

Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce

Nauki techniczne i inżyneryjne

Materiały, Polimery, Kompozyty



www.mlodzinaukowcy.com

Poznań 2019

Redakcja naukowa

dr inż. Jędrzej Nyćkowiak, UPP

dr hab. Jacek Leśny prof. UPP

Wydawca

Młodzi Naukowcy

www.mlodzinaukowcy.com

wydawnictwo@mlodzinaukowcy.com

ISBN (całość 978-83-66139-18-3)

ISBN (wydanie online 978-83-66392-08-3)

ISBN (wydanie drukowane 978-83-66392-07-6)

Ilość znaków w książce: 535 tys.

Ilość arkuszy wydawniczych: 13.4

Data wydania: kwiecień 2019

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

Spis treści

| | |
|---|------------|
| 1. Bezpieczeństwo i zagrożenia dla organizmów żywych wynikające z zastosowania nanomateriałów | 7 |
| <i>Batura Agnieszka, Błaszkiwicz Paulina, Kotkowiak Michał</i> | |
| 2. Synteza i funkcjonalizacja nanocząstek złota i srebra | 14 |
| <i>Batura Agnieszka, Błaszkiwicz Paulina, Kotkowiak Michał</i> | |
| 3. Wpływ ilości fazy modyfikującej TiO₂ na mikrostrukturę powłok miedzianych nanoszonych metodą Cold Spray. | 21 |
| <i>Paulina Cieśla, Małgorzata Rutkowska-Gorczyca</i> | |
| 4. Wpływ odkształcenia plastycznego na zmiany mikrostruktury stali austenitycznych | 28 |
| <i>Paulina Cieśla, Daniel Dobras, Małgorzata Rutkowska-Gorczyca, Paulina Dyduła</i> | |
| 5. Wpływ parametrów nanoszenia metodą Cold Spray na mikrostruktury powłok TiO₂. | 36 |
| <i>Paulina Dyduła, Małgorzata Rutkowska-Gorczyca</i> | |
| 6. Wpływ obróbki cieplnej na zmiany mikrostruktury stali typu 40H oraz SW7M | 43 |
| <i>Paulina Dyduła, Daniel Dobras, Małgorzata Rutkowska-Gorczyca, Katarzyna Dziuba</i> | |
| 7. Wpływ obróbki cieplnej na mikrostruktury kompozytowych powłok Cu-TiO₂ nanoszonych metodą Cold Spray | 52 |
| <i>Katarzyna Dziuba, Małgorzata Rutkowska-Gorczyca</i> | |
| 8. Wpływ obróbki cieplnej na zmiany mikrostruktury wybranych stopów miedzi | 59 |
| <i>Katarzyna Dziuba, Daniel Dobras, Małgorzata Rutkowska-Gorczyca, Paulina Cieśla</i> | |
| 9. Ewolucja mikrostruktury i tekstury monokryształu Cu-8,5% at. Al o początkowej orientacji <001> po procesie ciągnięcia | 67 |
| <i>Milena Koralnik, Bogusława Adamczyk-Cieślak, Dorota Moszczyńska, Jarosław Mizera</i> | |
| 10. Przegląd metod wytwarzania kompozytów o osnowie polimerowej. | 74 |
| <i>Michał Kwietniewski, Danuta Miedzińska</i> | |
| 11. Przegląd metod badań eksperymentalnych materiałów kompozytowych. | 82 |
| <i>Michał Kwietniewski, Danuta Miedzińska</i> | |
| 12. Materiały auksetyczne do ochrony przed skutkami wybuchu i rażenia pociskiem. | 90 |
| <i>Michał Kwietniewski, Danuta Miedzińska</i> | |
| 13. Rola efektu podstawnikowego w sprzężeniu π-elektronowym w N-podstawionym karbazolu | 98 |
| <i>Małgorzata Leszczyńska</i> | |
| 14. Wpływ podstawienia karbazolu pierścieniem fulwenowym na ich strukturę elektronową | 108 |
| <i>Małgorzata Leszczyńska</i> | |
| 15. Selected design issues in hydraulic cylinder made of composite materials | 116 |
| <i>Lubecki Marek</i> | |
| 16. A review of the effects of nanofillers on mechanical and tribological properties of epoxy nanocomposites | 122 |
| <i>Lubecki Marek</i> | |
| 17. Wpływ temperatury i obciążenia na pomiary masowego i objętościowego wskaźnika płynięcia oraz gęstości polilaktydu | 129 |
| <i>Grzegorz Markiewicz</i> | |
| 18. Wpływ mechanicznego rozdrabniania na wskaźniki płynięcia, gęstość oraz wytrzymałość na rozciąganie detali wykonanych z polilaktydu | 136 |
| <i>Grzegorz Markiewicz</i> | |

| | |
|--|------------|
| 19. Metody oznaczania masy cząsteczkowej polimerów | 144 |
| <i>Anna Powojńska, Joanna Mystkowska</i> | |
| 20. Drogi przemiany gliceryny – metody chemiczne i biotechnologiczne | 151 |
| <i>Strzelec Edyta</i> | |
| 21. Modyfikowane materiały warstwowe jako katalizatory selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu | 157 |
| <i>Szymaszek Agnieszka, Samojedem Bogdan, Motak Monika</i> | |
| 22. Hydrotalcite-derived materials - applications in selected catalytic systems | 165 |
| <i>Szymaszek Agnieszka, Samojedem Bogdan, Motak Monika</i> | |

Przedmowa

Szanowni Państwo, wydawnictwo „Młodzi Naukowcy” oddaje do rąk czytelnika kolekcję monografii. Znajdują się tutaj pozycje dotyczące nauk przyrodniczych, nauk medycznych i nauk o zdrowiu, nauk technicznych i inżynierskich oraz szeroko pojętych nauk humanistycznych i społecznych.

W prezentowanych monografiach poruszany jest szeroki przekrój zagadnień, jednak każda z osobna składa się z kilkunastu rozdziałów, spójnych tematycznie, dających jednocześnie bardzo dobry przegląd tematyki naukowej jaką zajmują się studenci studiów doktoranckich lub ich najmłodszy absolwenci, którzy uzyskali już stopień doktora.

Czytelnikom życzymy wielu przemyśleń związanych z tematyką zaprezentowanych prac. Uważamy, że doktoranci i młodzi badacze z pasją i bardzo profesjonalnie podchodzą do swojej pracy, a doświadczenie jakie nabierają publikując prace w monografiach wydawnictwa „Młodzi Naukowcy”, pozwoli im udoskonalać swój warsztat pracy. Dzięki temu, z pewnością wielu autorów niniejszych prac, z czasem zaczną publikować prace naukowe w prestiżowych czasopismach. Przyczyni się to zarówno do rozwoju nauki, jak i każdego autora, budując jego potencjał naukowy i osobisty.

Redakcja

1. Bezpieczeństwo i zagrożenia dla organizmów żywych wynikające z zastosowania nanomateriałów

Safety and risk of nanomaterials for living organisms

Batura Agnieszka⁽¹⁾, Błaszkiwicz Paulina⁽²⁾, Kotkowiak Michał⁽²⁾

⁽¹⁾ Koło Naukowe Nanoinżynierii Molekularnej, Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska

⁽²⁾ Instytut Fizyki, Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska
Opiekun naukowy: Andrzej Białasz

Batura Agnieszka: agnieszka.batura@student.put.poznan.pl

Słowa Kluczowe: nanomateriały, nanocząstki, nanotechnologia, toksyczność

Streszczenie

Nanomateriały ze względu na swoje niezwykle właściwości fizykochemiczne, wzbudzają zainteresowanie nie tylko naukowców, a także pracowników przemysłowych. Wzrost produkcji materiałów zawierających nanocząstki prowadzi do ustalenia nowych zaleceń i aktów prawnych związanych z zastosowaniem nanomateriałów na szeroką skalę. Istotnym aspektem jest określenie zagrożeń i ocena ryzyka związana z pracą z nanocząstkami, co skutkuje wdrażaniem nowego systemu bezpiecznej i higienicznej pracy, który ma na celu ochronę zdrowia pracowników.

Niniejszy artykuł stanowi przegląd podstawowych wiadomości dotyczących stosowania nanomateriałów i oceny ryzyka w różnych dziedzinach nauki i przemysłu.

1. Wstęp

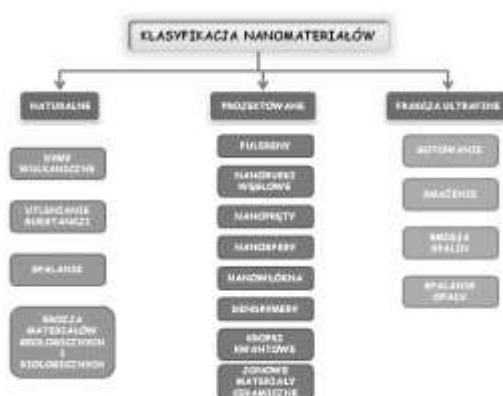
Nanotechnologia to nowa, interdyscyplinarna dziedzina nauki, która łączy dorobek: chemii, fizyki, biologii, inżynierii, mechaniki, informatyki, etc. Wytwory nanotechnologii określane jako nanocząstki charakteryzują się innymi parametrami chemicznymi, fizycznymi, a także biologicznymi niż te w skali makroskopowej. Dzięki tym wyjątkowym cechom nanostruktur można kontrolować wiele procesów na poziomie atomowym i molekularnym, co daje możliwości wytworzenia nowych urządzeń o nowych funkcjach. Dzięki temu rozwój nanonauki i nanotechnologii w dużej mierze wpływa na zmiany w przemyśle i gospodarce (Kelsall i in. 2008). Zmniejszenie rozmiaru cząstek do wielkości nanometrycznej powoduje zwiększoną aktywność biologiczną. Nanocząstki posiadają dużo bardziej rozwiniętą powierzchnię właściwą oraz liczbę grup aktywnych w przeliczeniu na jednostkę masy. Ze względu na różne własności nanocząstek, w porównaniu do materiałów w skali mikro- i makroskopowej, nie można przypisać im tych samych właściwości toksycznych. Nanotechnologia cieszy się tak dużym zainteresowaniem z powodu uzależnienia właściwości nanostruktur od morfologii jej budowy (ziarna, cząstki, grubość warstw). Od dawna wiadomo, że właściwości zależą głównie od składu chemicznego danego materiału. Dodatkowo odkrycie, że morfologia determinuje parametry użytkowe określonej substancji umożliwia rozwój nauki, pozwalając na wiele praktycznych zastosowań (Mazurkiewicz 2007). Naukowcy przez cały czas próbują ocenić ryzyko związane z zastosowaniem nanomateriałów w środowisku człowieka. Istnieje wiele prac, w których określa się toksyczność w testach *in vitro* i *in vivo*, jednak badania dotyczą tylko nielicznych typów nanostruktur (Beik et al. 2016; Kirveliene et al. 2006; You et al. 2012). Obecnie posiadamy wciąż za mało danych do oceny wpływu nanocząstek na organizm ludzki i środowisko naturalne. Kosztowna i skomplikowana procedura dotycząca przygotowania badań toksyczności nanocząstek w znaczny sposób ogranicza możliwości określenia ich mobilności, reaktywności, ekotoksyczności i trwałości (Verissimo et al. 2016). W związku z powyższym, nanotechnologia może powodować ryzyko zagrożeń zdrowotnych i środowiskowych, co jest związane ze wzrostem wykorzystywania nanostruktur w przemyśle.

Nanomateriały występują komercyjnie w wielu artykułach m.in. jako produkty uboczne lub odpady. Skutki oddziaływania nanocząstek na organizm ludzki są najczęściej ujawniane w miejscach i na stanowiskach pracy, w których są produkowane. Nanocząstki powstają najczęściej w procesach

bezpośredniej syntezy, a także w procesach topnienia, oczyszczania metali, spawania, spalania. Wzrost zainteresowania nanostrukturami prowadzi do ich kumulacji w środowisku, co może powodować niepożądane skutki dla ludzi i ekosystemu (Lohse et al. 2012).

2. Klasyfikacja nanomateriałów

Nanomateriały można klasyfikować na naturalne, projektowane oraz frakcję ultrafine (Rys.1). Nanocząstki naturalne występują na szeroką skalę w środowisku naturalnym, a ich źródłem powstawania są procesy erozji materiałów geologicznych i biologicznych (szczątki roślinne). Mogą powstawać na drodze utleniania substancji w fazie gazowej, atmosferze lub występować w dymach wulkanicznych. Nanocząstki, które zostały uwolnione do środowiska najczęściej nie są wytworem działalności człowieka. Innym źródłem ich powstawania są procesy spalania paliw pochodzenia mineralnego oraz produktów opałowych. Procesy spalania emitują znaczne ilości nanocząstek w wyniku kondensacji gazów. Posiadają rozmiar ok. 10 nm i mogą agregować do większych struktur o rozmiarach do 100 nm, które utrzymują się w powietrzu do kilku tygodni. Nanocząstki mogą być uwalniane w wyniku odparowywania rozpuszczalnika z rozpylanych płynów. Występują również w bioareozolach tworzonych przez pyłki roślinne i inne substancje organiczne.



Rys. 1. Klasyfikacja nanomateriałów z podziałem na naturalne, projektowane i frakcję ultrafine.

Nanocząstki projektowane charakteryzują się nie tylko małym rozmiarem, ale również stosunkowo małą masą. Odznaczają się efektem kwantowym, który polega na zmianie właściwości chemicznych, fizycznych, biologicznych, co wpływa na ich reaktywność, zwiększoną zdolność adsorpcyjną i absorpcyjną, zwiększoną odporność mechaniczną, zmniejszoną temperaturę topnienia oraz tendencję do agregacji (Agrawal et al. 2018). Nanocząstki projektowane można klasyfikować według wielkości i kształtu: fulereny, nanorurki węglowe, kropki kwantowe, nanosfery, nanopręty, nanowłókna, dendrymery, jonowe materiały ceramiczne. Za wyjątkiem nanocząstek pochodzenia naturalnego w środowisku znajdują się nanocząstki pochodzenia antropogenicznego określane frakcją ultrafine. Powstają jako produkty uboczne różnych procesów np. gotowania, smażenia, spalania opału, emisji spalin (silniki diesla) (Kelsall i in. 2008; Szweczyk 2011).

Przykładem nanostruktur mogą być fulereny. Mogą występować w sadzy węglowej, niektórych skałach, a także w przestrzeni kosmicznej. Posiadają właściwości nadprzewodzące i półprzewodnikowe, a ich budowa umożliwi osadzanie innych związków chemicznych. Nanorurki węglowe charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, co pozwala na ich zastosowanie jako materiałów sorpcyjnych. Grafen charakteryzuje się wysokim przewodnictwem ciepła i elektryczności, dużą wytrzymałością i elastycznością. Może być stosowany w monitorowaniu środowiska. Dendrymery to rozgałęzione polimery zbudowane z różnych cząsteczek o kulistej strukturze. Ich powierzchnia posiada centra aktywne, do których można dołączyć inne związki np. leki. Dodatkowo pusta przestrzeń w ich strukturze może być wykorzystywana do selektywnego dostarczania leku do odpowiedniego miejsca w organizmie. Nanocząstki metali (srebro, złoto, miedź) i tlenków metali (tytan, cynk, miedź), a także jonowe materiały ceramiczne mogą przyjmować różne

kształty (nanokule, nanopręty, nanowłókna) otrzymywane metodami *top down* i *bottom up*. Natomiast kropki kwantowe to nanokryształy, które pozwalają na ocenę struktur wewnątrzkomórkowych dzięki swoim właściwościom optycznym (Mijatovic et al. 2005; Szewczyk 2011).

3. Zastosowanie nanomateriałów

Obecnie obserwuje się ciągły wzrost produktów z udziałem nanocząstek, co jest związane z rozwojem technologicznym. Szacuje się, że inwestycje związane z ich produkcją w kolejnych latach wzrosną do 1000 miliardów USD w skali światowej. Nanomateriały są wykorzystywane w przemyśle chemicznym, samochodowym, lotniczym, zbrojeniowym, tekstylnym, obuwniczym, elektronicznym, spożywcym, farmaceutycznym. Stosuje się je również w budownictwie, energetyce, produktach gospodarstwa domowego, kosmetyce, medycynie. Produkuje się filtry przeciwsłoneczne, szkło odporne na zarysowania, nanopowłoki fotokatalityczne z dodatkiem nanocząstek, które służą do eliminowania zanieczyszczeń ze środowiska. Nanocząstkami o właściwościach bakteriobójczych pokrywa się wanny, umywalki, zlewozmywaki i blaty robocze. Nanokompozyty wspomagają diagnostykę, a także znajdują zastosowanie w terapii farmakologicznej i rehabilitacji. Nanocząstki złota mogą być wykorzystywane w charakterze nośników leków w terapii fotodynamicznej i fototermicznej (Gamaleia et al. 2015; Mendes et al. 2017; Świderska-Środa i in. 2016). Nanomateriały stosuje się przy produkcji czujników, sond diagnostycznych, zastawek serca, plastrów, sztucznych stawów, materiałach opatrunkowych. Nanomedycyna oferuje wykrywanie zmian nowotworowych, odbudowę neuronów w chorobach Parkinsona i Alzheimerza przy użyciu nanostruktur. Nanocząstki w kosmetykach intensyfikują przyswajalność składników odżywczych. Tlenki tytanu i miedzi obecne są w filtrach przeciwsłonecznych. Szacuje się, że nanocząstki srebra i miedzi mogą zastąpić obecnie stosowane konserwanty. Przemysł spożywczy oferuje opakowania żywności z nanocząstkami o właściwościach bakteriobójczych. Przy produkcji żywności wprowadzono technikę nanomielenia, dzięki której otrzymuje się mąkę o wysokiej zdolności wiązania wody, a także proszek z zielonej herbaty o właściwościach antyoksydacyjnych. Z kolei przy użyciu nanoemulsji można uzyskać śmietanę o niskiej zawartości tłuszczu. W rolnictwie nanocząstki miedzi stymulują zwiększenie plonów i chronią przed szkodnikami. Doskonale sprawdzają się jako adsorbenty do oczyszczania wody pitnej (Świderska-Środa i in. 2016).

4. Toksyczność nanomateriałów i sposoby jej oznaczania

Toksyczność nanocząstek zależy nie tylko od ich wielkości, a także kształtu, porowatości, składu chemicznego, rozpuszczalności, ładunku powierzchniowego, aglomeracji i rozwinięcia powierzchni właściwej. Badania pokazują, że aglomeraty są mniej szkodliwe niż pojedyncze nanocząstki. Toksyczność substancji w postaci proszków zależy od rozpuszczalności i struktury krystalicznej (Zeinizade et al. 2018). Przykładem są nanocząstki ditlenku tytanu charakteryzujące się różną toksycznością związaną ze strukturą krystaliczną (Fang et al. 2014; Zhao et al. 2016). Małe cząstki odznaczają się większą toksycznością niż ich większe odpowiedniki. Okazuje się również, że cząstka w skali mikroskopowej może stać się toksyczna po rozdrobnieniu do wielkości nanometrowej. Rozróżnia się cztery potencjalne mechanizmy toksyczności nanomateriałów (Rys. 2).



Rys. 2. Potencjalne mechanizmy toksyczności nanomateriałów.

