościowe. Dane powiększenie ukazuje jak duży jest ubytek materiału w strukturze.



Rys. 3. Pustki materiału spowodowane wadą odlewniczą (powiększenie x200)
[opracowanie własne]



Cd rys. 3. Pustki materiału spowodowane wadą odlewniczą (powiększenie x200)
[opracowanie własne]

Struktura dwufazowa stopu w stanie równowagi składa się z ziarn dwóch rodzajów o różnych kształtach. Ziarna każdej fazy odmiennie reagują na odczynnik stosowany do trawienia zglądu, toteż na obrazie mikroskopowym mają różne zabarwienie. Struktury dwufazowe charakteryzują się dobrą wytrzymałością [9].

Struktura iglasta stopu Al-Si (rys. 4) składa się z mniej wyraźnych igieł jednej fazy β , rozmieszczonych w ziarnistej osnowie fazy drugiej czyli aluminium (α). Ta struktura zwykle jest twarda i krucha, na ogół niepożądana. Ta struktura również może być przyczyną uszkodzenia badanego ramienia robota. Można tę strukturę usunąć, stosując odlewniczy zabieg modyfikacji polegający na dodaniu do stopu składnika powiększającego liczbę zarodków krystalizacji. Powoduje to tak silne rozdrobnienie fazy iglastej, że jej wydzielenia nabierają kształtu drobnych, praktycznie równoosiowych ziaren [9].



Rys. 4. Gruboziarnista eutektyka aluminium-krzem występująca w pobliżu przełomu (powiększenie x50) [opracowanie własne]

Wpływ struktury danego materiału na jego właściwości wynika z wielkości ziarn i ich orientacji. Im mniejsza jest średnia wielkość ziarna, tym większa jest granica plastyczności, wytrzymałość i twardość, natomiast mniejsza plastyczność materiału. Jeśli chodzi o orientację, to statystycznie uporządkowana (dowolna) orientacja krystalograficzna ziarn, czyli tekstura, ogólnie jest niekorzystna gdyż zmniejsza właściwości wytrzymałościowe.

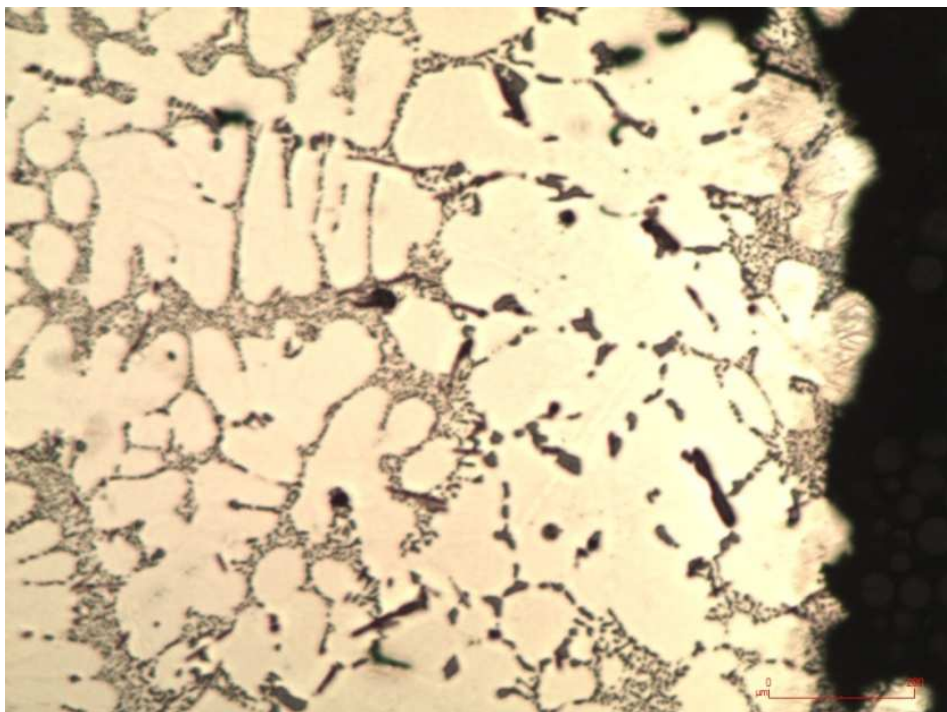
Powoduje ona również anizotropię właściwości, zwłaszcza mechanicznych, niepożądaną w większości konstrukcji inżynierskich.

Istniejące pory w strukturze materiału (rys. 5) bardzo obniżają jakość elementów. Cechą charakteryzującą występowanie porów w materiale jest porowatość, która ilościowo określa udział procentowy pustych przestrzeni wewnątrz materiału. Puste przestrzenie są obszarami, w których nie ma materiału stałego. Według literatury wyróżniamy dwa typy porowatości [10]:

- Porowatość bezwzględna, która dotyczy wszystkich porów otwartych i zamkniętych. Jest ona istotna z punktu widzenia izolacyjności czy gęstości;
- Porowatość względna, która dotyczy tylko porów otwartych, tj. takich, do których może wnikać płyn. Jest ona istotna jeżeli mamy oceniać chłonność materiału.

W przypadku badanego elementu ramienia mamy do czynienia z porami zamkniętymi.

Z rysunku 5 można ocenić jaki kształt i wielkość mają pory w strukturze badanego stopu. Widoczne są pory o różnym kształcie i zróżnicowane pod względem wymiarów.

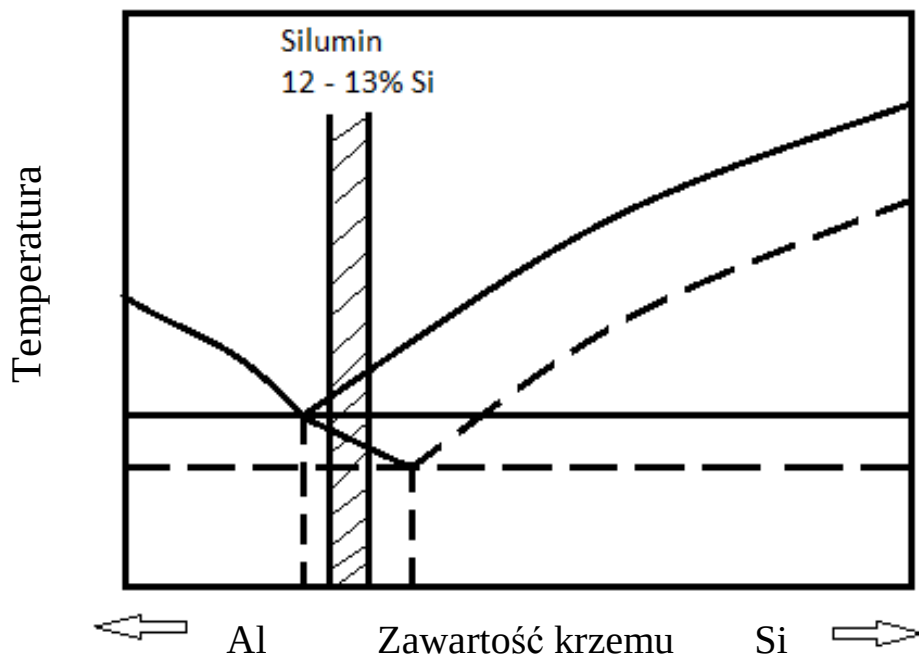


Rys. 5. Pory w strukturze stopu Al-Si (powiększenie x200) [opracowanie własne]

2.3. Analiza materiału badanego

Na podstawie badań mikroskopowych zidentyfikowano stop, z którego było wykonane uszkodzone ramię. Materiałem badanym był dwuskładnikowy stop odlewniczy aluminium z krzemem. Aluminium tworzy z krzemem układ z eutektyką, występującą przy stężeniu około 12% Si i dwoma roztworami stałymi granicznymi o rozpuszczalności składników zmniejszającej się wraz z obniżeniem temperatury [2,6,10].

Fragment układu równowagi Al – Si (rys 6.) przedstawia stężenie krzemu do temperatury jego topnienia. Z wykresu wynika, iż stopy o zawartości 11,6% Si krzepną jako eutektyczne. Eutektyka składa się z gruboiglastych kryształów β na tle kryształów roztworu stałego α . W stopach podeutektycznych na tle roztworu stałego występują dość duże ostrokątnie wydzielone pierwotne kryształy β , będące prawie czystym krzemem. Wpływa to ujemnie na własności mechaniczne tych stopów [9].



Rys. 6. Fragment układu równowagi Al – Si. Linie przerywane dotyczą stopu po modyfikacji [opracowanie własne na podstawie wykresu według L.A. Willeya]

Siluminy odznaczają się dobrą odpornością na korozję atmosferyczną, są odporne na działanie wody morskiej, kwasu azotowego i amoniaku [5]. Stosowane są głównie na skomplikowane i wysoko obciążone części maszyn tak jak tym przypadku na konstrukcję elementów robota przemysłowego.

3. Podsumowanie i wnioski

Analizując pracę robota przemysłowego, pod kątem obciążenia ramienia można było stwierdzić, że występujące zmienne stany naprężeń wpływają niekorzystnie na jego trwałość. Przyczyną uszkodzenia ramienia robota przemysłowego było występowanie licznych wad w strukturze materiału, z którego został wykonany element poddany badaniom.

Ujawniono, że badane przełomy mają charakter doraźny, czyli brak widocznych odkształceń plastycznych. Powstałe zniszczenie mogło być spowodowane naprężeniami znacznie mniejszymi niż wytrzymałość tego materiału, gdyby nie posiadał on wad. Kształt, wielkość i odcienie przełomów różniły się od siebie. Struktura przełomów była ziarnista, z widocznymi pustkami.

Główną wadą występującą w badanym materiale były pory i rzadzizny. Ich kształty były zmienne, a rozmieszczenie w materiale gęste, o dużej miejscowej segregacji. Porowatość wpłynęła negatywnie na właściwości wytrzymałościowe materiału ramienia robota.

W obszarze przełomu, w badanych próbkach występowała również struktura krzemu, która miała postać iglastą w osnowie aluminium. Uporządkowana orientacja ziarn krzemu mogła dodatkowo pogorszyć właściwości wytrzymałościowe materiału, natomiast występująca anizotropia była niepożądana w konstrukcji badanego ramienia robota przemysłowego.

Literatura

1. Honczarenko J., *Roboty przemysłowe. Budowa i zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Gdańsk 2010.
2. Praca zbiorowa pod redakcją Hucińskiej J., *Metaloznawstwo. Materiały do ćwiczeń laboratoryjnych*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 1995.
3. Rudnik S., *Metaloznawstwo*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1996
4. Blicharski M., *Wstęp do inżynierii materiałowej*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2009.
5. Przybyłowicz K., *Metaloznawstwo*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2007.
6. Dobrzański L., *Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe. Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwie*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006.
7. Praca zbiorowa pod redakcją Werońskiego A., *Ćwiczenia laboratoryjne z Inżynierii Materiałowej*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2002.
8. Dobrzański L., *Metalowe materiały inżynierskie*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Gliwice 2004.
9. Sękowski K., Piaskowski J., *Atlas struktur znormalizowanych stopów odlewniczych*, Wyd. Instytut Odlewnictwa w Krakowie, Kraków 1990.
10. Dobrzański L., *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Gliwice 2006.

BADANIA WAD MATERIAŁOWYCH NA PRZYKŁADZIE USZKODZONEGO RAMIENIA ROBOTA PRZEMYSŁOWEGO

Streszczenie

W referacie przedstawiono wyniki badań materiału stosowanego do wytwarzania ramienia robota przemysłowego oraz próbę określenia przyczyny jego uszkodzenia. Materiał do badań stanowiły próbki pobrane z uszkodzonego ramienia. Na podstawie badań zidentyfikowano stop, z którego wykonane było uszkodzone ramię, oraz oceniono mikrostrukturę materiału w celu wykrycia przyczyn uszkodzenia elementu. Wyniki badań pozwalają stwierdzić, że ramię robota wykonano z okołoeutektycznego stopu odlewniczego aluminium z krzemem. Jako przyczynę uszkodzenia elementu należy przyjąć występowanie licznych wad występujących w strukturze materiału.

Słowa kluczowe: robot przemysłowy, ramię

STUDY OF MATERIAL DEFECTS ON THE EXAMPLE OF THE DAMAGED INDUSTRIAL ROBOT ARM

Streszczenie

The paper presents the results of material used to make industrial robot arm and try to determine the cause of the damage. The material consisted of samples taken from a damaged shoulder. On the basis of identified alloy, which was made damaged arm, and assesses the microstructure of the material in order to detect the causes of damage to the element. The results allow us to conclude that the robot arm is made of semi-eutectic alloy of aluminum, silicon foundry. As the fault element should be the presence of numerous faults occurring in the structure of the material.

Keywords: industrial robot, arm

Krzem dla fotowoltaiki

1. Wprowadzenie

Najbardziej uniwersalną formą energii użytecznej dla współczesnego człowieka jest energia elektryczna. Energia ta może być pozyskiwana z różnych źródeł i wytwarzana w różny sposób. Źródła energii dzielą się na nieodnawialne i odnawialne. Nieodnawialne to te, których zasobność w przyrodzie ziemskiej jest ograniczona, a energia pozyskiwana z nich wymaga zazwyczaj ich spalania. Procesom spalania towarzyszą niekorzystne efekty środowiskowe.

W związku z tym, że zasobność źródeł nieodnawialnych jest ograniczona, zaczęto coraz śміiej sięgać po inne rozwiązania – nieingerujące w naturalne środowisko człowieka. Takim rozwiązaniem jest wykorzystanie zasobów, które przy przemianach w energię użyteczną, nie wymagają spalania.

Dostępność do różnych surowców energetycznych – zarówno do tych klasycznych, jak i do alternatywnych zależy od wielu czynników. Zasadniczym kryterium jest zawsze kryterium ekonomiczne, zależy ono od kosztów pozyskania oraz od kosztów transportu do miejsca ich przetworzenia i kosztów neutralizacji szkodliwych skutków ich eksploatacji. Obecnie, elektroenergetyka – zarówno Polski jak i świata – oparta jest głównie na spalaniu węgla, co z kolei powoduje emisję do atmosfery wokółziemskiej olbrzymich ilości gazów cieplarnianych. Ponadto prognozuje się, że zasoby węgla w skorupie ziemskiej wystarczą zaledwie na ok. 200 lat. Zatem warto zastanowić się, jaką powinna być przyszłość surowcowa elektroenergetyki.

1.1. Krzem dla fotowoltaiki

Wzrastające ceny paliw kopalnych stały się bodźcem do poszukiwania innych źródeł energii, które były by tańsze. Pozwoliło to na szybki rozwój energetyki nie emisyjnej, która dodatkowo nie zanieczyszcza środowiska naturalnego. Kilka lat temu OZE było bardzo drogim rodzajem pozyskiwania energii jednak po konferencjach ekologicznych państwa zaczęły dofinansowywać ten rodzaj energetyki. Według Światowej Rady Energetycznej wyróżniamy następujące energie odnawialne i ich źródła: Energię słoneczną, energię wiatrową, energię z biomasy, energię wód, energię geotermiczną wnętrza ziemi, energię mórz i oceanów (fal, pływów, prądów, różnicy temperatur, różnicy stopnia zasolenia).

Poniższy artykuł ma za zadanie przedstawić materiały wykorzystywane do produkcji ogniw fotowoltaicznych.

¹ Politechnika Lubelska, Wydziału Inżynierii Środowiska, Studenckie Koło Naukowe Energetyki Odnawialnej „Grupa Ogniwo”, kasia.kalamon@wp.pl

1.2. Dostawcy krzemu

Całość produkcji krzemu nadającej się do użycia w elektronice wynosi około 30 tys. ton rocznie. Czołowymi producentami krzemu są: CI, WackerChemie, Hemlock, GCL Solar, REC Silicon, MEMC, LDK Silicon, Tokuyama, KCC czy Daqo New Energy. Oprócz wyżej wymienionych coraz większą rolę odgrywają producenci azjatyccy. Hemlock Semiconductor i REC Group są firmami amerykańskimi. Wacker Chemie natomiast jest firmą niemiecką. Firmy te dzięki dokonany inwestycjom dokonany w ostatnim czasie powinny utrzymać swoją dominację na rynku. Jednocześnie trzeba wspomnieć, że REC Group nie tylko zajmuje się wytwarzaniem czystego krzemu, ale również produkuje ogniwa słoneczne [1].

2. Metoda produkcji krzemu

2.1. Etap pierwszy – redukcja

Pierwszy etap produkcji to redukcja krzemionki węglem w temperaturze 1900°C w piecach łukowych. Otrzymywany w ten sposób krzem ma czystość około 98%. Część trafia do stopów aluminium natomiast reszta dzielona jest na przemysł chemiczny i hutnictwo, gdzie trafia w formie tak zwanego żelazokrzemu, używanego jako odtleniacz i modyfikator przy produkcji stali. Natomiast znikoma część trafia do przemysłu półprzewodników [1].

2.2. Etap drugi – oczyszczanie

Krzem z których produkowane są półprzewodniki nie może mieć w sobie więcej niż 0,03ppm zanieczyszczeń. Natomiast do produkcji ogniw fotowoltaicznych w ostatnich latach zaczęto stosować krzem zawierający co najwyżej 0,1 ppm zanieczyszczeń. Wyróżniamy dwie metody oczyszczania krzemu: metodę topienia strefowego oraz metodę Siemens. W pierwszej z nich miejsce podgrzewania kuwety z krzemem było przesuwane w taki sposób, by przesuwała się strefa stopionego materiału. Krystalizujący krzem zawierał mniej zanieczyszczeń niż roztopiony, dzięki czemu zanieczyszczenia koncentrowały się na jednym końcu kuwety. Jednak metoda ta jest energochłonna. W drugiej metodzie zastosowane są zjawiska chemiczne oczyszczania krzemu [2].

2.3. Etap trzeci – krystalizacja

Do produkcji półprzewodników potrzebne są monokryształy są one często produkowane przez producenta fotoogniw. Wyróżniamy tutaj również dwa sposoby produkcji: metodę Czochralskiego oraz metodę topienia strefowego. W metodzie Czochralskiego w tyglu z roztopionym krzemem zanurza się zarodek, a następnie powoli wyciąga go do góry, często dodatkowo obracając. Wadą tej metody jest łatwość, z jaką dochodzi do zanieczyszczenia krzemu

tlenem. Wynika to m.in. z powodu rozpuszczania się w roztopionym krzemie ścianek kwarcowego tygla. Trzeba pamiętać, że krzem topi się w 1414°C, a proces hodowli kryształu trwa wiele godzin. Druga metoda ma podobną nazwę jak w procesie oczyszczania jednak różnią się one geometrią stosowanego układu. Jednak przy tej metodzie trudno uzyskać kryształy o dużych średnicach [2].

2.4. Etap czwarty – obróbka ostateczna

W tym etapie następuje cięcie oraz polerowanie monokryształów. Duża część monokryształów odpadowych zostaje zanieczyszczona przez opiłki z pił włosowych. Trzeba pamiętać, że monokryształ ma kształt walca, a więc płytki mogą mieć kształt okręgów, przez co potrzebna jest dodatkowa obróbka. Odbywa się to przez obcięcie ich krawędzi tak by uzyskać kształt podobny do kwadratu. Tak przygotowane płytki trafiają do linii produkującej fotoogniwa [3].

3. Zastosowanie krzemu

Krzem, jeden z najbardziej powszechnych pierwiastków na naszej planecie ma szereg różnych zastosowań. Większość z nich związana jest z przemysłem, i tak jest wykorzystywany w metalurgii jako odtleniacz do stopów miedzi, dodatek do stali stopowych, żelaza, glinu, który poprawia ich właściwości mechaniczne i odporność na korozję.

Krzemiany i krzemionka są podstawowym surowcem dla przemysłu szklarskiego, wyrobu ceramiki i materiałów budowlanych. Przykładem wyrobu może być szkło kwarcowe, charakteryzujące się bardzo dobrymi własnościami termicznymi i odpornością chemiczną. Jest to świetny materiał na naczynia laboratoryjne oraz, ze względu na przepuszczalność dla promieni nadfioletowych, wykorzystywane jest do wyrobu soczewek do aparatów optycznych i lamp kwarcowych. Silikony stanowią materiał do produkcji smarów, olejów mineralnych, żywic, lakierów, izolacji elektrycznych. Roztwory wodne krzemianów sody i potasu stanowią tzw. szkło wodne, natomiast węglík krzemu służy do wyrobu materiałów ściernych, ogniotrwałych, elementów oporowych [4].

Szczególną rolę odgrywa krzem w przemyśle elektronicznym. Ze względu na swoje właściwości półprzewodnikowe jest, jak do tej pory, niezastąpionym surowcem do produkcji wszelkiego rodzaju układów scalonych, mikroprocesorów, na pracy których opiera się funkcjonowanie wszystkich nowoczesnych urządzeń elektronicznych. Stanowi on również jedyny materiał do produkcji fotoogniw, przetwarzających energię świetlną w elektryczną [4].

4. Zanieczyszczenia krzemu, sposoby usuwania zanieczyszczeń i obróbki krzemu dla przemysłu fotowoltaicznego

Czysty krzem uzyskiwany jest z dwutlenku krzemu (SiO_2), najbardziej powszechnego związku chemicznego na Ziemi. Dwutlenek krzemu jest głównym składnikiem krzemianów i piasku. Do produkcji krzemu na skalę przemysłową wykorzystywana jest jego krystaliczna odmiana – kwarcyt. Substrat redukowany jest węglem w dużych piecach, zwanych łukowymi, w temperaturze 1500-2000°C. Dwutlenek krzemu podlega reakcji, tworząc krzem i dwutlenek węgla:



Otrzymany w ten sposób produkt nazywany jest krzemem metalurgicznych, charakteryzuje go czystość w granicach 98-99%. Aby mógł być zastosowany w elektronice, w tym również fotowoltaice, musi zostać jeszcze oczyszczony. Stosowany do oczyszczania krzemu proces pierwszy raz został zastosowany w latach 60 XX wieku i od nazwiska badacza, nazywany jest metoda Siemens. Istotą metody jest zamiana krzemu w związek lotny, który oczyszcza się w procesie wielofrakcyjnej destylacji.

W celu uzyskania związku lotnego, krzem metalurgiczny rozpuszczany jest w kwasie solnym w temperaturze 300°C, w obecności miedzi stanowiącej katalizator powstaje SiHCl_3 . W powyższej reakcji usuwane są zanieczyszczenia żelazem, glinem oraz borem, które w tych warunkach tworzą chlorki, odpowiednio: FeCl_3 , AlCl_3 , BCl_3 .

Gazowe produkty reakcji poddawane są kondensacji, a następnie destylacji, której produktem jest oczyszczony SiHCl_3 . W drugim etapie produkcji związek ten mieszany jest z gazowym wodorem w piecu rotacyjnym w temperaturze 1100°C przez 200-300 godzin. Czysty krzem krystaliczny odkłada się na powierzchni elektrycznie ogrzewanego, tantalowego pieca:

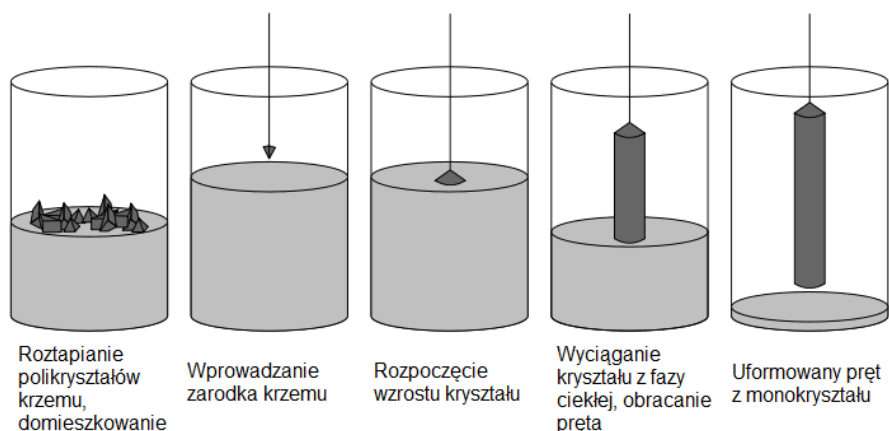


Wadą metody Siemens są duże nakłady energii oraz fakt, że tylko 30% krzemu wprowadzonego do reaktora zostaje przekształcona w krzem EGS (electronic gradesilicon). Z tego względu obecnie częściej stosowana jest metoda zmodyfikowana. Polega ona na zastosowaniu membran palladowych, na której następuje redukcja wodorem czystego trójchlorosilanu. Ilość zanieczyszczeń w krzemie po zastosowaniu tej metody kształtuje się na poziomie 2×10^{-5} ppm.

Do produkcji ogniw fotowoltaicznych stosowany jest krzem o strukturze monokrystalicznej, multikrystalicznej lub amorficznej.

Krzem monokrystaliczny otrzymywany jest metodą Czochralskiego, która polega na przetopieniu krzemu polikrystalicznego w kwarcowym tyglu

z domieszkami innych pierwiastków. Dodatkowe pierwiastki wprowadza się w celu uzyskania krzemu typu n lub p. Proces przebiega w atmosferze argonu i temperaturze 1410°C . Do tygla ze stopionym krzemem opuszcza się zarodek monokryształu. Następnie jest ona powoli wyciągana i obracana wokół własnej osi. Temperatura i prędkość wyciągania monokryształu podlegają ścisłej kontroli. Powinny być dostosowane do prędkości krystalizacji stopionego krzemu, gdyż wpływają na średnicę tworzącego się monokryształu i prawidłowość procesu. Typowe monokryształy otrzymywane tą metodą mają średnicę 300 mm i długość dochodzącą nawet do 2 m [5].



Rys. 1. Etapy metody Czochralskiego [6]

Kolejnym etapem produkcji ogniw jest cięcie bloków krzemu. Niestety w procesie tym ponad połowa materiału jest tracona, ze względu na powstawanie licznych uszkodzeń. Z tego powodu została opracowana metoda wyciągania cienkich taśm krzemowych, których nie trzeba ciąć. Ze względu na sposób wyciągania można rozróżnić dwa rodzaje procesu, prowadzone na siatce lub na podłożu. Ta nowa metoda polega na tworzeniu monokryształu na krawędzi ramy, a proces inicjowany jest za pomocą dwóch zarodków, między którymi wzrasta monokryształ. Proces ten charakteryzuje duża oszczędność materiału, którego nie tracimy przy cięciu płytek. Jednak na razie niemożliwa jest produkcja tą metodą krzemu o takiej jakości, jak przy stosowaniu metody Czochralskiego.

Wysokie koszty produkcji ogniw z krzemu monokrystalicznego spowodowały zainteresowanie panelami z odmiany multikrystalicznej krzemu. Jego właściwości różnią się od monokryształów, co spowodowane jest niedopasowaniem sieci krystalicznej na granicach ziaren. W związku z tym ogniwa z multikryształów uzyskują mniejszą sprawność. Rekompensowane jest to jednak znacznie niższymi kosztami produkcji takich ogniw.

Produkcja bloków multikrystalicznych jest znacznie prostsza. Polega na kontrolowanym stopieniu kwarcu wysokiej czystości w tyglu pokrytym warstwą antyprzywierającą i ponownym krzepnięciu krzemu. Wyróżniamy dwa sposoby: metodę Bridgmana – z użyciem jednego tygla i metodę odlewania bloków, w której bloki krystalizują w dwóch tyglach [7].

Ogniwa fotowoltaiczne składają się z warstw półprzewodnikowych typu n i p. Charakter półprzewodnika p jest nadawany krzemowi już podczas krystalizacji, poprzez zastosowanie domieszek. Natomiast warstwa n tworzona jest metodą dyfuzji. Dyfuzja z POCl_3 przeprowadzana jest przez 40 minut w piecu w temperaturze 900°C . W tak wysokiej temperaturze zwiększa się koncentracja donorów przy powierzchni płytki. Atomy fosforu, będące w tym przypadku akceptorami, dyfundują do powierzchni płytki i warstwa ta staje się półprzewodnikiem typu n [8].

W celu uzyskania prawidłowej izolacji złącza p-n płytki układane są w stos, a ich krawędzie poddane trawieniu chemicznemu w roztworze kwasowym: HF i HNO_3 z wodą.

Kolejny proces to naniesienie warstwy antyrefleksyjnej, której celem jest poprawienie sprawności. Materiał użyty do wytworzenia tej warstwy musi charakteryzować się odpowiednim współczynnikiem załamania światła i być przezroczysty. Wymagania takie spełniają: dwutlenek tytanu, tlenek i dwutlenek krzemu, trójtlenek glinu. Najczęściej stosowanym jest dwutlenek tytanu, który osadzany jest z fazy lotnej.

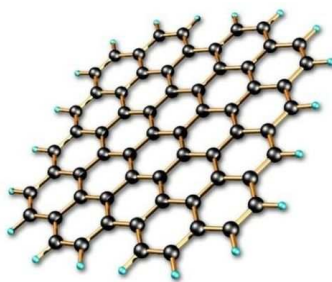
Ostatni etap produkcji to naniesienie elektrod. Powinny być one wykonane z materiału o małym oporze elektrycznym i dobrych właściwościach mechanicznych. Elektroda dolna najczęściej wykonana jest z aluminium. Nanoszona jest na płytkę metoda naparowania w próżni. Elektrode górną wykonuje się ze srebra metodą sitodruku. Podczas wygrzewania w temperaturze około 1300°C aluminium i srebro zagłębiają się w krzem, tworząc cienką warstwę [9]. Na koniec ogniwa są testowane i składane w moduły, a następnie w panele fotowoltaiczne, gotowe do wytwarzania prądu [8].

5. Alternatywy dla krzemu

Szybki rozwój przemysłu fotowoltaicznego przyczynia się do rosnącego popytu na krzem. W obawie przed wyczerpaniem się tego pierwiastka poszukuje się alternatyw, które zastąpią krzem. Jednym ze środków zastępczych okazał się germanan. Materiał ten charakteryzuje się większą stabilnością chemiczną niż krzem. Germanan ma bezpośrednie pasmo wzbronnicze, dzięki któremu zmniejszenie grubości (nawet 100x) nie powoduje osłabienia wydajności. Dodatkowymi zaletami omawianego tworzywa jest brak utleniania w powietrzu i w wodzie, oraz dziesięciokrotnie szybsze przewodzenie elektronów w porównaniu z krzemem [10]. Inną alternatywą krzemu jest grafen. Siatka grafenu przypomina plaster miodu o grubości 1 atomu.

Na rysunku 2 przedstawiono schematyczną cząsteczkę grafenu.

Jest materiałem twardszym od stali ok. 100 razy. Grafen charakteryzuje się małą rezystancją prądu, jest bardzo dobrym przewodnikiem ciepła, jest przezroczysty (pochłania jedynie 2,3% światła), jest elastyczny. W niskiej temperaturze charakteryzuje się dużą przewodnością. Dodatkowo cechuje się



Rys. 2. Schematyczna cząsteczka grafenu [11]

właściami bakteriobójczymi oraz stanowi barierę przenikania wirusów i gazów. Grafen znajduje zastosowanie w bateriach słonecznych, a także w wyświetlaczach dotykowych zwijanych w rolkę, budowie samolotu ze względu na lekkość i twardość. Właściwości bakteriobójcze pozwalają na wykorzystanie grafenu w pakowaniu produktów spożywczych, również w podawaniu leków, w bioobrazowaniu, może nawet zastąpić bandaż [11].

Grafen otrzymuje się metodami mikromechanicznymi. Z powodu nietrwałości tego materiału oraz skłonności do tworzenia struktur trójwymiarowych nie można otrzymać go w stanie wolnym. Współcześnie bardzo cienkie warstwy grafenu otrzymuje się w warunkach próżni na węglu krzemu, w temperaturze ok. 1500°C. Warunki takie powodują odparowanie krzemu oraz wystąpienie warstwy węgla. W celu kontroli produkcji grafenu niezbędne jest dokładne monitorowanie prędkości uwalniania się krzemu.

W celu oszczędzania krzemu należy nie tylko szukać substancji zastępczych ale warto też szukać możliwości recyklingu modułów PV. Oczywiście jest, że podczas wytwarzania, w tym cięcia modułów znaczna ilość krzemu jest tracona. Również ogniwa krzemowe pochodzące z wycofanych z użycia modułów zawierają krzem, który można odzyskać.

Jedna z metod recyklingu modułów PV składa się z dwóch etapów. Pierwszym jest proces termiczny, który pozwala w szybki i tani sposób rozdzielić elementy modułu. Kolejnym etapem jest proces chemiczny, którego głównym celem jest odzyskanie czystego krzemu w postaci proszku lub płytek. Niezbędne jest usunięcie złącza n-p, kontaktów elektrycznych oraz warstwy ARC (antireflective coating – warstwa przeciwodblaskowa) z powierzchni ogniwa. Procesy te można wykonywać przez zastosowanie kwasów lub zasad [12].

6. Podsumowanie

Czysty krzem uzyskiwany jest z dwutlenku krzemu (SiO_2), najbardziej powszechnego związku chemicznego na Ziemi. Krzem jest wykorzystywany w wielu dziedzinach technologii m.in. w elektroenergetyce. Krzem jest jednym z podstawowych surowców do produkcji ogniw fotowoltaicznych.

Alternatywnymi dla krzemu materiałami stosowanymi w produkcji ogniw fotowoltaicznych mogą być na przykład german lub grafen.

Literatura

1. <http://elektronikab2b.pl/biznes/1980-czy-na-rynku-zabraknie-krzemu-#.UZk8hMrQHvY>
2. <http://www.globenergia.pl/fotowoltaika-menu/item/2103-technologie-wytwarzania-ogniw-fotowoltaicznych.html>
3. Zaborski S., Stechnij T., Poroś D., Metody cięcia termicznego wafli krzemowych na potrzeby fotowoltaiki, Inżynieria Maszyn, R. 16, z. 4, 2011.
4. Michał Rączy, Węglowce, www.weglowce.republika.pl
5. Frydrychowicz J., Fotowoltaika bez emocji, Elektronizacja: podzespoły i zastosowania elektroniki, 2000, nr 11.
6. Nishi Y., Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology, CRC Press, 2000.
7. Klugmann E., Klugmann-Radziemska E., Alternatywne źródła energii, energetyka fotowoltaiczna, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1999.
8. Gołubiewski G., Duraczyńskie M., Technologie wytwarzania ogniw fotowoltaicznych, GLOBEnergia nr 1/2010.
9. Opis przemysłowej technologii wytwarzania ogniw słonecznych z krzemu krystalicznego stosowanej w Laboratorium Fotowoltaicznym w Kozach, www.fotoogniwa.edu.pl
10. Germanan – cienka warstwa germanu zastąpi krzem w półprzewodnikach, The Ohio State University, elektronikab2b.pl.
11. www.grafen.pl
12. Radziemska E., P. Ostrowski, T. Seramak, Obróbka chemiczna krzemowych ogniw słonecznych jako najważniejszy etap w recyklingu modułów fotowoltaicznych, Proceedings of ECOpole, 2008, Vol. 2, No. 2.

KRZEM DLA FOTOWOLTAIKI

Streszczenie

Krzem jest wykorzystywany w wielu dziedzinach technologii. Jest jednym z podstawowych surowców do produkcji ogniw fotowoltaicznych. W pracy opisano zastosowania krzemu, zanieczyszczenia krzemu oraz sposoby ich usuwania jak również sposób obróbki krzemu dla przemysłu fotowoltaicznego. Opisano również materiały, którymi można zastąpić krzem.

Słowa kluczowe: fotowoltaika, ogniwa słoneczne, krzem

SILICON FOR PHOTOVOLTAICS

Abstract

Silicon is used in many areas of technology. It is one of the basic raw materials for the production of photovoltaic cells. This paper describes the use of silicon, silicon contamination how to remove them as well as working silicon for the photovoltaic industry. Also describes materials which may replace silicon.

Keywords: photovoltaics, solar cells, silicon

Nowoczesne materiały przyszłości pochodzące z przyrody: hydrofobiny i spidroiny

1. Wstęp

Poszukiwanie nowych, lepszych, spełniających wymagania nowoczesnych technologii materiałów, stanowi stały element związany z wdrażaniem innowacyjnych pomysłów. Często nowatorskie pomysły stawiają trudne do spełnienia dla dotychczas wykorzystywanych czynników wymagania. Z tego właśnie powodu wiele zespołów badawczych poszukuje nowych materiałów lub pracuje nad udoskonaleniem tych już wykorzystywanych. W wielu przypadkach samo znalezienie materiału to najłatwiejszy etap w jego wdrożeniu. Przykładem takich czynników są obecne wśród nas od milionów lat hydrofobiny i spidroiny, których produkcja na szeroką skalę okazała się bardzo trudna. Dotychczas nie udało się opracować przemysłowych metod pozwalających na zastosowanie tych białkowych polimerów w codziennym życiu. Analiza właściwości tych białek oraz wykorzystanie ich w codziennym życiu otwiera szerokie nowe możliwości, jednak brak odpowiednich technologii pozostawia większość tych pomysłów w sferze projektów przyszłości.

2. Hydrofobiny

Hydrofobiny to małe białka globularne, posiadające w swojej strukturze dużą zawartość cysteiny, tworzące dużą rodzinę białek o pewnych unikatowych właściwościach. Średnia masa molekularna cząsteczek hydrofobin waha się w granicach 10 kDa [1]. Nazwa hydrofobiny została przypisana tym białkom ze względu na obecność w ich strukturze dużej ilości aminokwasów hydrofobowych [2]. Wiele badań naukowych wykazało istnienie specyficznych cech, charakterystycznych dla tej grupy białek. Jako najbardziej wyjątkową i charakterystyczną ich właściwość można uznać zdolność do tworzenia stabilnej monowarstwy o strukturze hydrofobowo-hydrofilowej. Warstwa ta powstaje samorzutnie wskutek autosegregacji białek, wynika to z bezpośredniego oddziaływania ze sobą grup hydrofilowych i hydrofobowych oraz otaczającego je środowiska. Utworzona dzięki temu monowarstwa wykazuje stabilność w stosunkowo szerokim zakresie pH, a w warunkach *in vitro* posiada zdolność do opłaszczania powierzchni m. in. wykonanych z syntetycznych polimerów, czy szkła [3].

¹ maciagkamil@gmail.com, Zakład Biochemii, Wydział Biologii i Biotechnologii, Studenckie Koło Naukowe Biotechnologów „Mikron”, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

² Wydział Biologii i Biotechnologii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Białka te powszechnie występują u grzybów strzępkowych z których zostały po raz pierwszy wyizolowane i opisane. Wysoką zdolnością do ekspresji hydrofobin charakteryzują się szczególnie grzyby patogenne dla ludzi, roślin i owadów, a także grzyby saprofityczne. Hydrofobiny syntetyzowane są zwykle w postaci warstwy ochronnej na powierzchni strzępek grzybni podczas wzrostu na granicy faz, zwłaszcza przy wyrastaniu strzępek ze środowiska wodnego ponad powierzchnię cieczy [4]. Dodatkowo pełnią kluczową rolę w procesie patogenezы oraz w oddziaływaniach symbiotycznych pomiędzy grzybem, a roślinami, glonami, czy cyjanobakteriami [5].

Pomimo powszechnego występowania tych związków w królestwie grzybów, nie udało się opracować wydajnej metody izolacji, czy otrzymywania hydrofobin na dużą skalę. Najlepiej scharakteryzowane zostały hydrofobiny syntetyzowane przez *Schizophyllum commune* oraz *Trichoderma reesei*. Na podstawie prowadzonych badań wyróżniono kilka klas hydrofobin posiadających różne właściwości, a co za tym idzie charakteryzujące się różnym potencjałem aplikacyjnym [3].

2.1. Potencjalne zastosowania hydrofobin

2.1.1. Przemysł spożywczy

Hydrofobiny, dzięki swoim właściwościom, mogą być wykorzystane w wielu gałęziach przemysłu. Między innymi w przemyśle spożywczym, głównie jako biosurfaktanty, gdzie właściwości hydrofobin deklasują pozostałe wykorzystywane dotychczas środki powierzchniowo czynne. Zastosowanie hydrofobin w produktach spożywczych pozwala na zwiększenie stabilności produktów, będących emulsjami np. wody i powietrza, czy wody i oleju oraz pozwalają na tworzenie stabilnych trójfazowych emulsji. Dodatkowo spełniają odpowiednie normy bezpieczeństwa dla zdrowia i życia konsumentów [6]. Oprócz tego hydrofobiny posiadają zdolność do stabilizowania piany w produktach, co w niektórych przypadkach jest pożądane. Z drugiej strony są odpowiedzialne za wypienianie się produktów, na przykład podczas mieszania w procesie produkcyjnym, czy powodują gwałtowne wypienienie się zawartości butelki np. piwa, wina, czy napojów na bazie soków naturalnych. Stanowi to niepożądane zjawisko nękające branżę spożywczą, przyczyniając się do dużych strat w trakcie procesu produkcyjnego [7].

2.1.2. Przemysł medyczny i farmaceutyczny

Oprócz możliwości zastosowania w przemyśle spożywczym, hydrofobiny z powodzeniem mogą zapoczątkować swoistą rewolucję w branży medycznej i farmaceutycznej. W przemyśle medycznym, implanty zmodyfikowane hydrofobinami mogą zyskiwać wyższą biokompatybilność w stosunku do materiałów niemodyfikowanych. Implanty te pokryte cienką warstwą

hydrofobin zyskują min niższą wartość współczynnika tarcia (WT). Z przeprowadzonych analiz wynika, że zmodyfikowane tymi białkami powierzchnie mają o 70-80% niższy WT niż wykorzystywany w implantach polistyren. Dodatkowo badania dowodzą, że warstwa białek opłaszczających powierzchnię protezy nie ulega degradacji nawet przez kilka tygodni [3].

W przemyśle farmaceutycznym, hydrofobiny mogą zostać wykorzystane jako specyficzne narzędzia, otwierające alternatywną drogę aplikacji leków. (dostarczanie leków nierozpuszczalnych w wodzie drogą pokarmową) [8]. Hydrofobiny klasy II posiadają również zdolność do stymulacji podziałów komórkowych na powierzchniach stałych [9].

2.1.3. Inżynieria materiałowa

Dotychczasowe badania dowodzą, że dzięki hydrofobinom, w stosunkowo prosty sposób można modyfikować powierzchnie szklane, które pokryte hydrofobinami zatrzymują o wiele mniej zanieczyszczeń, a dodatkowo mniej światła ulega odbiciu od powierzchni szyby [10]. Natomiast w przypadku materiałów takich jak Kevlar, wykorzystanie hydrofobin pozwala na uzyskanie koloidalnych zawiesin wodnych. Pozwala to na opracowanie ekologicznych i bezpieczniejszej metody przędzenia włókien. Obecnie do rozpuszczania Kevlaru wykorzystuje się stężony kwas siarkowy [11].

Dodatkowo hydrofobiny w bardzo prosty sposób adsorbują się na powierzchni parafilmu i teflonu, przez co również mogą modyfikować właściwości tych materiałów [12].

3. Spidroiny

Spidroiny są to białka fibrylarne wchodzące w skład włókna pajęczego. W strukturze tych białek można wyróżnić trzy regiony: domenę N-kończową, domenę C-kończową oraz długi łańcuch polipeptydowy (składający się z wielokrotnie powtarzających się motywów, złożonych ze stałych sekwencji o długości do 5 aminokwasów), łączący obie domeny. W sekwencji aminokwasowej spidroin możemy stwierdzić obecność dużej ilości reszt alaniny i glicyny [13].

Produkowana przez pająki mnogość włókien o różnych właściwościach otwiera szeroką gamę możliwości wykorzystania tych białek w przemyśle. Najlepiej przebadane zostały włókna produkowane przez pajaka z rodziny krzyżakowatych *Araneus diadematus*. Badania wykazały, że pająk ten produkuje 7 różnych rodzajów włókien, różniących się właściwościami mechanicznymi i funkcjonalnymi [14]. Badania strukturalne spidroin pochodzących z różnych pod względem właściwości mechanicznych włókien wykazały zależność tych cech od sekwencji aminokwasowej spidroin. Okazało się, że liczba powtórzeń motywów o określonej sekwencji aminokwasowej bezpośrednio wpływa na rozciągliwość, czy wytrzymałość materiału na zerwanie [13].

Badania porównawcze właściwości fizycznych włókien pajęczych, w stosunku do powszechnie znanych i używanych materiałów wykazały, że przewyższają one pod względem jakościowym materiały takie jak Kevlar, guma, czy ścięgna. Okazało się, że jedwab wiodący posiada taką samą wytrzymałość jak Kevlar, jednocześnie posiadając siedmiokrotnie wyższe parametry rozciągliwości i aż ponad 13-krotnie wyższą wiązkowość. Szczegółowe zestawienie porównawcze zostało ujęte w tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie właściwości wybranych materiałów [15]

Materiał	Wytrzymałość (GPa)	Rozciągliwość (%)	Wiązkowość (10^4 J/kg)
Jedwab wiodący	4	35	40
Jedwab pomocniczy	1	5	3
Jedwab łowny	1	>200	40
Jedwab osłonowy	1	20	10
Jedwab taśmowy	0,7	80	600 000
Kevlar	4	5	3
Guma	0,001	600	8
Ścięgno	0,001	5	0,5

3.1. Inżynierowany pajęczy jedwab (IPJ)

Wyjątkowe właściwości spidroin, znacznie przewyższające pod względem technologicznym dotychczas dostępne na skalę przemysłową materiały, spowodowały intensyfikację badań naukowych prowadzonych w tym kierunku na całym świecie. Niestety pomimo olbrzymiego wysiłku i wkładu finansowego skierowanego w badania, nie udało się opracować wydajnej metody efektywnej produkcji włókien pajęczych na skalę przemysłową. System produkcji włókien przez pająki jest na tyle skomplikowany, że nie udało się go odtworzyć w warunkach laboratoryjnych. Natomiast hodowla pajaków w celu pozyskiwania pajęczyn, analogicznie do hodowli jedwabnika morwowego (*Bombyx mori*) jest nieopłacalna [15].

Z tego powodu badacze zaprojektowali różnorodne konstrukty genetyczne pozwalające na ekspresję inżynierowanych białek pajęczych w różnych organizmach. Otrzymane tą drogą białka nie posiadają tak dobrych parametrów jak produkowane przez pająki, jednak w dalszym ciągu znacznie przewyższają obecnie stosowane materiały. Oprócz tego wykorzystanie metod inżynierii genetycznej pozwoliło na wprowadzenie dodatkowych, niespotykanych we

włóknach produkowanych przez pająki, modyfikacji, np. sekwencji wiążących metal, czy rozpoznających enzymy lub receptory komórkowe [16]. Dzięki temu możliwe stało się praktyczne wykorzystanie IPJ w medycynie i przemyśle.

3.2. Włókna

Produkcja włókien pajęczych w warunkach *in vitro* wydaje się być najbliższa naturalnie syntetyzowanym przez pająki. Jednak produkcja tego typu materiałów stwarza bardzo wiele problemów. W tym celu opracowano kilka mechanizmów pozwalających na otrzymywanie włókien różniących się właściwościami, jednak o zbliżonych parametrach. Dodatkowo właściwości te można regulować poprzez stężenie jonów, pH oraz szybkość produkcji białka. Wpływa to bezpośrednio na proces autoorganizacji spidroin. W celu zwiększenia wytrzymałości włókien sprzęga się ze sobą po kilka nici [17].

Otrzymywane syntetycznie włókna pajęcze znalazły zastosowanie w produkcji mat, wykorzystywanych do hodowli komórkowych, biokompatybilnych nici chirurgicznych ulegających biodegradacji oraz filtrów [15].

3.3. Biofilmy

Produkcja biofilmów polega na uzyskiwaniu cienkich błon o grubości 0,5-1,5 μm zbudowanych z IPJ. Proces otrzymywania biofilmów jest znacznie prostszy niż w przypadku włókien, tutaj z zawiesiny syntetycznych spidroin odparowuje się rozpuszczalnik. Otrzymana błona zostaje poddana szeregowi procesów modyfikacyjnych mających na celu zwiększenie trwałości biofilmu i jego chemiczne przystosowanie do pełnionej funkcji docelowej [18]. Biofilmy oparte na spidroinach pozwalają na konstrukcję precyzyjnych narzędzi kontrolujących wydzielanie leków i środków bioaktywnych, biosensorów czy podłoży stymulujących podziały komórkowe. Ponadto wprowadzenie dodatkowych grup funkcyjnych pozwala na immobilizację: enzymów, witamin, barwników, a także nanocząsteczek metali. Pozwala to na znaczącą modyfikację właściwości i znacznie rozszerza możliwości aplikacyjne danego materiału [16]. Najbardziej obiecujące i najbliższe praktycznej realizacji jest wykorzystanie biofilmów modyfikowanych opartych na IPJ w medycynie regeneracyjnej jako opatrunki na rany oparzeniowe. Takie biofilmy nie tylko stymulują podziały komórkowe fibroblastów, ale umożliwiają kontrolowane uwalnianie leków oraz działają aseptycznie [19].

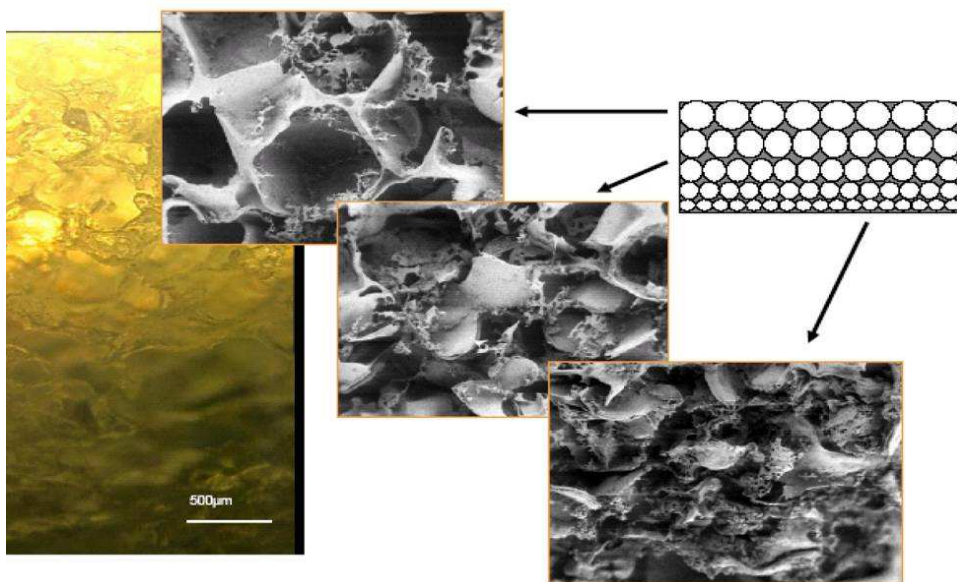
3.4. Hydrożele

Hydrożele są zbudowane z usieciowanych polimerów IPJ. Wykazują one zdolność do pochłaniania znacznych ilości roztworów wodnych. Ich produkcja zachodzi w sposób spontaniczny w momencie uzyskania odpowiednio wysokiego stężenia w roztworze po zadziałaniu takich czynników jak zmiana pH oraz wzrost stężenia jonów Ca^{2+} . Struktury oparte na bazie hydrożeli

stwarzają możliwości stworzenia systemów kontrolowanego i długotrwałego uwalniania związków biologicznie aktywnych, takich jak hormony i cytokiny. Dodatkowo doskonale nadają się do prowadzenia trójwymiarowych hodowli komórkowych [20].

3.5. Rusztowania

Jak wspomniano powyżej, zarówno włókna, biofilmy, jak i hydrogele mogą zostać wykorzystane do hodowli komórek. Jednak te materiały wykazują niską porowatość, co negatywnie wpływa na wzrost komórek. Ta niedogodność technologiczna skłoniła badaczy do wykorzystania IPJ w celu stworzenia materiału posiadającego odpowiednie właściwości do hodowli tkanek. Uzyskano rusztowania przystosowane do hodowli komórkowych, posiadających pory wielkości 0,1 – 1,1 mm, dodatkowo struktury te mogą stymulować wzrost komórek, podziały, a także adhezję komórek do powierzchni [21]. Na rysunku 1 przedstawiono przykładową strukturę wykazującą gradient wielkości porów.



Rys. 1. Gradient wielkości porów [20]

3.6. Kapsułki oraz sfery

Stworzenie funkcjonalny mikrokapsulek, nano- oraz mikrosfer otwiera nowe możliwości przed branżą farmaceutyczną. IPJ charakteryzują się całkowitym brakiem lub bardzo niską immunogennością, zaś umieszczenie substancji aktywnej biologicznie wewnątrz struktury pozwala na jej ochronę oraz

uwolnienie dopiero po osiągnięciu miejsca docelowego. Dodatkowo możliwe jest uregulowanie procesu uwalniania substancji aktywnej biologicznie, co poszerza możliwości ich wykorzystania [13].

Wykorzystanie tego typu struktur znacznie ułatwiłoby leczenie wielu schorzeń, szczególnie w momencie, gdy podawanie leku jest uciążliwe dla pacjentów, ze względu na długość trwania leczenia. Dodatkowo pozwala to na utrzymanie stałego stężenia leku w organizmie, co w przypadku wykorzystania obecnych metod leczenia jest bardzo trudne, a w wielu przypadkach wręcz niemożliwe [13].

3.7. Pozostałe możliwości wykorzystania IPJ

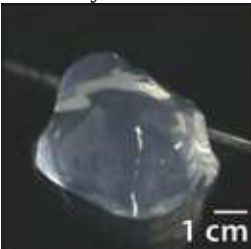
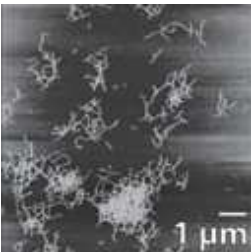
Intensywne badania obejmują również problematykę wykorzystania IPJ do produkcji szamponów, kremów, lakierów do paznokci oraz środków higieny. Dzięki dodaniu IPJ można osiągnąć zwiększenie połysku, miękkości oraz wytrzymałości włosów, skóry i paznokci.

Bardzo szerokie możliwości w związku z wykorzystaniem IPJ stoją przed przemysłem wykorzystując spidroiny np. do produkcji spadochronów, żagli i tkanin. Dzięki temu można uzyskać produkty, wykazujące się bardzo wysoką wytrzymałością oraz jednocześnie lekkich i elastycznych. Kolejna pula zastosowań to przemysł wojskowy np. produkcja kamizelek kuloodpornych, lekkich i wytrzymałych plecaków, a także pozostałego ekwipunku np. lekkich namiotów. Materiały zawierające włókna pajęcze mogą być również bardzo użyteczne dla przemysłu motoryzacyjnego, ich obecność zmniejszyłaby masę, a zwiększyłaby ich wytrzymałość i możliwości techniczne pojazdów. IPJ mogą zostać wykorzystane także do produkcji np. ubrań czy sprzętu sportowego [22]. Struktury na bazie IPJ oraz ich przykładowe zastosowania IPJ przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Podsumowanie struktur na bazie IPJ oraz przykłady ich zastosowań [15]

Struktura	Zastosowanie
Włókna 	– maty do hodowli komórek – nici chirurgiczne – filtry

c.d. tab. 2.

Biofilmy 	– systemy wprowadzania leków i innych substancji – biosensory – opatrunki – matryce do wzrostu i różnicowania się komórek
Hydrożele 	– podłoża hodowlane – systemy wprowadzania leków i innych substancji
Rusztowania 	– rusztowania do hodowli komórek – regeneracja tkanek – systemy wprowadzania leków i innych substancji
Kapsułki 	– systemy wprowadzania leków i innych substancji
Sfery 	– systemy wprowadzania leków i innych substancji

4. Podsumowanie

Wykorzystanie hydrofobin do modyfikacji materiałów wykorzystywanych w wielu dziedzinach przemysłu jest potencjalnie dobrze rokującą gałęzią rozwoju badań naukowych. Pierwsze doświadczenia wykorzystujące hydrofobiny do modyfikacji różnego rodzaju powszechnie używanych materiałów ujawniają wyjątkowe właściwości tych cząsteczek. Dzięki temu, że są to jedne z najbardziej trwałych i stabilnych białek mogą zostać wykorzystane do modyfikacji materiałów zarówno syntetycznych jak i naturalnych [3].

Równie wysoki, a w wielu przypadkach znacznie wyższy potencjał aplikacyjny charakteryzuje białka pochodzące z włókien syntetyzowanych przez pająki. Mogłyby one zrewolucjonizować wszystkie dziedziny życia, poczynając od ochrony zdrowia człowieka, leczenia wielu chorób, przez przemysł kosmetyczny i spożywczy, aż do przemysłu motoryzacyjnego, zbrojeniowego, czy kosmicznego [15].

Niestety dotychczas nie udało się opracować wydajnych metod produkcji tych materiałów, a co za tym idzie wiele projektów nie może zostać zrealizowanych lub wdrożonych do zastosowania na szeroką skalę. Barierą stojącą na drodze do wdrożenia w wielopłaszczyznowe zastosowanie obydwu materiałów jest w tym momencie głównie brak odpowiedniej i opłacalnej technologii produkcji.

Bibliografia

1. A. Cooper and M. W. Kennedy, "Biofoams and natural protein surfactants," *Biophys. Chem.*, vol. 151, no. 3, pp. 96–104, Oct. 2010.
2. A. Armenante, "Pleurotus ostreatus hydrophobins: surface active proteins," 24 Nov-2008. [Online]. Available: <http://www.fedoa.unina.it/3411/>. [Accessed: 20-Aug-2013].
3. M. Khalesi, S. M. Deckers, K. Gebruers, L. Vissers, H. Verachtert, and G. Derdelinckx, "Hydrophobins: Exceptional proteins for many applications in brewery environment and other bio-industries," *Cerevisia*, vol. 37, no. 1, pp. 3–9, Apr. 2012.
4. H. A. Wösten, M. A. van Wetter, L. G. Lugones, H. C. van der Mei, H. J. Busscher, and J. G. Wessels, "How a fungus escapes the water to grow into the air," *Curr. Biol. CB*, vol. 9, no. 2, pp. 85–88, Jan. 1999.
5. S. Scherrer, O. M. De Vries, R. Dudler, J. G. Wessels, and R. Honegger, "Interfacial self-assembly of fungal hydrophobins of the lichen-forming ascomycetes *Xanthoria parietina* and *X. ectaneoides*," *Fungal Genet. Biol. FG B*, vol. 30, no. 1, pp. 81–93, Jun. 2000.
6. B. S. Murray, E. Dickinson, and Y. Wang, "Bubble stability in the presence of oil-in-water emulsion droplets: Influence of surface shear versus dilatational rheology," *Food Hydrocoll.*, vol. 23, no. 4, pp. 1198–1208, Jun. 2009.
7. M. B. Linder, "Hydrophobins: Proteins that self assemble at interfaces," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 14, no. 5, pp. 356–363, Oct. 2009.

8. H. K. Valo, P. H. Laaksonen, L. J. Peltonen, M. B. Linder, J. T. Hirvonen, and T. J. Laaksonen, "Multifunctional Hydrophobin: Toward Functional Coatings for Drug Nanoparticles," *ACS Nano*, vol. 4, no. 3, pp. 1750–1758, Mar. 2010.
9. S. Hou, K. Yang, M. Qin, X.-Z. Feng, L. Guan, Y. Yang, and C. Wang, "Patterning of cells on functionalized poly(dimethylsiloxane) surface prepared by hydrophobin and collagen modification," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 24, no. 4, pp. 918–922, Dec. 2008.
10. A. Rieder, T. Ladnorg, C. Wöll, U. Obst, R. Fischer, and T. Schwartz, "The impact of recombinant fusion-hydrophobin coated surfaces on *E. coli* and natural mixed culture biofilm formation," *Biofouling*, vol. 27, no. 10, pp. 1073–1085, Nov. 2011.
11. S. O. Lumsdon, J. Green, and B. Stieglitz, "Adsorption of hydrophobin proteins at hydrophobic and hydrophilic interfaces," *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 44, no. 4, pp. 172–178, Sep. 2005.
12. H. Wosten, O. De Vries, and J. Wessels, "Interfacial Self-Assembly of a Fungal Hydrophobin into a Hydrophobic Rodlet Layer.," *Plant Cell*, vol. 5, no. 11, pp. 1567–1574, Nov. 1993.
13. T. Scheibel, "Spider silks: recombinant synthesis, assembly, spinning, and engineering of synthetic proteins," *Microb. Cell Factories*, vol. 3, p. 14, Nov. 2004.
14. C. Y. Hayashi and R. V. Lewis, "Spider flagelliform silk: lessons in protein design, gene structure, and molecular evolution," *BioEssays News Rev. Mol. Cell. Dev. Biol.*, vol. 23, no. 8, pp. 750–756, Aug. 2001.
15. A. Florczak, K. Piekoś, K. Kaźmierska, A. Mackiewicz, and H. Dams-Kozłowska, "Inżynierowany jedwab pajęczy: inteligentny biomateriał przyszłości. Część I," 2011.
16. K. Spiess, A. Lammel, and T. Scheibel, "Recombinant spider silk proteins for applications in biomaterials," *Macromol. Biosci.*, vol. 10, no. 9, pp. 998–1007, Sep. 2010.
17. M. Heim, D. Keerl, and T. Scheibel, "Spider silk: from soluble protein to extraordinary fiber," *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, vol. 48, no. 20, pp. 3584–3596, 2009.
18. K. Spieß, S. Wohlrab, and T. Scheibel, "Structural characterization and functionalization of engineered spider silk films," *Soft Matter*, vol. 6, no. 17, pp. 4168–4174, Aug. 2010.
19. J. Scheller, D. Henggeler, A. Viviani, and U. Conrad, "Purification of spider silk-elastin from transgenic plants and application for human chondrocyte proliferation," *Transgenic Res.*, vol. 13, no. 1, pp. 51–57, Feb. 2004.
20. C. Vepari and D. L. Kaplan, "Silk as a Biomaterial," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 8–9, pp. 991–1007, 2007.
21. I. I. Agapov, O. L. Pustovalova, M. M. Moisenovich, V. G. Bogush, O. S. Sokolova, V. I. Sevastyanov, V. G. Debabov, and M. P. Kirpichnikov, "Three-dimensional scaffold made from recombinant spider Silk protein for tissue engineering," *Dokl. Biochem. Biophys.*, vol. 426, pp. 127–130, Jun. 2009.
22. C. Vendrely and T. Scheibel, "Biotechnological production of spider-silk proteins enables new applications," *Macromol. Biosci.*, vol. 7, no. 4, pp. 401–409, Apr. 2007.

NOWOCZESNE MATERIAŁY PRZYSZŁOŚCI POCHODZĄCE Z PRZYRODY: HYDROFOBINY I SPIDROINY

Streszczenie

Prezentowany artykuł opisuje trendy wykorzystania nowoczesnych materiałów pochodzenia biologicznego, znacznie przewyższających swoimi właściwościami czynniki obecnie wykorzystywane i uważane za najbardziej wydajne. Uwaga autorów została skupiona głównie na możliwościach aplikacyjnych, stojących przed wyizolowanymi z grzybów białkami – hydrofobinami, łączącymi w sobie właściwości hydrofilowo-hydrofobowe. Właściwości tych związków pozwalają na ich zastosowanie w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, medycznym, a także na modyfikacji wykorzystywanych powszechnie w chwili obecnej materiałów. Drugim przykładem bardzo obiecujących biotechnologicznie białek są spidroiny, naturalnie stanowiące główny składnik pajęczyny produkowanej przez pająki. Problemy związane z otrzymywaniem naturalnych spidroin, zmusiły badaczy do opracowania nowoczesnych, syntetycznych analogów spidroin charakteryzujących się nowymi, unikatowymi właściwościami.

Słowa kluczowe: hydrofobiny, spidroiny, IPJ, inżynierowany jedwab pajęczy

MODERN MATERIALS DELIVERED BY NATURE: HYDROPHOBINS AND SPIDROINS

Abstract

The article was shown the potential and novel perspectives of application the proteins materials, such as hydrophobins and spidroins. Unfortunately, researchers couldn't elaborate appropriate and effective methods of production. The materials discussed have special and unique properties that will be very valuable and desired by novel projects. Nowadays, researchers strong working to found alternative way to applicate that material. This is shown in the article.

Keywords: hydrophobins, spidroins, IPJ, material

Analiza komponentów nieorganicznych aerozolu morskiego z wykorzystaniem spektroskopii mikroramanowskiej oraz spektroskopii IR

1. Wprowadzenie

Intensywny rozwój transportu, energetyki i przemysłu miał znaczący wpływ na drastyczne obniżenie jakości środowiska [3]. W samym Londynie w 1952 roku wskutek obecności smogu fotochemicznego wywołanego masowym spalaniem węgla, zmarło ok. 4000 osób [4]. Codziennie miliony ton zanieczyszczeń emitowanych jest do powietrza, wody i gleby [5]. Wpływa to na wzrost zachorowań na schorzenia o etiologii środowiskowej, obniżenie estetyki krajobrazu, spadek wydajności produkcyjnej gleb czy zasobów wody pitnej, a także m.in. dewastację dzieł sztuki. Jakość życia związana z jakością i czystością środowiska w wielu rejonach świata z roku na rok maleje, również w Polsce. Właśnie dlatego niezbędne jest przeprowadzanie skrupulatnego i konsekwentnego monitoringu środowiska, w celu możliwie jak najwcześniejszego reagowania w sytuacjach zagrożenia zdrowia i życia ludzi. Pod pojęciem monitoringu środowiska należy rozumieć system, którego celem jest gromadzenie i analiza danych pomiarowych stanu środowiska [6]. Właściwe funkcjonowanie tego systemu możliwe jest dzięki, zastosowaniu odpowiednich metod analizy instrumentalnej w odniesieniu do regulacji prawnych, określających dopuszczalne stężenie poszczególnych zanieczyszczeń.