Pierwszy z nich polega na uwalnianiu z powierzchni nanocząstek fragmentów ich struktury (jonów). Elementy te mogą wchodzić w interakcje z układami biologicznymi powodując efekty toksyczne. Mechanizm ten jest specyficzny dla nanomateriałów metalicznych. Drugi mechanizm jest związany z wielkością i kształtem nanocząstek. Ich rozmiar odpowiada za przenikanie do wnętrza organizmu drogą oddechową, pokarmową i skórą. Dla układów charakteryzujących się większymi rozmiarami wnikanie cząstek do wnętrza organizmu nie byłoby możliwe (Świdwińska-Gajewska 2007). Nanorurki węglowe po przedostaniu się do pęcherzyków płucnych skutkują zwłóknieniem tkanki płucnej u grupy badanych szczurów. Kształt nanocząstek może blokować centra aktywne makrocząstek. Trzeci mechanizm charakteryzuje się reaktywnością powierzchni nanocząstek i jej właściwościami fotochemicznymi, gęstością ładunku i natężeniem lokalnego pola elektrycznego. Przykładem może być ditlenek tytanu emitujący elektrony pod wpływem promieniowania. Uwolnione elektrony uruchamiają serię reakcji chemicznych, prowadzących do zaburzenia homeostazy komórki. Czwarty mechanizm związany jest ze zdolnością nanomateriału do zachowywania się jak nośniki służące do transportu innych toksycznych substancji. Przykładem mogą być związki chemiczne z grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych, które łatwo adsorbują na powierzchni nanorurek węglowych. Szczególnie interesujący jest fakt, że zanieczyszczenia samych nanomateriałów są trudne do oznaczania, a uwalniane są już po wniknięciu do komórki. W przypadku nanorurek węglowych używa się określenia efektu „konja trojańskiego”. Efekt ten jest wykorzystywany w badaniach nad nowymi nośnikami leków, wykrywaniem i niszczeniem komórek nowotworowych bez ingerencji na zdrowe tkanki organizmu (Świdowska-Środa i in. 2016).

Obecnie nie ma jednoznacznie sprecyzowanych wytycznych dotyczących oceny zagrożenia ze strony nanocząstek. Nie sprecyzowano również jednolitych narzędzi umożliwiających ocenę nagromadzenia się i współdziałania nanocząstek z innymi elementami środowiska. Konieczne jest opracowanie metod umożliwiających ocenę wpływu nanomateriałów na funkcje komórek, tkanek i organów bez przeprowadzania testów z udziałem zwierząt. Nowe metody badań nanomateriałów powinny spełniać przynajmniej jedną z zasad 3R (Świdowska-Środa i in. 2016):

- reduction – zmniejszenie liczby zwierząt wykorzystywanych w eksperymentach,
- refinement – doskonalenie i rozwój procedur badawczych w celu zmniejszenia cierpień zwierząt wykorzystywanych w eksperymentach,
- replacement – zastąpienie badań na zwierzętach przez modele badawcze (testy *in vitro* i *in silico*).

Wśród metod, które mogą służyć w ocenie ryzyka związanego z użyciem nanocząstek najczęściej wymienia się metody teoretyczne (*in silico*) i eksperymentalne (*in vitro*). Wśród metod komputerowych szczególnie istotne są metody ilościowego modelowania zależności między strukturą chemiczną, a aktywnością biologiczną. Wśród metod eksperymentalnych wykorzystuje się odpowiednie techniki obrazowania, które mogą pomóc w ocenie toksyczności nanocząstek. Sposoby oznaczania toksyczności nanomateriałów można prowadzić z wykorzystaniem odpowiednich metod (Świdowska-Środa i in. 2016):

- metody *in vitro* – test MTT (ang. *Mitochondrial Tetrazolium Test*) określający stan błony komórkowej lub stan metaboliczny komórki (Ghaznavi et al. 2017), test WST (ang. *Water Soluble Tetrazolium Salt*) służący do spektrofotometrycznej ilościowej oceny wzrostu, żywotności hodowli komórkowych i wrażliwości na odczynniki chemiczne, test LDH (ang. *Lactate Dehydrogenase*) polegający na pomiarze absorbancji roztworu, w którym powstawał barwny produkt reakcji enzymatycznej, test BrdU (ang. *Bromodeoxyuridine*) stosowany do oznaczania proliferacji komórek indukowanych czynnikami wzrostowymi, analizą immunoreaktywności limfocytów pod wpływem stymulacji miogenami i antygenami oraz wrażliwości komórek nowotworowych na leki cytostatyczne. Testy oceniające działanie na skórę to EpiDerm, EPISKIM i Skin;
- metody mikroskopowe – skaningowy, laserowy mikroskop konfokalny pozwala uzyskać informacje o analizowanym obiekcie z wysoką rozdzielczością i kontrastem, jest możliwe uzyskanie przekrojów na różnych głębokościach. Konfokalny mikroskop ramanowski umożliwia obserwację nanocząstek wchłoniętych do wnętrza komórki.

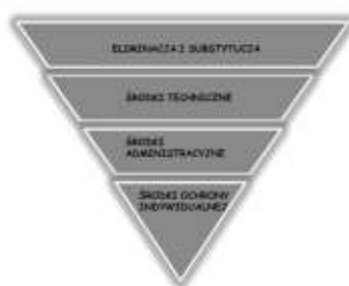
Skaningowy mikroskop elektronowy i transmisyjny mikroskop elektronowy umożliwiają dokładną obserwację najmniejszych struktur;

- metody *in vivo* – wykonywane na zwierzętach w celu określenia szkodliwej dawki i toksycznego mechanizmu działania na organizmy żywe;
- podstawowe badania toksykometryczne – polegające na ocenie właściwości fizykochemicznych, w których struktura chemiczna badanej substancji jest porównywana z podobnymi związkami. Wykonuje się ocenę ostrą, podostrą, podprzewlekłą i przewlekłą toksyczności oraz ocenę efektów odległych;
- metody komputerowe *in silico* – ocena ilościowej zależności między strukturą chemiczną, a aktywnością biologiczną, co jest możliwe w oparciu o zbiór obliczonych deskryptorów struktury, numerycznie wyrażających zmienność budowy chemicznej i odpowiedni model matematyczny (Świdarska-Środa i in. 2016).

5. Bezpieczeństwo i ochrona zdrowia w pracy z nanomateriałami

Nanotechnologia odgrywa szczególne znaczenie w rozwoju różnych technologii, a zarazem uznawana jest jako zagrożenie dla ludzi. Kluczowym aspektem jest ocena ryzyka i zagrożeń związanych z pracą z nanocząstkami. Aktywność biologiczna nanocząstek zależy od drogi i kierunków ekspozycji. Liczba osób pracujących z nanocząsteczkami ciągle wzrasta, są to nie tylko pracownicy, a także konsumenci i społeczeństwo narażone na emitowanie nanocząstek do środowiska. Dlatego higiena i bezpieczeństwo pracy jest kluczowym aspektem niwelowania czynników ryzyka. Nanocząstki są zdolne do przenikania do organizmów żywych drogą oddechową, pokarmową, skórą. Największym ryzykiem zawodowym jest wdychanie powietrza, które posiada w swoim składzie nanocząstki. Badania udowodniły, że nanorurki węglowe mogą przenikać do krwiobiegu w wyniku inhalacji zaledwie minutę po ekspozycji (Świdarska-Środa i in. 2016). Mniej niebezpieczną formą jest kontakt przez skórę, niektóre nanocząstki w ogóle nie są zdolne przenikać przez zdrową skórę. Pracownicy najczęściej narażeni są na działanie nanocząstek podczas ich produkcji, przetwarzania, konserwacji, pakowania, transportu i kontroli jakości (Langauer-Lewowicka i in. 2014; Zbrowski 2013).

Każdy zakład związany z produkcją nanocząstek musi zapewnić bezpieczne i higieniczne warunki pracy. Stosuje się odpowiednie normy i przepisy oraz rozwiązania techniczne i administracyjne (Rys. 3).



Rys. 3. Hierarchia środków bezpieczeństwa odzwierciedlająca ich skuteczność.

W celu ograniczenia ryzyka zawodowego stosuje się metody:

- eliminacji i substytucji – metoda polega na ograniczeniu i wyeliminowaniu substancji szkodliwych i niebezpiecznych. Jako przykład można podać zastąpienie suchych nanoproszków koloidami, zawiesinami czy pastami, w czasie obróbki zastąpienie piłowania cięciem, malowania pędzlem lub wałkiem zamiast natryskiwania. Jest

- najbardziej korzystną metodą ze względu na obniżenie kosztów innych środków kontroli i jest uwzględniona już na etapie projektowania nowych procedur;
- techniczne środki kontroli – najczęściej są to bariery odgradzające, systemy filtracyjne i wentylacyjne. Najbardziej efektywnymi środkami ochrony technicznej są zamknięte systemy produkcyjne oraz obudowy i osłony. Doskonałym rozwiązaniem jest zastosowanie komory rękawicowej oraz wysokosprawnych filtrów zanieczyszczeń stałych: HEPA (ang. *High Efficiency Particulate Air Filter*), ULPA (ang. *Ultra-Low Particulate Air Filter*), a także lokalnych wyciągów o dużej sprawności. Inną metodą minimalizowania narażenia na pyły jest zastosowanie dysz atomizacyjnych w celu zraszania powietrza. Zwilżenie nanocząstek w powietrzu powoduje zmniejszenie stężenia pyłów. Techniczne środki kontroli są bardzo łatwe w zastosowaniu w halach produkcyjnych i laboratoriach oraz mniej uciążliwe dla pracowników;
 - administracyjne środki kontroli – zakładają minimalizowanie liczby pracowników, którzy są narażeni na działanie nanocząstek. Zalecenia Instytutu Bezpieczeństwa i Higieny Pracy obejmują: szkolenia BHP pracowników, informowanie o niebezpiecznych materiałach, częste mycie rąk przed czynnościami powodującymi przedostanie się nanocząstek do organizmu drogą pokarmową, stosowanie stref buforowych, dostęp do pryszniczy i szatni, unikanie prac z nanoproszkami, odpowiednie przechowywanie substancji, czyszczenie miejsca pracy i aparatury, usuwanie odpadów, zakaz spożywania posiłków i napojów w miejscu pracy;
 - środki ochrony osobistej – należą do nich środki ochrony układu oddechowego, wzrokowego i skórnoego. Stosuje się sprzęty filtrujące o najwyższej skuteczności ochronnej, chroniące przed aerozolami. Najczęściej stosuje się maski pełne oraz półmaski, sprzęt ze wspomaganym przepływem powietrza i wymuszonym przepływem powietrza. Odzież ochronna powinna być wykonana z gęstych włókien. Z kolei rękawice ochronne powinny charakteryzować się dużą wytrzymałością i małą przepuszczalnością. Należy stosować szczelne okulary ochronne z osłonami bocznymi (Świderska-Środa i in. 2016).

Nanocząstki mogą wykazywać właściwości wybuchowe i być źródłem pożarów. Aerozole w skali nanometrowej substancji łatwopalnych i wybuchowych stwarzają dużo większe ryzyko niż pyły tych samych substancji. Rozwinięta powierzchnia właściwa powoduje nagromadzenie się większego ładunku elektrostatycznego, przez co łatwiej ulegają zapłonowi. Pyły dzielą się na niewybuchowe, słabo, silnie i bardzo silnie wybuchowe w zależności od narastania ciśnienia wybuchu. Największe zagrożenie stanowią aerozole szybko utleniające się, reaktywne i posiadające właściwości katalityczne (Świderska-Środa i in. 2016).

6. Wnioski i podsumowanie

Dynamiczny rozwój i zainteresowanie nanocząstkami spowodowało pojawienie się na rynku szerokiego wachlarza innowacyjnych produktów. Ich walory użytkowe są przez cały czas ulepszone i modyfikowane. Różnorodność dostępnych nanoproductów ujawnia, że nanotechnologia cieszy się bardzo dużym zainteresowaniem w każdej branży przemysłu. Wzrost znaczenia nanotechnologii u światowych liderów gospodarki zapoczątkował stworzenie nowych programów wspierających nowe technologie w skali nanometrowej. Opracowano różne strategie i akty prawne regulujące rozwój nanotechnologii. Działania o charakterze legislacyjnym są niezbędne, jednak niewystarczające do zapewnienia bezpieczeństwa. Naukowcy wciąż opracowują nowe metody oceny ryzyka stwarzanego przez nanocząstki w celu ochrony zdrowia pracowników. Zrozumienie oraz wyjaśnienie zjawisk nanoskali jest dużym wyzwaniem, a jednocześnie stwarza możliwości do efektywnego i zrównoważonego rozwoju nanotechnologii.

7. Literatura

Agrawal A et al. (2018) Localized Surface Plasmon Resonance in Semiconductor Nanocrystals. *Chemical Reviews* 118(6): 3121–3207.

- Beik J et al. (2016) Nanotechnology in hyperthermia cancer therapy: From fundamental principles to advanced applications. *Journal of Controlled Release* 235: 205–221.
- Fang C et al. (2014) (Gold core)/(titania shell) nanostructures for plasmon-enhanced photon harvesting and generation of reactive oxygen species. *Energy & Environmental Science* 7: 3431–3438.
- Gamaleia NF et al. (2015) Gold mining for PDT: Great expectations from tiny nanoparticles. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* 12(2): 221–231.
- Ghaznavi H et al. (2017) Folic acid conjugated PEG coated gold–iron oxide core–shell nanocomplex as a potential agent for targeted photothermal therapy of cancer. *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology* 0(0): 1–11.
- Kelsall RW i in. (2008) *Nanotechnologie*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Kirveliene et al. (2006) Schedule-dependent interaction between Doxorubicin and mTHPC-mediated photodynamic therapy in murine hepatoma in vitro and in vivo. *Cancer Chemotherapy and Pharmacology* 57(1): 65–72.
- Langauer-Lewowicka H i in. (2014) Nanocząstki, nanotechnologia – potencjalne zagrożenia środowiskowe i zawodowe. *Medycyna Środowiskowa* 17(2): 7–14.
- Lohse SE et al. (2012) Applications of colloidal inorganic nanoparticles: From medicine to energy. *Journal of the American Chemical Society* 134(38): 15607–15620.
- Mazurkiewicz A (2007) *Nanonauki i nanotechnologie. Stan i perspektywy rozwoju*. Radom: Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji.
- Mendes R et al. (2017) Photothermal enhancement of chemotherapy in breast cancer by visible irradiation of Gold Nanoparticles. *Scientific Reports* 7(1): 1–9.
- Mijatovic D et al. (2005) Technologies for nanofluidic systems: Top-down vs. bottom-up - A review. *Lab on a Chip* 5(5): 492–500.
- Świdarska-Środa A i in. (2016) *Świat Nanocząstek*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Świdwińska-Gajewska AM (2007) Nanocząstki (część 2) — korzyści i ryzyko dla zdrowia. *Medycyna Pracy* 58(3): 253–263.
- Szewczyk P (2011) *Nanotechnologie. Aspekty techniczne, środowiskowe i społeczne*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
- Verissimo et al. (2016) In vitro cytotoxicity and phototoxicity of surface-modified gold nanoparticles associated with neutral red as a potential drug delivery system in phototherapy. *Materials Science & Engineering C* 65: 199–204.
- You J et al. (2012) Effective photothermal chemotherapy using doxorubicin-loaded gold nanospheres that target EphB4 receptors in tumors. *Cancer Research* 72(18): 4777–4786.
- Zbrowski A (2013) Monitoring of nanoparticles in the processes of production and maintenance. *BiTP* 29(1): 107–111.
- Zeinizade E et al. (2018) Selective apoptosis induction in cancer cells using folate-conjugated gold nanoparticles and controlling the laser irradiation conditions. *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology* 5: 1–13.
- Zhao J et al. (2016) Direct coating of mesoporous titania on CTAB-capped gold nanorods†. *Nanoscale* 8: 5417–5421.

Podziękowania

Praca została zrealizowana dzięki wsparciu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w Polsce w 2018 w ramach projektu nr 06/62/DSMK/6206.

2. Synteza i funkcjonalizacja nanocząstek złota i srebra

Synthesis and functionalization of gold and silver nanoparticles

Batura Agnieszka⁽¹⁾, Błaszkiwicz Paulina⁽²⁾, Kotkowiak Michał⁽²⁾

⁽¹⁾Koło Naukowe Nanoinżynierii Molekularnej, Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska

⁽²⁾Instytut Fizyki, Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska
Opiekun naukowy: Andrzej Biadasz

Batura Agnieszka: agnieszka.batura@student.put.poznan.pl

Słowa Kluczowe: nanomateriały, nanopręty, nanosfery, zlokalizowany powierzchniowy rezonans plazmonowy

Streszczenie

W ostatnim czasie rozwój nanotechnologii wpłynął na wiele dziedzin nauki, w tym na medycynę, farmację i biotechnologię. Różnorodność nanocząstek i wiele metod ich otrzymywania oraz funkcjonalizacji pozwoliły na ich zastosowanie jako nośniki leków w terapii celowanej oraz w diagnostyce. Dzięki unikatowym właściwościom fizycznym i optycznym struktury te odgrywają również coraz większą rolę w leczeniu nowotworów. Ulepszenie systemu dostarczania substancji cytotoksycznych oraz poprawa ich indeksu terapeutycznego to priorytetowe zadania stawiane przed środowiskiem naukowym. Dzięki licznym metodom charakteryzacji nanocząstek jest możliwe poznanie ich właściwości fizykochemicznych i optycznych.

Niniejszy artykuł stanowi przegląd podstawowych wiadomości dotyczących sposobów otrzymywania i właściwości fizykochemicznych nanocząstek złota i srebra.

1. Wstęp

Nanocząstki złota i srebra od starożytności znajdują różne zastosowania. W przeszłości używano ich jako barwnik do pokrywania witraży i ceramiki, dzięki czemu uzyskiwany kolor był trwały. Związki srebra aż do wynalezienia antybiotyków były stosowane jako środki bakteriobójcze. Obecnie nanocząstki srebra wykorzystuje się w wielu dziedzinach nauki jako środki antybakteryjne. W produkcji kosmetyków znajdują one zastosowanie jako środki chroniące przed czynnikami mikrobiologicznymi, nie powodują one podrażnień skóry przez co zyskują przewagę nad stosowanymi w tym celu związkami organicznymi. Srebro można także wykorzystać w budownictwie i malarstwie. Naukowcy udowodnili, że izolacje, pokrycia dachowe itp. oraz farby zawierające nanocząstki srebra są odporne na niekorzystny wpływ grzybów i drobnoustrojów (Karczewski i in. 2015).

Nanocząstki złota znajdują zastosowanie głównie w medycynie. Są one stosowane jako nośniki leków, dzięki czemu można ukierunkować ich działanie. Nośnik powinien pozwalać na dostarczanie dużej ilości leku do określonych komórek, zwiększać selektywność oraz umożliwiać kontrolowanie uwalniania leku. W tej roli bardzo dobrze sprawdzają się nanocząstki złota poddane odpowiedniej modyfikacji. Nanocząstki złota poprawiają rozpuszczalność leków oraz ich stabilność. W terapii nowotworowej nanocząstki złota powleka się polimerem co sprawia, że ich działanie jest skoncentrowane na komórce rakowej. Innym rozwiązaniem jest dołączenie do powierzchni nanocząstki złota antybiotyków antracyklinowych o działaniu cytostatycznym np. doksorubicyny. Przeciwnowotworowy efekt doksorubicyny związany jest z interkalacją płaskiego układu pierścieni aromatycznych leku pomiędzy parą zasad w podwójnej nici DNA, co zapobiega dalszemu podziałowi komórki i prowadzi do jej śmierci. Pomimo dużej skuteczności działania, stosowanie tego leku związane jest z efektami ubocznymi np. kardiotoxycznością. Jednak naukowcy udowodnili, że niepożądane efekty działania leku można zniwelować przez zablokowanie grupy antrachinowej i utworzenie kompleksu inkluzyjnego (Alexander et al. 2014).