Szczególnym ich przykładem są atmosferyczne cząstki stałe, których obecność w powietrzu stanowiącym czynnik rozpraszający, funkcjonuje pod pojęciem aerozolu atmosferycznego [7]. Podczas, gdy obecność aerozoli w przyrodzie jest zjawiskiem naturalnym, nadmierne stężenie lub występowanie określonych związków chemicznych (głównie pochodzenia antropogenicznego) może prowadzić do wystąpienia znaczących problemów zdrowotnych wśród społeczności [8].

1.1. Atmosferyczne cząstki stałe – nowe standardy

Obecność atmosferycznych cząstek stałych ma istotne znaczenie w przebiegu rozmaitych procesów, zachodzących w atmosferze m.in. chemicznych,

¹ damian.siepka@gmail.com, Uniwersytet w Białymstoku, Zakład Metod Fizykochemicznych, Środowiskowe Koło Naukowe „Enviro” UwB UwB, www.sknenviro.pl

² karolina.j.osuch@gmail.com, Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologiczno-Chemiczny, Środowiskowe Koło Naukowe „Enviro” UwB, www.sknenviro.pl

elektrycznych, związanych z transferem promieniowania czy formowaniem chmur. W odniesieniu do chemii atmosfery, kluczowe wydają się reakcje z gazami śladowymi, które mogą być przez cząstki adsorbowane. Reakcje na powierzchni lub bezpośrednio w kroplach, jak ma to miejsce np. w aerozolach morskich przyczyniają się do tworzenia nowych form zanieczyszczeń. Do takiej sytuacji dochodzi, kiedy w powietrzu występują duże stężenie aerozoli i gazowych bezwodników kwasów tworzących tzw. *acid mists* (kwaśne mgły) [9].

Rozmiar cząstek jest jednym z najważniejszych parametrów opisujących ich właściwości oraz warunkujących zakres oddziaływań z atmosferą. Wielkość cząstek obejmuje różne przedziały średnic, stąd wymagana jest różnorodność i przystosowanie instrumentów pobierania próbek do analizy. Należy nadmienić, iż średnica jako główny parametr jest wartością aerodynamiczną, która znormalizowana została przede wszystkim dla gęstości i kształtu [10]. Obecnie ze względu na średnicę aerodynamiczną cząstki stałe dzieli się na frakcje:

a) PM 2.5 (od ang. *particulate matter* – cząstki stałe) – tzw. cząstki respirabilne o średnicy mniejszej niż 2,5 μm , zwykle znajdujące się w dymie i zamgleniach, emitowane głównie ze źródeł naturalnych, takich jak pożary lasów oraz źródeł antropogenicznych. Mogą powstawać na skutek reakcji gazów w powietrzu, tzw. procesów nukleacji. Cząstki ultradrobne (PM 0.1) są podzbiorem frakcji PM 2.5. Posiadają średnicę o zakresie mniejszym niż 0,1 μm , a szacuje się, że ich żywotność w atmosferze jest bardzo krótka ze względu na zdolność do tworzenia większych aglomeratów w wyniku kondensacji [9]. Ich analiza i detekcja nie są w chwili obecnej szczegółowo uregulowane zarówno w Unii Europejskiej jak i w Polsce. Na uwagę zasługuje jednak Dyrektywa 2008/50/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 21 maja 2008 roku w sprawie jakości powietrza i czystego powietrza dla Europy (CAFE), której twórcy jako pierwsi zmierzili się z uporządkowaniem prawa w odniesieniu do cząstek stałych o średnicy mniejszej niż 2,5 μm .

b) PM 10 – do tego przedziału należą wszystkie cząstki stałe o średnicy aerodynamicznej mniejszej niż 10 μm . Zalicza się do nich m.in. pyłki roślinne, kurz, pył glebowy, popiół itp. TSP (ang. *Total Suspended Particles*) – oznacza całkowitą ilość cząstek zawieszonych, bez względu na ich wielkość czy pochodzenie [10].

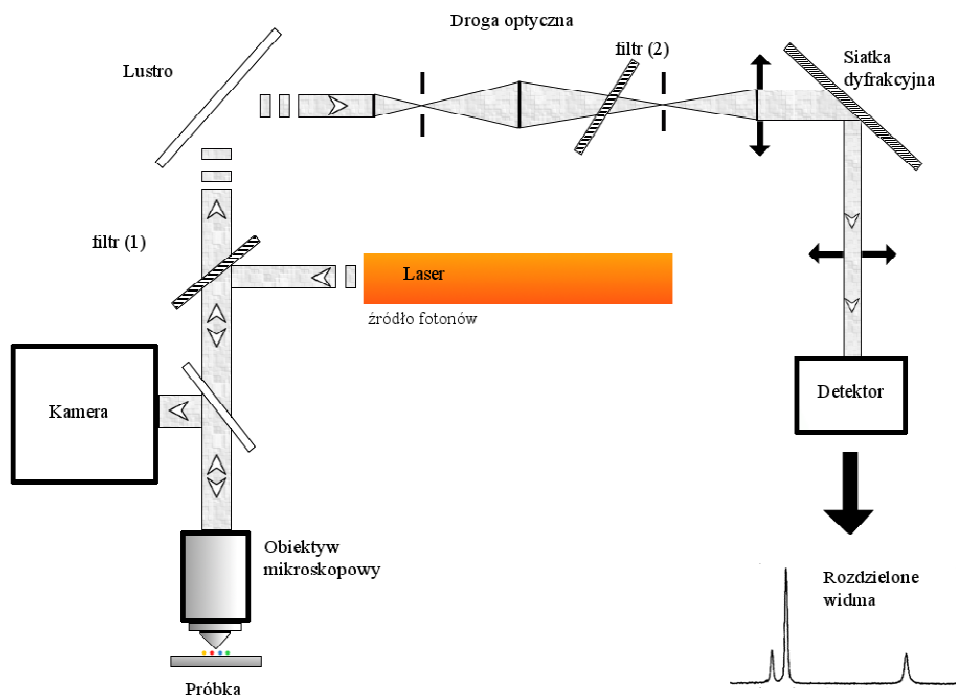
Dyrektywa CAFE narzuca na państwa członkowskie obowiązek prowadzenia skrupulatnego monitoringu powietrza pod względem obecności cząstek stałych z zakresu PM 2.5. Określone w dokumencie ambitne wartości docelowe stężenia cząstek wymagają zarówno ograniczenia emisji cząstek jak i zanieczyszczeń gazowych – prekursorów procesów nukleacji cząstek wtórnych. W celu spełnienia wymogów niniejszej dyrektywy niezwykle istotne staje się zastosowanie szybkiej, stosunkowo niedrogiej oraz niedestrukcyjnej dla próbki metody analitycznej.

W niniejszej pracy zostaną zaprezentowane wyniki analizy komponentów nieorganicznych aerozolu Morza Północnego metodą spektroskopii mikroramanowskiej (ang. MRS – *Micro-Raman Spectroscopy*). Zgromadzone wyniki badań utwierdzają o skuteczności MRS w analizie tego typu próbek środowiskowych, wielokrotnie potwierdzonych wcześniejszymi opracowaniami [11]. Niniejsze dane zostały zestawione z wynikami analizy uzyskanymi za pomocą spektroskopii osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ATR-FT-IR – *Attenuated total reflectance – Fourier Transform – InfraRed spectroscopy*) dla cząstek w tym samym przedziale średnic.

2. Spektroskopia mikroramanowska

Mikrospektroskopia Ramana (mikroskopia ramanowska, spektroskopia mikroramanowska) należy do uniwersalnych, współczesnych technik analitycznych stosowanych w badaniach minerałów, skał, stopów, kompozytów i innych materiałów. Metoda ta należy do spektroskopii rozproszeniowej, jest techniką optyczną, niedestrukcyjną (o ile nie zostanie zastosowana zbyt duże natężenie promieniowania wzbudzającego) [12]. Spektroskopia ramanowska posiada duże możliwości analityczne ze względu na to, że pozwala na określenie składu chemicznego, formy krystalicznej, stopnia uporządkowania, rozkładu przestrzennego, naprężeń oraz oddziaływań międzycząsteczkowych w badanym materiale [12]. Daną próbkę oświetla się monochromatycznym promieniowaniem lasera. Dzięki zjawisku rozproszenia Ramana w widmie światła rozproszonego pojawiają się linie, które nie występują w świetle padającym, a ich liczba i położenie zależą od budowy wewnętrznej cząsteczek substancji rozpraszającej, pobudzanych do drgań przez pole promieniowania. Fotony światła rozproszonego niosą informację o energiach przejść oscylacyjnych i rotacyjnych w materii. Widmo Ramana to zależność natężenia promieniowania od częstotliwości tego promieniowania reprezentowanej przez tak zwane przesunięcie ramanowskie. Przesunięcie ramanowskie jest określone przez różnicę odwrotności długości fali padającej i długości fali rozproszonej i jest mierzone w cm^{-1} . W zarejestrowanym widmie obserwuje się silną linię o częstości równej częstości padającego promieniowania oraz szereg dużo słabszych linii o częstościach przesuniętych w stosunku do promieniowania początkowego tzw. linii stokesowskich i antystokesowskich, o częstościach odpowiednio mniejszych i większych od promieniowania początkowego [14]. Większość substancji posiada unikalne widmo ramanowskie (*fingerprint*) pozwalające na jego identyfikację i charakteryzację [13]. Nie dziwi zatem fakt, iż zastosowanie spektroskopii Ramana znalazło zastosowanie w analizie cząstek aerozoli nie tylko pochodzenia geologicznego. Spektroskopia Ramana umożliwia obserwację i rejestrację cech morfologicznych próbki dzięki wbudowanemu układowi optycznemu stanowiącemu mikroskop świetlny.

Technika ta należy do metod analizy pojedynczych cząstek, dzięki czemu badanie składu aerozoli jest niezwykle dokładne. Warto zwrócić uwagę na nieskomplikowany proces pomiaru – próbka nie musi być praktycznie w żaden sposób wcześniej przygotowywana – jedynym wymogiem jest jej względnie płaska powierzchnia ze względu na trudności w ustawieniu ostrości mikroskopu. Ponadto spektroskopia Ramana umożliwia łatwe rejestrowanie widm w zakresie dalekiej podczerwieni ($50\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) w którym występuje wiele pasm charakterystycznych dla związków nieorganicznych [15]. Zastosowanie zautomatyzowanego stolika mikroskopowego zapewnia z kolei możliwość wykonania tzw. mappingu czyli mapowania próbki – rejestracji mapy widm z zaznaczonego obszaru. Od kilkunastu lat rośnie zainteresowanie tą metodą, co wiąże się z olbrzymim postępem technicznym w zakresie rozwiązań konstrukcyjnych [13]. Postęp ten pozwolił przewyżczyć pierwotne ograniczenia, do których należy zaliczyć przede wszystkim maskowanie widma Ramana przez fluorescencję próbki wzbudzonej światłem widzialnym oraz rozkład próbki pod wpływem silnego naświetlania [15]. Schemat budowy mikroskopu ramanowskiego został przedstawiony poniżej (rys.1).



Rys. 1. Schemat budowy mikroskopu ramanowskiego [opracowanie własne]

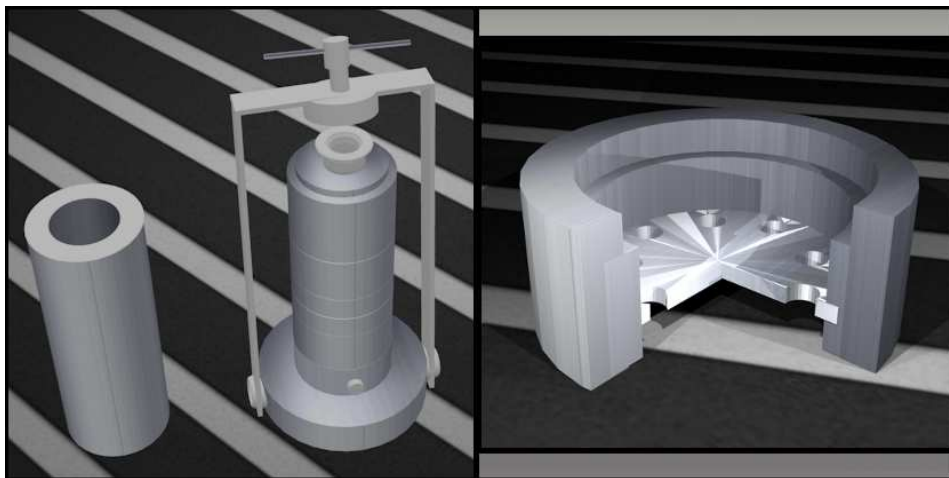
3. Spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ATR-FTIR)

Wiązka promieniowania elektromagnetycznego przy całkowitym wewnętrznym odbiciu przenika do ośrodka o mniejszej gęstości optycznej na głębokość rzędu długości fali padającego promieniowania. Opisywane zjawisko (cała padająca energia zostaje odbita) następuje wówczas, gdy ośrodek o mniejszej gęstości optycznej ma współczynnik absorpcji równy zero. W przypadku, gdy tenże ośrodek wykazuje współczynnik absorpcji (k) różny od zera, nastąpi częściowe zaabsorbowanie energii promieniowania padającego. Jest to tzw. osłabione całkowite odbicie, które stanowi podstawę techniki ATR [17].

Technika ATR-FTIR należy do spektroskopii absorpcyjnej, w której bada się oscylację między atomami w cząsteczkach grup funkcyjnych w wyniku oddziaływania (absorpcji) z promieniowaniem elektromagnetycznym w zakresie podczerwieni. Dzięki zastosowaniu niniejszej techniki istnieje możliwość określenia głównych grup funkcyjnych znajdujących się w próbce. Istnieje możliwość sprzężenia techniki ATR-FTIR z układem optycznym, dzięki czemu uzyskuje się niezwykle użyteczną metodę SPA m.in. w analizie aerozoli atmosferycznych. Jest to technika komplementarna względem MRS.

4. Próbkki

Cząstki aerozolu znad Morza Północnego zostały zebrane na folii aluminiowej metodą impakcji kaskadowej z wykorzystaniem impaktora Bernera (rys. 2).



Rys. 2. Wizualizacja impaktora kaskadowego Bernera z poziomami (*floors*) skalibrowanymi według średnicy aerodynamicznej cząstek [opracowanie własne]

Składa się on z dziewięciu poziomów, na których zbierane są cząstki o średnicach w określonych przedziałach wielkości, charakteryzowanych tzw. średnicami granicznymi (*cut-off diameter*): 0,06; 0,126; 0,5; 1; 2; 4; 8 i 16 μm . Zazwyczaj do analizy wykorzystuje się sześć poziomów, od trzeciego do ósmego; dwa pierwsze zawierają cząstki zbyt małe do analizy pojedynczych indywiduów, zaś ostatni, dziewiąty poziom, zawiera zwykle zbyt małą liczbę cząstek [16]. Przepływ powietrza przez impaktor utrzymywany był na poziomie 20-30 dm^3/min .

Procedura pobrania próbek odbyła się na jednostce pływającej wzdłuż wybrzeża Morza Północnego. Materiał został zebrany wiosną 2011 roku. Do analizy wykorzystano cząstki z poziomu ósmego o średnicy 8-16 μm (rys. 3). Zgromadzone cząstki na podłożu z folii, zostały przytwierdzone do stolika mikroskopowego przy użyciu taśmy węglowej.



Rys. 3. Cząstki atmosferyczne zebrane za pomocą impaktora Bernera na podłożu z folii aluminiowej oraz z czystego krzemu (poziom 3 i 4 impaktpra) [opracowanie własne]

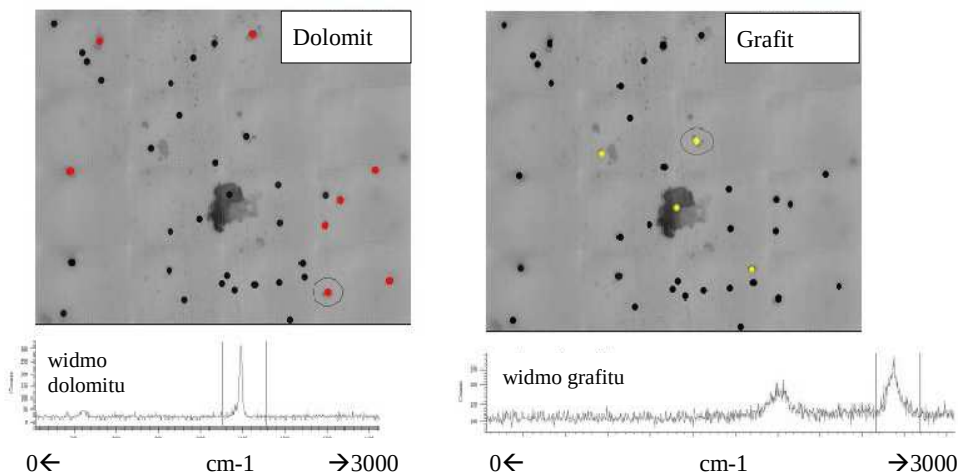
5. Metodyka

W pomiarach wykorzystano spektroskop mikroramanowski firmy Renishaw (Watton-Under-Edge, UK), zaopatrzony w laser o długości fali 785 nm, będący na wyposażeniu Pracowni Materiałów Kompozytowych i Biomimetycznych, Interdyscyplinarnego Centrum Badań Naukowych KUL oraz spektroskop w podczerwieni z transformacją Fouriera z wbudowaną przystawką ATR (całkowite niepełne odbicie na kryształach diamentowym) będący na wyposażeniu Laboratorium Ogólnego, Centrum Syntezy i Analizy BioNanoTechno, Uniwersytetu w Białymstoku. Początkowa analiza MRS obejmowała optymalizację pomiarów, tj. dobór ostrości, zakresu promieniowania, czasu ekspozycji, mocy lasera, oraz ilości zliczeń na powierzchni pól mapy

w pomiarach próbek wzorcowych. W celu weryfikacji możliwości analitycznych metody sporządzono cztery próbki cząstek o znanym składzie (próbki wzorcowe). Pierwsza z nich zawierała sproszkowany dolomit rozproszony w kilku kroplach metanolu, drugą z nich stanowił pył grafitowy, trzecią mieszanina obu składników, zaś czwartą pasta diamentowa. Podczas pomiarów zarówno próbek wzorcowych jak i środowiskowych niezwykle istotne było poprawne ustawienie ostrości. Umożliwiało ono określenie ogólnej chropowatości oraz nierówności próbki. W celu automatyzacji metody zastosowano zestawienie wybranych (losowych) powierzchni o wymiarach 3x3 mm w jedną mapę ramanowską. Do tego celu wykorzystano oprogramowanie Wire 3.2 (Renishaw, Watton-Under-Edge, UK). Na wyznaczonej mapie przy powiększeniu obiektywu x500 zostały ręcznie określone punkty, w których znajdowały się cząstki do analizy, dzięki czemu można było uniknąć błędów m.in. wynikających z pomiaru podłoża oraz można było wybrać odpowiednią ilość cząstek do analizy. Łącznie w pomiarach zanalizowano 237 cząstek aerozoli z Morza Północnego. Zgromadzone widma zostały zidentyfikowane w bazie danych widm ramanowskich. Opisywana analiza została uzupełniona o pomiary metodą spektroskopii ATR-FTIR, która miała na celu identyfikację w obrębie grup funkcyjnych związków występujących w próbce.

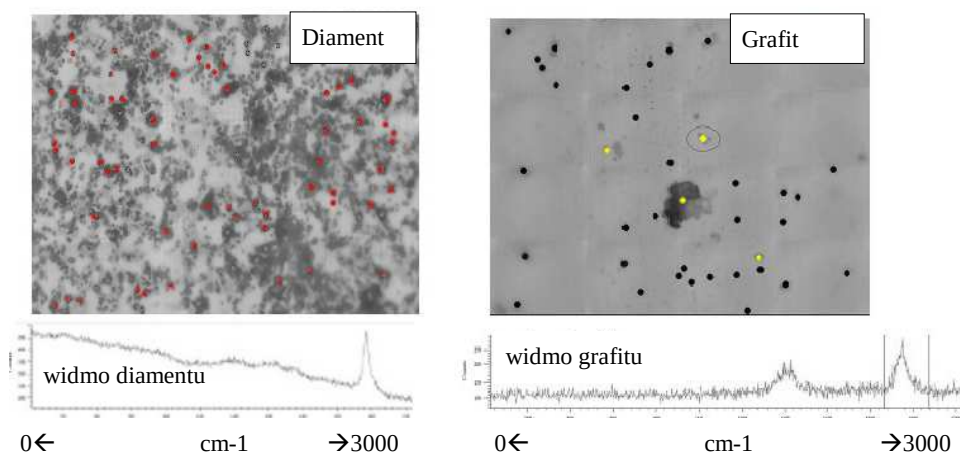
6. Wyniki

W próbkach wzorcowych możliwa była identyfikacja dwóch różnych cząstek w mieszaninie grafitu z dolomitem (rys. 4).



Rys. 4. Molekularny „odcisk palca” dwóch różnych rodzajów cząstek w próbce wzorcowej: po lewej – dolomit, po prawej – grafit

Możliwe było również odróżnienie odmian alotropowych węgla na przykładzie grafitu i diamentu (rys. 5).

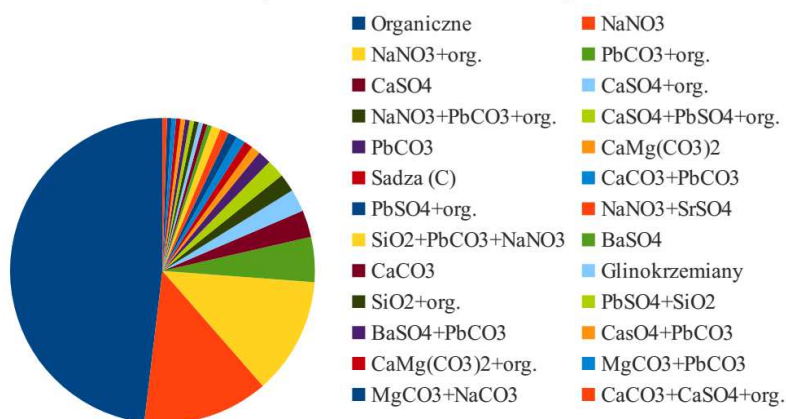


Rys. 5. Molekularny „odcisk palca” dwóch odmian alotropowych węgla w dwóch próbkach wzorcowych: po lewej – diament, po prawej – grafit

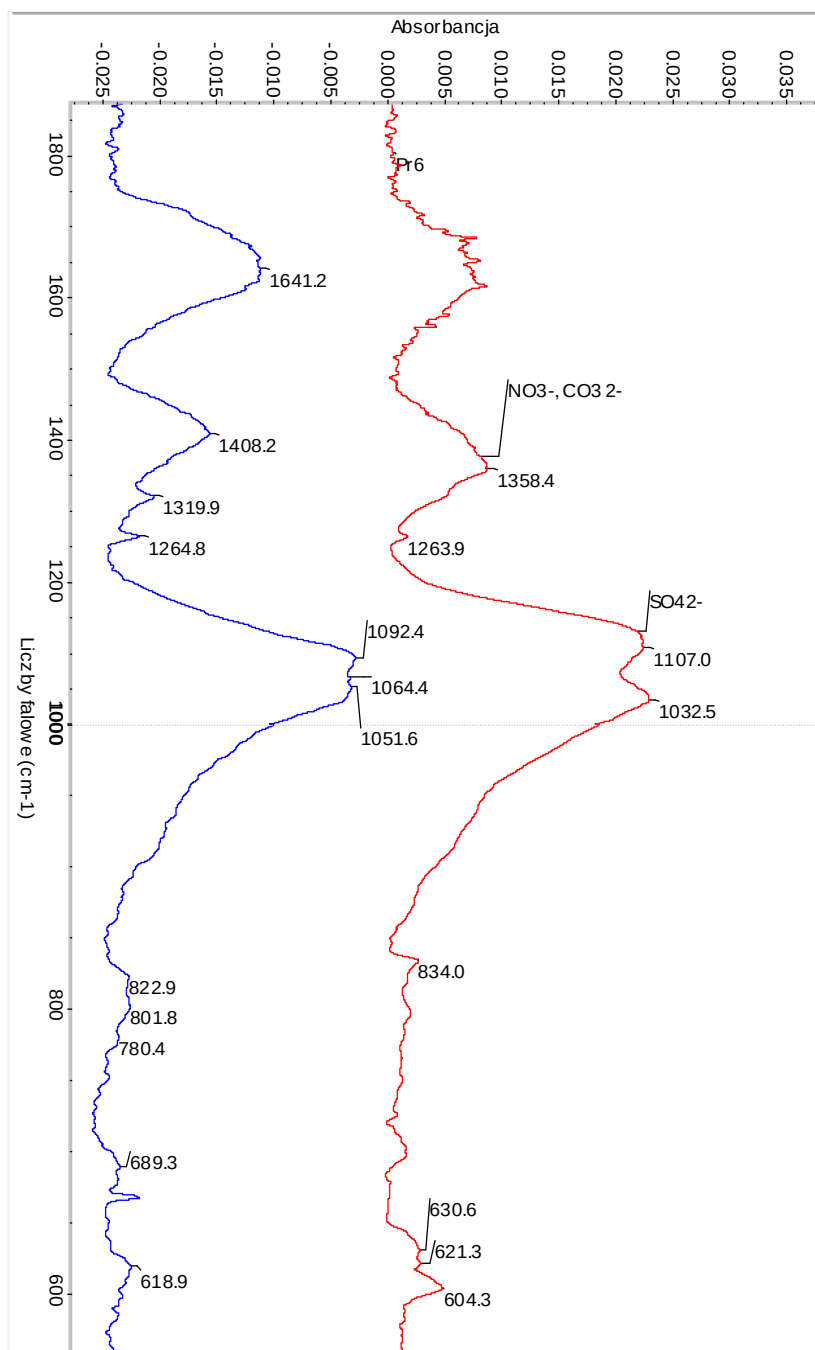
W próbce środowiskowej spośród 237 analizowanych cząstek, aż 210 można było zidentyfikować, zaś 27 widm nie zostało rozpoznanych. W analizowanej próbce zidentyfikowano cząstki jedno-, dwu- oraz trójskładnikowe (rys. 6.).

Profil molekularny próby aerozolu Morza Północnego

st. 8 (8 mikronów - cutoff diameter)



Rys. 6. Wyniki jakościowej analizy mikroramanowskiej cząstek aerozolu Morza Północnego zebranych na poziomie nr 8 impaktora Bernera



Rys. 7. Widmo IR cząstek z poziomu nr 6 (widmo niebieskie – po lewej) i nr 7 (widmo czerwone – po prawej) impaktora Bernera

Analiza ATR-FTIR potwierdziła występowanie grup funkcyjnych charakterystycznych dla cząstek aerozolu morskiego (rys. 7). Zaobserwowano charakterystyczne pasma absorpcyjne w zakresie $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ dla siarczanów oraz w zakresie $1650\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ dla węglanów i azotanów.

7. Podsumowanie

Możliwość wykorzystania mikrospektroskopii Ramana w analizie cząstek stałych budzi duże nadzieje, ze względu na możliwości oznaczenia form chemicznych (specjacji) bezpośrednio w cząstkach aerozoli. Spektroskopia mikroramanowska pozwala na analizę pojedynczych, indywidualnych cząstek aerozolu atmosferycznego, co wiąże się jednak z koniecznością zanalizowania dużej liczby cząstek, aby uzyskać wyniki wiarygodne statystycznie. Wymaga to zatem jak najdalej idącej automatyzacji pomiaru. Zaprezentowane wyniki składu cząstek aerozolu Morza Północnego są charakterystyczne dla aerozoli morskich, co zostało potwierdzone metodą ATR-FTIR. Zidentyfikowane zostały cząstki typowe, tj. siarczany, węglany oraz azotany, głównie sodu i wapnia. Interesujące wydaje się występowanie związków metali ciężkich. Ich pochodzenie nie jest do końca wyjaśnione; w tym celu niezbędne jest skorelowanie zastosowanej techniki pomiarowej z inną metodą, która jest w stanie zmierzyć pojedyncze cząstki, jak np. SEM/EDX. Obiecujące może wydawać się zastosowanie techniki ATR-FTIR z układem optycznym, dzięki której istniałaby możliwość niemal jednoczesnego pomiaru tych samych cząstek wraz z techniką MRS.

Dokładne poznanie składu powietrza atmosferycznego, zwłaszcza w aglomeracjach miejskich, jest istotne w celu kształtowania skutecznej polityki ekologicznej państwa oraz zrozumieniu zjawisk zachodzących w atmosferze, uwarunkowanych obecnością aerozoli np. odwrotny efekt aerozolowy [16]. Ze względu na wymogi dyrektywy CAFE musi nastąpić znaczący postęp w wykonywanych analizach aerozoli atmosferycznych. Stąd też konieczne wydaje się wprowadzenie do tego obszaru badań nowych technik analitycznych i rozwijanie możliwości ich zastosowań w celu pełnej charakterystyki cząstek stałych.

Literatura

1. Papużyński A. „Ecological awareness In the light of theory and practice (an outline of a political-science model of ecology awareness” [w] Problemy ekorozwoju, vol. 1 No 1, Warszawa 2006.
2. S.E. Jorgensen ”Global ecology – a derivative of encyclopedia of ecology”, Academic Press, Towson 2010.
3. M. Siemiński „Fizyka zagrożeń środowiska”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1996.
4. AEA Technology „Air Pollution in the UK”, NETCEN, AEA Technology, Harwell 1995.

5. "Pollutants – Industrial Pollution and Waste" [w] "The North American Mosaic: An overview of Key Environment Issues", Wielka Brytania 2010.
6. Dz.U.2001 nr 62 poz. 627 Ustawa z dn. 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska, art. 25 ust.2.
7. J. Colls „Air Pollution”, Spon Press, Nowy Jork 2002.
8. W. Jędrychowski, R. Majewska, E. Mróz, E. Flak, A. Kiełtyka „Oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza drobnym pyłem zawieszonym i wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi w okresie prenatalnym na zdrowie dziecka.” UJCM oraz Fundacja zdrowie i środowisko, Kraków 2009.
9. A. Kardaś „Badanie własności optycznych aerozoli atmosferycznych metodami teledetekcyjnymi”, Uniwersytet Warszawski, Warszawa 2005.
10. R.C. Gaur „Basic Environmental Engineering”, New Age International, Kota 2009.
11. E A Stefaniak, A Buczyńska, V Novakovic, R Kuduk, R Van Grieken “Determination of chemical composition of individual airborne particles by SEM/EDX and micro-Raman spectrometry: a review ” Journal of Physics: Conference Series 162 (2009)
12. R.N. Clark “Spectroscopy of Rocks and Minerals and Principles of Spectroscopy”, John Wiley & Sons, Nowy Jork 1999.
13. M. Szurgot, I. Tsydel „Zastosowanie spektroskopii Ramana do identyfikacji minerałów meteorytu NWA 4967”, Rocznik Polskiego Towarzystwa Meteorytowego, Sosnowiec 2011.
14. A. Kamiński „Spektroskopia Ramana – drgania i widmo rozpraszania”, UAM, Poznań 2009.
15. A. Cygański “Metody spektroskopowe w chemii analitycznej”, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa 2002.
16. J. de Hoog, J. Osan, I. Szaloki, K. Eyckmans, A. Worobiec, C.-U. Ro, R. Van Grieken, “Thin-window electron probe X-ray microanalysis of individual atmospheric particles above the North Sea” Atmospheric Environment 39 (2005) pp. 3231–3242.
17. Chaberska Hanna “Spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni”, Przemysł chemiczny 3 (2008) pp. 274–276.

ANALIZA KOMPONENTÓW NIEORGANICZNYCH AEROZOLU MORSKIEGO Z WYKORZYSTANIEM SPEKTROSKOPII MIKRRAMANOWSKIEJ ORAZ SPEKTROSKOPII IR

Streszczenie

Znaczący rozwój technologiczny w zakresie udoskonalania aparatury pomiarowej stał się istotnym czynnikiem stymulującym rozwój w dziedzinie szeroko rozumianej analizy śladowej. Nowa aparatura umożliwia przeprowadzenie szczegółowych badań obiektów rzędu kilku mikronów, przy zastosowaniu nowatorskich procedur. Bez wątpienia jednym z ciekawszych aspektów niniejszego trendu w nauce wydaje się być analiza pojedynczych cząstek (ang. SPA – *Single Particle Analysis*). Aerozole atmosferyczne jako jeden ze składników zanieczyszczeń powietrza (zarówno pierwotnych jak i wtórnych) ze względu na swoją skomplikowaną matrycę i ogromne różnicowanie w obrębie składu chemicznego oraz parametrów fizycznych (kształt, średnica aerodynamiczna, gęstość) wymagają zastosowania technik z zakresu SPA. W niniejszej pracy zostaną zaprezentowane wyniki analizy komponentów nieorganicznych aerozolu Morza

Północnego metodą spektroskopii mikroramanowskiej (ang. MRS – *Micro-Raman Spectroscopy*). Zgromadzone wyniki badań utwierdzają o skuteczności MRS w analizie tego typu próbek środowiskowych. Niniejsze dane zostały zestawione z wynikami analizy metodą ATR-FT-IR dla cząstek w tym samym przedziale średnic. Całość rozważań zaprezentowano na tle możliwości udoskonalenia procedury analitycznej skupionej wokół identyfikacji atmosferycznych cząstek stałych.

Słowa kluczowe: aerozol morski, spektroskopia mikroramanowska, spektroskopia w podczerwieni, analiza śladowa

ANALYSIS OF INORGANIC COMPOUNDS OF MARINE AEROSOL BY USE OF MICRO-RAMAN AND IR SPECTROSCOPY

Abstract

Significant development of analytical equipment has become an important factor for research in the field of micro- and trace analysis. New techniques allow detailed measurements of the objects of a few microns size by using innovative procedures. Without any doubt, one of the most exciting aspects of this trend in the science is Single Particle Analysis (SPA). Atmospheric aerosols as one of the most common air pollutants (both primary and secondary) require the use of SPA techniques due to their complexity of the matrix, the chemical composition and physical properties (shape, aerodynamic diameter, density). This article presents inorganic compounds of North Sea aerosol analysis by use of micro-Raman spectroscopy (MRS). The results confirm the effectiveness of MRS in the analysis of this type of environmental samples. The MRS data has been compiled with the results by ATR-FT-IR in the same diameter range. The paper presents possible improvement of the analytical procedure aimed to the identification of atmospheric particulate matter.

Keywords: marine aerosol, micro-raman spectroscopy, infrared spectroscopy, micro- and trace analysis

Technologia wytwarzania a właściwości wkrętów

1. Wprowadzenie

Współczesne konstrukcje inżynierskie wymagają coraz to nowszych rozwiązań. W rozwiązaniach tych stosuje się materiały, które charakteryzują się korzystniejszymi właściwościami fizycznymi i mechanicznymi, niż materiały stosowane dotychczas. Wśród elementów konstrukcyjnych wyróżnia się grupę elementów złącznych [1].

Najpopularniejsze elementy złączne to przede wszystkim gwoździe, śruby i wkręty, które stosowane są w budowie maszyn i konstrukcjach budowlanych.

Wkręty są stosowane przy łączeniu elementów maszyn wykonanych ze wszystkich grup materiałów konstrukcyjnych: stali, polimerów oraz ceramiki. Wkręt składa się z łba, z nacięciem ułatwiającym montaż narzędziem, i gwintowanego trzonu o kształcie walcowym, który przechodzi przez elementy łączone i w ten sposób tworzy złącze. W przypadku wkrętów do drewna łeb ma kształt lekko stożkowy. Istnieje wiele rodzajów wkrętów w zależności od zastosowania. Rozróżnia się wkręty: do drewna, dociskowe, blachowkręty, do betonu, wkręty samowierzące i inne.

Istotnym jest uzyskanie wkrętów, które będą spełniały określone wymagania. Wśród tych wymagań możemy wyróżnić [2]:

- Odpowiednią twardość;
- Wytrzymałość na rozciąganie;
- Nominalną wartość granicy plastyczności;
- Wytrzymałość zmęczeniową, jeżeli jest wymagana;
- Odporność na kruche pękanie;
- Odporność na korozję.

Wyżej wymienione właściwości i funkcje użytkowe wkrętów zależą również od wielu parametrów, charakterystycznych dla każdego zabiegu procesu technologicznego.

Właściwości wkrętu są determinowane przede wszystkim przez dobór materiału. Istotnym jest jego struktura, rodzaj dodatków stopowych oraz procentowa zawartość pierwiastków. Obecnie wkręty do polimerów produkowane są zwykle ze stali lub stopów o szczególnych właściwościach. Stale maszynowe i konstrukcyjne do ulepszania cieplnego mają średnie stężenie

¹ Email: weronika.chodara@pollub.edu.pl, Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, www.wm.pollub.pl, www.kim.pollub.pl

² Email: joanna.chmiel@pollub.edu.pl, Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, www.wm.pollub.pl, www.kim.pollub.pl

węgla, ok. $0,25 \div 0,5\%$, które decyduje o właściwościach wytrzymałościowych. Posiadają dodatki stopowe, których głównym celem jest nadanie stali określonej hartowności [5]. Większość stali do ulepszania cieplnego jest niskostopowa, o łącznym stężeniu pierwiastków stopowych nieprzekraczającym 3%. Zwykle stale z tej grupy jako główny pierwiastek zwiększający hartowność zawierają Mn. Mangan może być częściowo zastępowany przez Si, który sprzyja drobnziarnistości i wpływa na zwiększenie granicy sprężystości [6]. Na kolejnym etapie ważny jest odpowiedni dobór parametrów obróbki plastycznej i cieplnej. Założone własności elementów maszyn i elementów konstrukcyjnych ze stali do ulepszania cieplnego uzyskuje się po obróbce cieplnej polegającej na hartowaniu i wysokim odpuszczaniu.

Ze względu na problemy z osiąganiem odpowiednich właściwości wkrętów zdecydowano o przeprowadzeniu badań optymalizujących technologię obróbki. Struktura i właściwości wkrętów ostatecznie są kształtowane w wyniku obróbki cieplnej i dlatego wpływ parametrów tych zabiegów technologicznych na strukturę był przedmiotem badań.

2. Obróbka cieplna

Hartowanie jest to zabieg cieplny polegający na austenitzowaniu i następnym oziębianiu przedmiotu z szybkością, która umożliwia uzyskanie struktury martenzytycznej lub bainitycznej. Hartowanie prowadzi do powstania struktury metastabilnej. Inaczej ujmując hartowanie polega na nagrzanu materiału do temperatury, w której zachodzi przemiana austenityczna, wygrzaniu w tej temperaturze i szybkich schłodzeniu. Przy odpowiednio dobranym ośrodku chłodzącym uzyskuje się strukturę martenzytyczną. Celem tego procesu jest zwiększenie wytrzymałości i twardości wyrobu. W materiale po hartowaniu występują jednak niekorzystne naprężenia, spowodowane przez samą przemianę austenitu w martenzyt. Nawet przy hartowaniu na wskroś przemiana ta zachodzi niejednocześnie na powierzchni i w rdzeniu przedmiotu, a ponadto zmienia się objętość właściwa materiału. Naprężenia powstające w wyniku hartowania powodują kruchość materiału, który w tym stanie nie nadaje się do stosowania w konstrukcjach [3].

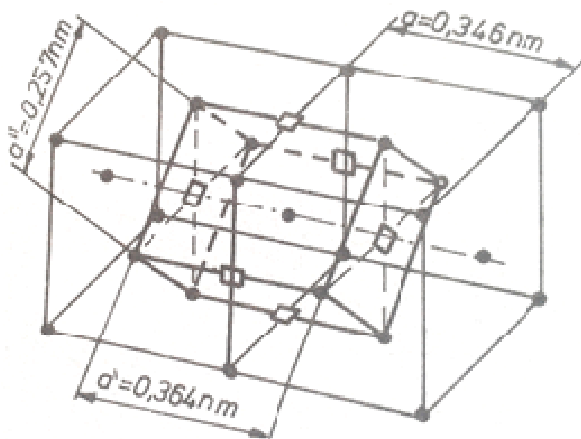
W celu zmniejszenia naprężeń hartowniczych dla materiału o strukturze martenzytycznej stosuje się zabieg odpuszczania. Odpuszczanie polega na nagrzanu, uprzednio zahartowanego przedmiotu, do temperatury poniżej temperatury austenitzowania oraz zwykle powolnym chłodzeniu. Taki zabieg cieplny zapewnia usunięcie naprężeń, zmniejszenie twardości oraz poprawę ciągliwości stali [3].

W praktyce przemysłowej stosuje się trzy rodzaje odpuszczania: odpuszczanie niskie, średnie i wysokie. Różnią się one temperaturą wygrzewania materiału. Odpuszczanie średnie jest stosowane w celu nadania elementom wysokiej granicy sprężystości a jednocześnie polepszenia ich

własności plastycznych. Po średnim odpuszczaniu otrzymujemy strukturę martenzytu odpuszczonego o twardości około 450 HB. Przy niektórych elementach konstrukcyjnych, od których wymaga się dużej wytrzymałości i dopuszcza się ich obniżoną udarność można zastosować po hartowaniu niskie odpuszczanie.

3. Przemiana martenzytyczna

Istotą przemiany martenzytycznej jest przebudowa sieci przestrzennej austenitu (sieć regularna ściennie centrowana) na tetragonalną przestrzennie centrowaną sieć martenzytu, bez udziału dyfuzji, co oznacza niewielkie przemieszczenia atomów (rys. 1).



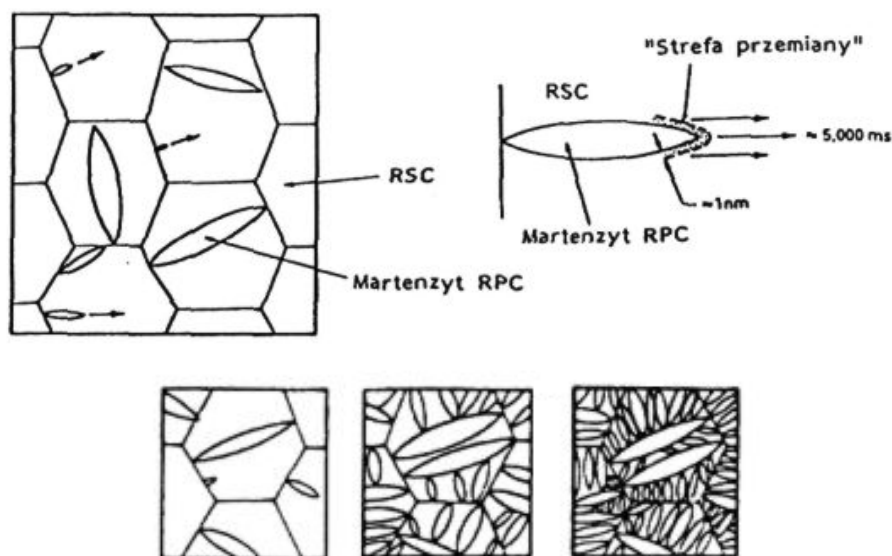
Rys. 1. Komórka strukturalna martenzytu tetragonalnego:
usytuowanie sieci przestrzennej austenitu [4]

Martenzyt definiuje się jako przesycony roztwór stały węgla w żelazie α . Przesycenie wynika stąd, że atomy węgla w martenzycie są rozmieszczone w przestrzeniach międzywęzłowych, podobnie jak w strukturze austenitu, a ich ilość jest taka sama, tzn. martenzyt zawiera tyle samo węgla, co austenit, z którego powstał. Martenzyt zawiera znacznie więcej węgla niż może się rozpuścić w żelazie w warunkach równowagi termodynamicznej. Im więcej węgla zawiera martenzyt, tym bardziej zniekształcona jest sieć i większa twardość. Przesycenie węglem jest jedną z podstawowych przyczyn dużej wytrzymałości martenzytu [4].

Przemiana martenzytyczna rozpoczyna się od utworzenia zarodków na granicach ziaren austenitu, które to zarodki wzrastają z prędkością dźwięku. Nowe zarodki martenzytu powstają tylko przy obniżaniu temperatury

i rozrastają się kosztem austenitu, dzieląc go na coraz mniejsze obszary, dlatego w czasie przemiany powstają coraz mniejsze płytki martenzytu (rys. 2). W każdym ziarnie płytki (listwy, igły) martenzytu ułożone są względem siebie pod kątem 60° lub 120° .

Wartość temperatury, w której rozpoczyna się i kończy przemiana martenzytyczna, zależy od składu chemicznego austenitu i obniża się ze zwiększeniem stężenia węgla w austenicie oraz większości dodatków stopowych z wyjątkiem Al i Co [5]. Dodatki stopowe prawie nie zmieniają twardości martenzytu, która w stalach stopowych zależy przede wszystkim od zawartości węgla; zmniejszają natomiast jej kruchość [8].



Rys. 2. Schemat przemiany martenzytycznej (bezdyfuzyjnej) [5]

4. Przedmiot i metodyka badań

Przedmiotem badań były wkręty z łbem walcowym wypukłym i wgłębieniem krzyżowym wykonane ze stali konstrukcyjnej do ulepszenia cieplnego 20MnB4. Skład chemiczny materiału do badań przedstawiono w tabeli 1.

Materiał wyjściowy w postaci drutu, z którego wykonane były wkręty, posiadał mikrotwardość w zakresie $230 \div 290$ HV0,1. Z głównych etapów wykonywania wkrętów można wyróżnić: wyżarzanie sferoidyzujące, spęczanie, obróbka plastyczna gwintu, ulepszenie cieplne. Po ulepszeniu cieplnym wkręty powinny uzyskać twardość $340 \div 390$ HV30 w rdzeniu oraz około 450 HV30 na powierzchni. Wygląd badanych wkrętów przedstawiony jest na rysunku 3.

Tabela 1. Orientacyjny skład chemiczny oraz niektóre własności stali do ulepszania cieplnego z dodatkiem boru. Znak stali 20MnB4 [11]

Stężenie pierwiastków, [%]								Własności mechaniczne	
C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	B	R _m , Mpa max.	Z, % min
0,18- 0,23	max. 0,3	0,9- 1,2	max. 0,025	max. 0,025	max. 0,3	max. 0,25	0,001 - 0,005	500	66

Źródło: PN EN 10269:2004: Stale i stopy niklu na elementy złączne o określonych własnościach w podwyższonych i/lub niskich temperaturach

Aby określić optymalne zakresy temperatury ulepszania cieplnego hartowanie przeprowadzono w 7 różnych temperaturach. Mianowicie 760°C, 780°C, 800°C, 820°C, 840°C, 860°C oraz 900°C (zalecana temperatura austenitizacji). Czas wygrzewania próbek w piecach hartowniczych wynosił 6 minut w każdej z wyżej wymienionych temperatur. Po wyjęciu z pieca próbki zostały zahartowane w wodzie.



Rys. 3. Wygląd badanych wkrętów [opracowanie własne]

Zahartowane próbki zostały odpuszczone w temperaturach 250°C i 450°C w czasie 15 minut oraz poddane powolnemu chłodzeniu na powietrzu. Po przeprowadzonej obróbce cieplnej próbki zostały poddane badaniom metalograficznym mikroskopowym.

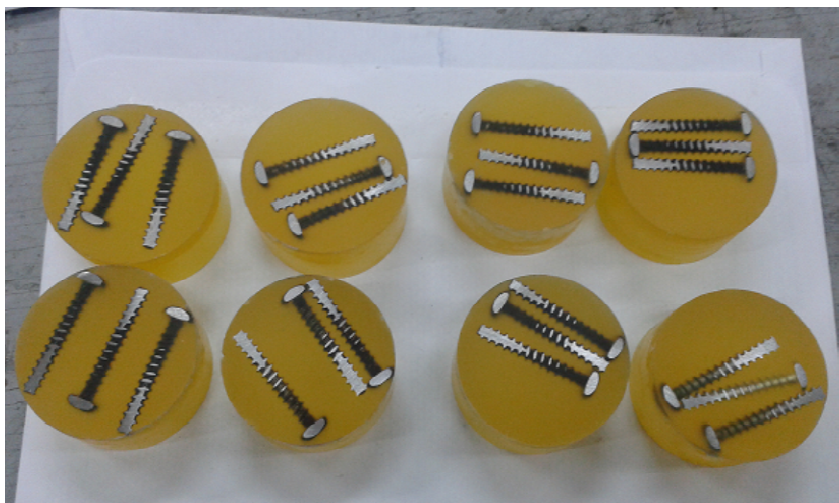
Badania metalograficzne mają na celu ujawnienie struktury metali i stopów oraz wad niewidocznych okiem nieuzbrojonym. Pozwalają one na rozróżnienie składników strukturalnych i określenie ich morfologii, ilości, wymiarów i rozmieszczenia. Przeprowadza się je na odpowiednio przygotowanych próbkach (złagodach) [7].

Powierzchnia próbek przygotowana jest przeważnie poprzez następujące zabiegi: pobieranie próbek, inkludowanie, szlifowanie, polerowanie oraz trawienie. Inkludowanie polega na zatapianiu próbek w żywicach. W badaniach zastosowano żywicę chemoutwardzalną, która utwardza się w temperaturze otoczenia.

Z powodu nierównomiernej powierzchni wkrętów szlifowanie poprzedzono usunięciem około 2 mm wysokości zglądu. Dzięki temu uzyskano powierzchnię umożliwiającą badania mikroskopowe. Powierzchnie próbek przeznaczone do badań wstępnie wyrównano się przez szlifowanie na tarczach szlifierskich, stosując równocześnie intensywne chłodzenie. Dalszą obróbkę przeprowadzono na papierach ściernych, rozpoczynając od papieru o grubym ziarnie (180, 240), a kończąc na papierach o najmniejszej granulacji ziarna (1000, 1200).

Po szlifowaniu próbki poddano polerowaniu sposobem mechanicznym, na poziomo ustawionych tarczach obrotowych wyłożonych filcem, pokrytych zawiesiną wodną Al_2O_3 . Polerowanie trwało, aż do uzyskania lustrzanej powierzchni, pozbawionej rys. Wypolerowaną próbkę przemyto w wodzie oraz alkoholu, a następnie wysuszono w strumieniu powietrza.

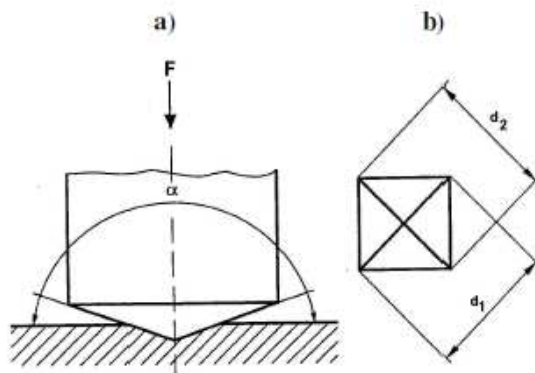
Mikrostrukturę wypolerowanej próbki ujawnia się poprzez trawienie. Trawienia dokonano roztworem nitalu. Wygląd zainkludowanych wkrętów przygotowanych do badań mikroskopowych przedstawia rysunek 4.



Rys. 4. Wkręty przygotowane do badań mikroskopowych [opracowanie własne]

Na próbkach przygotowanych do badań mikroskopowych dokonano również pomiaru mikrotwardości metodą Vickersa. Metoda ta polega na wciskaniu wgłębnika w postaci foremnego, czworokątnego ostrosłupa diamentowego o kącie dwuściennym równym 136° w płaską powierzchnię elementu badanego

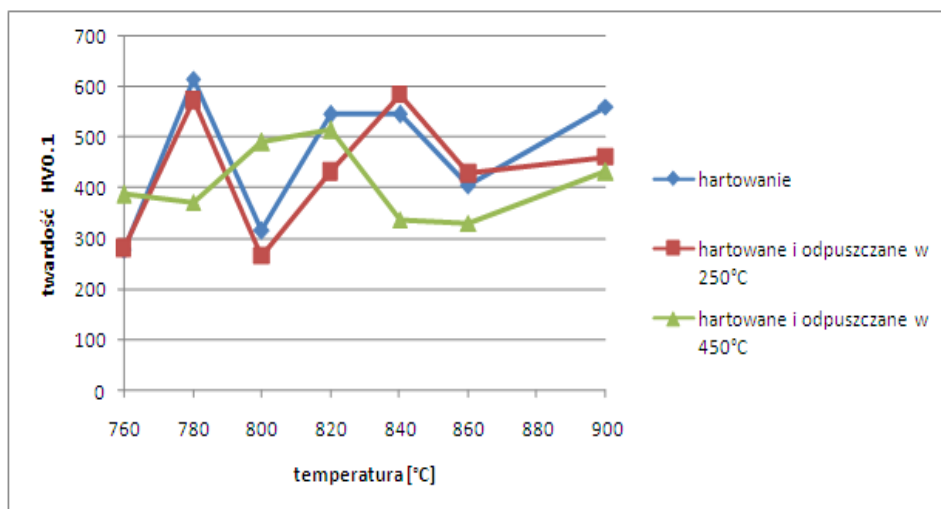
pod obciążeniem F prostopadłym do tej powierzchni. Po zdjęciu obciążenia następuje odczyt przekątnej z powstałego odcisku (kwadratu). Na rysunku przedstawiono konstrukcję geometryczną węgelnika (rys. 5) [9].



Rys. 5. Schematy a) węgelnik stosowany do pomiaru mikrotwardości metodą Vickersa, b) odcisk węgelnika w materiale; $\alpha=136^\circ$; d_1, d_2 – przekątne odcisku [10]

5. Wyniki badań

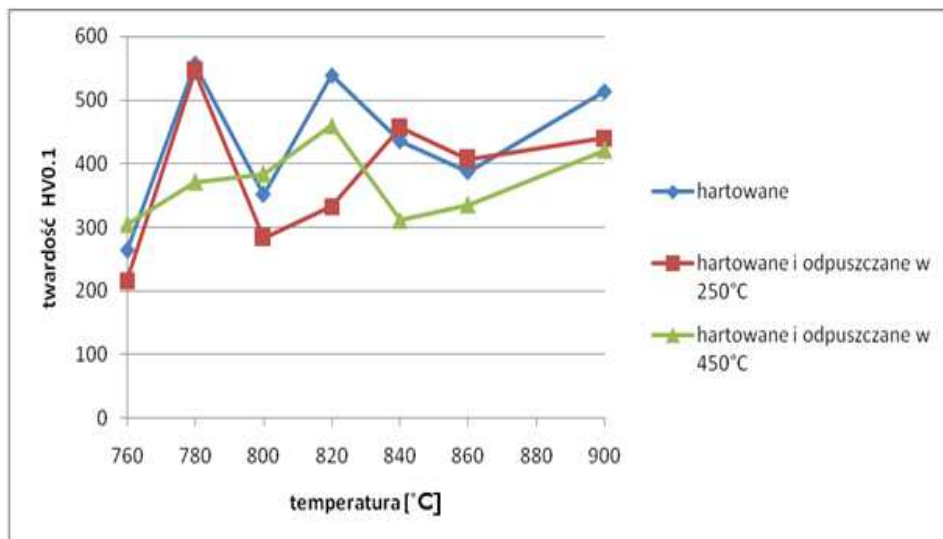
Na wykresach 1-2 przedstawiono rozkład średniej twardości wkrętów po przeprowadzonych zabiegach cieplnych. Na wykresie 1 widnieje średnia twardość w rdzeniu wkrętów po zabiegach cieplnych.



Wykres 1. Wykres średnich twardości w rdzeniu wkrętów po zabiegach cieplnych [opracowanie własne]

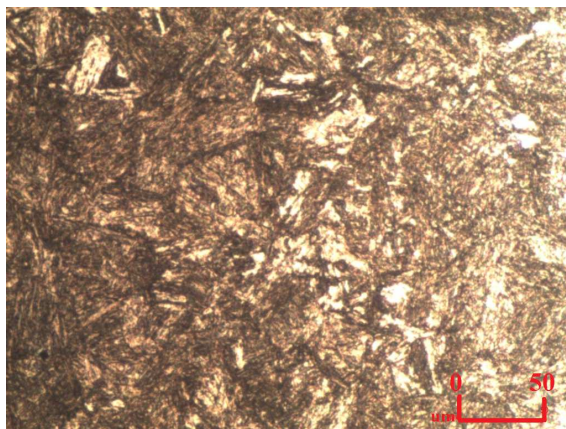
Po ulepszaniu cieplnym wkręty powinny uzyskać twardość $340 \div 390$ HV30 w rdzeniu. Najbliższe wymaganym wartościom twardości uzyskały wkręty hartowane i odpuszczane w temperaturze 450°C . Inne zabiegi powodowały zwykle wyższe twardości. Łatwo można zauważyć, iż zwiększając temperaturę zabiegu odpuszczania obniżamy twardość. Związane jest to z przemianą martenzytu w sorbit.

Nieco inaczej przedstawia się rozkład średnich twardości na powierzchni wkrętów, co pokazano na wykresie 2. Po ulepszaniu cieplnym wkręty na powierzchni powinny uzyskać twardość około 450 HV30. Jednak nie wszystkie twardości uzyskały zbliżone wartości. Znaczna część leży poniżej zakresu 400 HV30 co może znaczyć o miejscowym odwęgleniu na powierzchni wkrętów. Najbliżej wymaganej wartości znalazły się wkręty hartowane z temperatury 900°C i odpuszczane w temperaturze 250°C . Wyniki otrzymanych twardości porównano z wynikami badań mikrostrukturalnych.



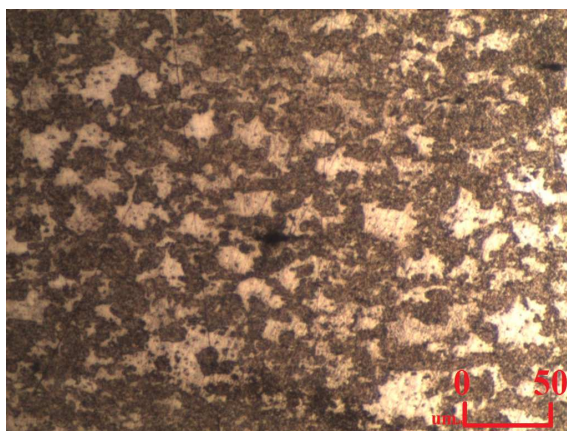
Wykres 2. Wykres średnich twardości powierzchni wkrętów po zabiegach cieplnych
[opracowanie własne]

Końcowym wynikiem ulepszania cieplnego powinno być umocnienie materiału i wzrost jego twardości. Struktura powinna składać się sorbitu. Z badań mikrostrukturalnych wynika, że najlepszą strukturę sorbityczną uzyskały wkręty hartowane w temperaturze 900°C oraz odpuszczane w temperaturze 450°C . Strukturę tą przedstawia rysunek 6.



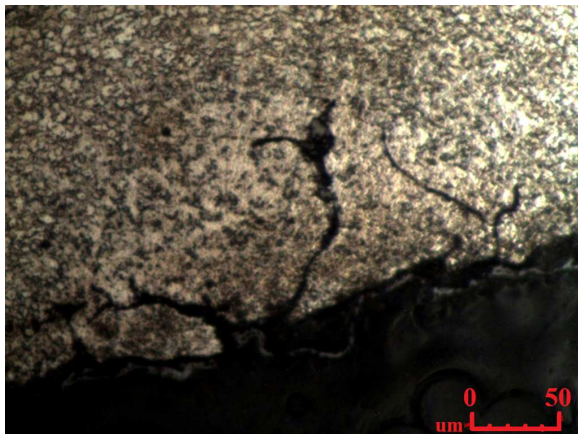
Rys. 6. Struktura wkrętu hartowanego w temperaturze 900°C i odpuszczanego w temperaturze 450°C. Struktura sorbitu [opracowanie własne]

Struktury wkrętów obrabianych w niższych temperaturach składały się z martenzytu odpuszczonego i ferrytu. Przedstawia to rysunek 7. Nagrzanie do temperatury poniżej 900°C nie było wystarczające, aby uzyskać strukturę austenitu w całej objętości materiału. Obok austenitu w strukturze znajdował się również ferryt. Po ulepszeniu cieplnym austenit przemieniał się kolejno w martenzyt a następnie martenzyt odpuszczony lub sorbit średniego odpuszczania, natomiast ferryt pozostał bez zmian. Obecność ferrytu w strukturze znacznie osłabia materiał. Oznacza to, że zabieg hartowania należy przeprowadzać w temperaturach przewyższających zakres 900 °C i odpuszczać w temperaturze nie mniejszej niż 450 °C.

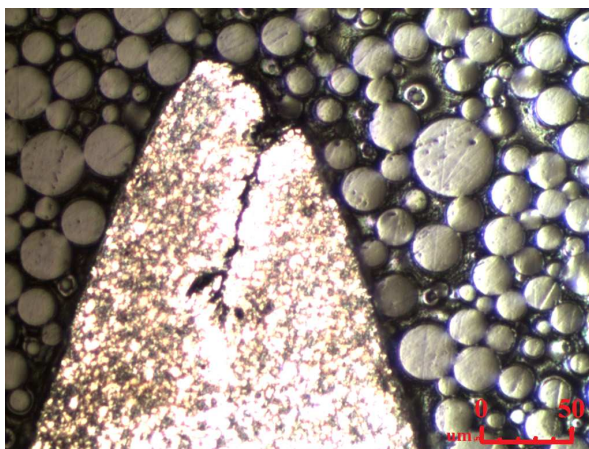


Rys. 7. Struktura wkrętów hartowanych w temperaturze 800°C i odpuszczane w temperaturze 450°C. Struktura sorbitu i ferrytu [opracowanie własne]

Podczas badań mikroskopowych ujawniono szereg wad występujących w strukturze i na powierzchni wkrętów. Na powierzchni występują naderwania (rys. 8) oraz liczne niewypełnienia występujące na wierzchołkach zębów (rys. 9).



Rys. 8. Wady na powierzchni wkrętu typu naderwania na powierzchni oraz miejscowe odwęglenie [opracowanie własne]



Rys. 9. Trzpień zęba wkrętu hartowanego w temperaturze 760°C
Szczególnie widoczne niewypełnienia zęba [opracowanie własne]

Wady występujące we wkrętach są spowodowane zbyt dużą twardością materiału wyjściowego, z którego wykonane były wkręty. Materiał wyjściowy z którego wykonane były wkręty posiadał mikrotwardość w zakresie 230÷290 HV0,1. Już na etapie obróbki plastycznej wkrętów wysoka twardość materiału spowodowała ograniczenie odkształcalności plastycznej, które spowodowało wady w makrostrukturze gwintu.

6. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można wysnuć następujące wnioski dotyczące doboru optymalnej technologii badanych wkrętów:

Duża twardość materiału wyjściowego, z którego wykonane były wkręty, powodowała, że już na etapie kształtowania wkrętów metodą obróbki plastycznej, w warstwie materiału najbardziej odkształconej, powstawały pęknięcia. Celem obróbki cieplnej, którą należy przeprowadzić przed kształtowaniem wkrętów, powinno być maksymalne zmniejszenie jego twardości, co pozwoliłoby uniknąć wad tego typu. Wytrzymałość na rozciąganie drutu przed obróbką plastyczną powinna wynosić około 500 MPa.

Najlepsze właściwości mechaniczne materiału do wytwarzania wkrętów do łączenia polimerów uzyskano przy temperaturze austenitizacji 900°C, która jest temperaturą zalecaną dla stali z gatunku 20MnB4. Wyrzewanie tej stali przy temperaturze niższej prowadzi każdorazowo do uzyskania struktury zawierającej tym więcej ferrytu im niższa jest temperatura. Należy sądzić, że przypadki wykrywania ferrytu w elementach wytwarzanych przemysłowo są spowodowane austenitizacją przy zbyt niskiej temperaturze. Odpuszczanie wkrętów należy przeprowadzić przy temperaturze nie niższej niż 450°C w celu uzyskania struktury sorbitu o wymaganej twardości i wytrzymałości.

Literatura

1. Łubkowski D., Zimniak J.: Badania wybranych właściwości mechanicznych połączeń adhezyjnych: metal/laminat. Inżynieria i Aparatura Chemiczna 2006, 3,45.
2. Kuźnicka B.: Metaloznawstwo 1. Materiały pomocnicze dla studentów 1 roku Wydziału Mechanicznego. Politechnika Wrocławska. Wrocław.
3. Weroński A.: Ćwiczenia laboratoryjne z inżynierii materiałowej. Opracowanie zbiorowe. Politechnika Lubelska, Lublin 1996.
4. Głowacka M.: Metaloznawstwo. Praca zbiorowa. Politechnika Gdańska, Gdańsk 1996.
5. Dobrzański L.: Metaloznawstwo i obróbka cieplna stopów metali. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1993.
6. Dobrzański L.: Metaloznawstwo opisowe stopów żelaza. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2007.
7. Szumer A., Ciszewski A., Radomski T.: Badania własności i mikrostruktury materiałów. Oficyna wydawnicza P.W. Warszawa 2000.
8. Haimann R.: Metaloznawstwo. Politechnika Wrocławska. Wrocław 1980.
9. Kupczyk M., Jakrzewski D., Libuda P., Cieszkowski P.: Problematyka oceny mikrotwardości cienkich powłok wytworzonych metodą łukową-plazmową. Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej. Poznań 2005.
10. PN-EN ISO 6507-1:2002 Pomiar twardości metodą Vickersa.
11. PN-EN 10269:2004: Stale i stopy niklu na elementy złączne o określonych właściwościach w podwyższonych i/lub niskich temperaturach.