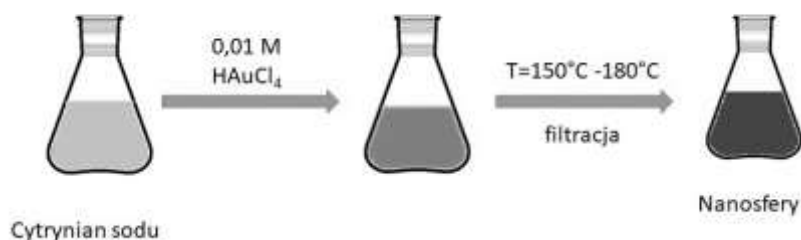
Ponadto nanocząstki srebra i złota stosuje się do wzmacniania m.in. spektroskopii ramanowskiej (ang. *surface enhanced Raman spectroscopy*). Dzięki temu możliwe jest badanie próbek o małych stężeniach składników.

Nanostruktury metaliczne charakteryzują się zlokalizowanym powierzchniowym rezonansem plazmonowym, dlatego są powszechnie badane ze względu na potencjalne wykorzystanie jako elementy aktywne układów optoelektronicznych, fotowoltaicznych, a także sensorowych. Za tak szerokie spektrum zastosowań odpowiada możliwość kontroli własności optycznych emiterów umieszczonych w pobliżu nanostruktur metalicznych, dzięki efektowi wzmocnionej fluorescencji. Z punktu widzenia konstrukcji sensorów konieczne jest zapewnienie względnie prostych geometrii i sposobu wytwarzania, a także znaczącego stopnia wzmocnienia sygnału optycznego (Karczewski i in. 2015). W dzisiejszych czasach zastosowanie nanocząstek nie ogranicza się tylko do badań laboratoryjnych, towarzyszą nam one na co dzień.

2. Synteza nanocząstek metodą chemii mokrej

Synteza nanocząstek metodą chemii mokrej jest jedną z metod wykorzystywanych na szeroką skalę ze względu na niskie koszty. Jednak kontrola kształtu i rozmiaru, która stanowi ważny aspekt w syntezie, nie należy do najprostszych (Sau et al. 2004). Od niej zależy aktywność powierzchniowa oraz właściwości optyczne i elektryczne nanocząstek (Alkilany et al. 2009). Należy także pamiętać o czystości składników, ponieważ ma to duży wpływ na przebieg procesów zachodzących podczas syntezy. Do przeprowadzenia syntezy chemicznej nanocząstek złota lub srebra potrzebne jest źródło jonów metalu, reduktor oraz stabilizator. Reduktor jest odpowiedzialny za redukcję jonów złota lub srebra do postaci metalicznej, natomiast dzięki stabilizatorowi utrzymane są właściwości fizykochemiczne próbki.

Istnieje wiele różnych metod syntezy nanocząstek, dzięki którym można otrzymać nanocząstki o różnej wielkości i kształcie. Jedną z nich jest metoda Turkevicha (Turkevich et al. 1951) (Rys. 1), w której dzięki cytrynianowi sodu następuje redukcja roztworu wodnego kwasu tetrachlorozłotego. Roztwór cytrynianu oprócz pełnienia roli reduktora jest także stabilizatorem w przeprowadzanej reakcji. Dzięki tej metodzie można otrzymać nanocząstki w kształcie kulek o średnicy 60-80 nm. Innym sposobem otrzymania nanocząstek jest wykorzystanie rozpuszczalników organicznych, np. glikolu etylenowego. Nanocząstki srebra można zsyntezować korzystając z metody Lee i Meisela (Lee et al. 2010). Stosując ją można uzyskać nanokulki o mniejszej średnicy, rzędu 3-8 nm. Polega ona na wykorzystaniu borowodorku sodu jako reduktora (Karczewski i in. 2015).



Rys. 1. Schemat otrzymywania kulistych nanocząstek złota metodą Turkevicha.

Kształt nanocząstek można kontrolować za pomocą związków blokujących wzrost pewnych ścian krystalograficznych. Najczęściej wykorzystywanymi w tym celu związkami są dodecylosiarczan sodu (SDS) oraz bromek cetylotrimetyloaminowy (CTAB) (Smith et al. 2008). W przypadku syntezy nanoprętów brak kontroli rozmiaru powoduje wytworzenie się dużej ilości nanocząstek w kształcie kulistym, co ma negatywny efekt na cały proces syntezy (Nikoobakht et al. 2003). Trzeba pamiętać, że CTAB jest toksycznym związkiem, co nie wpływa korzystnie na jego wykorzystanie w produkcji nanocząstek w celach biomedycznych. CTAB potrafi obniżyć żywotność komórek nawet o 50%, dlatego powzięto starania opracowania metody syntezy nanocząstek bez udziału związków cytotoksycznych lub z wymianą ligandu stabilizującego nie posiadającego właściwości toksycznych w odniesieniu do linii komórkowych (Pelaz et al. 2012).

Udowodniono, że nanocząstki posiadające względnie duży współczynnik proporcji (długość/szerokość) można otrzymać stosując wodne roztwory zarodków. Ładunek pochodzący od surfaktantu stabilizującego powierzchnię nanocząstek, który znajduje się na zarodku ma wpływ na współczynnik proporcji, dla ładunku dodatniego jest ona lepiej zauważalna niż dla ujemnego.

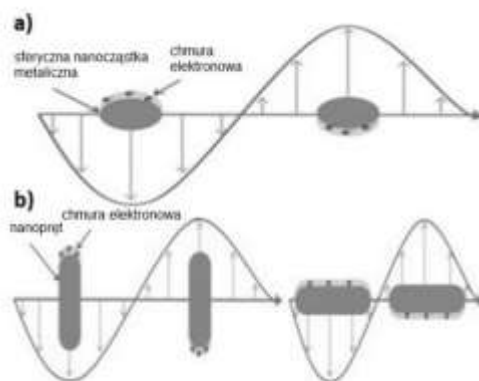
3. Zlokalizowany powierzchniowy rezonans plazmonowy

Nanocząstki metaliczne mają zdolność do rezonansowego rozproszenia światła widzialnego i bliskiej podczerwieni po wzbudzeniu ich plazmonów powierzchniowych. Jest to możliwe dzięki zdolności do swobodnej oscylacji elektronów z pasma przewodnictwa. Rezonans ten zależy od ich kształtu, wielkości, składu, a także środowiska dielektrycznego. Pasma zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego (LSPR) dla nanocząstek metali szlachetnych znajduje się w części widzialnej i bliskiej podczerwieni. Zaobserwowano, że dla większych nanocząstek widmo LSPR jest przesunięte batochromowo w kierunku fal dłuższych. LSPR jest wynikiem kolektywnych oscylacji swobodnych elektronów w metalu, spowodowanych oddziaływaniem z falą elektromagnetyczną. Dzięki wzbudzeniu plazmonowemu można modyfikować pole elektromagnetyczne w nanoskali, a zatem wpływać lokalnie na własności aktywnych optycznie nanostruktur. Dla nanocząstek o rozmiarach kilkuset nanometrów rezonans plazmonowy ma charakter zlokalizowany, natomiast w przypadku rozciągniętych nanostruktur metalicznych możliwa jest propagacja energii na znaczne odległości. Zjawisko to jest podstawą dla pomiaru adsorpcji materiałów na powierzchni metali płaskich takich jak złoto czy srebro lub na powierzchniowych nanocząstkach metalicznych. W zależności od struktury nanocząstek można obserwować pojedynczy lub podwójny rezonans plazmonowy (Rys. 2). Kuliste nanocząstki charakteryzują się pojedynczym rezonansem plazmonowy. Nanopręty posiadają podłużny i poprzeczny rezonans plazmonowy, który zależy odpowiednio od ich długości oraz szerokości i może być dostrajany w określonym zakresie.

Położenie pasma LSPR można kontrolować za pomocą stosunku stężenia roztworu do stosunku molowego soli metalu i reduktora. Różne rozmiary nanocząstek umożliwiają zastosowanie ich w wielu dziedzinach, do których konieczna jest określona wielkość (Zhang et al. 2014).

Nanocząstki są próbnie wykorzystywane jako barwnik do obrazowania biomedycznego. Do obrazowania komórek rakowych wykorzystuje się głównie nanocząstki złota, ponieważ intensywność rozproszenia światła oraz ich kontrast jest lepszy niż w przypadku innych związków. Kolejną zaletą jest fakt, że mogą być wykrywane przy małym stężeniu rzędu 10^{-6} M.

Istotną cechą nanocząstek jest możliwość pobudzenia pasma bliskiej podczerwieni do wytwarzania ciepła. Jest to bardzo ważne w zastosowaniach biomedycznych, takich jak uwalnianie leków w organizmie i hipertermia. Procesy te mogą być kontrolowane przez promieniowanie bliskiej podczerwieni (Pelaz et al. 2012).



Rys. 2. Zlokalizowany powierzchniowy rezonans plazmonowy: a) pojedynczy rezonans plazmonowy dla kulistej nanocząstki, b) podłużny i poprzeczny rezonans plazmonowy dla nanoprętów.

4. Sposoby funkcjonalizacji nanocząstek złota i srebra

Proces funkcjonalizacji jest kolejnym etapem preparatyki po otrzymywaniu nanocząstek w wyniku procesów fizycznych i chemicznych, a także może być realizowany *in situ*, w tym samym czasie co wytwarzanie nanostruktur. Nanocząstki złota osadzone w roztworze wodnym otrzymywane w jednoetapowej reakcji metodą *bottom-up* poddano procesowi funkcjonalizacji, wykorzystując polimery z grupą tiolową o różnej długości łańcucha węglowodorowego (Błaszkiwicz et al. 2017). Przygotowane w ten sposób nanocząstki poddano procesom odwirowania, przemywania i suszenia. Badanie DLS (ang. dynamic light scattering) potwierdziło wysoki stopień pokrycia nanocząstek złota sfunkcjonalizowanych samoorganizującymi się monowarstwami tioli o grubości 7 nm, które mogą znaleźć zastosowanie w bioczułnikach. Funkcjonalizacja poprawia stabilność nanocząstek w rozpuszczalnikach organicznych i zapobiega aglomeracji. Nie zawsze jednak funkcjonalizacja przeprowadzana jest w celu zapobiegania aglomeracji. Czasami do zbudowania odpowiednich układów np. katalitycznych, adsorpcyjnych, elektrycznych stosuje się kontrolowaną aglomerację. Funkcjonalizacja jako kolejny etap preparatyki nanocząstek wpływa na zwiększenie kosztów otrzymywania nanostruktur nawet o 10-50%, jednak często jest etapem niezbędnym. Nanocząstki metaliczne mogą ulegać procesom utleniania, dlatego funkcjonalizacja jest konieczna, aby zabezpieczyć materiał przed wpływem środowiska. Dlatego poddaje się pasywacji w łagodnych warunkach w celu wytworzenia bardzo cienkiej warstwy tlenkowej, która ma za zadanie ochronę przed dalszym utlenianiem lub pokrywanie cienką otoczką grafitową (Świdarska-Środa i in. 2016).

Naukowcy przez cały czas podejmują próby efektywnego wykorzystania nanocząstek w fototerapii. Z tych powodów powstały różne strategie rozwoju systemów dostarczania leków. Należy do nich m.in. osadzanie fotouczulacza na nośnikach np. nanocząstkach, czyli strukturach krystalicznych o wymiarach poniżej 100 nm. Struktura nanocząstki determinuje jej powierzchnię właściwą, dzięki której mogą być transportowane wysokie stężenia leków. Natomiast jej kształt odpowiada za uwalnianie substancji aktywnej w odpowiednim miejscu (Ye et al. 2014). W celu zwiększenia stopnia powinowactwa do określonych struktur komórki, nanocząstki są funkcjonalizowane np. polimerami o różnej długości łańcucha z aminową czy tiolową grupą funkcyjną lub tlenkami nieorganicznymi. Poprawia to stabilność kompleksów zawierających nośniki leków (koniugatów) i zmniejsza ich cytotoksyczność. Odpowiednia funkcjonalizacja nanocząstek użytych w fototerapii umożliwia rozwiązanie problemów, takich jak: agregacja nanocząstek, zwiększona kumulacja np. w wątrobie, nerkach i śledzionie, zbyt szybkie wydalanie nanocząstek przez organizm, selektywność wnikania, stabilność w wyższych temperaturach niż fizjologiczne (użycie lasera i hipertermia powodują podwyższenie temperatury, co może zmieniać ich właściwości) (Xu et al. 2015). Dyfuzja ciepła przez powierzchnię pokrywającą nanocząstkę (np. polimer PEG, nieorganiczną otoczkę SiO₂ i TiO₂) może albo nasilić albo hamować proces zmiany kształtu (Bai et al. 2016). Funkcjonalizacja umożliwia także transportowanie nanocząstek do wnętrza komórek patologicznych na drodze endocytozy (Oh et al. 2014). Istotne jest również, że nanocząstki funkcjonalizowane nietoksyczną otoczką nieorganiczną np. SiO₂ w organizmie degradowane do kwasu krzemowego, który jest łatwo eliminowany z organizmu (Abadeer et al. 2014).

5. Metody charakteryzacji nanocząstek

Jedną z metod charakteryzacji nanocząstek jest dynamiczne rozpraszanie światła (ang. *dynamic light scattering*). Jest to technika umożliwiająca pomiar wielkości nanocząstek oraz badanie procesów zachodzących w czasie. Wykorzystywana jest także do analizy kształtu i właściwości optycznych nanocząstek. Dynamiczne rozpraszanie światła polega na pomiarze tzw. ruchów Browna cząstek materii. Podczas tego procesu mierzone jest natężenie światła rozproszonego przez próbkę. Wiązka światła, która pada na analizowany materiał powoduje drgania i wypromieniowanie wtórnych fal elektromagnetycznych. Wyróżnia się dwa typy rozproszenia światła: sprężyste, gdy nie następuje zmiana energii światła i niesprężyste, kiedy energia światła ulega zmianie. Przeprowadzenie pomiaru wymaga znajomości współczynników załamania ośrodka oraz lepkości dynamicznej badanego układu w określonej temperaturze. Pomiar nie powodują zniszczenia ani zmian strukturalnych badanego materiału (El-Sayed et al. 2005).

Istnieje możliwość scharakteryzowania nanocząstek za pomocą spektroskopii absorpcyjnej w zakresie UV-vis. Badania pokazują, że dla nanocząstek sferycznych pasmo ekstynkcji zlokalizowane jest w obszarze ok. 520 nm. Z kolei dla nanoprętów zaobserwowano dwa wyraźne maksima w widmie absorpcji. Pierwsze znajdujące się przy krótszych długościach fal (ok. 500 nm) odpowiadające rezonansowi plazmonowemu wzdłuż krótszej osi (szerokość nanocząstki) – jest ono także nazywane poprzecznym pasmem plazmonowym. Drugie maksimum występujące w zakresie długofalowym (powyżej 650 nm), nazywane podłużnym pasmem plazmonowym, odpowiadającym rezonansowi wzdłuż długiej osi nanocząstki (długość) (Fernández-López et al. 2009).

Działanie transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) polega na oświetlaniu próbki wiązką elektronów o niewielkiej długości fali oraz rozpraszaniu ich pod niewielkimi kątami. Dzięki małej długości fali uzyskuje się lepszą rozdzielczość obrazu. Problem w użytkowaniu transmisyjnego mikroskopu elektronowego stanowi odpowiednie przygotowanie próbki z badanym materiałem. Preparat musi być grubości kilkuset nanometrów, zazwyczaj używa się dysków o średnicy 3 nm. Wynikiem badań próbki jest dwuwymiarowy obraz. Używając TEM można skorzystać z przeszony dyfrakcyjnej, która pozwala oglądać wybrany fragment preparatu, metoda ta określana jest jako SAED (ang. *selected area electron diffraction*). Minimalna średnica badanej w ten sposób próbki wynosi 0,1 μm , dla mniejszych obszarów wykorzystuje się metodę CBED (ang. *convergent beam electron diffraction*), która wykorzystuje wiązki zbieżne.

Jedną z bardziej popularnych metod badania nanocząstek jest skaningowy mikroskop elektronowy (SEM). Zasada działania tego mikroskopu polega na skanowaniu wiązką elektronów powierzchni próbki. Elementem SEM jest detektor, który odpowiada za zbieranie sygnałów emitowanych ze wszystkich punktów próbki. Tworzenie obrazu odbywa się dzięki sygnałom wtórnym, które są generowane poprzez oddziaływanie wiązki pierwotnej elektronów z próbką. Za pomocą SEM można obserwować tylko powierzchnie badanego materiału, co następnie pozwala na uzyskanie informacji na temat warstwy zewnętrznej oraz budowy wewnętrznej po odpowiednim przygotowaniu próbki. Schematy mikroskopu TEM i SEM zostały przedstawione na Rys. 3.



Rys. 3. Schemat: a) transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM), b) skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM).

Odwzorowanie struktury 3D można osiągnąć za pomocą mikrotomografii komputerowej. Osiąga się to dzięki rejestrowaniu pod różnymi kątami obrazów dwuwymiarowych. Pomocna w tym jest metoda ATP (ang. *atom probe tomography*) polegająca na odparowaniu atomów z powierzchni metalu w polu elektrostatycznym. Bazując na pomiarze czasu dotarcia do detektora odparowane atomy są identyfikowane, dzięki czemu można otrzymać informację o rozmieszczeniu pierwiastków. Odbywa się to warstwa po warstwie, co ostatecznie prowadzi do otrzymania trójwymiarowego odwzorowania struktury atomowej próbki. Inną metodą pozwalającą otrzymać trójwymiarowy obraz

badanej próbki jest mikroskop dwuwiązkowy (ang. *dual-beam microscope*). Urządzenie to łączy w sobie mikroskop skaningowy oraz FIB (ang. *focus ion beam*). W odsłanianiu warstw materiału wykorzystuje się wiązkę jonów galu. Dzięki tej technice można zobrazować materiały o rozmiarach od kilku nanometrów do kilku mikrometrów (Kurzydłowski i in. 2011).

6. Wnioski i podsumowanie

Nanocząstki metaliczne, a w szczególności nanocząstki złota i srebra znajdują coraz więcej zastosowań w różnych dziedzinach nauki. Ze względu na duże zainteresowanie nanocząstkami, metody otrzymywania, funkcjonalizacji i ich charakteryzacji stały się w ostatnich latach przedmiotem badań wielu naukowców. Opracowano wiele metod syntezy nanocząstek. Chemiczne metody syntezy, w porównaniu z innymi metodami, należą do najbardziej wydajnych i wygodnych, ponieważ nie wymagają dostępu do skomplikowanej aparatury, a dodatkowo tak otrzymane nanocząstki wykazują dużą stabilność w czasie. Chemiczne metody syntezy są rozpowszechnione i stosowane na szeroką skalę, ponieważ pozwalają na uzyskanie dużych ilości nanocząstek w stosunkowo krótkim czasie. Jednak naukowcy przez cały czas pracują nad poprawą właściwości nanocząstek. Coraz większy nacisk kładzie się na wytwarzanie ich w taki sposób, aby były bezpieczne dla człowieka. Wiąże się to z coraz częstszym wykorzystaniem nanocząstek w życiu codziennym. Naukowcy starają się zastąpić związki szkodliwe dla zdrowia takimi, które będą neutralne dla ludzi, ale jednocześnie nie pogorszą właściwości nanocząstek, dzięki którym znajdują zastosowanie. Funkcjonalizacja zwiększa możliwości zastosowania tych związków, ponieważ powłoka, którą wytwarza się na powierzchni nanocząstek zapobiega niektórym negatywnym zjawiskom. Do scharakteryzowania nanocząstek, ze względu na ich niewielki rozmiar, używa się przyrządów wykorzystujących m.in. efekty kwantowe.

7. Literatura

- Abadeer NS et al. (2014) Distance and plasmon wavelength dependent fluorescence of molecules bound to silica-coated gold nanorods. *ACS Nano* 8(8): 8392–8406.
- Alexander CM et al. (2014) Multifunctional DNA-gold nanoparticles for targeted doxorubicin delivery. *Bioconjugate Chemistry* 25(7): 1261–1271.
- Alkilany AM et al. (2009) Cellular Uptake and Cytotoxicity of Gold Nanorods : Molecular Origin of Cytotoxicity and Surface Effects. *Small* 6: 701–708.
- Bai L et al. (2016) Plasmonic Enhancement of the Performance of Dye-sensitized Solar Cells by Incorporating Hierarchical TiO₂ Spheres Decorated with Au Nanoparticles. *Electrochimica Acta* 190: 605–611.
- Błaszkiwicz P et al. (2017) Fluorescence quenching and energy transfer in a system of hybrid laser dye and functionalized gold nanoparticles. *Journal of Luminescence* 183: 303–310.
- El-Sayed IH et al. (2005) Surface plasmon resonance scattering and absorption of anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles in cancer diagnostics: Applications in oral cancer. *Nano Letters* 5(5): 829–834.
- Fernández-López C et al. (2009) Highly controlled silica coating of PEG-capped metal nanoparticles and preparation of SERS-encoded particles. *Langmuir* 25(24): 13894–13899.
- Karczewski J i in. (2015) Fotochemiczna synteza nanocząstek srebra i złota. *Wiadomości Chemiczne* 69: 175–197.
- Kurzydłowski K i in. (2011) *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Lee K et al. (2010) Heparin immobilized gold nanoparticles for targeted detection and apoptotic death of metastatic cancer cells. *Biomaterials* 31(25): 6530–6536.
- Nikoobakht B et al. (2003) Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed - Mediated Growth Method. *Chemistry of Materials* 15(10): 1957–1962.
- Oh N et al. (2014) Endocytosis and exocytosis of nanoparticles in mammalian cells. *International Journal of Nanomedicine* 9: 51–63.

- Pelaz B et al. (2012) Tailoring the synthesis and heating ability of gold nanoprisms for bioapplications. *Langmuir* 28(24): 8965–8970.
- Sau TK et al. (2004) Seeded High Yield Synthesis of Short Au Nanorods in Aqueous Solution. *Langmuir* 20: 6414–6420.
- Smith DK et al. (2008) The Importance of the CTAB Surfactant on the Colloidal Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods. *Langmuir* 24: 644–649.
- Świdorska-Środa A i in. (2016) *Świat nanocząstek*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Turkevich J et al. (1951) A Study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society* 11: 55–75.
- Xu Y et al. (2015) Laser beam controlled drug release from Ce6–gold nanorod composites in living cells: a FLIM study. *Nanoscale* 7: 2433–2441.
- Ye X et al. (2014) Gold nanorod-seeded synthesis of Au@Ag/Au nanospheres with broad and intense near-infrared absorption for photothermal cancer therapy. *Journal of Materials Chemistry B* 2(23): 3667–3673.
- Zhang Q et al. (2014) Gold Nanoparticles with Tipped Surface Structures as Substrates for Single-Particle Surface-Enhanced Raman Spectroscopy : Concave. *ACS Applied Materials & Interfaces* 6: 17255–172267.

Podziękowania

Praca została zrealizowana dzięki wsparciu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w Polsce w 2018 w ramach projektu nr 06/62/DSMK/6206.

3. Wpływ ilości fazy modyfikującej TiO₂ na mikrostrukturę powłok miedzianych nanoszonych metodą Cold Spray.

The influence of the amount of the TiO₂ modifying phase on the microstructure of copper coatings applied by the Cold Spray method.

Paulina Cieśla⁽¹⁾, Małgorzata Rutkowska-Gorczyca⁽²⁾

⁽¹⁾SKN Materiałoznawstwa im. doc. R. Haimanna Katedra Materiałoznawstwa, Wytrzymałości i Spawalnictwa, Politechnika Wroclawska

⁽²⁾Katedra Materiałoznawstwa, Wytrzymałości i Spawalnictwa, Politechnika Wroclawska

Paulina Cieśla: paulina.ciesla@wp.pl

Słowa kluczowe: LPCS, ditlenek tytanu, powłoki kompozytowe

Streszczenie

Faza modyfikująca TiO₂ w powłokach miedzianych nanoszonych metodą Cold Spray może znacząco wpłynąć na właściwości powłok. Dzięki szczególnym możliwościom jakie daje nam metoda Cold Spray możemy otrzymać materiały o bardzo dobrych właściwościach użytkowych. W pracy przedstawiono wyniki badań powłok miedzianych nanoszonych metodą Cold Spray z różną zawartością fazy modyfikującej TiO₂. Wykonano analizę mikrostruktury powłok zarówno w stanie trawionym jak i w stanie nietrawionym, badania przeprowadzono z zastosowaniem metod mikroskopii świetlnej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej.

1. Wstęp

Obecnie wymagania stawiane materiałom konstrukcyjnym są bardzo wysokie, ciągle dąży się do minimalizowania kosztów wytwarzania nowych elementów. Szczególne wymagania wytrzymałościowe stawiane są warstwie powierzchniowej, najbardziej narażonej na działanie uciążliwych warunków. Pozytywny wpływ na całą konstrukcję ma warstwa powierzchniowa, która powinna być odporna na ścieranie, charakteryzować się wysoką twardością, niskim współczynnikiem tarcia oraz wysoką odpornością na korozję. Do nanoszenia powłok wykorzystuje się wiele różnych metod, większość z nich to metody cieplne, należą do nich: natryskiwanie plazmowe, łukowe, HVOF, czy detonacyjne. (Klimpel 2009). Sposób nanoszenia dobiera się ze względu na właściwości materiału podstawowego, warunków pracy, najistotniejszym warunkiem są jednak wymagane właściwości powłoki. We wszystkich metodach cieplnych obserwować można liczne porowatości, zmiany gęstości powłok, wynikają one ze zmiany stanu skupienia, stopienia, nadtopienia ziaren nanoszonych materiałów. Istotnym problem w tych metodach jest także niewystarczająca adhezja powłoki do materiału podstawowego.

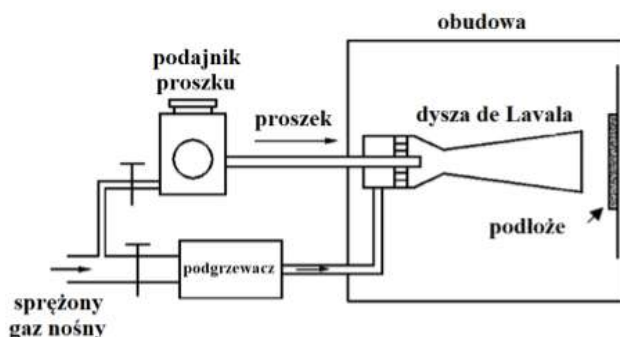
Alternatywą do metod cieplnych okazuje się być metoda gazodynamicznego natryskiwania na zimno. Charakteryzuje się ona tym iż nie stosuje się w niej wysokich temperatur, dzięki czemu jest wykorzystywana wszędzie tam gdzie zmiana właściwości spowodowana wysoką temperaturą jest problematyczna. W metodzie natryskiwania na zimno pozbywamy się także efektu utlenienia i nadtopienia cząstek nanoszonego materiału. Możliwe jest to w skutek bardzo krótkiego przebywania nanoszonych proszków w wysokiej temperaturze. Metodę Cold Spray charakteryzuje zastosowanie dyszy de Laval'a (rys.1), która dzięki swej zbieżno rozbieżnej budowie pozwala na uzyskanie bardzo wysokich prędkości cząstek. W części zbieżnej dostarczany jest podgrzany i sprężony gaz. W części przejściowej gaz ma najwyższą temperaturę i ciśnienie, tutaj dostarczany jest proszek. W następnej fazie rozbieżnej gaz ulega gwałtownemu rozprężeniu i temperatura gwałtownie spada, cząstki osiągają dużą prędkość sięgającą nawet do 1200m/s (Małachowska i in. 2012; Grujicic i in. 2003; Hashmi 2014).

Cząstki proszku posiadają przedział wielkości, zalecany dla materiałów stosowanych na powłoki, między 5 a 150μm, warto jednak pamiętać, że powłoki o najlepszych właściwościach powstają dla wielkości granulatu poniżej 50μm. Można także mówić o przedziale prędkości

uderzeniowej cząstek granulatu, zależna ona od wielu czynników, są nimi min.: temperatura, długość dyszy, wielkość cząstek, odległość podłoża od dyszy. Rozpatrując proszki pod względem mikrostrukturalnym, zauważyć można, że najczęstsze zastosowanie mają proszki dendrytyczne i sferyczne. Proszki sferyczne wykazują jednak mniejszą porowatość oraz zawartość tlenu w naniesionej powłoce w porównaniu z proszkami dendrytycznymi. Proszki dendrytyczne posiadają większe skłonności do mechanicznego łączenia się cząstek między sobą (Davis 2004; Dykhuizen i Smith 1998).

Niskociśnieniowe natryskiwanie powłok zimnym gazem pozwala na uzyskanie ciśnienia nie większego niż 1 MPa. Gazem wykorzystywanym w nim jest najczęściej powietrze, rzadziej używa się azotu i helu. Maksymalna temperatura, jaka jest osiągnięta wynosi 650°C. Maksymalna możliwa do osiągnięcia przez cząstki prędkość dochodzi nawet do 700m/s. W celu ułatwienia aktywacji podłoża stosowany jest dodatek proszków ceramicznych, pomagają one utrzymać czystość dyszy. Ceramiczne dodatki pełnią także funkcję wzmocnienia miękkiej osnowy. Możliwe jest doprowadzanie w czasie jednego procesu dwóch niezmiyszanych proszków, wykorzystuje się do tego dwa podajniki (Davis 2004; Małachowska i in. 2012; Koivuluoto 2010; Champagne 2007).

W metodzie wysokociśnieniowej osiągnięte jest ciśnienie dochodzące nawet do 5MPa. Dostarczany gaz jest wstępnie podgrzewany, maksymalnie jest to temperatura 800 °C, istnieją jednak wyjątkowe przypadki, kiedy to temperatura osiąga nawet 1000°C. Osiągane przez cząstki prędkości w metodzie wysokociśnieniowej wynoszą nawet do 1200m/s. Metoda ma szerokie zastosowanie, używane są w niej metale oraz ich stopy, są to np.: Cu, Al, Ni, Ta, Ni-Cr, Ni-Al. Konieczne jest stosowanie zewnętrznych nagrzewnic, w których nagrzewany jest gaz. Gazem roboczym mogą być: azot, hel lub ich mieszanina. Doprowadzany jest do dyszy pod wysokim ciśnieniem, tam też osobnym przewodem doprowadzany jest proszek. Po doprowadzeniu proszku do dyszy, zostaje on uniesiony przez gaz o wysokim ciśnieniu, rozprężony, a w następnej fazie rozpylony, po czym osadza się na podłożu (Balcerowska i Ozgowicz 2004).



Rys. 1. Schemat stanowiska do natryskiwania powłok metodą Cold Spray (Grujicic i in. (2003).

2. Metody i materiały

Celem badań była ocena wpływu modyfikacji fazą TiO₂ na mikrostrukturę i właściwości powłok miedzianych. Zakres badań prowadzonych na powłokach naniesionych metodą niskociśnieniową Cold Spray obejmował badanie ich mikrostruktury.

Przedmiotem badań były powłoki nanoszone niskociśnieniową metodą Cold Spray. Powłoki miedziane modyfikowane zostały ditlenkiem tytanu (TiO₂), którego zawartość wynosiła 10%, 25%, 50%, badaniom poddano także powłokę z czystej miedzi. Powłoki nanoszone były na niestopową stal ferrytyczną. Na potrzeby niniejszej pracy powłoki zostały naniesione w procesie niskociśnieniowego natryskiwania na zimno w Katedrze Materiałoznawstwa, Wytrzymałości i Spawalnictwa Politechniki Wrocławskiej. Stanowiskiem wykorzystanym do naniesienia warstwy stanowiło urządzenie DYMET 413 firmy Obninsk Center for Powder Spraying. Urządzenie to wyposażone jest w dyszę de Lavalą, a proszek podawany jest grawitacyjnie na zasadzie podciśnienia powstającego w dyszy.

Powłoki modyfikowane wytworzone zostały metodą zol-gel w laboratorium Katedry Mechaniki i Inżynierii Materiałowej Politechniki Wrocławskiej z udziałem amorficznej i nanometrycznej fazy ditlenku tytanu, którego ziarna charakteryzują się nieregularną budową. Taka budowa składników powłok umożliwiała utrzymanie ziaren TiO_2 w dendrytycznej miedzi. Tworzenie ich jest mniej korzystne w przypadku ziaren sferycznych.

Przygotowane próbki zostały badane przy pomocy mikroskopii świetlnej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej. Obserwacjom mikroskopowym poddano przekroje poprzeczne przygotowanych próbek z wykorzystaniem mikroskopu optycznego Nikon Eclipse MA200 wyposażonego w kamerę CCD Nikon DS-Fi1 oraz mikroskopu metalograficznego Leica DM6000 M. Badania złądów metalograficznych przeprowadzono w stanie nietrawionym oraz trawionym przy powiększeniach: $\times 200$, $\times 500$. Wykorzystanym odczynnikiem trawiącym stanowił Mi17Cu o składzie chemicznym zgodnym z normą PN-75/H-04512. Dodatkowo próbki poddane obserwacjom przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Obserwacje mikroskopowe przeprowadzono na przekrojach poprzecznych próbek przy użyciu mikroskopu skaningowego PHENOM XL.

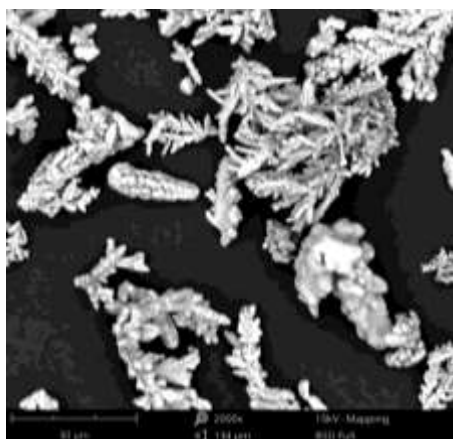
3. Wyniki badań i ich dyskusja

W pracy przedstawiona jest ocena wpływu ilości fazy modyfikującej TiO_2 na mikrostrukturę powłok. Zakres pracy obejmuje badania mikrostruktury z zastosowaniem metod mikroskopii świetlnej i skaningowej mikroskopii elektronowej.

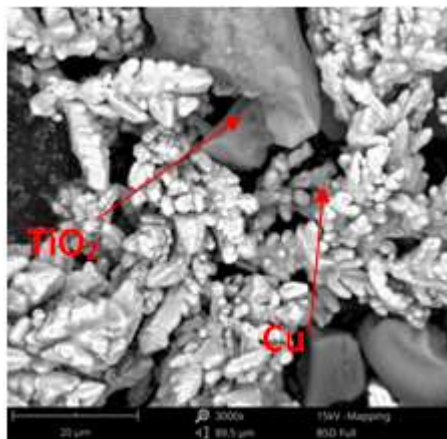
3.1 Materiał proszku

Do wytworzenia powłoki użyto dendrytycznego proszku miedzi (rys.2). Faza modyfikująca TiO_2 , jako amorficzny proszek o wielkości submikronowej i nieregularnym kształcie (rys. 3). Taka budowa ziaren umożliwiła powstanie powłoki o małej porowatości. Ma to także znaczenie w mechanicznym utrzymywaniu TiO_2 , znacznie poprawia stabilność fazy modyfikującej w porównaniu z proszkami sferoidalnymi.

Wzrost dendrytów miedzi możliwy jest dzięki przechłodzeniu miedzi podczas procesu krzepnięcia. Budujące się kryształy nie mając możliwości szybkiego wytworzenia kryształu, zaczynają wzrastać w innym kierunku. Zjawisko to jest możliwe tylko dla czystych metali.



Rys. 2. Morfologia dendrytycznego proszku miedzi SEM

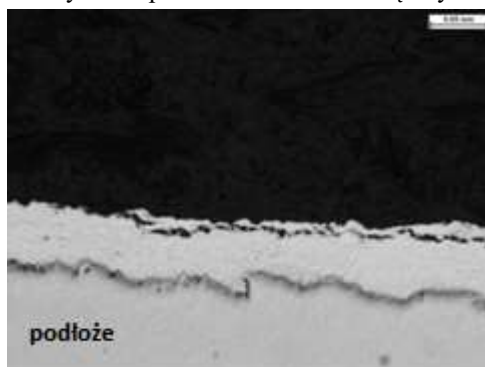


Rys. 3. Morfologia kompozytowego proszku Cu-TiO_2 , SEM

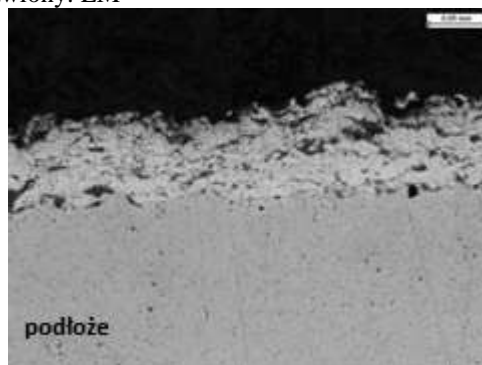
3.2 Stan nietrawionym

Powłoki miedziane w stanie nietrawionym wykazują bardzo małą porowatość (rys.4-5). Widoczne są ubytki w strefie górnej, wynikają one z etapowego nanoszenia powłoki. Cząstki znajdujące się w ostatniej warstwie osiągają najmniejszą prędkość, a więc posiadają także

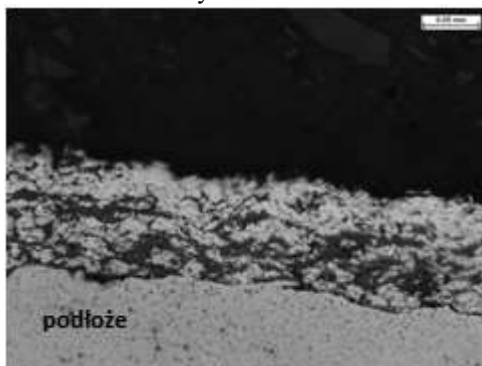
najmniejszą energię, co wpływa na zmniejszenie przyczepności. Nieliczne porowatość można zauważyć głównie na powierzchni fazy modyfikującej (rys.6), wynikają one z nieregularnych kształtów TiO_2 , a co za tym idzie braku możliwości idealnego dopasowania. Zauważyć można także pasmowe ułożenie ditlenku tytanu, wynika ono z charakterystycznego dla metody Cold Spray nanoszenia proszków etapami, warstwa po warstwie. W stanie nietrawionym w powłokach Cu-50% TiO_2 zauważalna jest niska obecność fazy modyfikującej (rys. 7). Spowodowane jest to tym, iż część TiO_2 odpada od powłoki w trakcie jej nanoszenia. Część proszku zostaje w szczelinach dyszy zbieżno- rozbieżnej. Porowatości i ubytki są niezauważalne. Stan nietrawiony wskazuje na otrzymanie oczekiwanych właściwości powłoki, a więc małą porowatość. Wraz ze wzrostem obecności fazy modyfikującej małej porowatości miedzi, widoczna jest ona natomiast we frakcji **podłoże** ditlenku tytanu. We wszystkich powłokach widoczne są ubytki ostatniej warstwy powłoki.