TECHNOLOGIA WYTWARZANIA A WŁAŚCIWOŚCI WKRĘTÓW

Streszczenie

Praca obejmuje charakterystykę wytwarzania elementów złącznych typu wkręty oraz analizę wpływu technologii wytwarzania na właściwości elementów pod kątem optymalizacji parametrów obróbki celem uzyskania wymaganych cech. Przedmiotem badań były wkręty, wykonane ze stali stopowej konstrukcyjnej do ulepszania cieplnego 20MnB4, stosowane do łączenia elementów polimerowych. W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, że najlepsze temperatury ulepszania cieplnego to: temperatura austenitzowania powyżej 900°C i temperatura odpuszczania powyżej 450°C.

Słowa kluczowe: wkręty, obróbka cieplna, hartowanie

MANUFACTURING TECHNOLOGY AND THE CHARACTERISTICS OF SCREWS

Abstract

The work includes manufacturing characteristics of fasteners like screws and analysis of manufacturing technology on properties of the elements in context of optimizing tool parameters in goal for required features. Subject of analysis were screws, made from structural steel for heat treatment 20MnB4, used for connecting polymer elements. As results of the research have shown that the best temperature of hardening and tempering is: austenitizing temperature over 900°C and tempering temperature over 450°C.

Słowa kluczowe: industrial robot, arm, heat treatment

Zastosowanie technik termoanalitycznych i łączonych w badaniu właściwości materiałów polimerowych

1. Wprowadzenie

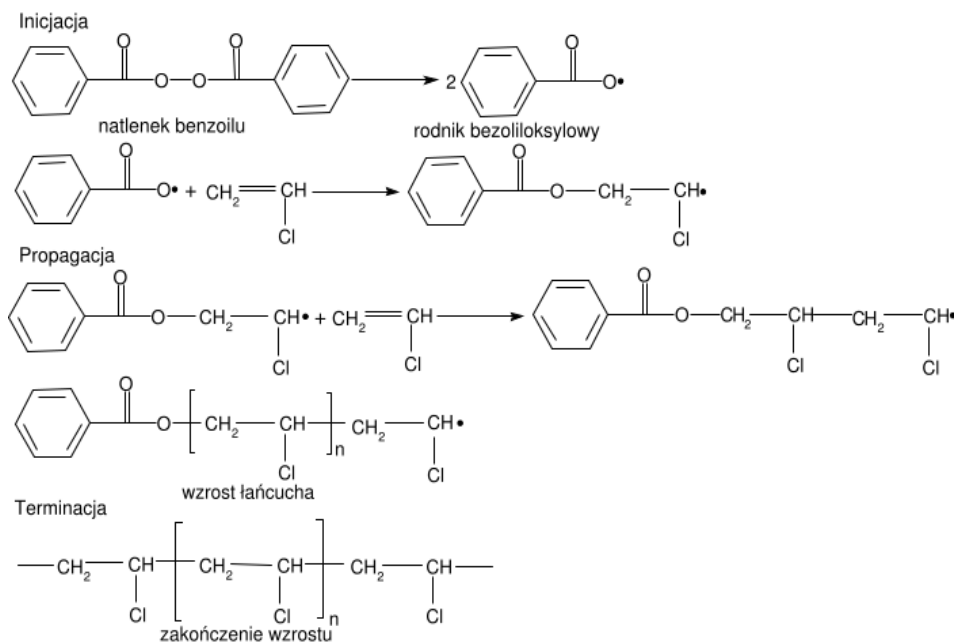
W XX wieku nastąpił dynamiczny rozwój w dziedzinie nowych materiałów. Produkcja polimerów miała za zadanie zastąpienie tradycyjnych materiałów t.j. szkło, drewno czy papier, w niemal każdym z aspektów życia człowieka. Nie przypuszczano, że ich popularność z biegiem lat będzie tak intensywnie wzrastać. Dziś materiały polimerowe towarzyszą człowiekowi w gospodarstwach domowych, tekstyliach, przemyśle oraz medycynie. Ich wszechstronność zależy od właściwości chemicznych, fizycznych, a także mechanicznych, jakimi się charakteryzują. To właśnie one sprawiają, że tworzywa sztuczne są tak chętnie stosowane.

Polimery to duże cząstki utworzone z wielu powtarzających się mniejszych jednostek zwanych merami, które stanowią podstawową strukturę polimeru. Poli(chlorek winylu), $-\text{[CH}_2\text{CHCl]}-$ stosowany powszechnie w przemyśle. Wytwarzany jest z chlorku winylu, $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ na drodze syntezy w procesie polimeryzacji. Proces polimeryzacji dzieli się na trzy etapy, do których zaliczamy: inicjację, propagację i terminację. W inicjacji dochodzi do rozerwania podwójnego wiązania w cząsteczce monomeru za pośrednictwem inicjatora np. nadtlenu benzoilu. Dzięki temu wytwarza się rodnik, do którego przyłącza się kolejny monomer. W etapie propagacji następuje wzrost łańcucha polimeru (dalsze przyłączanie monomerów). Proces kończy się etapem terminacji czyli zakończeniem wzrostu łańcucha polimerowego w momencie spotkania się rodnika z rodnikiem, powstaje wtedy obojętna cząsteczka, która nie jest już rodnikiem. Etap terminacji kończy się również poprzez dysproporcjonowanie. Cały etap polimeryzacji przedstawiony został poniżej na przykładzie tworzenia poli(chlorku winylu) – rysunek 1 [1].

W procesie syntezy uzyskuje się konkretny polimer, posiadający indywidualne właściwości, które można zmieniać oraz udoskonalać. W tym celu wykorzystywane są wszelkiego rodzaju dodatki t.j. środki pomocnicze (plastyfikatory, stabilizatory, modyfikatory) napełniacze np. węglan wapnia, talk, sadza lub grafit. Stosowanie dodatków umożliwia modyfikację określonych właściwości fizycznych, cieplnych i elektrycznych polimeru. Kolejność dodatku modyfikatora w procesie polimeryzacji zależy od syntetyzowanego związku

¹ karolina.j.osuch@gmail.com, Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologiczno-Chemiczny, Środowiskowe Koło Naukowe „Enviro” UwB, www.sknenviro.pl

i jego właściwości. Polimer wraz z składnikami pomocniczymi nazywany jest często, tworzywem polimerowym lub materiałem polimerowym. Należy pamiętać, że tworzywem sztucznym określamy często produkt lub materiał, który zawiera w swojej budowie tylko polimery [2].



Rys. 1. Schemat polimeryzacji łańcuchowej poli(chlorku winylu) [1]

W zależności od źródła pochodzenia polimeru klasyfikujemy je na naturalne (celuloza, DNA, białka) i syntetyczne (polipropylen, polistyren). Istnieje podział uwzględniający zachowanie polimeru podczas ogrzewania wyróżnia się polimery termoplastyczne (polipropylen, poli(chlorek winylu, poliuretany) oraz termoutwardzalne (żywice fenolowe i mocznikowe, silikony). Termoplasty w podwyższonej temperaturze mają zdolność przechodzenia w stan plastyczny, w przeciwieństwie do tworzyw termoutwardzalnych, które w takich warunkach tracą plastyczność i ulegają utwardzeniu. Kolejna klasyfikacja opiera się o wartość modułu sprężystości. Do tej grupy materiałów zaliczamy plastomery i elastomery. Plastomery to tworzywa sztuczne, które odkształcają się pod niewielkim obciążeniem. W tej klasie można wyróżnić termoplasty (poliwęglany, poli(metakrylan metylu), polistyren) i duroplasty (żywice epoksydowe i fenolowo-formaldehydowe). Duroplasty to tworzywa termoutwardzalne, które pod wpływem ogrzewania ulegają nieodwracalnemu procesowi sieciowania, co powoduje, że nie przechodzą one powtórnie w stan plastyczny. Elastomery należą do tworzyw naturalnych lub sztucznych

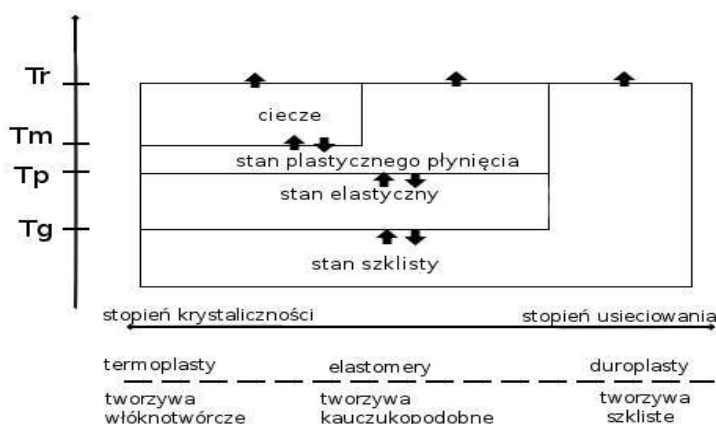
posiadających zdolność do odwracalnej deformacji pod wpływem działania sił mechanicznych, z zachowaniem ciągłości struktury [2].

Znajomość właściwości termicznych jest bardzo ważna po względem technologii i eksploatacji. Polimery i tworzywa polimerowe są poddawane działaniu temperatury podczas wytwarzania, przetwórstwa, użytkowania oraz w zakładach termicznego unieszkodliwiania odpadów. Ich właściwości termiczne są różne w każdym wymienionym etapie. Dlatego celem artykułu jest przedstawienie metod analizy termicznej, które pozwalają na wyznaczenie właściwości termicznych materiałów polimerowych. Dodatkowo będą omawiane techniki łączone, które umożliwiają na identyfikację produktów ubocznych, które mogą powstać podczas termicznej utylizacji.

1.1. Właściwości fizyko-chemiczne materiałów polimerowych

Rozpatrując właściwości fizyczne materiałów polimerowych należy wziąć pod uwagę zmiany związane z działaniem temperatury na właściwości tworzyw sztucznych, zarówno w obrębie struktury makromolekuły jak i długości łańcucha polimerowego.

Materiały polimerowe mogą występować w trzech stanach fizycznych: szklistym (polimery sztywne i kruche), elastycznym (wykazują duże, odwracalne deformacje), a także plastycznego płynięcia (ulegają trwałej deformacji pod działaniem sił zewnętrznych). Oprócz opisanej klasyfikacji stanów fizycznych znany jest podział polimerów ze względu na stopień usieciowania. Należy tu wymienić tworzywa szkliste, kauczukopodobne oraz włóknotwórcze. Rysunek 2 przedstawia schemat obu zebranych klasyfikacji polimerów, który prezentuje zależność między wybranymi czynnikami, a właściwościami danego tworzywa sztucznego [3].



Rys. 2. Stany fizyczne polimerów w zależności od stopnie krystaliczności lub usieciowania oraz temperatury [3]

Na osi Y zostały uwzględnione przemiany termiczne występujące dla danego tworzywa sztucznego. Analizując tworzywa termoplastyczne czyli materiały o największym stopniu krystaliczności i najmniejszym stopniu usieciowania wnioskować można, iż są to tworzywa włóknotwórcze i podczas ogrzewania obserwuje się następujące przejścia: szkliste (temperatura zeszklenia T_g), przejście w stan plastycznego płynięcia (temperatura T_p), topnienie (T_m), jak również rozpad termiczny (temperatura T_r). Odmiennymi tworzywami są duroplasty o bardzo dużym stopniu usieciowania. Wykazują stan szklisty w całym zakresie temperatur [3].

Dodatkowo, istotną zależnością są rodzaje przejść termicznych polimerów. Wyodrębnia się przejścia I rodzaju i II. W przejściach I rzędu wyróżnia się temperaturę topnienia (T_m), która charakteryzuje przejście układu ze stanu stałego w ciekły. Przejścia II rodzaju cechują takie wartości jak: temperatura zeszklenia (T_g), określająca przejście ze stanu szklistego do elastycznego i odwrotnie. Temperatura płynięcia (T_p), która wskazuje na przejście ze stanu elastycznego do plastycznego i na odwrót [4].

Pomiędzy temperaturą zeszklenia (T_g), a temperaturą topnienia (T_m) w stanie elastycznym pojawiają się ruchy segmentowe, które polegają na wzajemnym przemieszczaniu cząsteczek polimerów względem siebie. Dodatkowo poszczególne segmenty mogą wykonywać ruchy obrotowe. Zmiana w obrębie makrocząsteczki może odbywać się jedynie pod wpływem przyłożenia siły zewnętrznej, wtedy możliwe jest zaobserwowanie drgań rotacyjnych i oscylacyjnych. Odwrotna sytuacja zachodzi w stanie szklistym, gdzie wszystkie makrocząsteczki zachowują między sobą niezmiennie położenie [4].

Wiązania występujące w cząsteczkach polimerów mają określoną energię dysocjacji. Podczas wzrostu temperatury wzrasta częstotliwość drgań termicznych atomów i rośnie energia kinetyczna. Stan ten powoduje wiele zmian molekularnych i termicznych polimerów m. in. rozrywane są słabsze wiązania międzycząsteczkowe, pogarszają się właściwości mechaniczne oraz następuje termiczne rozerwanie, kiedy energia kinetyczna zrówna się lub przewyższy energię dysocjacji wiązania międzyatomowego [4].

1.2. Metody analizy termicznej

Analiza termiczna (ang. *Thermal Analysis*, *TA*) jest zespołem metod, które określają zmiany wybranych właściwości fizycznych analizowanych substancji np. polimeru, pod wpływem różnic temperatury w warunkach kontrolowanego programu temperaturowego. Obejmują zmiany właściwości fizycznych w zakresie temperatury, entalpii, masy, jak również właściwości elektrycznych, mechanicznych i innych. Niniejsze techniki są jednymi z najbardziej popularnych metod służących do określenia ilościowego i jakościowego składu fazowego i chemicznego, jak również do wyznaczenia parametrów kinetycznych

i termodynamicznych reakcji. Tabela 1 przedstawia przemiany fizyczne badane za pomocą metod analizy termicznej, zaś tabela 2 reakcje chemiczne [5].

Metody termiczne ze względu na sposób ogrzewania próbki dzieli się na statyczne i dynamiczne. Podczas analizy termicznej statycznej obserwuje się zmiany skokowe temperatury, które utrzymywane są do osiągnięcia przez składniki próbki równowagi termodynamicznej. Dynamiczna analiza termiczna stosowana jest przy stopniowym, zwykle liniowym, wzroście lub obniżeniu temperatury. Aktualnie powszechnie wykorzystuje się metody dynamiczne, ze względu na krótki czas analizy badanej próbki [5].

Tabela 1. Przemiany fizyczne badane za pomocą analizy termicznej [5]

Przemiany termiczne	Efekt termiczny		Ubytek masy	
	endotermiczny	egzotermiczny	ubytok	przyrost
Przemiana krystaliczna	x			
Przemiana szklista	x			
Topnienia	x			
Krystalizacji		x		
Parowania	x		x	
Sublimacji	x		x	
Adsorpcji lub absorpcji		x		x
Desorpcja	x		x	

Tabela 2. Reakcje chemiczne badane za pomocą analizy termicznej [5]

Przemiany termiczne	Efekt termiczny		Ubytek masy	
	endotermiczny	egzotermiczny	ubytok	przyrost
Dehydratacja lub desolwatacja	x		x	
Rozkład	x	x	x	
Reakcje ciało stałe-ciało stałe	x	x	x	
Reakcje ciało stałe-ciecz	x	x	x	
Reakcje ciało stałe-gaz	x	x		x
Reakcje redox	x	x	x	

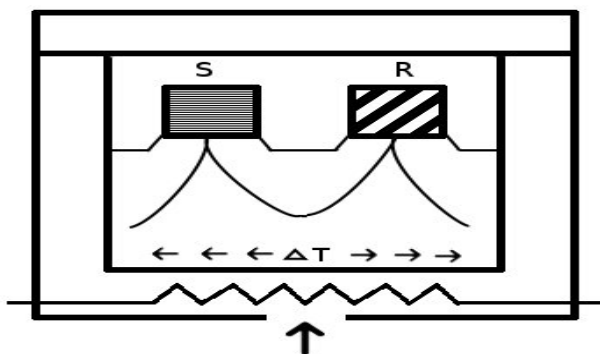
Największe znaczenie spośród technik analizy termicznej zyskała różnicowa analiza termiczna (DTA), skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) oraz termogravimetria (TGA).

Wyniki analizy termicznej przedstawione są w postaci krzywych obrazujących zależność mierzonej właściwości fizycznej od temperatur, tzw. termogramów. Na osi odciętych przypisana jest temperatura lub czas, zaś na osi rzędnych zmiana wybranych właściwości fizycznych np. energii ze wskazaniem na zmianę endotermiczną lub egzotermiczną [5].

1.2.1. Różnicowa analiza termiczna (DTA)

Różnicowa analiza termogravimetryczna (ang. *Differential Thermal Analysis, DTA*) jest techniką, w której następuje pomiar różnicy temperatur (ΔT) między próbką badaną (T_s), a materiałem odniesienia (T_i). Obie substancje poddane są ogrzewaniu w jednakowych warunkach. Różnice temperatur rejestruje się w funkcji temperatury (T) lub czasu (t) [5].

Różnicę temperatur można zmierzyć za pomocą układu różnicowego termopar, który zawiera dwa termoelementy. Jeden z nich służy do pomiaru temperatury próbki badanej, zaś drugi rejestruje materiał odniesienia. W różnicowej analizie termicznej jako substancje odniesienia wykorzystuje się taki materiał, który podczas ogrzewania lub studzenia nie wykazuje reakcji związanych z wydzielaniem albo pochłanianiem ciepła. Do takich materiałów zaliczamy Al_2O_3 lub MgO . Można również zastosować pusty tygielek jako próbkę odniesienia [6].



Rys. 3. Budowa czujnika DTA [7]

Wynikiem otrzymanej analizy jest termogram lub krzywa termiczna DTA zobrazowana w postaci wykresu. Na termogramie zebrane są charakterystyczne piki, które pozwalają na interpretacje przemian termicznych zachodzących podczas analizy.

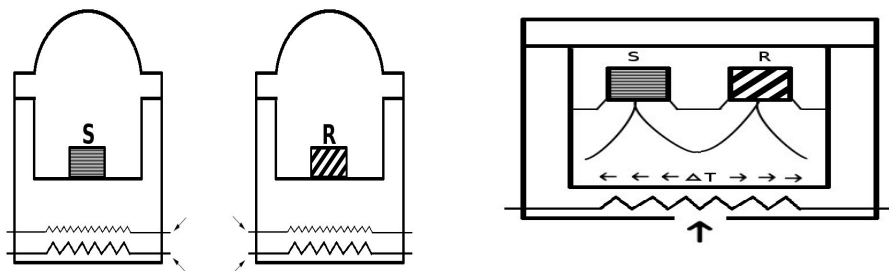
Każdy pik można opisać następującymi parametrami, rozpoczynając od powierzchni i kształtu piku można wyróżnić szerokość (w), wysokość (h), powierzchnię (S) i współczynnik kształtu (s). Do parametrów związanych z temperaturami należą temperatury topnienia (T_m), temperatury zeszklenia (T_g), temperatury początku piku (T_i) oraz temperatury degradacji termicznej. Rodzaje parametrów w analizie piku są niezależne od czasu i temperatury, ale od warunków wykonania pomiarów i właściwości fizycznych analizowanych substancji. Powierzchnia pod pikiem jest proporcjonalna do pochłanianego lub wydzielanego ciepła (entalpii) czyli od rodzaju przemian endotermicznych i egzotermicznych [5,6].

1.2.2. Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

Skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) jest metodą termoanalityczną, komplementarną do różnicowej analizy termicznej. Różnica widnieje w pomiarze próbek, gdzie w DSC rejestruje się różnicę energii pomiędzy materiałem odniesienia (T_i), a próbką badaną (T_s), zaś DTA służy do pomiaru różnicy temperatur. Podczas analizy rejestrowana jest energia elektryczna i niezbędna (do utrzymania zerowej różnicy temperatur między próbkami) [5,7].

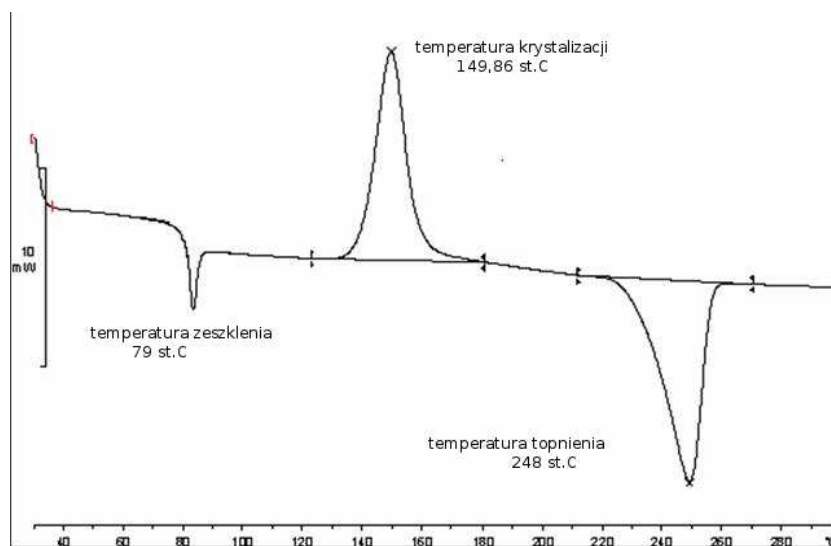
Na rynku spotyka się dwa modele DSC: aparat wykorzystujący kompensację mocy do utrzymania zerowej różnicy temperatur pomiędzy próbkami (ang. *Power Compensation*) oraz aparaturę z użyciem stałej szybkości ogrzewania wraz z układem wykrywania różnicowej temperatury jako różnicy w przepływie ciepła pomiędzy próbkami (ang. *Heat Flux*). Pierwszy aparat posiada w swojej budowie oddzielne miejsca grzewcze i piece dla próbki badanej i materiału odniesienia. Do obu pieców dostarczana jest taka moc, aby temperatura zmieniała się zgodnie z programem temperaturowym. Różnica energii pomiędzy próbką badaną, a materiałem odniesienia jest odwzorowana na krzywej DSC. Budowa drugiego modelu DSC przypomina DTA. Składa się z pojedynczego pieca, gdzie wspólnie mierzone są próbki. Oba aparaty do DSC przedstawione są na rysunku 4.

Podczas liniowego ogrzewania pieca do dwóch próbek płynie ten sam strumień ciepła. Kiedy w próbce zachodzi przemiana, pojawia się sygnał pomiarowy proporcjonalny do różnicy strumieni cieplnych. Aparat DSC w swojej budowie posiada kalorymetr, który umożliwia zbadanie kaloryczności, a także ilość ciepła w próbce. Element ten odróżnia DSC od DTA [7].



Rys. 4. Budowa dwóch czujników do skaningowej kalorymetrii różnicowej.
Z lewej strony DSC – power compensation, zaś z prawej DSC – heat flux [7]

Na krzywych DSC podobnie jak w DTA rejestrowane są efekty termiczne, które przedstawione są na rysunku 5. Ilustruje on temperatury przemiany dla poli(tereftalanu etylenu).



Rys. 5. Krzywa DSC poli(tereftalanu etylu),PET [10]

Do przemian egzotermicznych należy temperatura krystalizacji, która wynosi 149,86°C. Przemiany egzotermiczne to temperatura zeszklenia (79°C) oraz temperatura topnienia (248°C). Temperatura zeszklenia świadczy o dużych zmianach pojemności cieplnej (ΔH) przy przejściu w stan szklisty. Pojemność cieplna (C) wyraża ilość ciepła dQ , (przyrost entalpii, ΔH) pochłonięta przez próbkę polimeru podczas jej ogrzewania do temperatury T , dT i wykorzystana na zwiększenie energii drgań elementów struktury [4].

$$C = dQ/dT = dH/dt \quad (1)$$

Proces topnienia polimerów przedstawiony jest w postaci szerokiego, rozmytego piku na skutek opóźnienia cieplnego. Wynika ono z oporu cieplnego w czasie topnienia. Opóźnienie cieplne należy wyznaczać przez porównanie trzech termogramów dla naczynka pustego, badanej próbki i wzorca. T_m określa najwyższy pik na termogramie. Ciepło topnienia (entalpie topnienia) wyznacza się z pomiarów powierzchni (S) pod pikiem temperatury topnienia zależność (dH/dt od T) badanej próbki polimeru (S_p) i wzorca (S_w) [4].

$$Q_m = \Delta H_m = [(S_p) * m_w / S_w * m_p] \Delta h_w \quad (2)$$

Gdzie: m_p i m_w – masa użytej próbki polimeru i wzorca, ΔH_w – ciepło topnienia wzorca.

Tylko w metodzie DSC można określić ciepło właściwe polimerów (c_p), które definiuje się jako ilość ciepła wydzielanego lub zaabsorbowanego (dQ) w stałej objętości (V) lub przy stałym ciśnieniu (p) na jednostkę masy. Ciepło właściwe wyznacza się z krzywej termicznej zmian pojemności cieplnej dH/dT względem T [4].

$$c_p = (C_p * m_w / C_w * m_p) c_w \quad (3)$$

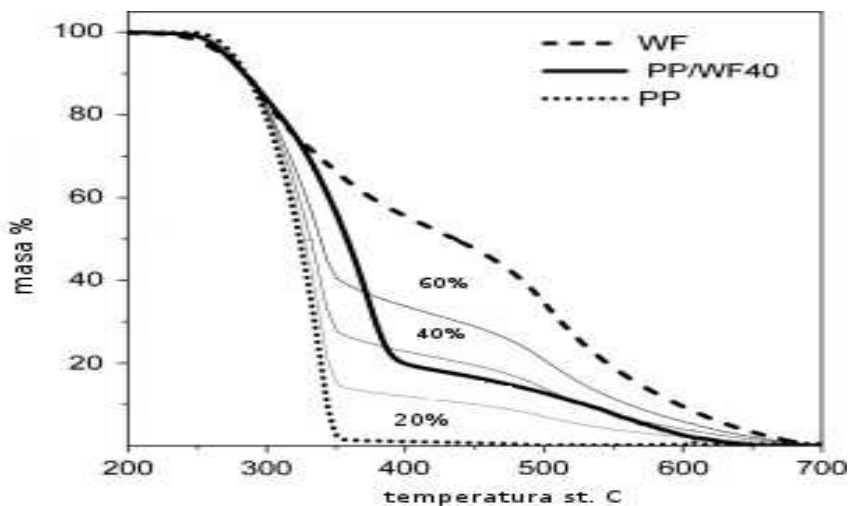
Gdzie: m_p i m_w – masa próbki i wzorca, c_w – ciepło właściwe wzorca.

1.2.3. Termogravimetria (TGA)

Termogravimetria (ang. *Thermogravimetry*, TGA) jest metodą termiczną, w której rejestruje się zmiany masy próbki badanej podczas różnic temperatur, rejestrując wzrost lub ubytek masy. Pomiary można prowadzić metodą statyczną lub dynamiczną. W pomiarze dynamicznym obserwuje się zmiany masy próbki w funkcji czasu przy ogrzewaniu w stałej temperaturze. Pomiar taki nazywamy izotermicznym. W pomiarze dynamicznym rejestruje się zmianę masy próbki jako funkcje temperatury przy stałej szybkości ogrzewania.

Przy pomiarze ubytku wagi pomocne są termowagi sprężynowe lub belkowe. Pracujące w atmosferze powietrza, tlenu, argonu lub w próżni. Wagi posiadają bardzo wysoką czułość. W skład budowy aparatury TGA wchodzi również piec, który umożliwia ogrzewanie próbek do temperatur 1500 i/lub 1800 °C [5].

Wynikiem pomiaru analizy termogravimetrycznej jest termogram przedstawiony na rysunku 6. Ilustruje ubytek masy trzech różnych materiałów wraz ze wzrastającą temperaturą polipropylenu, polipropylenu z 40% włókien wełnianych oraz same włókna wełniane.



Rys. 6. Krzywa TGA polipropylenu (PP), włókien wełnianych (WF) i mieszaniny PP z WF [11]

Zmiana masy jest jednym z wielu czynników do wyznaczenia odporności cieplnej badanej próbki. Odporność cieplną stosuje się do określenia dopuszczalnej temperatury użytkowania. Pozwala na wyznaczenie w jakich temperaturach i w jakim czasie zmieniają się właściwości polimerów, które wpływają na zastosowanie danego materiału lub wykluczenie go z eksploatacji [4].

Za pomocą metody TGA wyznacza się rozszerzalność cieplną (alfa), która definiuje się jako przyrost objętości właściwej (v) próbki polimeru w gradiencie temperatur (T). Objętość właściwa jest to objętość na jednostkę masy danej próbki polimeru. Rozszerzalność cieplna zależy od sił międzycząsteczkowych. Długość wiązań w cząsteczce polimeru jest niezależna od temperatury, dlatego rozszerzalność cieplna polimerów jest mniejsza niż rozszerzalność cieczy małych cząsteczkowych [4]. Za pomocą technik łączonych razem z TGA możliwe jest oznaczenie produktów ubocznych rozkładu próbki.

1.3. Techniki łączone

Współczesna aparatura pozwala na możliwość łączenia technik nie tylko w obrębie analizy termicznej, ale również z innymi technikami instrumentalnymi. Obecnie stosuje się trzy typy połączeń technik pomiarowych, do których należą: techniki jednoczesne, sprzężone i jednoczesne współdziałające nieciągłe. Techniki jednoczesne obejmują badania próbki w tym samym czasie za pomocą dwóch lub większej ilości technik np. skaningowa kalorymetria różnicowa z termogravimetrią (DSC-TG). Podczas oddzielnej interpretacji widm w DSC i TG można zauważyć różnice pomiędzy

charakterystycznymi temperaturami przemian na obu krzywych nawet o kilka stopni. DSC i TG są technikami, które wzajemnie się uzupełniają. Dzięki temu pozwalają na pełną interpretację wyników termooanalitycznych.

Jednoczesne techniki sprzężone obejmują badania próbki za pomocą dwóch lub więcej technik instrumentalnych, które połączone są łącznikiem, działając niezależnie. Do tego typu technik należy termograwimetria sprzężona ze spektrometrią mas (TGA-MS) oraz ze spektrometrią w podczerwieni z transformacją Fourier'a (TGA-FTIR), które umożliwiają badanie gazów odlotowych podczas degradacji termicznej. Metoda oznaczeń w FTIR polega na pomiarze absorpcji promieniowania podczerwonego przez cząsteczkę na skutek ruchów oscylacyjnych między atomami grup funkcyjnych. Etapem kończącym pomiar jest interpretacja widma IR, z którego uzyskuje się informację o grupach funkcyjnych oraz o rodzajach wiązań, które znajdowały się w badanej cząstce. Najpopularniejszą techniką w spektrometrii masowej jest detekcja kwadрупolowa. Skład jakościowy i ilościowy określany jest na podstawie współczynnika masy do ładunku. Wynikiem pomiarów jest widmo masowe, które dodatkowo umożliwia określenie liczby masowej agalitu [5,8].

Techniki jednoczesne współdziałające nieciągłe pozwalają na pomiar badanej próbki za pomocą dwóch lub więcej technik sprzężonych, które nie posiadają łączenia. Wyróżniamy termograwimetrię z chromatografią gazową (TGA-GC), gdzie pobiera się porcje lotnych produktów ubocznych za pomocą np. mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME). Dzięki niej możliwy jest nastrzyk gazów do kolumny chromatograficznej, na której zachodzi rozdzielanie składników mieszaniny w wyniku podziału między fazą ruchomą, a stacjonarną. Fazą ruchomą jest gaz nośny np. argon, który przenosi składniki próbki na kolumnę, zaś fazą stacjonarną krzemionka. Po analizie dostajemy chromatogram, z którego wyliczany jest czas retencji, indeks retencji oraz zerowy czas retencji, jak również obliczane jest pole powierzchni pod pikiem i porównywane z wzorcem [5,9].