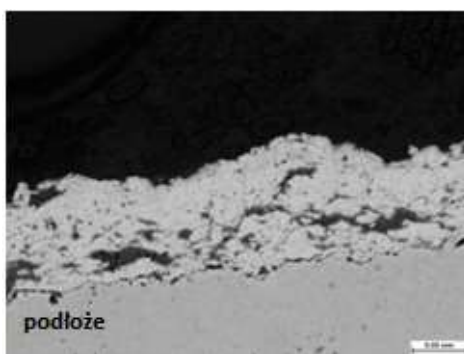
Rys. 4. Mikrostruktura powłoki miedzianej nanoszonej metodą Cold Spray, widoczne niewielkie rozwarstwienia. Stan nietrawiony. LM



Rys. 5. Mikrostruktura powłoki Cu-10% TiO_2 nanoszonej metodą Cold Spray, widoczne niewielkie rozwarstwienia, porowatości. Stan nietrawiony. LM



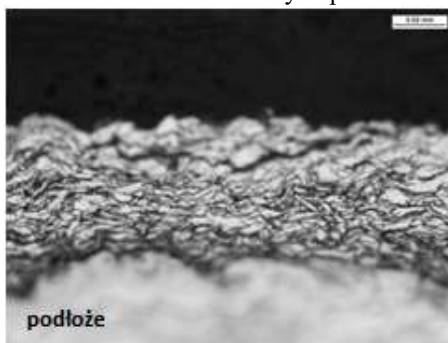
Rys. 6. Mikrostruktura powłoki Cu-25% TiO_2 nanoszonej metodą Cold Spray, widoczne niewielkie rozwarstwienia, porowatości w fazie modyfikującej. Stan nietrawiony. LM



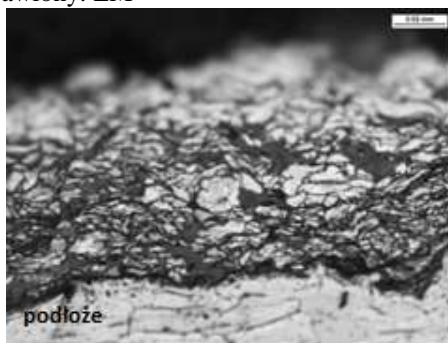
Rys. 7. Mikrostruktura powłoki Cu-50% TiO₂ nanoszonej metodą Cold Spray, widoczne niewielkie porowatości fazy modyfikującej, warstwowe rozmieszczenie TiO₂, ubytki w ostatniej warstwie. Stan nietrawiony. LM

3.3 Stan trawiony

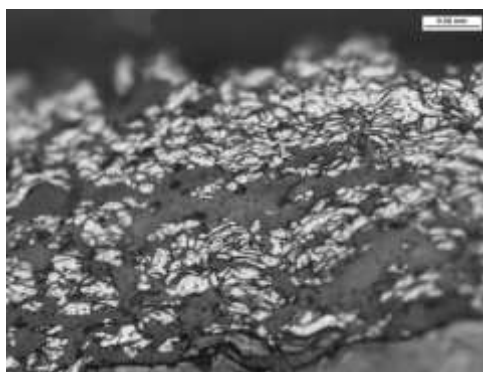
Stan trawiony powłok ukazuje silne odkształcenie ziaren miedzi (rys. 9-10). Miedź jest metalem miękkim, a więc i łatwo odkształcalnym. Uzyskując tak dużą prędkość krytyczną cząstki posiadają bardzo wysoką energię. Różnorodność odkształceń plastycznych wynika z różnej masy cząstek, która wpływa na ich energię kinetyczną, odpowiedzialną za wielkość odkształceń. Zauważamy, że im większa ilość fazy modyfikującej, tym większe odkształcenia ziaren miedzi. Cząstki TiO₂, posiadające większą energię, powodują zdecydowanie większe zgnioty. Zwiększenie ilości odkształceń plastycznych poprawia właściwości mechaniczne powłok. Powłoka Cu-50% TiO₂, posiada małą ilość fazy modyfikującej. Jednak widoczne duże odkształcenie plastyczne ziaren (rys.8-10) świadczy o tym, że wiele proszku TiO₂ odpadło w czasie procesu natryskiwania (rys.11). Wraz ze wzrostem ilości fazy modyfikującej wzrastają odkształcenia plastyczne ziaren miedzi. Ma to bezpośredni wpływ na właściwości mechaniczne badanych powłok.



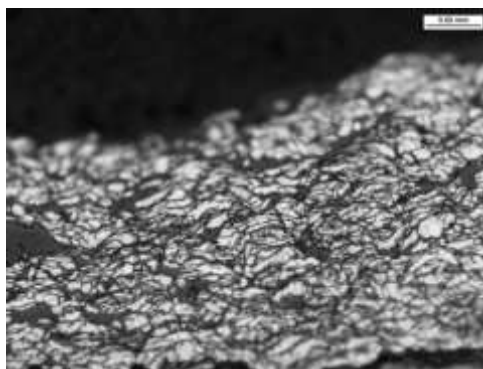
Rys. 8. Mikrostruktura powłoki Cu nanoszonej metodą Cold Spray, widoczne odkształcenia plastyczne ziaren Cu. Stan trawiony. LM



Rys. 9. Mikrostruktura powłoki Cu-10% TiO₂ nanoszonej metodą Cold Spray, widoczne odkształcenia plastyczne ziaren Cu. Stan trawiony. LM



Rys. 10. Mikrostruktura powłoki Cu-25% TiO₂ nanoszonej metodą Cold Spray, widoczne silne odkształcenia plastyczne ziaren Cu, szczególnie w pobliżu fazy modyfikującej. Stan trawiony. LM



Rys. 11. Mikrostruktura powłoki Cu-50% TiO₂ nanoszonej metodą Cold Spray, widoczne silne odkształcenia plastyczne ziaren miedzi na powierzchni całej powłoki. Stan trawiony. LM

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że metoda Cold Spray może być stosowana to natrysku powłok kompozytowych składających się z osnowy metalicznej miedzi oraz ceramicznej frakcji TiO₂

Ilość fazy modyfikującej TiO₂ ma wpływ na mikrostrukturę powłok nanoszonych metodą Cold Spray. Twarda ceramika sprawia, że odkształcenia plastyczne ziaren miedzi są zdecydowanie większe. Zwiększony zgniot sprawia, iż poprawiają się własności mechaniczne powłoki.

Badania mikrostruktury w stanie nietrawionym wykazały brak porowatości powłok, dostrzegalne są ubytki w ostatniej warstwie natryskiwania. Pasmowe ułożenie TiO₂ wynika z etapowego nanoszenia powłok- warstwa po warstwie. Niewielkie porowatości w skupiskach fazy modyfikującej są wynikiem jej nieregularnych kształtów ziaren. Małe widoczne ilości TiO₂ w powłoce Cu-50% TiO₂ są spowodowane odbijaniem się fazy modyfikującej od miękkiej miedzianej powłoki, a także zaleganiem w dyszy zbieżno-rozbieżnej.

Badania mikrostruktury powłok w stanie trawionym wykazały silne odkształcenia ziaren miedzi. Zaobserwowano pozytywny wpływ ilości fazy modyfikującej na ilość odkształconych ziaren. Uzyskany zgniot cząstek miedzi prowadzi do wzrostu właściwości mechanicznych.

5. Literatura

- Balcerowska B, Ozgowicz W (2004) Powłoki ochronne. Champagne V (2007) The Cold Spray Materials Deposition Process: Fundamentals and Applications.
Davis JR (2004) Handbook of Thermal Spray Technology.

- Dykhuisen RC, Smith MF, (1998) Gas Dynamic Principles of Cold Spray. *Journal of Thermal Spray Technology* 7 (2): 205 – 212.
- Grujicic M, Saylor JR, Beasley DE i in. (2003) Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process. *Applied Surface Science* 41 (7): 211 – 227.
- Hashmi S (2014) *Comprehensive Materials Processing*, Elsevier Ltd.
- Klimpel A (2009) Napawanie i natryskiwanie cieplne: technologie.
- Koivuluoto H (2010) *Microstructural Characteristics and Corrosion Properties of Cold-Sprayed Coatings*.
- Małachowska A, Winnicki M, Ambroziak A (2012) Perspektywy natryskiwania niskociśnieniową metodą Cold Spray. *Przegląd Spawalnictwa* 10: 2 – 6.

4. Wpływ odkształcenia plastycznego na zmiany mikrostruktury stali austenitycznych

Influence of plastic deformation on changes in austenitic steel microstructure

Paulina Cieśla⁽¹⁾, Daniel Dobras⁽²⁾, Małgorzata Rutkowska-Gorczyca⁽³⁾, Paulina Dydula⁽¹⁾

⁽¹⁾ SKN Materiałoznawstwa im. doc. R. Haimanna, Katedra Materiałoznawstwa, Wytrzymałości i Spawalnictwa, Politechnika Wroclawska

⁽²⁾ Katedra Obróbki Plastycznej i Metrologii, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wroclawska

⁽³⁾ Katedra Materiałoznawstwa, Wytrzymałości i Spawalnictwa, Politechnika Wroclawska

Paulina Cieśla: paulina.ciesla@wp.pl

Słowa klucz: odkształcenie plastyczne, stale austenityczne, stale typu TRIP

Streszczenie

Chromowo-niklowe stale austenityczne wykazują szczególne właściwości antykorozyjne, dzięki temu znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach. Wykorzystuje się je m.in.: do produkcji elementów pracujących w środowiskach wodnych o dużym stopniu agresywności, przemyśle chemicznym oraz szeroko pojętym transporcie. Wysokomanganowe stale austenityczne, pomimo rewelacyjnych właściwości wytrzymałościowych oraz bardzo wysokiej plastyczności nadal, ze względu na wysoką cenę, nie znalazły zastosowania w przemyśle motoryzacyjnym. Oba gatunki stali charakteryzują się występowaniem struktury bliźniaczej.

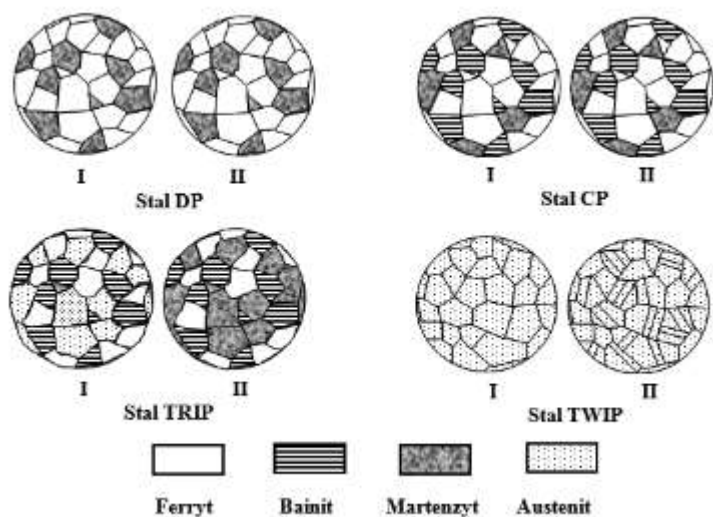
W pracy przedstawiono wyniki badań nad dwoma gatunkami stali austenitycznej - typu TWIP oraz stali X5CrNi18-10. Stal typu TWIP została poddana procesowi rozciągania. Zbadano jej mikrostrukturę w stanie pierwotnym jak i po rozciąganiu. Stal X5CrNi18-10 pochodząca z przewodu paliwowego, została zbadana pod kątem mikrostruktury w materiale rodzimym oraz w stanie odkształconym. Przeprowadzono pomiary twardości materiałów w stanie pierwotnym oraz po odkształceniu. Badania mikrostruktury zostały wykonane przy zastosowaniu różnych odczynników chemicznych, stosowanych w technikach metalografii kolorowej.

1. Wstęp

Rozwój przemysłu, dążący do uzyskania coraz lżejszych elementów o lepszych właściwościach wytrzymałościowych, doprowadził pod koniec XX wieku do zaprojektowania nowych gatunków stali. Dużą popularność zyskały stale z grupy AHSS, a więc takie, które swą wytrzymałość zawdzięczają połączeniu faz, jakimi są bainit, ferryt, martenzyt, austenit szcążkowy. Do grupy tych stali należą takie gatunki jak: DP, TRIP, CP, MS oraz TWIP. Wielofazowa struktura umożliwia uzyskanie bardzo dobrych właściwości, do tej pory nie uzyskiwanych w stalach. Twarde fazy zapewniają wysoką wytrzymałość, miękkie natomiast zwiększają plastyczność. (Senkara 2009)

Stale typu TRIP charakteryzują się bardzo dużą wytrzymałością, zachowując jednocześnie bardzo dużą plastyczność. Bezpośredni wpływ na takie właściwości ma struktura stali. W jej skład wchodzi austenit, bainit oraz martenzyt w ferrytycznej osnowie. Austenit ma postać wolnych ziaren umieszczonych między ziarnami bainitu lub martenzytu. Obecność fazy γ ma duże znaczenie ze względu, na jej stabilność w temperaturze pokojowej. Dzięki niej można otrzymać stal o dobrej plastyczności i ciągliwości, która pod wpływem odkształceń plastycznych może ulegać przemianie martenzytycznej. (Krajewski i Nowacki 2011).

Cechą charakterystyczną stali typu TWIP jest wysoka zawartość manganu dochodząca nawet do 35%, spotyka się także inne dodatki stopowe takie jak Al i Si. Duża zawartość Mn pozwala na stabilizację austenitu w temperaturze pokojowej. Stal o strukturze austenitycznej charakteryzuje się wysoką ciągliwością i podatnością na obróbkę plastyczną, w trakcie której struktura ulega bliźniakowaniu. Mechaniczne bliźniakowanie zachodzi przy dużych odkształceniach plastycznych ziaren (rys. 1). Tak deformowana stal umacnia się lokalnie, przekazując resztę energii kolejnemu obszarowi. W taki sposób przemieszcza się odkształcenie przez bliźniakowanie, dzięki czemu energia odkształcenia jest absorbowana. (Ueji i in. 2008; Mehta R i in. 2007).



Rys. 1. Struktura omawianych Stali przed(I) i po(II) odkształceniu z dużą szybkością (Senkara 2009)

Chromowo-niklowe stale austenityczne, są powszechnie używane na elementy pracujące w środowisku korozyjnym. Dzieje się tak dzięki strukturze austenitycznej, oraz dużej zawartości pierwiastków stopowych, takich jak: nikiel i chrom.

Stal typu X5CrNi18–10 jest jednym z najczęściej stosowanych gatunków stali odpornych na korozję. Zawiera ona od 17,5% do 19,5% Cr oraz od 8 do 10% Ni. Jej szczególną zaletą jest bardzo dobra podatność na obróbkę plastyczną, jest również dobrze spawalna. Znalazła szereg zastosowań w różnych gałęziach przemysłu. Stosowana jest w przemyśle medycznym, spożywczym, używana także jako element wyposażenia domu, jako zbiorniki do przechowywania alkoholu, mleka. Tak szerokie zastosowanie możliwe jest dzięki chemicznej obojętności w kontakcie z różnego rodzaju pożywieniem oraz detergentami używanymi do jej czyszczenia (www.staleniardzewnep.l).

Metalografia kolorowa jest rzadko stosowana oraz wykorzystywana do odróżniania poszczególnych składników mikrostruktury. Spowodowane jest to małą ilością instrukcji w języku polskim. Znalazła ona jednak szczególne zastosowanie w badaniu stali AHSS (Leunis i in. 2006).

2. Metody i materiały

Przedmiotem badań były próbki ze stali typu X5CrNi18–10 i wysokomanganowej stali typu TWIP przed i po odkształceniu plastycznym.

Zakres badań przeprowadzonych na stalach austenitycznych przed i po odkształceniu plastycznym obejmował zbadanie ich mikrostruktury oraz wykonanie pomiarów twardości.

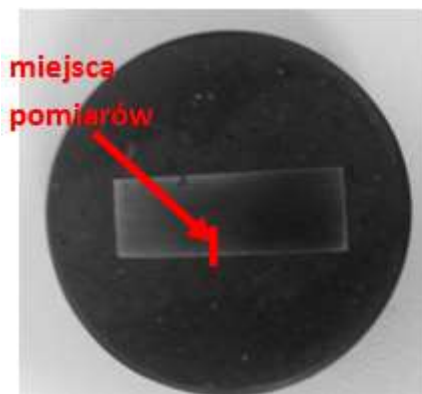
Próbki przed wykonaniem zglądów metalograficznych zostały odkształcone plastycznie. W celu uzyskania zglądów metalograficznych należało przyciąć próbki, zainkludować je na gorąco w żywicy epoksydowej. Tak otrzymane próbki szlifowano na mokro, używając papierów ściernych o wielkości ziaren ściernących w zakresie 80 do 1200 μm . Następnie polerowano przy użyciu sukna polerskiego i pasty diamentowej o ziarnistości 6 i 1 μm . W celu ujawnienia mikrostruktury, powierzchnia próbek została wytrawiona w pierwszej fazie elektrolitycznie, następnie odczynnikiem Klemma.

Tak przygotowane zglądy zostały sfotografowane przy pomocy metod mikroskopii świetlnej.

Obserwacjom mikroskopowym poddano przekroje poprzeczne przygotowanych próbek z wykorzystaniem mikroskopu optycznego Nikon Eclipse MA200 wyposażonego w kamerę CCD Nikon DS-Fi1. Badania zglądów metalograficznych przeprowadzono w stanie trawionym przy powiększeniach: x200, x500, x1000.

Pomiary mikrotwardości wykonano na przekroju poprzecznym przygotowanych do badań próbek zgodnie z normą PN-EN ISO 6507-1:2007, stosując obciążenia 100g i 200 g.

W pracy przedstawiono wyniki pomiarów twardości poszczególnych materiałów. Dla materiałów odkształconych plastycznie sporządzono rozkłady twardości, których sposób pomiarów przedstawiono na rysunkach 2 i 3.



Rys. 2. Rozmieszczenie pomiarów twardości na próbce ze stali TWIP, odkształconej plastycznie



Rys. 3. Rozmieszczenie pomiarów twardości na próbce ze stali X5CrNi18-10, odkształconej plastycznie

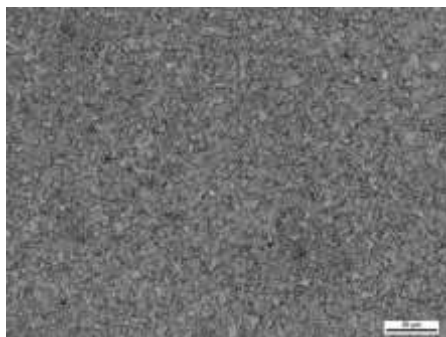
3. Wyniki badań i ich dyskusja

W pracy przedstawiona została ocena wpływu odkształcenia plastycznego, na mikrostrukturę stali austenitycznych. Zakres pracy obejmuje badania mikrostruktury z zastosowaniem metod mikroskopii świetlnej i trawienia przy pomocy różnych odczynników chemicznych, wykorzystujących metody trawienia kolorowego.

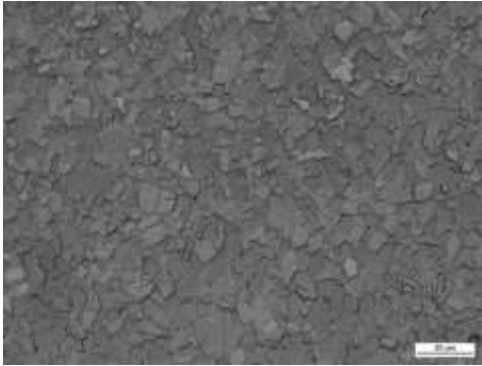
3.1 Stal typu TWIP

Badania mikrostruktury stali typu TWIP wykazały różnicę w wielkości ziaren przed (rys. 3-7) i po odkształceniu plastycznym. Takie odkształcenia powodują zmianę w kształcie ziaren materiału, po odkształceniu widoczny jest rozpoczęty proces bliźniakowania. Zmiany zaobserwować można już po wytrawianiu elektrolitycznym stali. Stan trawiony pozwala na obserwację zgniotu ziaren stali, a także rozpoczęcie procesu bliźniakowania ziaren. Ma to pozytywny wpływ na zwiększenie właściwości mechanicznych stali.

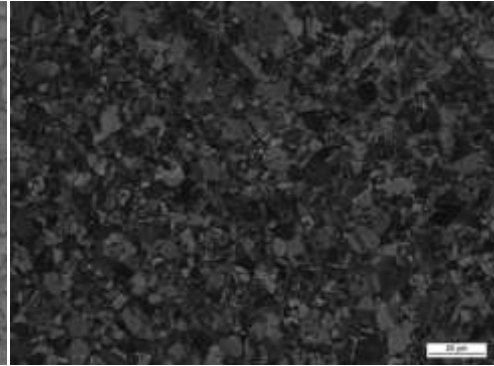
Po drugim trawieniu zaobserwować można strukturę fazową badanej stali (rys. 5, 7, 10, 12), dostrzegalne są ziarna austenitu. Odkształcenia plastyczne silnie zdeformowały ziarna i zapoczątkowały proces bliźniakowania (rys. 8-12). Proces odkształcenia plastycznego zapoczątkował zmiany w mikrostrukturze stali, a więc zgniot ziaren i bliźniakowanie.



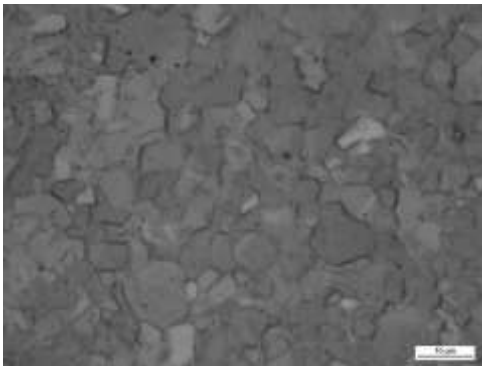
Rys. 3. Mikrostruktura stali typu TWIP, materiał rodziny, traw. elektrolityczne.



Rys. 4. Mikrostruktura stali typu TWIP, materiał rodziny, traw. elektrolitycznie.



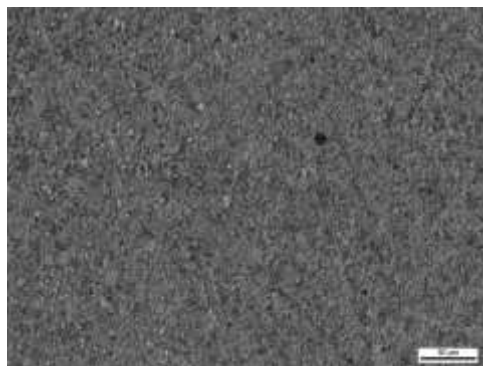
Rys. 5. Mikrostruktura stali typu TWIP, materiał rodziny, traw. elektrolitycznie+ Klemm.



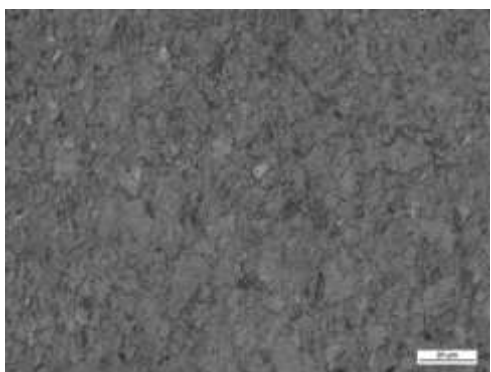
Rys. 6. Mikrostruktura stali typu TWIP, materiał rodziny, traw. elektrolitycznie.



Rys. 7. Mikrostruktura stali typu TWIP, materiał rodziny, traw. elektrolitycznie+ Klemm.



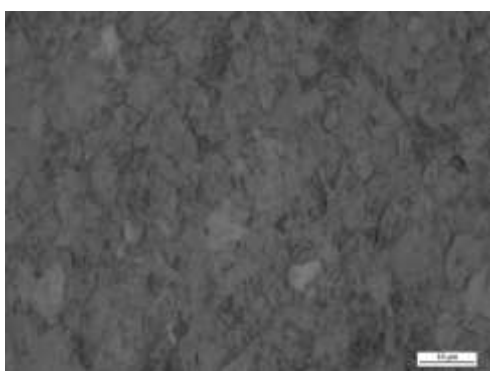
Rys. 8. Mikrostruktura stali typu TWIP, materiał po odkształceniu, traw. elektrolityczne.



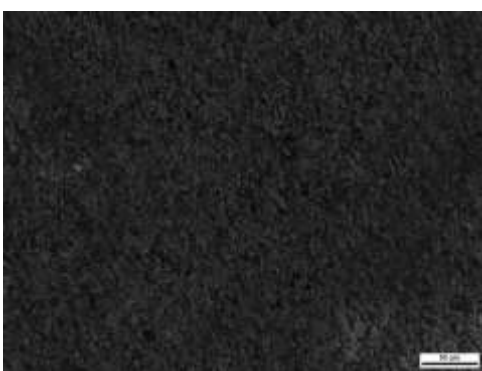
Rys. 9. Mikrostruktura stali typu TWIP, materiał odkształcony, traw. elektrolitycznie.



Rys. 10. Mikrostruktura stali typu TWIP, materiał odkształcony, traw. elektrolitycznie+ Klemm.



Rys. 11. Mikrostruktura stali typu TWIP, materiał odkształcony, traw. elektrolitycznie.



Rys. 12. Mikrostruktura stali typu TWIP, materiał odkształcony, traw. elektrolitycznie+ Klemm.

3.2 Stal X5CrNi18–10

Stal typu X5CrNi18–10 jest trudna do wytrawiania. W stanie trawionym widoczne są jednak granice ziaren (rys.13-14, rys. 17-18). Widoczna jest ich deformacja po odkształceniu plastycznym. Pierwsze trawienie odbyło się przy użyciu trawienia elektrolitycznego, ujawniło mikrostrukturę, pozwalając dostrzec zmiany wynikające z odkształceń plastycznych (rys. 17-20). Po drugim trawieniu odczynnikiem Klemma granice ziaren są bardziej widoczne, ujawnione są także wtrącenia w stali (rys. 15- 16, rys. 19-20). Stan trawiony pozwala na ukazaniu zgniotu ziaren, po odkształceniach plastycznych. Widoczny rozpoczęty proces bliźniakowania, który wpływa na zwiększenie wytrzymałości stali.

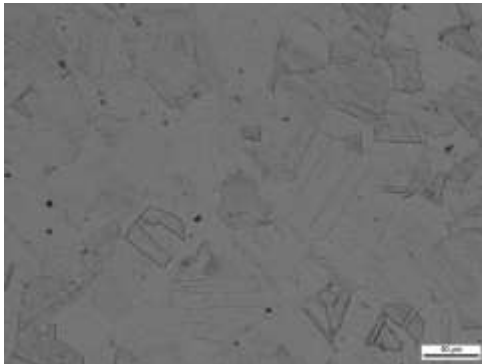
3.3 Pomiary mikrotwardości

Twardości stali typu TWIP, w stanie pierwotnym wynosi 223,2 HV0,1, natomiast stali typu X5CrNi18–10 wynosi 141,9 HV0,1. Dla stanów po odkształceniu przeprowadzono pomiary twardości i zaprezentowano je w postaci rozkładów dla stali TWIP na Rys. 21 oraz dla stal X5CrNi18–10 na Rys. 22.

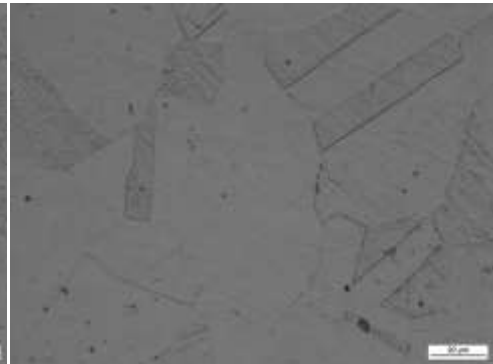
Przy pomocy otrzymanych pomiarów określony został rozkład twardości w strukturze materiału dla próbek po odkształceniu plastycznym (rys. „s” jest odległością od pierwszego pomiaru, pierwszy pomiar wykonany był w połowie szerokości próbki i odsunięty od krawędzi o ok. 1mm).

Wykres nr 1 pokazuje rozkład twardości, na którym można zaobserwować, że najwyższa twardość wartości 431,1 HV 0,1 jest na brzegu próbki, a więc w miejscu najsilniejszego odkształcenia. Zbliżając się do środka twardość stopniowo maleje.

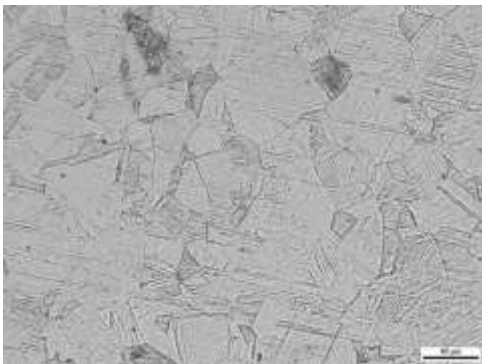
Rys. 22 pokazuje, że największa twardość jest w miejscu najsilniej odkształconym, a więc na zagięciu próbki i wynosi tam ok 258 HV_{0,1}. Od tego momentu zauważany jest stopniowy spadek twardości stali.



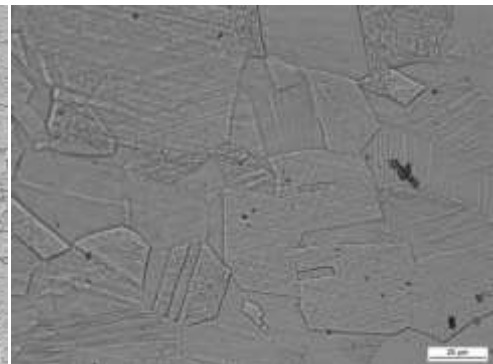
Rys. 13. Mikrostruktura stali typu X5CrNi18–10, materiał rodzimy, traw. elektrolitycznie.



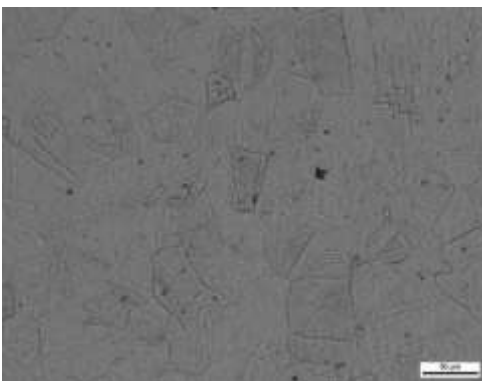
Rys. 14. Mikrostruktura stali typu X5CrNi18–10, materiał rodzimy, traw. elektrolitycznie.



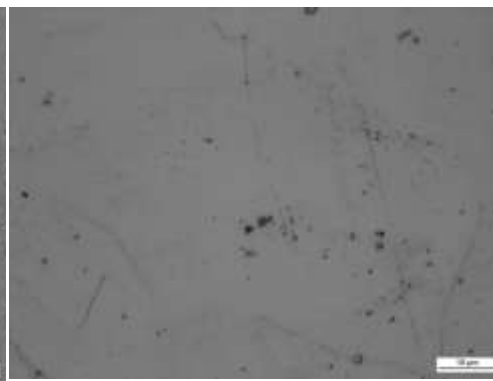
Rys. 15. Mikrostruktura stali typu X5CrNi18–10, materiał rodzimy, traw. elektrolitycznie+ Klemm.



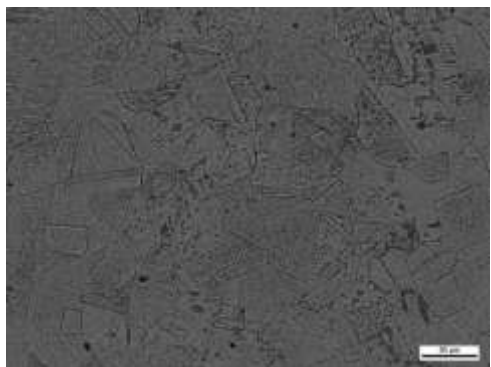
Rys. 16. Mikrostruktura stali typu X5CrNi18–10, materiał rodzimy, traw. elektrolitycznie+ Klemm.



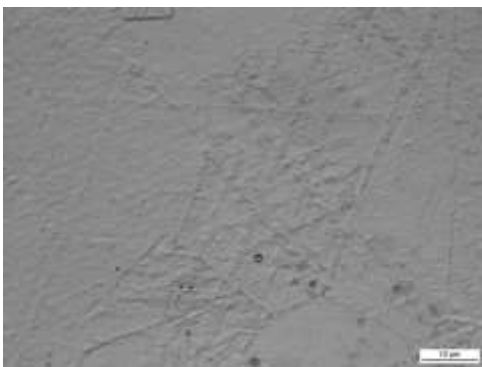
Rys. 17. Mikrostruktura stali typu X5CrNi18–10, materiał po odkształceniu plastycznym, traw. elektrolitycznie.



Rys. 18. Mikrostruktura stali typu X5CrNi18–10, materiał po odkształceniu plastycznym, traw. elektrolitycznie.



Rys. 19. Mikrostruktura stali typu X5CrNi18–10, materiał po odkształceniu plastycznym, traw. elektrolitycznie+ Klemm.

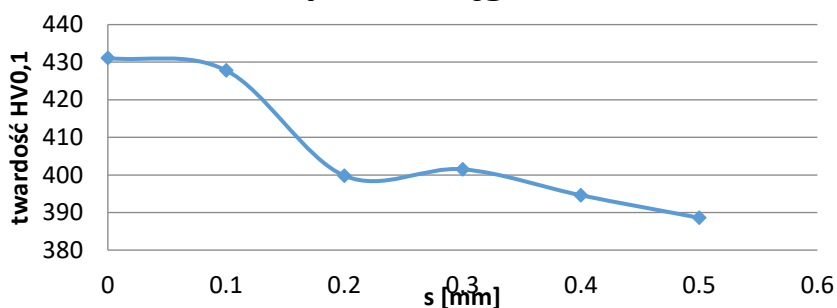


Rys. 20 Mikrostruktura stali typu X5CrNi18–10, materiał po odkształceniu plastycznym, traw. elektrolitycznie+ Klemm.

Pomiary wykazały zwiększenie się twardości w materiałach odkształcanych plastycznie, twardość rośnie wraz ze zwiększeniem się odkształceń plastycznych w materiale.

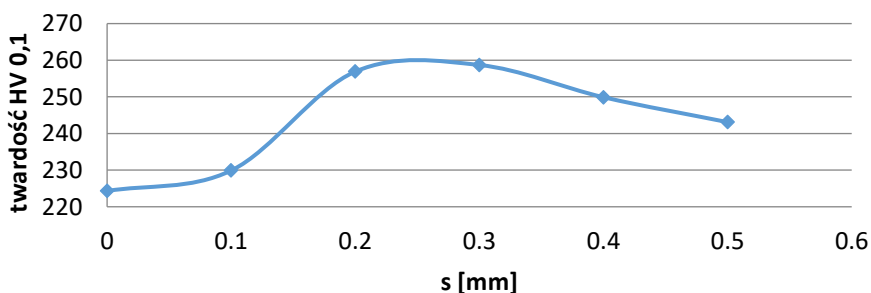
Największa twardość została osiągnięta dla stali o dużym odkształceniu, co potwierdza, iż odkształcenia plastyczne mają znaczny wpływ na właściwości stal. Potwierdza to także zachodzenie procesu bliźniakowania.

TWIP po rozciąganiu



Rys. 21. Rozkład twardości w rozciąganej stali TWIP

X5CrNi18–10 odkształcona



Rys. 22. Rozkład twardości w odkształconej stali X5CrNi18–10

4. Wnioski

Przeprowadzone badania potwierdziły słuszność przeprowadzenia trawienia metalografią kolorową stali TWIP, dzięki czemu możemy ujawnić strukturę, badanego materiału, zaobserwować ziarna austenitu. Zmiany mikrostruktury są bardziej widoczne po drugim trawieniu.

Wraz ze wzrostem odkształcenia plastycznego wzrasta rośnie mikrotwardość materiału. Bezpośredni wpływ na to ma rozpoczęcie procesu bliźniakowania, odkształcenia plastyczne ziaren. Rozkład twardości pozwala na zauważanie, że im większe odkształcenie plastyczne tym większa mikrotwardość stali.

Stal typu TWIP wykazała większą ilość zbliźniakowanych ziaren, może to wynikać z wielkości siły jaka była użyta do odkształcenia, a także z dynamiki procesu, jednak uzyskana przez nią twardość jest mniejsza niż dla stali X5CrNi18–10. Stal ta wykazuje także większą twardość w stanie podstawowym.

Przy pomocy pracy potwierdzona została teza, iż odkształcenia plastyczne mają bezpośredni wpływ na zmiany mikrostruktury stali.