2. Podsumowanie

Metody analizy termicznej są najczęściej wykorzystywanymi metodami do badań rozkładów termicznych materiałów polimerowych. Stosowanie tych technik dostarcza, na podstawie krzywych termicznych, informacji na temat zachowania się polimerów w zdefiniowanych temperaturach. Termogramy stanowią zbiór informacji o temperaturach fazowych i rozkładu, a także umożliwiają określenie ilości ciepła wydzielanego lub pochłoniętego podczas przemian termicznych. W analizie termograwimetrycznej możliwe jest śledzenie ubytku lub przyrostu masy polimerów podczas zmian temperatur, a także obserwacja wydzielających się produktów rozkładu. W analizie termograwimetrycznej nie jesteśmy w stanie dowiedzieć się czy wydzielane gazy są obojętne czy szkodliwe dla środowiska naturalnego. Do takiej analizy

trzeba zastosować techniki łączone, które pozwolą na identyfikację z jakimi produktami gazowymi można spotkać się podczas spalania materiałów polimerowych, co może stanowić przesłankę dla producentów i osób zarządzających bezpieczeństwem ekologicznym kraju.

Podziękowania

Serdecznie dziękuje Pani Doktor Agnieszce Zofii Wilczewskiej za pomoc w praktycznym poznaniu metod analizy termicznej i opiekę merytoryczną.

Praca pod jej kierunkiem w Pracowni Analizy Termicznej umożliwiła powstanie tego artykułu.

Literatura

1. J.W. Nicholson, Chemia polimerów, wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996.
2. J. Koszkuł, Materiały polimerowe, wyd. Politechnika Częstochowska, Częstochowa 1999.
3. W. Łużny, Wstęp do nauki o chemii polimerach, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 1999.
4. J.F. Rabek, Współczesna wiedza o polimerach, wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2008.
5. M. Wesołowski, Współczesne metody analizy termicznej, Laboratorium – Przegląd Ogólnopolski, 3/2007, s. 40-44.
6. J. L. Kulp, P.F Kerr, Improved differential thermal analysis, Columbia University, New York.
7. H. K. D.H Bhadeshia, Differential Scanning Calorimetry, University of Cambridge
8. Z. Kęcki, Podstawy spektroskopii molekularnej, wyd. Naukowe PWN, Warszawa 1992.
9. Z. Witkiewicz, Podstawy chromatografii, WNT, Warszawa 2000.
10. R. R. Hegde, M. G. Kamath, A. Dahiya, Polymer Crystallinity, <http://web.utk.edu/~mse/Textiles/Polymer%20Crystallinity.htm>
11. L. Conzatti, F. Giunco, P. Stagnaro, A. Patrucco, C. Marano, Composites, M. Rink, E. Marsanod, Composites based on polypropylene and short wool fibres, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, V 47, 2013, Pages 165–171.

ZASTOSOWANIE TECHNIK TERMOANALITYCZNYCH I ŁĄCZONYCH W BADANIU WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Streszczenie

W przeciągu ostatnich dziesięciu lat obserwowany wzrost w zakresie produkcji materiałów polimerowych. Wynika on z faktu wzmożonego popytu na tworzywa sztuczne, które posiadają doskonałe właściwości chemiczne, cieplne oraz mechaniczne. Materiały te są przedmiotem zainteresowania wielu naukowców.

W artykule zostaną przedstawione techniki termooanalityczne badające właściwości fizyko-chemiczne polimerów, do których należą m. in. różnicowa analiza termogravimetryczna (DTA), skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) oraz termogravimetria (TG). Omawiane techniki dostarczają informacji na temat temperatur przemian fazowych i rozkładu, a także produktów ubocznych procesu spalania. Dodatkowo DSC umożliwia pomiar ilości ciepła, zaś TG określa zmianę masy próbki oraz jej rozszerzalność cieplną. W niniejszej pracy zaprezentowane zostaną możliwości łączenia aparatury nie tylko w obrębie technik termooanalitycznych, ale również z innymi metodami instrumentalnymi np. chromatografią gazową, spektroskopią w podczerwieni lub spektrometrią mas.

Słowa kluczowe: materiał polimerowy, techniki termooanalityczne, metody instrumentalne

APPLICATION OF THERMAL AND COMBINED ANALYSIS TECHNIQUES IN STUDY OF POLYMERIC MATERIALS PROPERTIES

Abstract

For the last ten years increase in the production of polymeric materials is observed. It results from the increased demand for plastics, which have excellent chemical, thermal and mechanical properties. These materials are of interest to many researchers.

In the article, different thermoanalytical techniques, such as, differential scanning calorimetry (DSC), differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG), exploring physical and chemical properties of polymers will be presented. Discussed analytical techniques will provide information about temperature of phase transition and decomposition, as well as, side products of plastics-burning process. Additionally, the DSC allows measurement of the amount of heat, and the TG allows to define mass changes and expansibility of sample. This article will present the possibility of combining different analytical apparatus not only within thermoanalytical techniques, but also with others instrumental methods, such as, gas chromatography, infrared spectroscopy and mass spectroscopy.

Keywords: polymeric materials, thermoanalytical techniques, instrumental methods

Zastosowanie biomateriałów w medycynie na przykładzie endoprotezy stawu biodrowego

1. Wstęp

Choroba zwyrodnieniowa stawu biodrowego istnieje od dawna. Ludzie dotknięci tą dolegliwością cierpieli z powodu odczuwanego bólu, byli ograniczeni ruchowo i mieli problemy z prawidłowym funkcjonowaniem w życiu codziennym. Dziś schorzenie nadal jest obecne w życiu ludzkim, ale popularne jest leczenie tej dolegliwości. W Polsce i na świecie stale rośnie liczba wszczepianych endoprotez. Stosowane są przede wszystkim przez kobiety, ale ostatnio stają się popularne wśród mężczyzn, zniwelowania bólu i ułatwienia samodzielnego, prawidłowego funkcjonowania w życiu codziennym to cel nadrzędny. Endoprotezy są przede wszystkim wykonane ze stopów metali, ale ostatnio popularny jest tantal, który ma strukturę bardzo podobną do kości, która przerasta go i daje dobre umocowanie protezy. Niestety jest on nadal bardzo drogi.

1.1. Biomateriały

Biomateriały są przeznaczone do pełnienia określonych funkcji biologicznych w żywym organizmie po zastąpieniu, stałym lub czasowym, uszkodzonych lub chorych narządów albo ich części. Powinny one posiadać podobne właściwości do tkanek żywych oraz być zdolne do przejęcia ich funkcji. W stosunku do tkanek powinny być obojętne pod względem chemicznym i immunologicznym [1]. Główną cechą odróżniającą biomateriały od innych grup materiałów jest ich zdolność do pozostawania w środowisku biologicznym bez powodowania uszkodzeń w otoczeniu, nie będąc jednocześnie podatnym na urazy w trakcie trwania procesów fizjologicznych. Dlatego biomateriały odnoszą się wyłącznie do zastosowań medycznych [2]. Zgodnie z ustaleniami Konferencji Biomateriałów z roku 1982 (Biomaterials Consensus Conference at the National Institute of Health) przyjęto, że biomateriał to każda inna substancja niż lek albo kombinacja substancji syntetycznych lub naturalnych. Może być użyta w dowolnym czasie i ma za zadanie uzupełnianie lub zastąpienie tkanek narządu lub jego części w celu spełnienia ich funkcji [3]. Materiały implantacyjne powinny charakteryzować

¹ Email: klaudia.klima93@gmail.com, Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Koło Naukowe Metaloznawców, <http://www.wip.pcz.pl/>

się biotolerancją, brakiem toksyczności, rakotwórczości, alergii, uczuleń, reakcji chemicznych z tkanką i płynami ustrojowymi. Powinny posiadać wysoką odporność na korozję oraz stabilność własności fizycznych i mechanicznych. Biotolerancja jest bardzo ważnym aspektem wszczepiania ciał obcych. Nieprawidłowe dopasowanie implantu może doprowadzić do ostrych i chronicznych reakcji, a nawet do stanu zapalnego [4]. Przyjmuje się, że tytan wchodzący w skład implantów nie wywołuje reakcji alergicznej. Nietolerancja tytanu występuje niezwykle rzadko nawet u osób uczulonych na inne metale, takie jak nikiel, chrom itp. i bardziej jest związana z indywidualnymi genetycznymi cechami danej osoby niż z obiektywnym potencjałem uczulającym tytanu [5]. Biokompatybilność, czyli akceptowanie przez organizm i stworzonych w sposób, który zapewni największą odporność na korozję, niszczenie i zużycie. Panewka i trzpień mogą być mocowane bezpośrednio lub za pomocą specjalnego kleju zwanego cementem. Wybór rodzaju i techniki operacyjnej zależy od zaawansowania zmian zwyrodnieniowych, wieku pacjenta i jego stanu zdrowia.

W inżynierii biomateriałów głównym zagadnieniem dla ortopedii jest dobór materiałów na endoprotezy. W nowoczesnych konstrukcjach endoprotez znajdują zastosowanie różnorodne materiały takie jak: metale i ich stopy, ceramika, tworzywa sztuczne, kompozyty i włókna węglowe [6,7].

1.2. Przykłady zastosowania biomateriałów

Najważniejsze obszary zastosowania endoprotez pokazuje rys. 1.



Rys. 1. Najważniejsze obszary zastosowania biomateriałów [7]

Rosnące zapotrzebowanie, obniżający się wiek użytkowników biomateriałów, wysokie wymagania, jakie medycyna stawia materiałom na implanty sprawiają, że stosowane obecnie w medycynie materiały należą do jednych z najdroższych wytwarzanych przez człowieka [8]. Pociąga to za sobą konieczność zastosowania najnowszych materiałów i technologii w celu zapewnienia możliwie daleko idącej analogii struktury substytutu i jego funkcji. Biomateriały mają szerokie zastosowanie. Stosowane są między innymi, jako materiały dla kardiologii, chirurgii twarzowo-szczękowej czy w omawianych endoprotezach.

2. Historia endoprotezy stawu biodrowego

Endoproteza stawu biodrowego dla wielu ludzi należy do ważnych aspektów życia. Implanty wszczepiane są od wielu lat w celu zmniejszenia bólu i polepszenia życia. Od dawna schorzenie stawu biodrowego nękały ludzi, co było impulsem dla naukowców, którzy zaczęli opracowywać pierwsze modele endoprotez.

Choroba zwyrodnieniowa stawu biodrowego, została opisana dopiero w wieku XX przez Archibald Garrod'a. Choroba ta polega na stopniowej destrukcji chrząstki stawowej, warstwy podchrzęstnej kości, torebki stawowej i innych tkanek tworzących staw. Chrząstka traci swoje właściwości amortyzujące i zmniejszające tarcie powierzchni stawowych. Na powierzchni głowy kości udowej oraz obrzeżach panewki stawowej powstają wyrośla kostne (osteofity), które dodatkowo ograniczają ruch oraz powodują dalszą przyspieszoną destrukcję powierzchni stawowych [8]. W pierwszych zabiegach leczenia zwyrodnienia stawu biodrowego stosowano metalowe, ceramiczne lub szklane powłoki. Kilka lat później Smith Petersen wprowadził protezę, składającą się z metalowego pokrycia głowy kości udowej i metalowej sztucznej panewki. Niestety okazało się to niepowodzeniem, ponieważ w krótkim czasie doprowadziły one do artrozy stawu biodrowego.

W kolejnym modelu Wiles'a, zastosowano całkowitą metalową protezę mocowaną do kości za pomocą śruby. Użyto także wkładkę polietylenową, lecz nie spełniała ona wymogów, ponieważ ulegała szybkiemu zużyciu, a drobne fragmenty polietylenu odkładały się w postaci złogów w tkankach otaczających i powodowały reakcję wokół ciała obcego, prowadzącą w konsekwencji do obłuzowania endoprotezy [8]. Po kolejnych próbach cennym odkryciem okazała się być proteza Birmingham Hip Resurfacing. Na rysunku 2 pokazano umieszczenie implantu w stawie biodrowym metodą BHR. Jest to tak zwana proteza metal – metal, czyli o obu powierzchniach trących wykonanych z metalu. Protezy te są niezwykle trwałe, bo ich żywotność sięga nawet 30 lat. W ciągu ostatnich 8 lat przeszczepiono ok. 3000 tych protez, a powikłania są nikłe, sięgające 1%. Do najważniejszych zalet tej metody należy fakt, iż możliwe było zachowanie anatomicznego ułożenia głowy i szyjki udowej

w panewce, co eliminuje ryzyko zwichnięcia. Pozwala także aktywne uprawianie sportu, oraz dużą wytrzymałość powierzchni trących umożliwiając poprawę trwałości eksploatacyjnej, oraz uniknięcie rewizji z powodu zużycia. Z kolei istotne jest, aby proteza była osadzona na zdrowej, niezmienionej osteoporotycznie kości. Porównanie kości zdrowej i kości z objawem osteoporozy pokazuje rys. 3. Nieprzestrzeganie tego warunku oraz błędy techniczne w czasie operacji (nadcięcie szyjki) powodowały powikłania (0,5%) w postaci złamania szyjki kości udowej, szczególnie w ciągu pierwszych 6 tygodni po operacji [9].



Rys. 2. Metoda BHR wszczepiania protezy [10]



Rys. 3. Porównanie zdrowej kości i zmienionej osteoporotycznie [11]

3. Opis endoprotezy stawu biodrowego

Endoproteza stawu biodrowego to implant wszczepiany pacjentom w miejsce chorego stawu. Implant ten składa się z następujących części:

Głowy endoprotezy – wykonanej głównie z materiałów metalicznych lub ceramicznych. Głowa metaliczna ściera materiał, z którego wykonana jest panewka z szybkością ok. 0,1 mm w ciągu roku, głowa ceramiczna poniżej

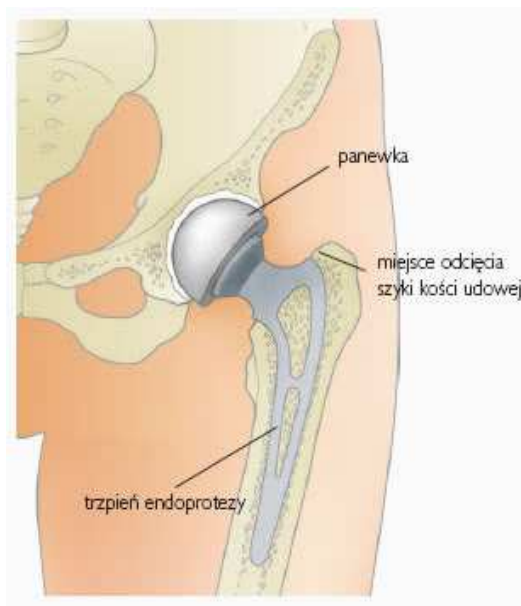
0,1 mm rocznie. Szybkość ścierania jest zmienna i zależy od wagi pacjenta, jego trybu życia czy wreszcie samego materiału panewki. [2, 12, 13].

Panewki (przedstawiona na rys. 4.) – która w endoprotezach cementowych stanowi element sferyczny wykonany z polietylenu osaczonego na cemencie kostnym. Panewka w endoprotezach bezcementowych składa się z dwóch elementów: części zewnętrznej (metalowej) oraz wewnętrznej (wkładki polietylenowej).

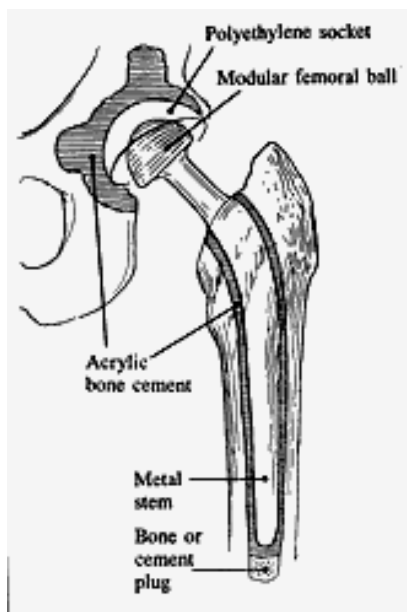
Część metalowa ma kształt sferyczny lub stożkowy i jest wkręcana do kości panewki lub wbijana do przygotowanego łoża ("press-fit") z możliwością dodatkowego przymocowania śrubami. Wewnętrzna część wkładki polietylenowej może być metalowa, co dodatkowo zwiększa wytrzymałość na ścieranie [2, 12, 13].

Trzpienia (pokazany na rys. 4 i 5), który podobnie jak zewnętrzna część panewki wykonany jest ze stopu chromowo-kobaltowego.

Powierzchnia trzpienia posiada w całości lub częściowo porowatą powierzchnię ułatwiającą zrost protezy z kością, co wpływa na lepsze i trwalsze osadzanie. W niektórych typach endoprotez bezcementowych trzpień pokryty jest porowatą warstwą hydroksyapatytu [2,12,13].



Rys. 4. Endoproteza stawu biodrowego [14]



Rys. 5. Miejsce i sposób inicjacji protezy [15]

3.1. Materiały i metody stosowane w przypadku endoprotezy stawu biodrowego

Wieloletnie doświadczenia eksploatacyjne pozwoliły wyselekcjonować materiały, do zastosowań biomedycznych. Spełniają one podstawowe wymagania dotyczące odporności korozyjnej, odpowiednich właściwości mechanicznych czy biotolerancji. Spośród materiałów metalicznych należy tu wąska grupa stali austenitycznych, stopy kobaltu oraz stopy tytanu.

Stopy tytanu uważane są za najbardziej biozgodny materiał metaliczny, dlatego też często poddawane są obróbkom cieplnym, które zapewniają podwyższenie właściwości wytrzymałościowych. Jednym z procesów, któremu poddawany jest tytan w celu polepszenia właściwości, jest azotowanie jarzeniowe. Metoda ta polega na tym, iż zjonizowane cząsteczki gazu stanowiącego atmosferę komory ulegają rozpędzeniu w polu elektrycznym. Przy zderzeniu z podłożem, które azotujemy, (czyli katoda) oddają część swojej energii kinetycznej powodując nagrzanie obrabianego metalu. Na skutek zderzenia następuje wzbudzenie lub jonizacja gazu. Na powierzchni katody zachodzi: implantacja, chemisorpcja, rozpylanie. Parametry tego procesu są następujące: materiał obrabiany, czas, temperatura, aktywność atmosfery, (czyli ciśnienie, skład gazu, gęstość prądu, wyładowania). Metoda ta służy tylko do azotowania materiałów przewodzących. [16]

Stopy Co-Cr-Mo oraz *stale austenityczne* wykazują znacznie większą odporność na zużycie. Dodatkowym atutem wymienionych stopów jest umocnienie subwarstwy powierzchniowej w skutek oddziaływania naprężeń na drodze przemiany martenzytycznej lub przez powstanie nanokrystalicznej struktury w warstwie wierzchniej. Okazuje się, że współczynniki tarcia materiałów metalicznych i ceramiki w parze z panewką polietylenową są niższe niż dla par tarcowych metal-metal. Jednakże zużycie polietylenu jest znacznie większe, co potwierdzają badania *in vivo* realizowane za pomocą zdjęć rentgenowskich. Wynika z tego, że reakcje tkankowe zależą od rodzaju, a przede wszystkim od wielkości produktów zużycia. W przypadku kombinacji metalicznej głowy z polietylenową panewką w tkankach okołowszczepowych identyfikowano różnorodne części: zarówno bardzo drobne cząstki metalowe pochodzące od tytanowego trzpienia i stalowej głowy. Zaobserwowano też cząstki cementu kostnego, a także produkty zużycia PE o różnych wymiarach. Natomiast po usunięciu endoprotezy typu Al/PE obserwowano jedynie drobne cząstki zużycia polietylenu. Świadczy to o większej odporności na zużycie ceramiki oraz o tym, że w przypadku ceramicznych elementów trących występują mniejsze opory ruchu. W wielu publikacjach pojawia się propozycja poprawy warunków tarcia w układach metal-PE przez modyfikacje warstwy wierzchniej metalu technikami inżynierii powierzchni, np. przez azotowanie lub nanoszenie cienkich pokryć ceramicznych [9,16].

W przypadku endoprotez metalowych można zaobserwować różne rodzaje zużycia; zarówno ścierne, adhezyjne jak też zużycie wtórne, pojawiające się przy udziale produktów zużycia pozostających w strefie tarcia. *Endoprotezy ceramiczne* wykazały znacznie mniejsze zużycie. Poza tym produkty zużycia są lepiej tolerowane przez organizm niż produkty zużycia metali. Duży wpływ na ograniczenie ilości produktów zużycia i współczynników tarcia w ceramicznych endoprotezach miało zmniejszenie wielkości ziarna ceramiki w porównaniu z wczesnymi protezami wykonanymi tylko z tlenku glinu. Dowiedziono, że także endoprotezy ceramiczne nie gwarantują bezawaryjnej długoterminowej eksploatacji w organizmie. Dlatego opracowane zostały materiały ceramiczne nowej generacji, które wytrzymują obciążenie chwilowe nawet do 12 kN, a więc znacznie przewyższające siłę fizjologicznie występującą w najbardziej obciążonych stawach [17].

Obok wcześniej wspomnianej metody *BHR* ostatnio swoją pozycję umacnia metoda zwana *kapoplastyką*. Kapoplastyka jest metodą oszczędnej endoprotezoplastyki stawu biodrowego, zachowującej głowę i szyjkę kości udowej, a tym samym prawidłowe warunki anatomiczne, co praktycznie eliminuje możliwość zwicnięcia i pozwala na szybki powrót do aktywnego trybu życia. W kapoplastyce dokonywana jest wymiana panewki miednicy na bezcementową panewkę endoprotezy, metalową o dużej średnicy. Na głowę kości udowej zakładana jest proteza głowy (tzw. kapa) – na cement kostny. Dodatkową zaletą jest zastosowanie powierzchni trących metal-metal, które wykazują dużą odporność na ścieranie. Nie występują, zatem w tej endoprotezie produkty ścierania polietylenu- występujące w innych typach endoprotez- dające czasem stan zapalny i prowadzące do obluzowania implantu. Zastosowanie tej metody wymaga jednak dobrego podłoża kostnego, a więc braku osteoporozy oraz wymaga prawidłowej budowy stawu biodrowego – mała destrukcja stawu na skutek wcześniejszych chorób.

Wadą kapoplastyki jest zbyt krótki okres obserwacji (dotychczas około 8-10 lat), możliwość powstania martwicy głowy kości udowej i w rezultacie jej złamanie; nieco trudniejsza technika operacyjna. Niewątpliwą zaletą jest niewielka resekcja własnej kości pacjenta dużo mniejsza niż w tradycyjnych endoprotezach, zatem ewentualna wymiana implantu jest łatwiejsza. Dla zastosowania tej metody niezbędna jest niewielka destrukcja tak panewki jak i głowy kości udowej pacjenta, brak objawów martwicy w głowie, zachowany kształt kulisty głowy, zachowana proporcja rozmiarów głowy i panewki [18].

Zaletą kapoplastyki jest też to, iż nie jest ona rozwiązaniem ostatecznym. Jeśli z jakiegokolwiek powodu (np. wypadek) wystąpi jednak konieczność rewizji, można usunąć głowę i szyjkę kości udowej i implantować odpowiedni trzpień z głową metalową (jak w protezie całkowitej) pozostawiając panewkę. Proteza powierzchniowa, pozwalająca na wymianę zmienionych chorobowo powierzchni panewki stawu biodrowego i powierzchni głowy kości udowej, jest bez wątpienia najmniej inwazyjną z dostępnych obecnie metod plastyki stawu

biodrowego, a przy tym najbardziej skuteczną, w sensie powrotu pacjenta do stanu aktywności sprzed choroby. Dotychczasowe wyniki stosowania tej metody są zachęcające, gdyż statystyka potwierdza szybką rekonwalescencję po operacji i szybki powrót do wysokiego poziomu aktywności. Pamiętać jednak należy, że średni wiek pacjentów jest niższy o ok. 18 lat niż pacjentów poddawanych całkowitej endoprotezoplastyce stawu biodrowego, co niewątpliwie przyczynia się do szybkiego zdrowienia po zabiegu.

W porównaniu z metodą standardową resurfacing przynosi znaczące korzyści [19]:

- Metoda znacznie mniej inwazyjna – minimalny ubytek kości;
- Zachowany zostaje anatomiczny układ kośćca, dzięki czemu siły i naprężenie w trakcie ruchu rozkładają się tak samo jak w zdrowym stawie, ulega biomechanika stawu;
- Małe ryzyko obluzowania;
- Małe ryzyko zwichnięcia;
- Eliminacja problemu nierównej długości kończyn;
- Łatwa i bezpieczna możliwość rewizji.

Korzyści z punktu widzenia pacjenta [19]:

- Duży zakres ruchów w stawie biodrowym;
- Znowu można uprawiać sport;
- Nie ma uczucia braku własnego stawu;
- Dobra stabilność ciała;
- Proteza standardowa zawsze jeszcze może być założona w przyszłości;
- Szybka rehabilitacja.

Niewątpliwie do największych wad kopoplastyki należą wymaga dobrej jakości kości chorego, nie może być stosowana w osteoporozie. Staw biodrowy, a zwłaszcza głowa kości udowej nie mogą mieć znacznego stopnia destrukcji; torbieli, ubytków. Jak zawsze istnieje ryzyko. W tym przypadku może to być martwica głowy kości udowej pod kapą i złamanie szyjki kości udowej. W kapoplastyce podczas ruchu (chodzenia) dochodzi do tarcia powierzchni stawowych implantu, które są metalowe – powoduje to wzrost stężenia w organizmie jonów metali, z których zbudowany jest implant, w rzadkich przypadkach może doprowadzić to powstania reakcji alergicznych. Kolejną wadą jest fakt, że w kapoplastyce nie można wydłużyć kończyny jeśli jest to potrzebne u pacjenta. Z powodu zwiększonego poziomu metali w organizmie nie powinna być stosowana kapoplastyka u kobiet w okresie rozrodczym. W 10 letnich obserwacjach ryzyko powstania powikłań i konieczność wymiany implantu jest wyższe o kilka procent niż w totalnej endoprotezoplastyce stawu biodrowego [19].

Nie można na razie powiedzieć czy kapoplastyka jest lepszym typem endoprotezy niż klasyczne implanty bezcementowe, z dłuższą przeżywalnością sztucznego stawu, gdyż w obserwacjach 8-10 letnich wyniki są obecnie

podobne, a historia pokaże która metoda będzie miała lepsze wyniki przy dłuższym okresie obserwacji. Obecnie stosowane endoprotezy bezcementowe mają ponad 20 letnie obserwacje i częstość obłuzowań implantów nie przekracza zwykle 5%. Autor wykonuje endoprotezoplastykę z wykorzystaniem każdego rodzaju przedstawionych tu implantów i jest zdania, że podstawą sukcesu jest odpowiedni dobór implantu dla każdego pacjenta [9].

Zapotrzebowanie ciągle rośnie czas oczekiwania na implant jest bardzo długi i trwa nawet do trzech lat, wszystko uzależnione jest od województwa, w jakim pacjent zamieszkuje, co pokazuje nam tabela nr 1. Oficjalna lista kolejkowa prowadzona przez Narodowy Fundusz Zdrowia jest zatrważająca. Čwierć miliona Polaków z zaćmą, którym grozi ślepotą, nie może doczekać się pomocy. Na operację średnio będą czekać prawie 9 miesięcy. Na pierwszą operację, prawego oka, pacjenci czekają nawet ponad 7 miesięcy. Urzędnicy NFZ część winy zrzucają na samych pacjentów, ponieważ niektórzy zapisują się na operację w kilku szpitalach naraz, co znacznie wydłuża kolejki [19]. Ale to nie wina chorych, którzy po prostu szukają pomocy, tylko systemu rejestracji. Jego naprawę i wyeliminowanie takich praktyk zapowiadają ministrowie zdrowia kolejnych rządów, lecz ciągle nie widać poprawy. Problem źle prowadzonych kolejek rozwiąże elektroniczny system rejestracji, nad którym pracuje ministerstwo zdrowia. Wtedy pacjent, który zostanie zoperowany, automatycznie zostanie wyrzucony ze wszystkich kolejek. Kolejki rosną jednak także z powodu niewielkich limitów na zabiegi, narzucanych szpitalom przez NFZ. Szpitalom kontrakty kończą się często już w połowie roku. Tu też jest problem z systemem wydawania publicznych pieniędzy, a nie ich wysokość [20].

Tabela 1. Czas oczekiwania na zabieg w przykładowych powiatach w województwie mazowieckim [18]

Miasto	Nazwa zabiegu	Czas oczekiwania
Warszawa	Endoproteza stawu kolanowego	3 lata
Płock	Operacja zaćmy	1 rok i 4 miesiące
Radom	Endoproteza stawu biodrowego	2 lata i 1 miesiąc
Ciechanów	Poradnia kardiologiczna	1 rok i 1 miesiąc

3.2. Wskazania do leczenia zwyrodnienia stawu biodrowego

Celem operacji jest zniesienie bólu i przywrócenie prawidłowej funkcji zniszczonego stawu. Jeśli sztywny i bolesny staw zmusza Cię do ograniczenia codziennych czynności, udany zabieg może przywrócić Ci możliwość ich wykonywania. Przed decyzją o zabiegu lekarz może zalecić inne formy leczenia, takie jak leki, fizjoterapia, ćwiczenia oraz używanie kul lub balkonika. Jeśli te metody nie są wystarczające, wymiana stawu biodrowego może stanowić opcję z wyboru [21].

Choroby, w których dochodzi do uszkodzenia stawu biodrowego, zmuszające do endoprotezoplastyki to:

- Choroba zwyrodnieniowa biodra;
- Choroba reumatyczna;
- Przebyte złamania miednicy czy bliższego końca kości udowej;
- Guzy kości;
- Martwica głowy kości udowej.

Objawami przemawiającymi za koniecznością alloplastyki stawu biodrowego są:

- Ból, który nie pozwala zasnąć;
- Niewielka ulga lub brak ulgi po lekach przeciwbólowych;
- Trudności z chodzeniem po schodach;
- Trudności ze wstawaniem z pozycji siedzącej;
- Ograniczenie codziennych ulubionych aktywności, takich jak np. spacer, ze względu na ból.

3.3. Tradycyjny sposób inicjacji endoprotezy

Początkowe etapy leczenia zmian zwyrodnieniowo-zniekształcających są zwykle zachowawcze i wielokierunkowe. Głównie polegają na stosowaniu odpowiedniej kinezyterapii, fizykoterapii, hydroterapii, postępowania farmakologicznego przeciwzapalnego, przeciwbólowego i rozluźniającego układ mięśniowy. Podstawowym elementem leczniczym jest odciążenie chorego stawu. Polega ono na stosowaniu laski lub kuli łokciowej, które podczas chodzenia lub stania częściowo odciążają zmieniony staw biodrowy. Należy pamiętać, że kulę trzymamy w ręku po stronie przeciwnej do chorego stawu biodrowego, celem właściwego odciążenia chorego stawu. Bardzo zaawansowane zmiany chorobowe, lub zmiany stawowe obustronne wymagają stosowania dwóch kul łokciowych.

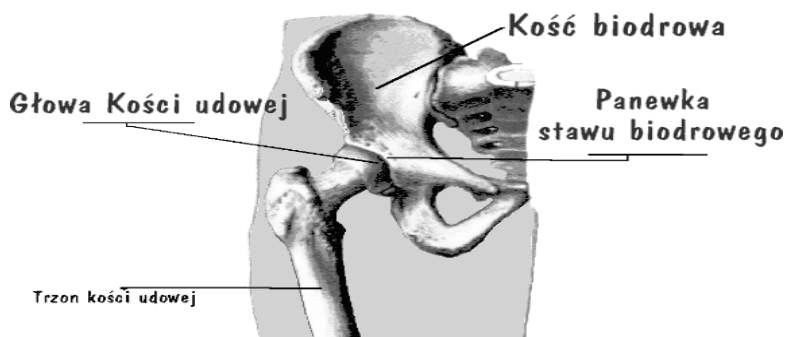
Kolejnym elementem odciążającym chory staw biodrowy jest walka z nadwagą. Zdarza się niestety, że pacjenci nie doceniają wpływu nadwagi na szybkość powstawania i wielkość zmian zwyrodnieniowych. W tabeli 2 przedstawiono krotności obciążenia stawu biodrowego w zależności od sposobu jego obciążania. Jeśli stoimy na jednej nodze, wówczas biodro obciążane przenosi ciężar równy 2,5-krotnej wielkości naszej wagi. Uzupełnieniem leczenia usprawniającego może być stosowanie leków dostawowych mających na celu spowolnienie degradacji chrząstki stawowej i ewentualne umożliwienie jej naprawy. Regeneracja chrząstki polega na tworzeniu w miejscu jej uszkodzenia chrząstki włóknistej (blizny), która nie ma takich samych właściwości jak chrząstka szklista. Obecnie, podejmowane są też próby leczenia zmian zwyrodnieniowych przez wykonywanie jej przeszczepów, uzyskanych z hodowli odpowiednich komórek (chondrocytów) [20].

Tabela 2. Obciążenie ciężarem ciała stawu biodrowego w zależności od pozycji, w jakiej znajduje się człowiek [20]

Obciążenie stawu biodrowego zależnie od sytuacji	Krotność ciężaru ciała
Stanie na jednej nodze	2,5
Stanie na jednej nodze z kulą łokciową w przedniej ręce	1,0
Stanie na dwóch nogach	0,5
Stanie na dwóch nogach ze zgiętymi kolanami do 90°	1,0
Chodzenie	3-5,0
Bieganie	7-12,0
Uniesienie prostej nogi	1,5

Gdy zawodzą wszystkie metody leczenia zachowawczego choroby zwyrodnieniowej stawu biodrowego, realizowane jest leczenie operacyjne. W ostatnich latach, najczęściej wykonywanym zabiegiem operacyjnym jest wymiana stawu biodrowego własnego na staw biodrowy sztuczny. Rysunek 6 pokazuje przykładową protezę stawu biodrowego typu Weller.

W pierwszym etapie leczenia (rys. 7) operacyjnego zwyrodnienia stawu biodrowego odcina się szyjkę kości udowej, po czym następuje frezowanie panewki w miednicy. Następnie implikuje się panewkę w miednicę, a na koniec umieszcza się ostatki element endoprotezy- trzpień, co pokazuje rys. 8 [23].



Rys. 6. Sztuczny staw biodrowy typu Weller [22]



Rys. 7. Odcięcie szyjki kości udowej i frezowanie panewki w miednicy [23]



Rys. 8. Implantacja panewki endoprotezy, a następnie trzpienia [23]

3.4. Ryzyko i powikłania

Jak podczas każdego zabiegu istnieje pewne ryzyko. Wydawałoby się, że operacja wszczepiania endoprotezy trwa około godziny i przebiega bezobjawowo. Natomiast fakty są inne. Mimo, iż endoplastyka jest procedurą generalnie bezpieczną, ale tak jak w każdym zabiegu mogą wyniknąć powikłania. Do najczęstszych można zaliczyć: zwichnięcia, złamania, obluzowania, zakrzepicę żylną, infekcje [21].

Obluzowanie – z czasem „sztuczny” staw może obluzować się w stosunku do otaczających go kości i powodować ból. Tu operacja może być jedyną metodą, aby rozwiązać problem.

Złamanie – podczas operacji zdrowe części biodra mogą ulec złamaniu. Czasami złamania są tak małe, że goją się same, ale większe uszkodzenia mogą wymagać zastosowania specjalnego postępowania pod postacią założenia odpowiedniego zespolenia czy zastosowania przeszczepów kostnych.

4. Podsumowanie

Zastosowanie endoprotez stawu biodrowego umożliwiło prawidłowe i samodzielne funkcjonowanie wielu ludzi nękanych owym zwyrodnieniem, dotyka ono zarówno ludzi młodych jak i starszych. Użycie nowoczesnych technik znieczulania, zmniejszyło liczbę przeciwwskazań do tej formy leczenia operacyjnego. Jednak nawet najlepiej skonstruowana i zaimplikowana proteza nie jest w stanie zastąpić naturalnego stawu biodrowego. Naukowcy ciągle udoskonalają implanty, aby zmniejszać odsetek odrzutu, a także dążą do, uzyskania optymalna dla chorego zakresu ruchów, w obrębie operowanego stawu, a przede wszystkim przywiązują ważną rolę do wzmocnienia mięśni pośladkowych oraz rotatorów wewnętrznych biodra. Jak widać materiały inżynierskie mają szerokie zastosowanie.

Dzięki kompozytom, możliwe jest uzyskanie następujących właściwości: wytrzymałości, biotolerancji, niezawodności połączenia z kością. Polimery zwane również materiałami inteligentnymi wykorzystywane są, jako nośniki leków czy materiały opatrunkowe (hydrożele czy hydrokoloidy). Należy również zwrócić uwagę na stop z pamięciom kształtu, które mają swoje zastosowanie np. w stabilizatorach.

Mimo iż postęp techniki i medycyny jest daleki to tak naprawdę nic nie jest w stanie zastąpić naturalnych narządów. Jak mówił dr Laskowski z Kliniki Medical Center w Warszawie – „mimo, że u dziecka, które rodzi się z taką wadą staw można nastawiać i korygować, a nawet operować, to nigdy nie będzie on już taki sam, jak staw zdrowy. Taki staw wcześniej ulega zmianom zwyrodnieniowym”.

Literatura

1. Jurczyk Mieczysław, Jakubowicz Jarosław: Biomateriały Poznań, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej 2008.
2. Dudek Agata Kształtowanie własności użytkowych biomateriałów metalicznych i ceramicznych. Częstochowa, Politechnika Częstochowska 2010.
3. Biomaterials Consensus Conference at the National Institute of Health, 1982.
4. Surowska Barbara, Kształtowanie składu chemicznego i struktury stopów Co-Cr-Ni-Mo, jako biomateriałów, Lublin, Wyd. Politechniki Lubelskiej 1997.
5. <http://www.anident.pl/implanty-alergia-uczulenie.html>
6. Marciniak J., Biomateriały w chirurgii kostnej. Gliwice, Wyd. PŚ 1992.
7. Surowska B., Werońska A.: Struktura i własności biomateriałów, Lublin, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, 1990.
8. Świeczko – Żurek B. Biomateriały. Gdańsk 2011.
9. Kusz D. Inżynieria Materiałów, Rys historyczny i uwarunkowania rozwoju endoprotezoplastyk stawu biodrowego, nr 2, 1998, s.36-39.
10. <http://forum.cad.pl/analiza-wytrzymaloscia-endoprotezy-stawu-biodrowego-t56656.html>
11. <http://www.medonet.pl/dolegliwosci,dolegliwosci-profil,1578893,1,osteoporoza,index.html>
12. Marciniak J., "Biomateriały", Biomateriały Tom 4. Polska Akademia Nauk, Akademicka Oficyna Wydawnicza Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2002.
13. Grądzka-Dahlke Małgorzata "Koncepcja endoprotezy stawu biodrowego z porowatą panewką" Białystok, Oficyna Wydaw. Politechniki Białostockiej 2010.
14. <http://www.sport-klinika.pl/calkowita-endoprotezoplastyka-stawu-biodrowego-190.html>
15. <http://forum.cad.pl/analiza-wytrzymaloscia-endoprotezy-stawu-biodrowego-t56656.html>
16. Zdrodowska K., Paczyński P., Szyński P.: Wpływ parametrów azotowania jarzeniowego na zmiany mikrostruktury warstwy wierzchniej tytanu GRADE 2, Międzynarodowe Seminarium Kół Naukowych, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej 2011, s. 245-248.
17. Ślusarczyk A. "Bioceramika hydroksyapatytowa" Polski Biuletyn Ceramiczny 13, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków 1997, s. 9.
18. <http://www.forumbiorderko.pl/viewtopic.php?t=79>
19. <http://wiadomosci.wp.pl/kat.1019397.opage.7.title.Prawidziwy-horror-Na-operacje-czekaja-nawet-8-lat.wid.14525395.wiadomosci.html>
20. <http://www.fakt.pl/Zapasc-Az-650-tys-Polakow-czeka-na-operacje-artykuly,82163,1.html>

21. http://www.mcm-milicz.pl/files/flow/Endoproteza_stawu_biodrowego_-_PRZEWODNIK_DLA_PACJENTA.20621.pdf
22. <http://krasuski.com/poradniki.html>
23. www.ortopedia.edu.pl/html/endobiodra.html

ZASTOSOWANIE BIOMATERIAŁÓW W MEDYCYNIE NA PRZYKŁADZIE ENDOPROTEZY STAWU BIODROWEGO

Streszczenie

W Polsce ciągle rośnie liczba operacji wszczepiania implantów. Większość stopów stosowanych do produkcji implantów to stal nierdzewna i vitallium. Vitallium zawiera głównie kobalt i chrom, a także pewną ilość niklu, natomiast stal nierdzewna zawiera 9-14% niklu, do 20% chromu oraz niewielką ilość magnezu i molibdenu. Do produkcji implantów wykorzystuje się również: tytan, aluminium i wanad. Metale o znaczącym potencjale immunogennym należą do podstawowych czynników, które skutkują alergicznym kontaktowym zapaleniem skóry. Szacuje się, że w przypadku około 5% pacjentów występują komplikacje po wszczepieniu implantu. Często zdarza się, że organizm reaguje negatywnie na ciało obce (w tym przypadku metale), co jest przedmiotem dyskusji wśród badaczy. Celem badań wielu naukowców jest ocena uczulenia na metale u pacjentów cierpiących na nietolerancję protezy.

Słowa kluczowe: biomateriały, endoproteza stawu biodrowego, implanty

THE USE OF BIOMATERIALS IN MEDICINE FOR EXAMPLE HIP REPLACEMENT

Abstract

The work is to make us realize how the year demand for implants. Increasingly, they are used by women to beautify their bodies. Another very important use is to use them in order to facilitate independent functioning in everyday life. Therefore, in Poland and in the world is constantly increasing number of implant surgeries. Most of the alloys used for the manufacture of implants is stainless steel and vitallium. Vitallium mainly contains cobalt and chromium, as well as a certain amount of nickel, and stainless steel contains 9-14% nickel and 20% chromium and small amounts of magnesium and molybdenum. For the production of implants are also used: titanium, aluminum and vanadium. Metals that have significant potential immunogenic among the key factors that result in allergic contact dermatitis. It is estimated that about 5% of patients have complications after implantation. It often happens that the body reacts negatively to a foreign body (in this case, metals), which is the subject of debate among researchers. Scientists are trying to assess the state of allergy to metals in patients with intolerance to the prosthesis.

Keywords: biomaterials, hip replacement, implants

Badania lejności i twardości stomatologicznego stopu odlewniczego na osnowie kobaltu

1. Wprowadzenie

Protetyka stomatologiczna zgłasza zapotrzebowanie na elementy cienkościenne, będące precyzyjnym odwzorowaniem układu anatomicznego jamy ustnej pacjenta. Powodem tego jest fakt, iż mimo rozwoju implantów stomatologicznych jednymi z najpopularniejszych i najbardziej funkcjonalnych uzupełnień protetycznych w Polsce pozostają protezy częściowe na podbudowie metalowej [1,2].

Do stomatologicznych protez częściowych zaliczamy: korony, mosty oraz protezy szkieletowe (rysunek 1). Korony protetyczne są to wypełnienia mające na celu odbudowanie kształtu anatomicznego i funkcji części zęba lub całej jego korony. Mogą być one odlewane jako całkowite lub częściowe – przeznaczone do licowania ceramiką. Mosty protetyczne służą do uzupełnienia braku dwóch bądź kilku zębów. Kolejną protezą częściową jest proteza szkieletowa. Stosuje się ją u pacjentów, u których występuje brak zębowy zbyt rozległy i niemożliwe jest zastosowanie rekonstrukcji typu most. Protezy szkieletowe pokrywają bezzębne wyrostki jamy ustnej pacjenta. W przypadku protezy górnej – również część podniebienia, w protezie dolnej – część okolicy podjęzykowej. Są to protezy o zredukowanej płycie, podpartej ożębnowo. Składają się z metalowego szkieletu – zawierającego łączniki i elementy podpierające, metalowych elementów mocujących (klamry, zasuw) oraz ze zrekonstruowanych zębów. Ich funkcjonalność oparta jest na niskim koszcie wytwarzania i stosunkowo łatwej możliwości uzyskania odpowiednich właściwości mechanicznych.

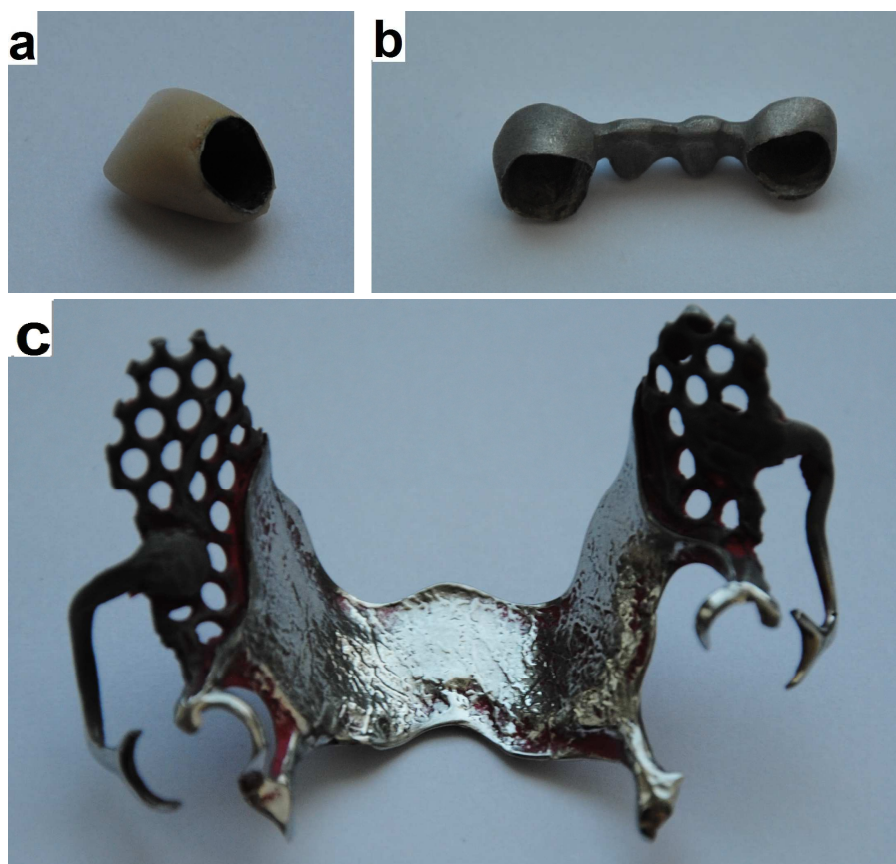
Pomimo doniesień naukowych o szkodliwym wpływie niektórych metali na organizm ludzki [3], brak jest często niemetalowych materiałów zastępczych, które wykazują podobne właściwości wytrzymałościowe i spełniają wymagane kryteria technologiczne oraz są stosunkowo niedrogie w wytwarzaniu. Nadal zachodzi więc konieczność implantowania elementów wykonanych częściowo lub w całości ze stopów metali.

¹ Email: k.beer@pollub.pl, Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Materiałowej, www.wm.pollub.pl, www.kim.pollub.pl

² Email: m.szala@pollub.pl, Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Materiałowej, www.wm.pollub.pl, www.kim.pollub.pl

³ Email: piskorska.p@gmail.com, Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, www.wm.pollub.pl

⁴ Email: garson.magnus@gmail.com, Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, www.wm.pollub.pl



Rys. 1. Podbudowy metalowe częściowych protez stomatologicznych: a – korona protetyczna licowana ceramiką; b – metalowa podbudowa mostu protetycznego; c – metalowa podbudowa protezy szkieletowej [opracowanie własne]

1.1. Tworzywa odlewnicze

Metale i stopy stosowane w protetyce stomatologicznej można podzielić na dwie grupy: na stopy metali na bazie metali szlachetnych np. złota czy palladu, oraz stopy metali nieszlachetnych oparte na bazie kobaltu, tytanu lub niklu [1,4–7]. Stopy na bazie metali szlachetnych ze względu na wysoką cenę coraz rzadziej znajdują zastosowanie w protetyce stomatologicznej. Do wykonywania podbudów protez częściowych stosuje się stopy na osnowie kobaltu, zawierające również chrom, molibden i inne dodatki stopowe. Stopy chromo-kobaltowe znalazły zastosowanie w produkcji szkieletów częściowych protez ruchomych, eliminując prawie całkowicie użycie stopów złota z grupy IV. Ponadto stopy te stosuje się w uzupełnieniach ceramiczno-metalowych (wyparcie stopów złota z grupy III). Rozwiązanie to jest stosowane na szeroką skalę ze względów ekonomicznych jak i cech fizyko-chemicznych stopów na osnowie kobaltu.

Warto zwrócić też uwagę na wyższość stopów na osnowie kobaltu nad stopami na osnowie niklu, w których nikiel – jak donoszą dane literaturowe może powodować alergię [1–3,5,6].

Warunki biomechaniczne w środowisku organizmu ludzkiego, jakim jest jama ustna stawiają przed stopami dentystycznymi pewne wymagania. Stopy te powinny charakteryzować się odpowiednimi właściwościami mechanicznymi i fizycznymi – ze względu na złożony stan naprężeń i obciążeń w jamie ustnej, jak również powinno się je stosunkowo łatwo użytkować i przeprowadzać na nich procesy technologiczne [1,5]. Stopy te muszą również wykazywać brak toksyczności w stosunku do pacjenta i personelu stomatologicznego oraz charakteryzować się dobrą odpornością na korozję i zmiany fizyczne w środowisku płynów jamy ustnej – powinny cechować się biozgodnością [1,4,5,7].

1.2. Wybrane właściwości stopów odlewniczych

Właściwości mechaniczne charakteryzujące stopy odlewnicze to m.in. ich wartości granicy plastyczności, wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenie, moduł elastyczności czy twardość. W tabeli 1 przedstawiono wybrane właściwości mechaniczne stopów używanych w stomatologii.

Tabela 1. Właściwości mechaniczne stopów odlewniczych

Materiał	Stan	Moduł sprężystości [GPa]	Granica plastyczności [MPa]	Wydłużenie [%]	Twardość [HV10]
Stopy złota					
typ I	odlewany	75	85	25	40-75
typ II	odlewany	75	160	24	70-105
typ III	miękki	75	195	20	95-145
typ III	twardy	80	290	10	125-180
typ IV	miękki	95	360	15	135-160
typ IV	twardy	100	585	10	220-240
Stop srebrowo-palladowy	miękki	95	345	9	145-180
Stop tytanu	odlewany	114	735	5	ok. 340
Stop chromowo-kobaltowy	odlewany	250	515	4	ok. 370
Stop chromowo-niklowy	odlewany	205	330	25	ok. 300

Źródło: opracowanie własne na podstawie [1,4,5,7]

Wartości poszczególnych właściwości można modyfikować stosując np. odpowiednie dodatki stopowe takie jak: węgiel, azot, krzem, mangan, molibden, itp. oraz odpowiednio kierując parametrami technologicznymi podczas wykonywania odlewu i obróbki po odlewaniu. Moduł elastyczności

stopów metali nieszlachetnych jest dwukrotnie większy od odlewniczych stopów złota z grupy IV. Moduł ten odpowiada za sztywność struktury. Twardość jest cechą determinującą łatwość wykończenia uzupełnienia i jego odporność na zarysowania podczas użytkowania. Stopy metali nieszlachetnych są o jedną trzecią twardsze niż stopy złota przeznaczone na to samo zastosowanie. Stopy chromowo-kobaltowe mają największą odporność na zmęczenie – w porównaniu ze stopami tytanu i złota [1,5].

Na właściwości mechaniczne i fizyczne odlewu ma wpływ głównie skład chemiczny użytego stopu odlewniczego, ale również czynniki takie jak technologia przygotowania ciekłego metalu (np. topienie, rafinacja), technologia wykonania wnęki formy odlewniczej (np. materiał formy), zastosowana technologia odlewania, obróbka cieplna odlewu oraz obróbka wykańczająca. Istotnym etapem na drodze do uzyskania dobrych jakościowo odlewów jest odpowiednie przygotowanie ciekłego stopu odlewniczego, gwarantujące zachowanie jego dużej czystości i optymalnych właściwościach odlewniczych (np. nieprzegrzewanie stopu). Istotne w ocenie jakości danego tworzywa odlewniczego są jego następujące właściwości technologiczne [8,9]:

- Lejność;
- Skurcz odlewniczy;
- Skłonność do tworzenia jam skurczowych;
- Skłonność do tworzenia naprężeń odlewniczych i pęknięć;
- Skłonność do tworzenia się w odlewach pęcherzy gazowych;
- Skłonność do powstawania wtrąceń niemetalowych;
- Skłonność do segregacji stopu;
- Skłonność do tworzenia odpowiedniej mikrostruktury.

Kluczową właściwością technologiczną przy wykonywaniu odlewów o skomplikowanym kształcie, elementów cienkościennych i niedużych przekrojach poprzecznych kanałów układu wlewowego jest lejność.

1.2.1. Lejność stopu odlewniczego

Lejność jest określana jako zdolność ciekłego stopu do płynięcia przez kanały układu wlewowego, zapełniania wnęki formy odlewniczej oraz dokładnego odwzorowywania kształtów tej wnęki [7]. Pożądane jest by zalewany metal lub stop metalu cechowała jak najwyższa lejność.

Na lejność wpływają [8]:

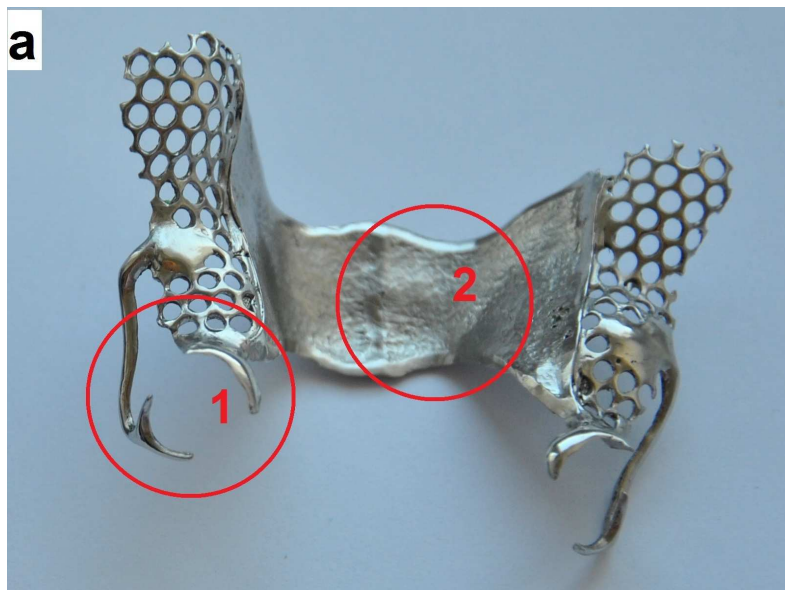
- Czynniki wynikające z natury samego metalu: skład chemiczny i zależne od niego: temperatura początku krzepnięcia, zakres temperatury krzepnięcia, ciepło właściwe, przewodność cieplna, pojemność cieplna, napięcie powierzchniowe, rodzaj tlenków i innych wtrąceń niemetalowych;
- Czynniki związane z formą odlewniczą: jakość powierzchni formy, temperatura formy, ukształtowanie wnęki formy, właściwości technologiczne materiału formy, ciśnienie metalostatyczne itp.;

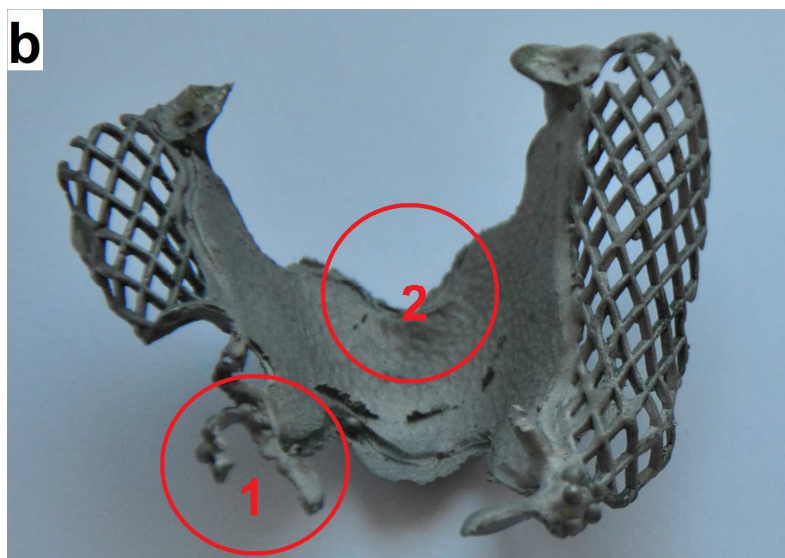
- Czynniki związane z warunkami odlewania: temperatura odlewania, stopień przegrzania, prędkość i czas zalewania, charakter przepływu ciekłego metalu (laminarny, burzliwy).

Lejność nie jest cechą materiałową. Największy wpływ na lejność wykazuje temperatura przegrzania. W obszarze temperatur topnienia i odlewania zależność lejności i temperatury ma przeważnie charakter liniowy. Na wzrost lejności wpływa również rafinacja, modyfikacja i inne zabiegi mające na celu rozdrobnienie struktury. Zmniejszenie lejności jest wywołane spadkiem wartości temperatury i obecnością wtrąceń stałych egzo- i endogenicznych [7,9,10].

Określenie lejności stopu można dokonać wieloma metodami opisanymi w literaturze [7,10]. Próby technologiczne do oceny lejności mają charakter porównawczy, a ciągle zwiększająca się ich liczba świadczy o niedoskonałości tych prób [8]. Do oceny lejności stopów metali nieżelaznych można stosować gwiazdzistą próbę lejności, w której ciekły metal grawitacyjnie wypełnia formę, którą stanowią ramiona o różnej średnicy i tej samej długości ramion. W ocenie lejności stopu porównuje się wartość długości odlanych ramion.

W odlewach stomatologicznych występują nieduże średnice kanałów odlewniczych, także klamry o małych przekrojach i cienkościenne obszary protez szkieletowych. Na ich prawidłowe odlanie ma m.in. wpływ lejność stopu. Na rysunku numer 2 przedstawiono odlewy szkieletów stomatologicznych protez częściowych – a) odlew wykonany prawidłowo wraz z zaznaczonymi elementami protezy, b) odlew wykonany nieprawidłowo z widocznymi „niedolaniami” najbardziej newralgicznych elementów protezy szkieletowej.





Rys. 2. Proteza szkieletowa: 1 – klamry, 2 – metalowy trzon protezy; a – odlana prawidłowo; b – odlana nieprawidłowo – widoczne niedolane klamry – 1b oraz przecieniony trzon protezy 2b

O ile w literaturze światowej wielu autorów rozpatruje stopy chromowo-kobaltowe pod względem ich właściwości wytrzymałościowych, mikrostrukturalnych i korozyjnych [11–14] brak jest jednak pozycji dotyczących lejuć stopów dentystycznych i oraz analizy zmian twardości odlewów stomatologicznych w zależności od średnicy elementu i powiązana wyników z otrzymaną strukturą stopów.

Celem pracy było wyznaczenie lejuć stomatologicznego stopu Wironit Extra-Hard przy zastosowaniu opracowanej procedury badawczej oraz ocena otrzymanych odlewów pod względem mikrostrukturalnym, jak również zbadanie twardości i mikrotwardości odlewów. Autorzy podjęli próbę analizy zmian rozkładu mikrotwardości odlewów stomatologicznych na jego przekroju poprzecznym oraz powiązana wyników z otrzymaną strukturą stopów.

2. Materiał i metody

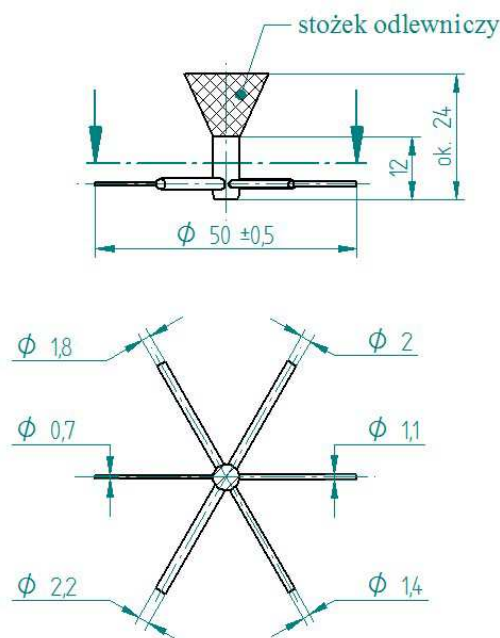
Do wykonania odlewu próbnego użyto stopu kobaltu o nazwie handlowej Wironit Extra-Hard. Skład chemiczny i właściwości stopu przedstawiono w tabeli 2. Stop przeznaczony jest do wykonywania odlewów szkieletowych protez dentystycznych.

Do zbadania lejuć stopu użyto odlewarki indukcyjnej z pirometrem, model Millennium R-hd włoskiej firmy Manfredi przeznaczonej do odlewania stopów metali szlachetnych i nieszlachetnych. Odlew próbny wykonano metodą odlewania odśrodkowego. Formę odlewniczą wykonano stosując technikę wytapianych modeli.

Tab. 2. Skład chemiczny oraz wybrane właściwości stopu Wironit Extra-Hard [15]

Skład chemiczny stopu (nominalny)	% wag. pierwiastka					
	Co	Cr	Mo	Si	Mn	C
	63,0	30,0	5,0	1,1	0,5	0,4
Właściwości stopu						
Gęstość stopu	8,2 g/cm ³					
Zakres temperatury topienia	1260-1305°C					
Temperatura odlewania	1420 °C					
Wytrzymałość na rozciąganie (R _m)	910 [MPa]					
Granica plastyczności (Rp _{0,2})	625 [MPa]					
Moduł elastyczności	625 [MPa]					
Twardość Vickersa	375 [HV10]					

Wymiary i kształt modelu odlewu próbnego do określenia lejności stopu oraz założenia przebiegu próby opracowano na podstawie danych literaturowych zamieszczonych w [8,10]. Ze względu na nieduże rozmiary stomatologicznego pierścienia odlewniczego skrócono długości ramion mierzone od osi odlewu do 25 mm. Ramiona miały średnice od 0,7-2,2 mm. Wymiary i kształt wykonanego woskowego modelu odlewu próbnego przedstawia rysunek 3. Lejność jest określana jako wartość długości ramienia odlanego, mierzona od osi odlewu.



Rys. 3. Woskowy model odlewanych ramion oraz usytuowanie stożka odlewniczego (układu wlewowego), wymiary w [mm]

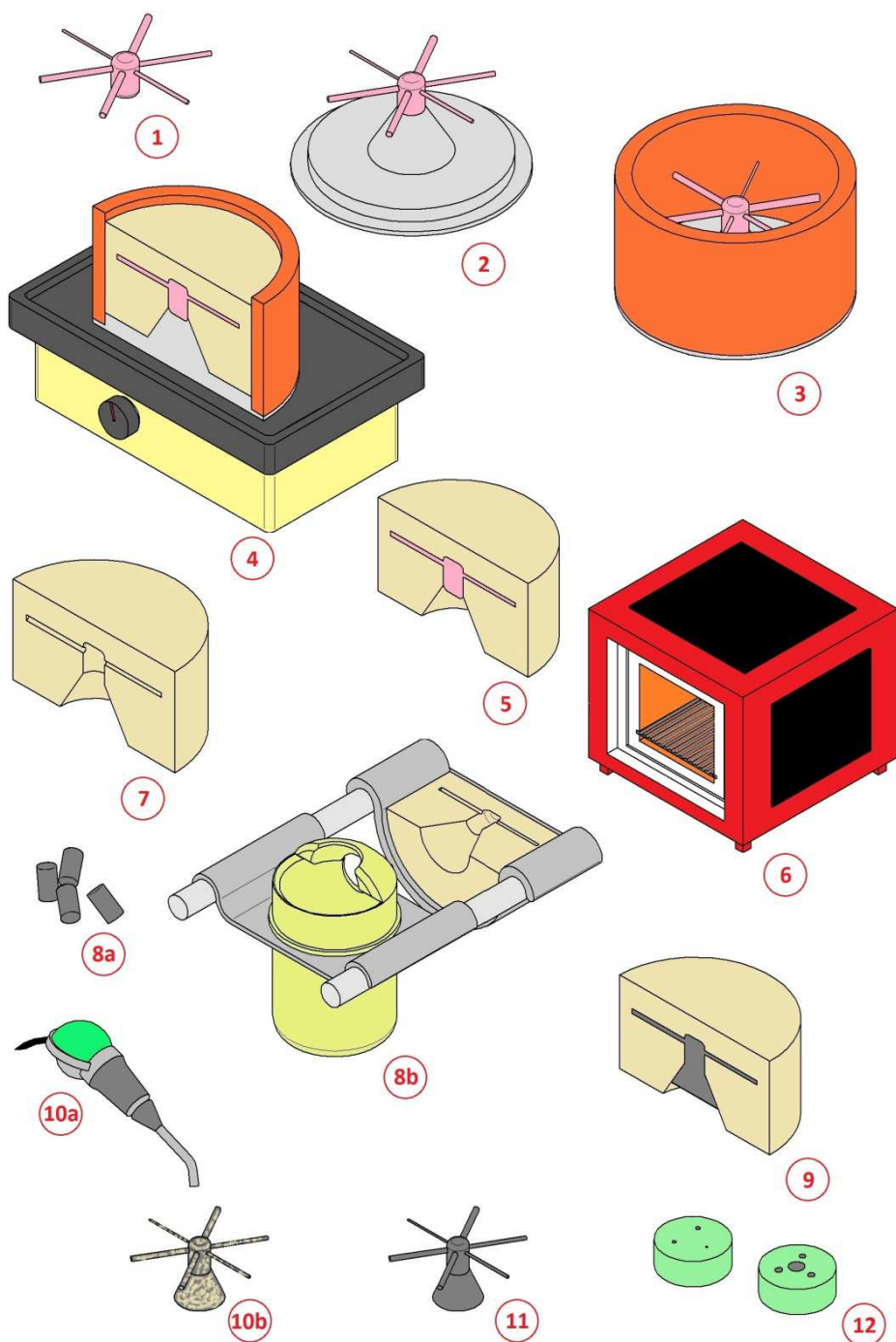
Na rysunku 4 przedstawiono procedurę wykonania odlewu próbnego. Model odlewniczy (1) został wykonany z wosku protetycznego (spalającego się bez reszty). Model umieszczono na podstawie (2), w silikonowym pierścieniu odlewniczym (3). Woskowy model zatopiono w masie osłaniającej na bazie fosforanów (4) dedykowanej do odlewania stopów na bazie kobaltu. W tym celu masę osłaniającą sporządzono z mieszaniny proszku i płynu o nazwie handlowej Feguravest przy użyciu mieszadła próżniowego (eliminacja gazów – zabezpieczenie odlewu przed wystąpieniem wad odlewniczych). W celu usunięcia z płynnej masy niekorzystnych pęcherzy gazów zalewanie pierścienia odbywało się na stoliku wibracyjnym (4). Po zastygnięciu, usunięto podstawę odlewniczą i formę odlewniczą wygrzewano w piecu komorowym (6) w temperaturze 840°C przez okres 90 minut. Woskowy model został wytopiony i wypalony. W ceramicznym tyglu umieszczono 12 g wsadu metalowego w postaci kostek odlewniczych (8a). Nagrzaną do wysokiej temperatury formę odlewniczą (7) zamontowano na ramieniu odlewarki (8b) – ramię wyważono. Następnie stopiono indukcyjne wsad metalowy. Po przegrzaniu go do temperatury 1420°C nastąpiło wypełnienie formy ciekłym metalem na skutek wirowania ramienia odlewarki (ciśnienie odśrodkowe wtłoczyło metal do formy) (9). Wybito odlew z masy ceramicznej, następnie odlew oczyszczono z resztek masy ceramicznej przez piaskowanie (10a,b). Dokonano oceny wizualnej odlewu (11). Zmierzono wartości długości odlanych ramion. Wykonano zgłady metalograficzne (12) przekrojów poprzecznych różnych średnic ramion odlewu.