5. Literatura

- Krajewski S, Nowacki J (2011) Mikrostruktura i Właściwości Stali o Wysokiej Wytrzymałości AHSS, Przegląd Spawalnictwa 7/2011: 22-27
- Leunis E, Hanlon D, Rijkenberg A i in. (2006) Quantitative Phase Analysis Of Multi-Phase Steels
- Mehta R (2007) Twinning Induced Plasticity (TWIP) Steel Improves Car Safety. Materials World Magazine 12: 14-16
- Senkara J (2009) Współczesne Stale Karoseryjne Dla Przemysłu Motoryzacyjnego I Wytyczne Technologiczne Ich Zgrzewania. Przegląd Spawalnictwa, 11/2009: 3-7
- Ueji R, Tsuchida N, Terada D i in. (2008) Tensile Properties And Twinning Behavior Of High Manganese Austenitic Steel With Fine-Grained Structure. Scripta Materialia 59: 263-266
- www.staleniardzewne.pl

5. Wpływ parametrów nanoszenia metodą Cold Spray na mikrostruktury powłok TiO₂

Influence of Cold Spray application parameters on the microstructure of TiO₂ coatings

Paulina Dyduła⁽¹⁾, Małgorzata Rutkowska-Gorczyca⁽²⁾

⁽¹⁾SKN Materiałoznawstwa im. doc. R. Haimanna, Katedra Materiałoznawstwa, Wytrzymałości i Spawalnictwa, Politechnika Wrocławska

⁽²⁾Katedra Materiałoznawstwa, Wytrzymałości i Spawalnictwa, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska

Paulina Dyduła: paulina.dyduła96@o2.pl

Słowa kluczowe: powłoki , LPCS, di tlenek tytanu

Streszczenie

Nanoszenie powłok jest stosowane w celu uzyskania pożądaných właściwości mechanicznych lub fizycznych na powierzchni danego materiału. Ze względu na wciąż rosnące wymagania stawiane materiałom inżynierskim konieczne jest rozwijanie już stosowanych materiałów na powłoki, bądź odkrywania nowych. Sposób i parametry ich nanoszenia mają także wpływ na właściwości warstw wierzchnich, dlatego w pracy przedstawiono wyniki badań zmian zachodzących w mikrostrukturze powłok TiO₂, w zależności od różnych parametrów nanoszenia metodą Cold Spray. Powłoki TiO₂ zostały naniesione na tworzywo ABS. Przeprowadzono badania mikrostruktury powłok TiO₂ z zastosowaniem metod mikroskopii świetlnej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej.

1. Wstęp

Od lat próbowano modyfikować znane ludziom materiały. Jedną z pierwszym metod, która pozwalała zmienić kolor wybranych obiektów oraz dodatkowo pełniła funkcję ochronne było malowanie. Następnie w celu tworzenia warstw metalicznych zaczęto stosować platerowanie (Szulc2013). Dopiero pod koniec XIX wieku zaczęto stosować pierwsze powłoki, których zadaniem był zwiększenie właściwości mechanicznych, fizycznych oraz chemicznych wybranego materiału. Pierwszymi technologiami natryskiwania powłok były metody cieplne. Wszystkie te metody stosują wysokie temperatury procesu, przez co na materiał podłoża natryskiwany jest metal w stanie ciekłym bądź plastycznym, co wpływa na właściwości materiału nanoszonego oraz podłoża. Dodatkowo temperatura nanoszenia ma wpływ na właściwości uzyskanych już powłok. Często występującymi wadami w powłokach natrykiwanych cieplnie jest porowatość, występowanie naprężeń cieplnych mogących powodować pęknięcia, utlenianie powłok oraz niewielkie siły adhezji powłoki z materiałem podłoża (Małachowskai in. 2012, Szulc2013).

Rozwiązaniem problemów nanoszenia powłok metodami cieplnymi stała się technologia opracowana w latach osiemdziesiątych XX wieku w Rosji umożliwiająca tworzenie trwałych powłok z proszków za pomocą zimnego gazu – Cold Spray. Twórcą tej metody jest Dr. A. Papyrin z zespołem.

Cold Gas Dynamic Spray w skrócie Cold Spray (CS) jest procesem natryskiwania za pomocą zimnego gazu proszków w postaci ciała stałego. Temperatura gazu nośnego jest utrzymywana poniżej temperatury topnienia materiału wsadowego. Mechanizm nanoszenia polega na przyspieszeniu podgrzanego gazu nośnego oraz rozdrobnionego materiału do prędkości krytycznej za pomocą zbieżno-rozbieżnej dyszy de Laval. Prędkość z jaką proszek uderza w podłoże wynosi od 300 do 1200 m/s, w wyniku czego odkształca się on plastycznie, przylega do powierzchni i łączy się w trwałą powłokę. Dzięki stosowaniu w tej metodzie niskich temperatur gazu nośnego możliwe jest nanoszenie różnorodnych materiałów: metali, ceramiki, kompozytów oraz polimerów na materiały wrażliwe na działanie ciepła (Davis 2004).

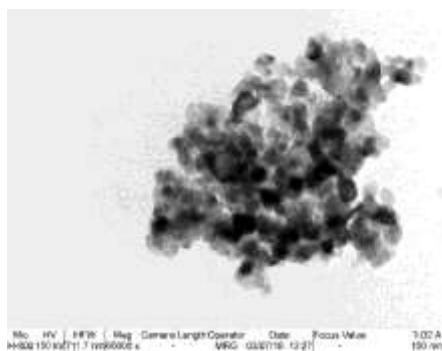
Mechanizm formowania powłoki w metodzie CS jest etapowy. Zanim z natryskiwanego proszku powstanie trwała powłoka pierwsze cząstki rozdrobnionego materiału uderzając w powierzchnie podłoża oczyszczają ją z tlenków i odkształcają. Dopiero kolejne cząstki proszku zaczynają tworzyć powłokę odkształcając się plastycznie. Następne cząstki uderzając w już powstałą warstwę powłoki dopasowują się do szczelin i powodują przyrost warstwy natryskiwanej (Papyrin i in. 2007).

2. Materiał i metody

Dwutlenek tytanu IV (TiO_2) jest to bezzapachowe ciało stałe o barwie białoszarej. Charakteryzuje się on dużą trwałością oraz wytrzymałością. Specyficznymi właściwościami tego materiału jest fotokatalityczne oraz bakteriobójcze działanie. TiO_2 występuje w przyrodzie w postaci amorficznej oraz w trzech odmianach alotropowych: jako anataz, rutil oraz brukit (Kosmala i Szymańska 2016).

TiO_2 jest używany najczęściej jako biały pigment w proszku. Z powodu jego białoszarej barwy oraz wysokiego współczynnika załamania światła stosowany jest w farbach oraz powłokach. Wykazuje również odporność na promieniowanie ultrafioletowe, dlatego często jest stosowany jako dodatek w tworzywach sztucznych oraz filtrach przeciwsłonecznych. Materiał ten można również spotkać w pastach do zębów jako środek wybielający, produktach farmaceutycznych oraz cukierniczych (Kosmala i Szymańska 2016)

W badanych powłokach jako materiał nanoszony zostały użyte dwa rodzaje TiO_2 : amorficzny oraz anataz, wytworzony w laboratorium w Katedrze Mechaniki i Inż. Materiałowej, PWR, metodą zol-żel (Rys. 1).



Rys. 1. Morfologia proszku TiO_2 wytwarzanego metodą Zol-Żel, TEM

Natomiast materiałem podłoża dla powłok z TiO_2 był polimer termoplastyczny Akrylonitryl-Butadien-Styren (ABS). Charakteryzuje się on dużą sztywnością w temperaturze pokojowej, natomiast pod wpływem wyższych temperatur topi się (Rabek 2017)

Na potrzeby niniejszej pracy powłoki cold spray zostały utworzone w procesie niskociśnieniowego natryskiwania na zimno (LPCS), opracowanego przez Katedrę Materiałoznawstwa, Wytrzymałości i Spawalnictwa Politechniki Wrocławskiej. Stanowiskiem wykorzystanym do naniesienia warstwy stanowiło urządzenie DYMET 413 firmy Obninsk Center for Powder Spraying. Urządzenie to wyposażone jest w dyszę de Laval'a, a proszek podawany jest grawitacyjnie na zasadzie podciśnienia powstającego w dyszy. Parametry procesu natryskiwania zaprezentowano w Tab. 1.

W celu oceny mikrostruktury powłok poddano obserwacją mikroskopową przekroje poprzeczne przygotowanych próbek z wykorzystaniem mikroskopu optycznego Nikon Eclipse MA200 wyposażonego w kamerę CCD Nikon DS-Fil oraz mikroskopu metalograficznego Leica DM6000 M. Badania zglądów metalograficznych przeprowadzono w stanie nietrawionym przy powiększeniach: x200. Obserwacje obrazu topograficznego powierzchni powłok przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego PHENOM XL.

Tab. 1. Parametry natryskiwania powłok TiO₂ za pomocą niskociśnieniowego natryskiwania na zimno (LPCS).

| Lp. | Rodzaj proszku | Tg [°C] | p [MPa] | V [mm/s] | Liczba przejść |
|-----|----------------|---------|---------|----------|----------------|
| 1 | Amorficzny | 200 | 0,5 | 5 | 1 |
| 2 | Amorficzny | 300 | 0,5 | 5 | 1 |
| 3 | Amorficzny | 200 | 0,9 | 5 | 1 |
| 4 | Anataz | 200 | 0,5 | 5 | 1 |
| 5 | Anataz | 200 | 0,9 | 5 | 1 |

Tg – temperatura gazu nośnego,

p – ciśnienie gazu nośnego

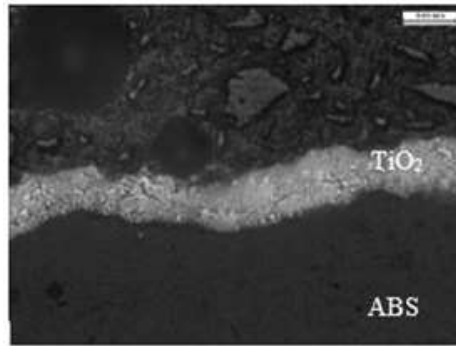
V – prędkość nanoszenia

3. Wyniki i dyskusja

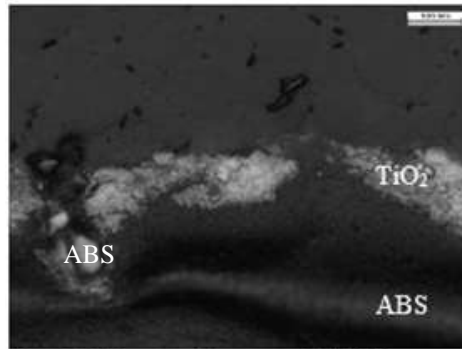
3.1 Badania mikrostruktury powłok TiO₂

Powłoki z proszku amorficznego zostały nanoszone na materiał podłoża metodą Cold Spray z zastosowaniem dwóch temperatur gazu nośnego 200°C lub 300°C oraz dwóch wartości ciśnienia 0,5 bądź 0,9 MPa. Po przeprowadzeniu obserwacji stwierdzono, iż to powłoka nanoszona z Tg=200°C oraz p=0,5 MPa ma najbardziej korzystną budowę pod względem mikrostruktury. Powłoka ta, widoczna na Rys. 2 nie posiada widocznych wad mikrostruktury oraz jest bardzo równomiernie rozłożona na całej długości powłoki. Natomiast zastosowanie w procesie natryskiwania gaz o wyższej temperaturze (Tg=300°C) spowodowało znaczne pogorszenie jakości powłoki. Widoczna na Rys. 3. warstwa jest nierównomiernie rozłożona na powierzchni ABS-u, posiada porowatą strukturę i dużą chropowatość powierzchni. Dodatkowo powłoka na całej długości próbki jest bardzo nierównomiernie rozłożona i miejscami poprzerwana. Dodatkowo użycie wyższej temperatury gazu nośnego spowodowało zmiany na powierzchni podłoża w postaci jaśniejszego pasma. Nastąpiło również duże odkształcenie powierzchni ABS-u, które również miały wpływ na większą chropowatość tej powłoki w porównaniu z powłoką nanoszoną za pomocą Tg=200°C. W przypadku powłoki, dla której zostało zastosowane wyższe ciśnienie gazu zamiast jego temperatura (zastosowane ciśnienie gazu roboczego p=0,9 MPa) również zauważalnie pogorszyła się chropowatość oraz jej struktura (Rys. 4). W tym przypadku warstwa dwutlenku węgla rozłożona jest nierównomiernie na powierzchni, co jest widoczne jako zmiany grubości przekroju powłoki. Miejscowo jest ona rozbudowana, natomiast w innych obszarach widoczne jest jej znaczne pocienienie i przerwania ciągłości, co jest widoczne na Rys. 4.

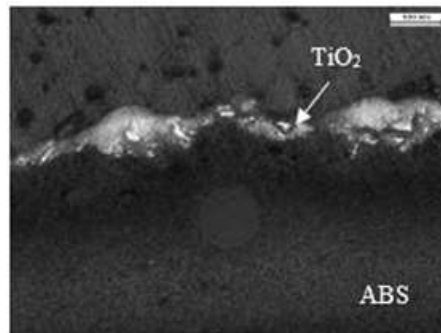
Powłoki wykonane z krystalicznej formy anatazu zostały naniesione z temperaturą gazu nośnego wynoszącą 200°C z dwoma różnymi ciśnieniami natryskiwania: p=0,5 MPa oraz p=0,9 MPa. Warstwa dwutlenku tytanu natryskiwana z p=0,5 MPa cechuje się bardzo małą grubością oraz brakiem jednolitości. Posiada on w znacznym stopniu strukturę wbitych równomiernie na całej długości próbki drobin proszku w materiał podłoża bez utworzonych wiązań między nimi, przedstawione na Rys. 5. Dopiero wykorzystanie wyższego ciśnienia gazu (p=0,9 MPa) w procesie nanoszenia proszku TiO₂ o strukturze anatazu pozwoliło uzyskać grubsza, jednak nadal bardzo cienką, w większym stopniu rozbudowaną powłokę (Rys 6). Odznacza się ona dużą nierównomiernością oraz chropowatością. Zaobserwowane w niej zostały liczne przerwania w ciągłości. Dodatkowo w tym przypadku zastosowanie wyższego ciśnienia gazu spowodowało zmiany w przypowierzchniowym pasie podłoża z polimeru. Możliwe iż w skutek zastosowania p=0,9 MPa prędkość cząsteczek zwiększyła się na tyle że gdy uderzały one o podłoże wydzielało się na tyle dużo ciepła, które mogło spowodować zmiany w strukturze polimeru.



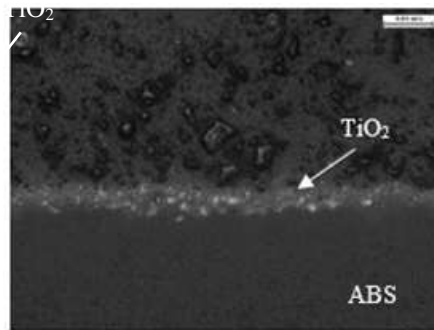
Rys. 2. Mikrostruktura powłoki TiO₂, proszek amorficzny, T_g=200°C i p=0,5 MPa, LM



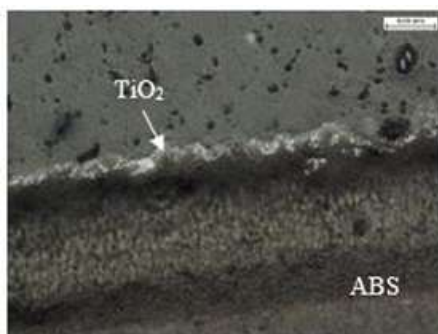
Rys. 3. Mikrostruktura powłoki TiO₂, proszek amorficzny, T_g=300°C i p=0,5 MPa, LM



Rys. 4. Mikrostruktura powłoki TiO₂, proszek amorficzny, T_g=200°C i p=0,9 MPa, LM



Rys. 5. Mikrostruktura powłoki TiO₂, anataz, T_g=200°C i p=0,5 MPa, jedno przejście, LM

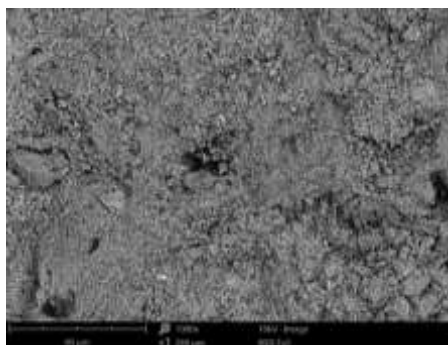


Rys. 6. Mikrostruktura powłoki TiO_2 , anataz, $T_g=200^\circ\text{C}$ i $p=0,5\text{ MPa}$, dwa przejścia, LM

3.2 Badania topografii powierzchni powłok TiO_2

W celu oceny rozwinięcia topografii powierzchni powłok w zależności od rodzaju proszku oraz zastosowanych parametrów natryskiwania z wykorzystaniem zimnego gazu przeprowadzone zostały badania z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

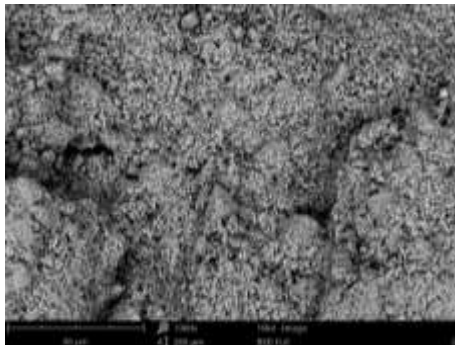
Porównując topograficzne zdjęcia trzech powłok o strukturze amorficznej naniesionej za pomocą różnych parametrów natryskiwania metodą Cold Spray stwierdzono, że zastosowanie różnych temperatur gazu nośnego oraz ciśnienia ma znaczny wpływ na strukturę powłok. Pierwsza powłoka widoczna na Rys. 7 została nanoszona z zastosowaniem $T_g=200^\circ\text{C}$ oraz $p=0,5\text{ MPa}$ i odznacza się najlepszą powierzchnią powłoki. Na jej powierzchni można zaobserwować nieliczne wady struktury w postaci przerwania ciągłości powłoki oraz niewielką chropowatość. Widoczne są też nieliczne małe skupiska TiO_2 wbite w już powstałą powłokę. Nanoszenie dwutlenku tytanu z wyższą temperaturą gazu nośnego ($T_g=300^\circ\text{C}$) wpłynęło na zwiększenie chropowatości powłoki. Liczne skupiska proszku o różnej wielkości wbite w powierzchnię powłoki tworzą nierównomierną i chropowatą strukturę. W tej powłoce również, w porównaniu do powłoki nanoszonej z niższą temperaturą gazu, zostały zaobserwowane liczniejsze wady powierzchni w postaci pęknięć i przerwań ciągłości powłoki widoczne na Rys. 8. Natomiast zastosowanie wyższego ciśnienia gazu roboczego ($p=0,9\text{ MPa}$) wpłynęło na zwiększenie się ilości skupisk wbitego proszku dwutlenku tytanu w już powstałą powłokę, dodatkowo są one znacznie większe niż w dwóch pozostałych przypadkach. Ponadto widoczne są (Rys. 9) liczniejsze pęknięcia i miejsca nieciągłości powłoki.