W celu ujawnienia mikrostruktury zgłady metalograficzne szlifowano i polerowano a następnie trawiono wodą królewską. Mikrostrukturę odlewu badano przy użyciu mikroskopu optycznego Nikon MA200 i skaningowego Carl Zeiss Ultra Plus.

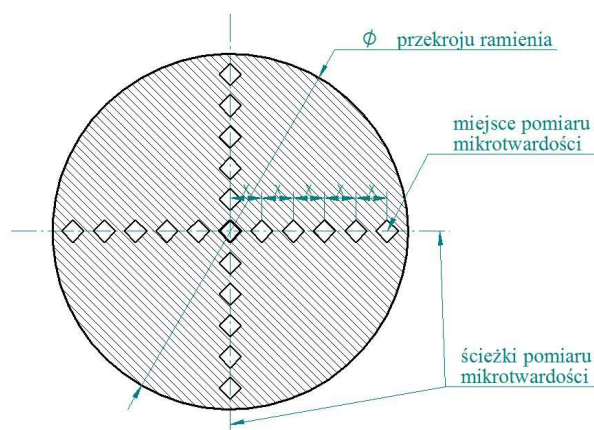
Przeprowadzono badania makrotwardości HV10 na przekrojach poprzecznych ramion odlewu. Badania mikrotwardości HV0,05 realizowane zostały na urządzeniu Neophot 2 metodą Hanemanna na czterech ścieżkach pomiarowych zlokalizowanych na przekrojach poprzecznych ramion odlewu, rys. 5. Na każdej ze ścieżek wykonano po 6 pomiarów.

Przeprowadzono analizę siły i kierunku współzależności wartości mikrotwardości od odległości od środka przekroju próbki. Na podstawie wyników badań przedstawionych w postaci szeregu korelacyjnego wyliczono współczynnik korelacji liniowej Pearsona i współczynnik korelacji rang Spearmana.

Współczynnik Pearsona wyznaczono na podstawie uporządkowanych parami wariantów dwóch cech jednocześnie, czyli odległości pomiarów mikrotwardości od środka przekroju odlewu oraz wartości mikrotwardości. Obliczenia wykonano dla szeregu składającego się z 21 par wariantów wyżej wymienionych cech. Założono że między badanymi parametrami (odległością i twardością) zachodzi zależność o charakterze liniowym (a przynajmniej w przybliżeniu liniowym).



Rys. 4. Schemat technologii wykonania odlewu metodą traconego wosku przy użyciu technologii odlewania odśrodkowego, opis w tekście [opracowanie własne]



Rys. 5. Schemat pomiaru mikrotwardości na przekrojach ramion odlewu. Pomiedzy sąsiadującymi miejscami pomiaru mikrotwardości zachowano stałą odległość „x” (proporcjonalną do średnicy przekroju ramienia). Oznaczono 6 pomiarów mikrotwardości na każdej z czterech ścieżek

Natomiast współczynnik rang Spearmana obliczono indywidualnie dla każdej z czterech ścieżek pomiarowych (rys. 5). Badaniom poddano cztery szeregi korelacyjne po uprzednim uporządkowaniu wariantów cech i nadaniu im odpowiednich rang (rangowane). Każda ze ścieżek składała się z sześciu par cech (tj. wartość odległości od środka odlewu – wartość mikrotwardości). Uzyskane dla poszczególnych średnic przekrojów wartości porównano ze sobą w celu określenia siły i kierunku korelacji.

3. Wyniki i ich dyskusja

Obserwacje makroskopowe nie wykazały wad powierzchniowych w postaci widocznych porowatości i rzadziżn. Badania mikrostruktury potwierdzają prawidłowość wykonania odlewu – na powierzchni przekrojów nie stwierdzono pęcherzy powietrza, zanieczyszczeń egzogenicznych ani wżerów. Pomiary długości ramion odlewów potwierdziły wysoką lejność stopów w badanej temperaturze odlewania w zakresie średnic ramion odlewu 2,2 – 1,1 mm. Ramię o średnicy 0,7 mm nie zostało prawidłowo odlane – niedolew (tab. 3). W celu potwierdzenia spadku lejności stopu dla przekrojów poniżej 0,7 mm planowane jest wykonanie badania lejności dla większej ilości próbek.

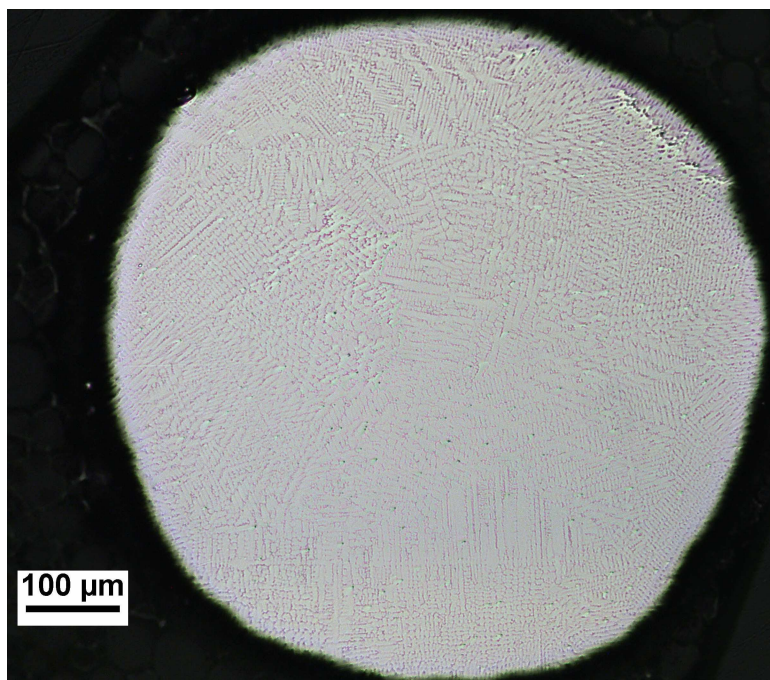
Tabela 3. Wartości długości ramion odlewu uzyskane dla poszczególnych średnic

Średnica ramienia [mm]	0,7	1,1	1,4	1,8	2,0	2,2
Odlana długość ramienia [mm]	22	25	25	25	25	25

Na wyniki lejności stopu uzyskane w przeprowadzonej próbie może mieć wpływ metoda odlewania. W przedstawionych w literaturze [7,8,10] procedurach badania lejności stosuje się grawitacyjny sposób zalewania formy.

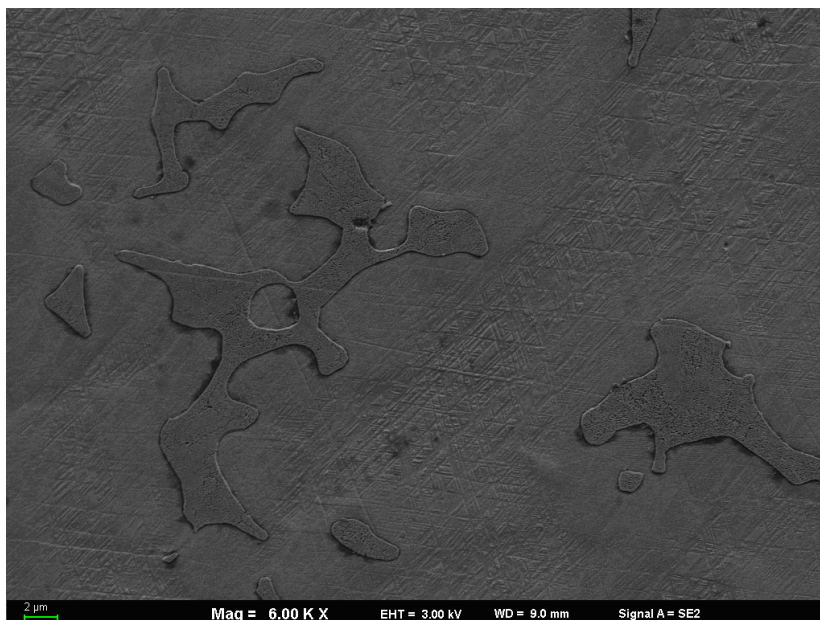
W wykonanej próbie lejućności z uwagi na stosunkowo nieduże rozmiary pierścienia odlewniczego skrócono długości ramion odlewu próbnego – co również mogło wpływać na stopień wypełnienia formy przez ciekły metal. Planuje się przeprowadzenie prób lejućności badanego stopu dla ramion o większej długości (w kształcie łuku lub spirali) i mniejszych od 0,7 mm średnicach. Autorzy planują również określenie czy na lejućność stopu miała wpływ jedynie metoda wypełnienia formy odlewniczej czy problem „niedolania” próbki ma podłoże w zbyt niskiej temperaturze przegrzania stopu, co w przypadku odlewów cienkościennych może powodować powstawanie dużej ilości wadliwych elementów protez.

Obserwacje mikroskopowe badanych próbek wykazały obecność typowej struktury dendrytycznej z widocznym kierunkiem krystalizacji kryształów dendrytycznych do środka odlewu (rys. 6) z osnową w postaci roztworu stałego Co-Cr-Mo i eutektyką. Identyfikację struktury tego typu odlewów opisano w pracy [16]. W mikrostrukturze odlewów nie zaobserwowano porowatości ani zanieczyszczeń egzogenicznych mogących pochodzić z procesu topienia wsadu i zalewania formy np. cząstki masy osłaniającej. Odlewy charakteryzują się obecnością wydzieleni ciągłych w przestrzeniach międzydendrytycznych będących efektem krystalizacji pierwotnej (rys. 6) [17].



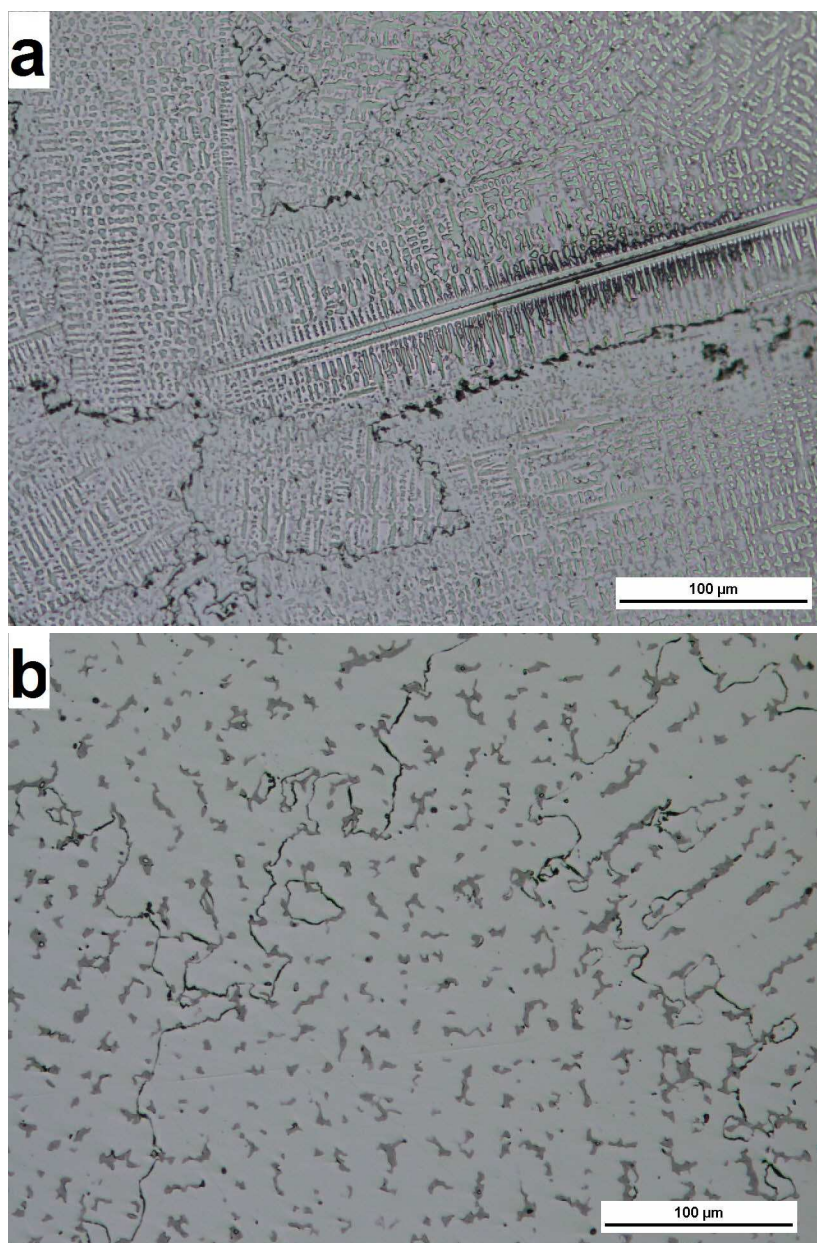
Rys. 6. Mikrostruktura badanej próbki – przekrój poprzeczny – widoczna budowa dendrytyczna odlewu, $\varnothing$ 0,7. Mikroskop metalograficzny

Analiza mikrostruktury różnych średnic ramion odlewu na mikroskopie skaningowym (rys. 7) wykazała, że wydzielania w stopie Wironit Extra-Hard dla wszystkich badanych próbek charakteryzują się blokową budową o rozłożeniu pasmowym. Taki typ wydzieleni szerzej opisali autorzy Mineta i współ. [13]. W powyższej pracy wykazano, iż są to obszary dwufazowe węglika $M_{23}C_6$ i roztworu α . Węglik te mają zróżnicowany, nieregularny kształt i występują na granicach ziaren oraz w obszarach międzydendrytycznych.



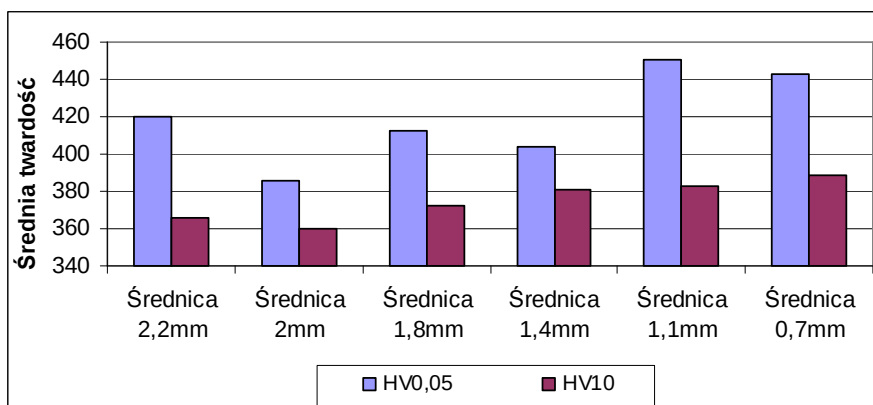
Rys. 7. Wydzielenia typu blokowego w stopie Wironit Extra-Hard; $\varnothing$ 2,2; SEM

Mikrostruktura próbek o mniejszej średnicy wykazuje pewne różnice w stosunku do próbek o większej średnicy (rys. 8). Dla przedstawionych mikrostruktur widać wyraźnie różnice w wielkości dendrytów oraz wielkości i ilości opisanych wydzieleni. Odlewy o mniejszej średnicy (rys. 8a) charakteryzują się mniejszą wielkością wydzieleni oraz większą ilością wydzieleni niż odlewy o średnicy większej (rys. 8b). Różnicę to widać bez stosowania ilościowych metod analizy obrazu. Świadczy to o drobniejszej strukturze dendrytów w odlewach lokalizowanej na przekrojach o mniejszej średnicy co ma związek z różnymi prędkościami krystalizacji w zależności od grubości odlewu. Jak wykazali autorzy [13] morfologia tego typu wydzieleni jest powiązana jest z szybkością chłodzenia stopu i wynika z faktu, że odlewy grubościennie stygły wolniej.



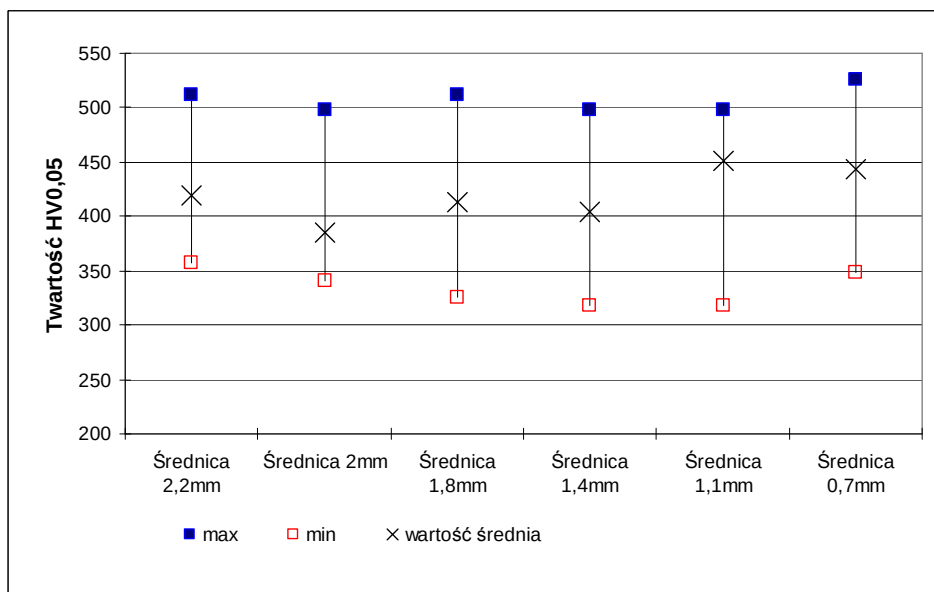
Rys. 8. Mikrostruktura próbek a) średnica $\varnothing$ 1,1, b) średnica $\varnothing$ 2,2. Mikroskop metalograficzny

Średnie wartości makrotwardości HV10 i mikrotwardości HV0,05 otrzymane dla poszczególnych przekrojów ramion odlewu przedstawiono na rysunku 9. Natomiast na rysunku 10 zobrazowano bezwzględną wartość zróżnicowania wartości mikrotwardości dla poszczególnych średnic.



Rys. 9. Średnie wartości twardości i mikrotwardości obliczone dla poszczególnych przekrojów odlewu

Średnie wartości twardości HV10 dla poszczególnych średnic są zbliżone do siebie (rysunek 9) oraz do wartości twardości stopu Wironit Extra-Hard podawanej przez producenta (tabela 2) wynoszącej 375HV10. Nie stwierdzono związku pomiędzy średnicą przekroju ramienia odlewu a średnimi wartościami mikro- i makrotwardości. Dla każdego z przekrojów odnotowano wyższe średnie wartości mikrotwardości niż makrotwardości co może być związane z większym wpływem stosunkowo miękkiej osnowy stopu α na mierzone wartości twardości HV10 niż HV0,05 (rysunek 9).



Rys. 10. Obszar zmienności oraz wartość średnia wyników pomiarów mikrotwardości HV0,05 dla poszczególnych przekrojów

Obszary zmienności mikrotwardości dla poszczególnych przekrojów są zbliżone do siebie i wynoszą ok. 165HV (rysunek 10). Różnice w wartościach odczytów mikrotwardości potwierdzają wielofazowy charakter badanego stopu. Zgodnie z literaturą [18], materiały zawierające węgliki lub w fazy o większej twardości takie jak fazy międzymetaliczne mogą cechować się twardościami z górnego zakresu, zbliżonymi do 400-450 HV.

Przeanalizowano związki odległości od osi próbki i wartości mikrotwardości HV0,05. Wyniki obliczeń statystycznych współczynników Pearsona i Spearmana przedstawiono w tabeli 4. Im wyliczone wartości współczynników są bliższe -1, tym silniejsza jest korelacja ujemna między badanymi cechami, zaś im bliższe są 1 tym silniejsza jest korelacja dodatnia między zmiennymi. Dla testu Pearsona wynik zbliżony do wartości 0 może świadczyć o zupełnym braku związku korelacyjnego między badanymi zmiennymi (albo o tym, że niespełnione jest założenie liniowej zależności między zmiennymi). Wartości współczynnika Spearmana zbliżone do zera świadczą o słabszej zależności między zmiennymi [19].

Obliczone współczynniki korelacji liniowej Pearsona określają korelację pomiędzy badanymi cechami jako „niewyraźną” (wg [19]) dla średnic 0,7 i 1,1 mm. Natomiast dla pozostałych średnic można uznać siłę korelacji cech jako „wyraźną, ale niską”. Ujemny znak współczynnika korelacji wyznaczony dla pięciu badanych średnic wskazuje na ujemną zależność między zmiennymi tzn. wraz ze wzrostem odległości od środka odlewu ma miejsce spadek wartości twardości HV0,05. Taka zależność może mieć związek z morfologią krzepnięcia i kinetyką krystalizacji na przekroju odlewu oraz procesami wydzieleniowymi zachodzącymi w tym czasie w tężącym stopie.

Tabela 4. Wyniki obliczeń statystycznych przeprowadzone na podstawie wyników pomiarów mikrotwardości HV0,05 dla poszczególnych średnic ramion odlewu próbnego

Współczynnik korelacji liniowej Pearsona						
	Średnica 0,7 mm	Średnica 1,1mm	Średnica 1,4 mm	Średnica 1,8 mm	Średnica 2 mm	Średnica 2,2 mm
	-0,101	0,175	-0,315	-0,230	-0,225	-0,392
Współczynnik korelacji rang Spearmana						
Numer ścieżki pomiarowej	Średnica 0,7 mm	Średnica 1,1mm	Średnica 1,4 mm	Średnica 1,8 mm	Średnica 2 mm	Średnica 2,2 mm
1	0,729	0,014	0,029	-0,771	0,357	-0,486
2	0,100	-0,714	-0,057	0,129	-0,157	-0,771
3	0,457	-0,357	-0,114	-0,100	-0,371	-0,714
4	-0,629	0,457	0,457	0,471	-0,143	0,657

Wyniki testu Spearmana wskazują na „umiarkowaną” (wg [19]) ujemną korelację dla średnic 2 i 2,2 mm. Dla średnicy 0,7 mm otrzymano „umiarkowaną”, wartość korelacji dodatniej. Dla pozostałych średnic odnotowano duże rozbieżności w wartościach współczynnika korelacji rang Spearmana np. dla średnicy 1,8 mm wartości: 0,471 i -0,771. Takie rozbieżności uzyskanych wartości wyników nie pozwalają sformułować uogólnionego dla wszystkich średnic wniosku dotyczącego siły czy też kierunku korelacji określonego metodą Spearmana. W celu potwierdzenia siły i kierunku korelacji wyznaczonej metodą Pearsona planowane jest wykonanie obliczeń dla większej liczby zmiennych oraz porównanie z wartościami wyliczonymi dla tych zmiennych metodą Spearmana.

4. Wnioski

Lejność stopów odlewniczych jest istotną właściwością technologiczną przy wykonywaniu elementów odlewanych dla stomatologii. Odlewany stop musi bardzo dokładnie wypełniać formę, co zagwarantuje precyzję i indywidualne dopasowanie do warunków anatomicznych jamy ustnej pacjenta. W badaniach potwierdzono wysoką lejność stopu stomatologicznego Wironit Extra-Hard dla przekrojów pomiarowych 2,2 – 1,1 mm. Zaobserwowano spadek lejności stopu dla przekroju 0,7 mm. Spadek lejności przy przekroju 0,7 mm może sugerować, iż przy prawidłowo wykonanej próbie temperatura przegrzania stopu podana przez producenta jest zbyt niska. Potwierdzenie tego wymaga jednak dodatkowych badań.

Planowane jest wykonanie badań dla odlewów o znacznie mniejszych średnicach w celu określania krytycznej średnicy kanału odlewniczego możliwego do wypełnienia oraz potwierdzenia spadku lejności stopu dla średnic poniżej 0,7 mm przy zastosowaniu metody odlewania odśrodkowego i z dotrzymaniem podanych przez producenta parametrów odlewania. Przeprowadzone zostaną próby lejności dla ramion o większej długości i mniejszych przekrojach.

Badania mikrostruktury potwierdzają prawidłowość wykonania odlewu – nie stwierdzono pęcherzy powietrza, zanieczyszczeń tlenkowych ani obecności wad odlewniczych. Stop cechowała dendrytyczna mikrostruktura z osnową w postaci roztworu stałego Co-Cr-Mo (α) i eutektyką. Wykazano obecność dwufazowej struktury pasmowej składającej się, wg danych z publikacji [13], z węgla $M_{23}C_6$ i roztworu α .

Średnie wartości twardości wyznaczone dla wszystkich przekrojów są zbliżone do siebie oraz do wartości podawanej przez producenta stopu równej 375HV10.

W teście statystycznym Pearsona stwierdzono spadek mikrotwardości HV0,05 wraz z oddalaniem się punktu pomiarowego od osi przekroju odlewu. W celu potwierdzenia kierunku i siły korelacji konieczne jest wykonanie badań dla większej ilości pomiarów.

Podziękowania

Badania zawarte w publikacji zostały zrealizowane w ramach projektu badawczego NCN „Preludium” nr 2011/01/N/ST8/07774.

Literatura

1. B. Surowska, Biomateriały metalowe oraz połączenia metal-ceramika w zastosowaniach stomatologicznych, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, 2009.
2. P. Matusiak, Kobalt z chromem kontra stopy szlachetne, *Nowoczesny Technik Dentystyczny*. 6 (2010) 42–45.
3. Y. Lu, W. Chen, W. Ke, S. Wu, Nickel-based (Ni–Cr and Ni–Cr–Be) alloys used in dental restorations may be a potential cause for immune-mediated hypersensitivity, *Medical Hypotheses*. 73 (2009) 716–717.
4. E.C. Combe, Wstęp do materiałoznawstwa stomatologicznego, Wydawnictwo Medyczne Sanmedica, 1997.
5. R.G. Craig, J.M. Powers, J.C. Wataha, Materiały stomatologiczne, Urban & Partner, 2005.
6. A. Polak, Teoretyczne podstawy i praktyczne wskazówki z zakresu odlewnictwa, *Nowoczesny Technik Dentystyczny*. 2 (2005) 28–36.
7. F. Binczyk, Konstrukcyjne stopy odlewnicze, Wyd. Politechniki Śląskiej, 2003.
8. A. Kosowski, Zarys odlewnictwa i wytapianie stopów, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, 2001.
9. M. Perzyk, *Odlewnictwo*, WNT, 2009.
10. Z. Górny, J. Sobczak, Nowoczesne tworzywa odlewnicze na bazie metali nieżelaznych, ZA-PIS, 2005.
11. B. Henriques, D. Soares, F.S. Silva, Microstructure, hardness, corrosion resistance and porcelain shear bond strength comparison between cast and hot pressed CoCrMo alloy for metal–ceramic dental restorations, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 12 (2012) 83–92.
12. J.V. Giacchi, C.N. Morando, O. Fornaro, H.A. Palacio, Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co–Cr–Mo alloys, *Materials Characterization*. 62 (2011) 53–61.
13. S. Mineta, S. Namba, T. Yoneda, K. Ueda, T. Narushima, Carbide Formation and Dissolution in Biomedical Co–Cr–Mo Alloys with Different Carbon Contents during Solution Treatment, *Metall and Mat Trans A*. 41 (2010) 2129–2138.
14. F.C. Giacomelli, C. Giacomelli, A. Spinelli, Behavior of a Co–Cr–Mo biomaterial in simulated body fluid solutions studied by electrochemical and surface analysis techniques, *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 15 (2004) 541–547.
15. <http://begousa.com/>, Wironit Extra-hard, Alloy Characteristics. (2013).
16. K. Beer, K. Pałka, B. Surowska, M. Walczak, A quality assessment of casting dental prosthesis elements, *Eksploatacja i Niezawodność*. Vol. 15, no. 3 (2013) 230–236.
17. Z. Bojar, Analiza morfologii i składu chemicznego węglików w odlewniczych stopach kobaltu, *Krzepnięcie Metali i Stopów*. (1996) 87–92.
18. R. Biernacki, R. Haratym, J. Kwapisz, Non-ferrous metals precision casting shape accuracy in terms of ceramic moulds anisotropic material properties, *Archives of Foundry Engineering*. 13 (2013) 5–8.
19. W. Starzyńska, Podstawy statystyki: podręcznik : praca zbiorowa, Difin, 2009.

BADANIA LEJNOŚCI I TWARDOŚCI STOMATOLOGICZNEGO STOPU ODLEWNICZEGO NA OSNOWIE KOBALTU

Streszczenie

W artykule przedstawiono badania lejności stopu Wironit Extra-Hard, wykonane według autorskiej procedury. Dla przekroju 0,7 mm stwierdzono niedolanie. Nie stwierdzono makroskopowych wad odlewniczych. Zbadano mikrostrukturę odlewu za pomocą mikroskopu metalograficznego i SEM. Zbadano makro- i mikrotwardość stopu. Zbadano korelację pomiędzy odległością od osi odlewu a wartością mikrotwardości HV0,05. Średnia twardość HV10 zbliżona jest do wartości podawanej przez producenta wynoszącej 375HV10.

Słowa kluczowe: stomatologiczny stop odlewniczy, lejność, twardość, stop kobaltu, biomateriały, odlewanie

RESEARCH ON CASTABILITY AND HARDNESS OF COBALT BASED DENTAL CASTING ALLOY

Abstract

In the article the research on castability of Wironit Extra-Hard alloy based on authors' procedure was presented. For 0,7 mm cross-section a misrun casting was stated. The macroscopic defects of casting were not stated. By mean of metallographic and SEM microscopy a microstructure of casting was investigated. The macro- and microhardness was recognized. The correlation between the distance from the centre to the edge of the casting cross-sections and microhardness HV0,05 were identified. Average hardness HV10 was similar to values reported by the manufacturer of 375HV10.

Keywords: dental casting alloy, castability, hardness, cobalt alloy, biomaterials, casting

Indeks autorów

Beer-Lech Karolina	105
Chmiel Joanna	22, 66
Chodara Weronika	22, 66
Dziubińska Anna	6
Jaszek Magdalena	43
Kalamon Katarzyna	35
Klimaszewska Klaudia	91
Maciąg Kamil	43
Majewski Łukasz	105
Osuch Karolina Joanna	54, 78
Piskorska Paulina	105
Sieпка Damian	54
Sułkowska Wioleta	35
Szala Mirosław	105
Wiśniewski Mateusz	35