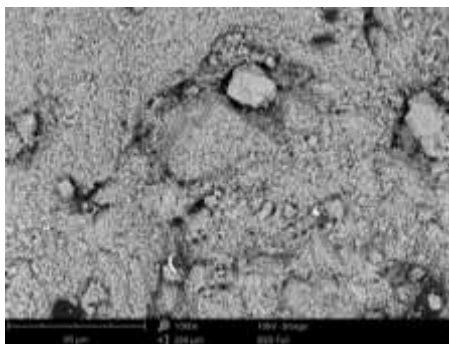
Rys. 7. Topografia powierzchni powłoki TiO_2 , proszek amorficzny, $T_g=200^\circ\text{C}$ i $p=0,5\text{ MPa}$, SEM

Badaniom topograficznym powierzchni zostały również poddane powłoki z anatazu. Do ich nanoszenia zostało wykorzystane różne ciśnienie gazu roboczego $p=0,5\text{ MPa}$ oraz $p=0,9\text{ MPa}$. Pierwsza z nich natrykiwana z parametrami: $T_g=200^\circ\text{C}$ i $p=0,5\text{ MPa}$ odznacza się licznymi ciemniejszymi obszarami, w których powłoka jest tak cienka, iż przebija materiał podłoża. W strukturze powłoki widoczne są również liczne pęknięcia oraz pustki. Zaobserwować można także niewielkie skupiska proszku wbite w powierzchnię powłoki (Rys.10) Natomiast powierzchnia

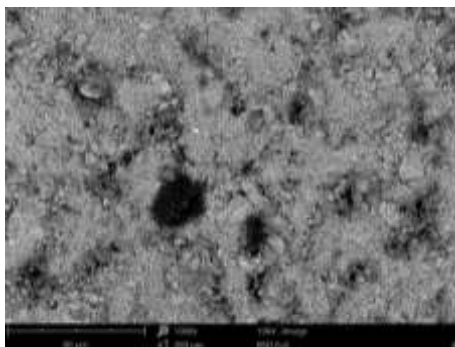
powłoki natryskiwana metodą Cold Spray z wyższym ciśnieniem ($p=0,9$ MPa) charakteryzuje się większą chropowatością oraz licznymi wbitymi w warstwę TiO_2 dużymi skupiskami proszku. Jednak ilość widocznych ciemniejszych obszarów, gdzie powłoka byłaby na tyle cienka by przebijał przez nią materiał podłoża jest mniej (Rys. 11). Oznacza to że zastosowanie wyższego ciśnienia gazu nośnego pozwoliło na uzyskanie mocniej rozbudowanej powłoki o bardziej jednolitej i spójnej strukturze. Powłoka jest grubsza o bardziej gruboziarnistej strukturze i odznaczająca się większą chropowatością.



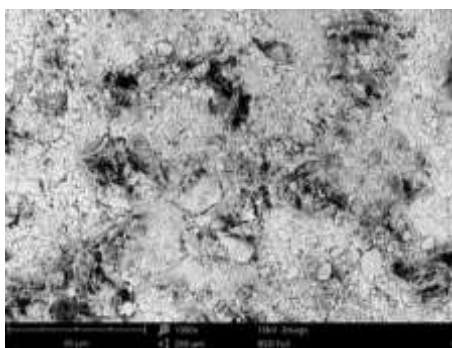
Rys. 8. Topografia powierzchni powłoki TiO_2 , proszek amorficzny, $T_g=300^\circ C$ i $p=0,5$ MPa, SEM



Rys. 9. Topografia powierzchni powłoki TiO_2 , proszek amorficzny, $T_g=200^\circ C$ i $p=0,9$ MPa, SEM



Rys. 10. Topografia powierzchni powłoki TiO_2 , anataz, $T_g=200^\circ C$ i $p=0,5$ MPa, jedno przejście, SEM



Rys. 11. Topografia powierzchni powłoki TiO₂, anataz, T_g=200°C i p=0,9 MPa, jedno przejście, SEM

4. Wnioski

Przeprowadzone badania potwierdziły, iż parametry natryskiwania TiO₂ metodą Cold Spray mają wpływ na mikrostrukturę oraz właściwości powłok.

W przypadku powłok z proszku amorficznego TiO₂ najkorzystniejszymi parametrami natryskiwania ze względu na budowę mikrostruktury powłoki była temperatura gazu nośnego wynosząca 200°C oraz ciśnienie gazu równe 0,5 MPa. Uzyskana przy tych parametrach nanoszenia mikrostruktura nie posiada wad np. pęcherzy, przerwania ciągłości są nie wielkie, a w całej swej objętości jest ona jednolita. Również chropowatość tej powłoki jest najkorzystniejsza. Natomiast zwiększenie temperatury gazu nośnego bądź jego ciśnienia powodowało pogorszenie mikrostruktury oraz topografii powierzchni powłok. Przyczyniało się to do powstawania liczniejszych wad w strukturze powłok oraz do pogorszenia ich chropowatości. Dodatkowo wyższa temperatura gazu roboczego wpływała niekorzystnie na strukturę materiału podłoża tuż przy powierzchni.

Analiza mikrostruktury dwóch powłok z anatazu nanoszonych z różnym ciśnieniem gazu nośnego (p=0,5 MPa oraz p=0,9 MPa) pozwoliła stwierdzić, iż w przypadku proszku TiO₂ o strukturze krystalicznej korzystniejsze jest zastosowanie wyższych ciśnień gazu roboczego. W powłoce pierwszej, gdzie ciśnienie to było niższe, nie zyskano powłoki o jednolitej ciągłej strukturze. Stosując wyższe ciśnienie podłoża udało się uzyskać mocniej rozbudowaną warstwę naniesionego dwutlenku tytanu.

Zauważono również, iż przy parametrach natryskiwania za pomocą zimnego gazu wynoszących T_g=200°C oraz p=0,5 MPa dwóch proszków: amorficznego i o krystalicznej formie anatazu, to proszek amorficzny ma większą tendencję do tworzenia trwałej rozbudowanej powłoki.

5. Literatura

- Cavaliere P (2017) Cold-Spray Coatings: Recent Trends and Future perspectives. Springer.
- Davis JR (2004) Handbook of Thermal Spray Technology. ASM International.
- Klassen T Grtner F Schmidt T i in. (2010) Basic principles and application potentials of cold gas Spraying. Materials Science & Engineering Technology 41(7): 575-584.
- Kosmala K Szymańska R (2016) Nanocząstki tlenku tytanu (IV): Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie. Kosmos: Problemy nauk biologicznych 65(2): 235-245.
- Małachowska A Winnicki M Ambroziak A (2012) Perspektywy natryskiwania niskociśnieniowego metodą Cold Spray. Przegląd Spawalnictwa 84(10): 2-6.
- Moridi A Hassani-Gangaraj SM Guagliano M i in. (2014) Cold spray coating: review of mterial systems and future perspectives. Surface Engineering 30(5): 369-395
- Papyrin A Kosarev V Klinkov S i in. (2007) Cold Spray Technology. Elsevier,
- Robek JF (2017) Współczesna wiedza o polimerach: Budowa strukturalna polimerów i metody badawcze. Wydawnictwo naukowe PWN SA
- Szulc T (2013) Notatki z historii natryskiwania termicznego. Przegląd Spawalnictwa 85(6): 76-83.

6. Wpływ obróbki cieplnej na zmiany mikrostruktury stali typu 40H oraz SW7M

Influence of heat treatment for changes in the microstructure of 40H and SW7M steel

Paulina Dyduła⁽¹⁾, Daniel Dobras⁽²⁾, Małgorzata Rutkowska-Gorczyca⁽³⁾, Katarzyna Dziuba⁽¹⁾

⁽¹⁾SKN Materiałoznawstwa im. doc. R. Haimanna, Katedra Materiałoznawstwa, Wytrzymałości i Spawalnictwa, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska

⁽²⁾Katedra Obróbki Plastycznej i Metrologii, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska

⁽³⁾Katedra Materiałoznawstwa, Wytrzymałości i Spawalnictwa, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska

Paulina Dyduła: paulina.dyduła96@o2.pl

Słowa kluczowe: ferryt, metalurgia kolorowa, odczynnik Klemm

Streszczenie

W pracy przedstawiono analizę mikrostruktur stali typu 40H (o zawartości węgla wynoszącej 0,4%) oraz typu SW7M (o zawartości węgla wynoszącej 0,9%). Badane stale zostały poddane różnym zabiegom obróbki cieplnej (OC). Stal 40H poddano wyżarzaniu normalizującemu, wyżarzaniu zupełnemu oraz hartowaniu w wodzie nad temp. A_1 oraz nad A_3 . Stale SW7M (HS6-5-2) poddano wyżarzaniu normalizującemu, wyżarzaniu zupełnemu i hartowaniu nad temp. A_1 oraz nad A_{cm} . W celu ujawnienia mikrostruktury badane zglądy metalograficzne, zostały wytrawione przy zastosowaniu różnych odczynników do trawienia mikrostruktury, wykorzystano techniki metalografii kolorowej. Wykonano również pomiary twardości materiału po różnych procesach OC.

1. Wstęp

Wraz z rozwojem techniki i przemysłu, w szybkim tempie poszedł do przodu rozwój materiałów konstrukcyjnych. Stawiane im są wysokie wymagania takie jak: wysoka wytrzymałość, trwałość, odporność na czynniki zewnętrzne, czy niewielki ciężar. W celu spełnienia tych rosnących wymagań, zaczęto stosować różnorodne metody ulepszania już istniejących materiałów, bądź tworzono nowe.

Powszechnie znaną i stosowaną, w metalurgii i przemyśle metodą poprawy właściwości materiałów konstrukcyjnych, takich jak stal i jej stopy, jest obróbka cieplna. Stanowi ona zespół zabiegów wpływających na polepszenie właściwości mechanicznych oraz fizyko-chemicznych metali, poprzez zmiany mikrostruktury w stanie stałym. Do zabiegów składających się na obróbkę cieplną, zwykle zalicza się wyżarzanie, hartowanie i odpuszczanie oraz przesykanie i starzenie. Zmiany struktury i właściwości w tych procesach, są spowodowane zmianą temperatury i czasu. Polegają one na nagraniu materiału do docelowej temperatury, wygrzaniu go w niej i następnie chłodzeniu. W czasie tych zabiegów w metalach dochodzi do przemian mikrostruktury. W zależności od dobranych parametrów procesu, finalnie zostaje uzyskana inna struktura i właściwości stali bądź stopu (Dobrzański 2006, Haimann 1980).

Przedmiotem podjętych badań są dwie stale: 40H oraz SW7M (HS6-5-2), które zostały poddane obróbce cieplnej. Stal 40H jest stalą konstrukcyjną do ulepszania cieplnego, o średniej hartowności. Cechuje się dużą wytrzymałością mechaniczną, odpornością na zmęczenie i na zużycie ścierne. Łatwa w obróbce mechanicznej, lecz trudno spawalna. Przed spawaniem konieczne jest podgrzanie elementu, natomiast po spawaniu obrabia się go cieplnie. Często stosowana w budowie pojazdów mechanicznych, na elementy mające wytrzymać duże obciążenia, takie jak: wały korbowe, osie przednie, koła zębate, dźwignie, korbowody, czy tuleje (Napatek 2000).

Stal SW7M (HS6-5-2) jest to jedna z najpopularniejszych stali szybko tnących. Charakteryzuje się dobrą ciągliwością, udarnością i odpornością na ścieranie. Posiada ona również bardzo dobrą wytrzymałość i właściwości tnące. Stosowana zazwyczaj na narzędzia do obróbki

metal, np.: wiertła, rozwiertaki, gwintowniki, noże do nacinania gwintów, narzędzia do obróbki kół zębatych, matryce, formy do tworzyw sztucznych (Pietrowski i Szymczak 2010).

Metalografia kolorowa jest metodą pozwalającą na uwidocznienie faz, które po zwykłym trawieniu mogą być trudne do rozróżnienia. Wyróżniamy kilka technik trawienia kolorowego. Kolorową mikrostrukturę można uzyskać poprzez metody optyczne, barwienie (trawienie), za pomocą odtłuszczaczy, poprzez anodowanie, trawienie chemiczne (Vander Voort 2004). W niniejszej pracy do uzyskania kolorowego obrazu mikrostruktur stali, o zawartości węgla wynoszącej 0,4 i 0,9%, użyto odczynnika Klemma, który najczęściej stosowany jest do badań mikroskopowych oraz makroskopowych spoin, próbek po hartowaniu, bądź nawęglaniu.

2. Materiały i metody

Przedmiotem badań były dwa materiały: stal konstrukcyjna 40H oraz stal szybko tnąca SW7M. Badane materiały zostały poddane obróbce cieplnej (OC), której parametry zamieszczono w tabeli 1. Stal 40H poddano wyżarzaniu normalizującemu, wyżarzaniu pełnemu oraz hartowaniu w wodzie nad temperaturą A_1 oraz nad A_3 . Stal SW7M (HS6-5-2) poddano wyżarzaniu normalizującemu, wyżarzaniu pełnemu i hartowaniu nad temperaturą A_1 oraz A_{cm} .

Próbki poddane obróbce cieplnej zostały poddane wstępnemu szlifowaniu. Następnie zostały zainkludowane i w dalszej kolejności wyszlifowane na mokro, z użyciem papieru o zmniejszającej się ziarnistości oraz wypolerowane z użyciem sukien polerskich i past diamentowych o ziarnistości 6 i 1 μm .

W dalszej kolejności próbki zostały wstępnie wytrawione MilFe (Nitale), a następnie odczynnikami do trawienia kolorowego Klemma. Skład chemiczny obu odczynników przedstawiono w tabeli 2. Po każdym trawieniu mikrostruktura materiału została zarejestrowana za pomocą mikroskopu optycznego Nikon Eclipse MA200, wyposażonego w kamerę CCD Nikon DS.-Fil, z wykorzystaniem oprogramowania NIS Elements BR.

Tab. 1. Obróbka cieplna stali 40H i SW7M.

| Material | Zabieg | Parametry |
|----------|-------------------------------|---|
| 40H | Wyżarzanie normalizujące | 1150°C, 45 min |
| 40H | Wyżarzanie pełne | 1150°C, 45 min |
| 40H | Hartowanie w wodzie nad A_1 | Po wyżarzaniu pełnym 760°C, 45 min; odpuszczanie 200°C, 5 min |
| 40H | Hartowanie w wodzie nad A_3 | Po wyżarzaniu pełnym 1150°C, 45 min; odpuszczanie 200°C, 5 min |
| SW7M | Wyżarzanie normalizujące | 1150°C, 45 min |
| SW7M | Wyżarzanie pełne | 1150°C, 45 min |
| SW7M | Hartowanie nad A_1 | Po wyżarzaniu pełnym 760°C, 45 min; odpuszczanie 200°C, 5 min |
| SW7M | Hartowanie nad A_{cm} | Po wyżarzaniu pełnym 1250°C, 45 min; odpuszczanie 200°C, 5 min |

Tab. 2. Odczynniki chemiczne do trawienia

| Nazwa | Skład chemiczny |
|---------------|---|
| Nital - MilFe | 4% roztwór kwasu azotowego w etanolu |
| Klemm | 50ml ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w H_2O) + 1g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ |

Dodatkowo przeprowadzono pomiar twardości stali 40H oraz SW7M poddanych obróbce cieplnej. Pomiary wykonano metodą Vickersa, przy użyciu mikrotwarościomierza Leco LM-248 AT, zgodnie z normą PN-EN ISO 6507-1:2007. Pomiary przeprowadzono przy obciążeniu 100 g oraz 200g.

3. Wyniki badań i dyskusja

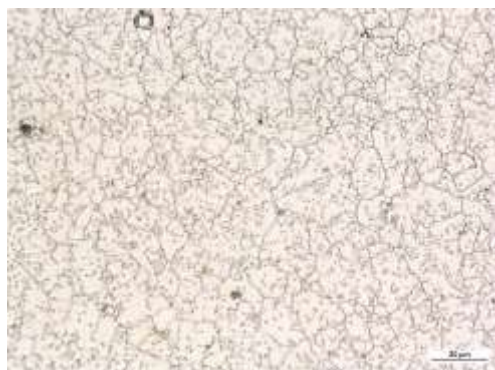
W pracy przedstawiono wyniki badań mikrostruktury i mikrotwardości stali 40H oraz SW7M (HS6-5-2). W pierwszej kolejności przedstawiono obrazy mikrostruktur stali konstrukcyjnej 40H, a następnie obrazy mikrostruktur stali szybkotnącej SW7M. Na końcu omówiono wyniki pomiarów mikrotwardości obu materiałów.

3.1 Stal 40H

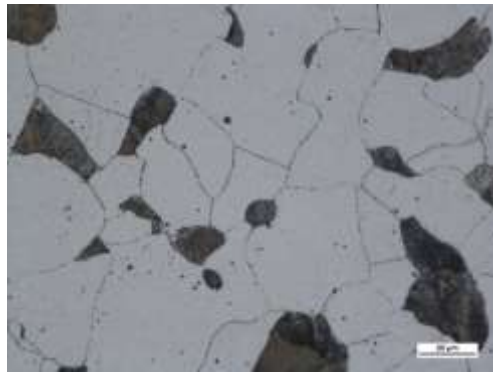
Badania mikrostruktury stali o zawartości węgla wynoszącej 0,4% po czterech rodzajach obróbki cieplnej, wykazały znaczny wpływ obróbki na mikrostrukturę tej stali. Każda zastosowana obróbka stali 40H spowodowała uzyskanie innej struktury, co wiąże się również ze zmianą właściwości.

Trawienie stali 40H, po wyżarzaniu normalizującym, za pomocą $MilFe$ (Nitalu) i odczynnika Klemma uwidocznilo zrekrystalizowany ferryt zabarwiony na beżowo oraz liczne kulkowe wydzielania cementytu (rysunek 1). Jest to charakterystyczna struktura sferoidytu, który charakteryzuje się wysoką plastycznością oraz niewielką twardością, co w przypadku stali konstrukcyjnej jest niekorzystne. Odm inną strukturę stali 40H uzyskano po wyżarzaniu zupełnym. Na rysunku 2 widoczne są jasne ziarna ferrytu oraz ciemne ziarna perlitu ujawnione podczas trawienia nitaliem. Natomiast trawienie odczynnikiem Klemma zabarwiło ferryt na kolor niebieski (rysunek 3). Udział ziaren ferrytu, w mikrostrukturze stali 40H, po wyżarzaniu zupełnym, jest znacznie większy niż ziaren perlitu.

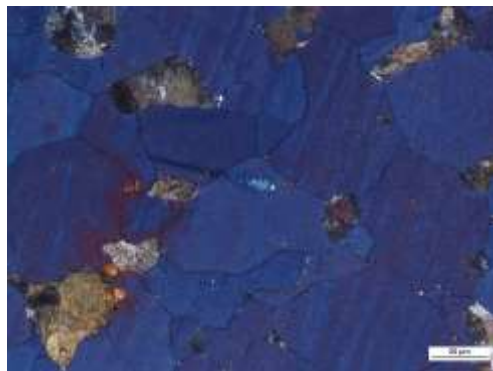
Po pierwszym hartowaniu w wodzie, nad temperatury A_1 , stal 40H charakteryzuje się strukturą ferrytyczną oraz nierównowagową strukturą martenzytyczną. Trawienie Nitaliem uwidocznilo ciemne ziarna różnych faz oraz jasne ziarna ferrytu (rysunek 4). Trawienie odczynnikiem Klemma spowodowało zabarwienie ferrytu na niebiesko (rysunek 5), natomiast brązowe ziarna stanowią nierównowagowe wydzielania martenzytu. Zastosowanie Nitalu do wytrawienia stali 40H, po hartowaniu w wodzie z nad temperatury A_3 , pozwoliło uwidocznic mikrostrukturę składającą się z nierównowagowej struktury martenzytu płytkowego i listkowego (rysunek 6). Zastosowanie barwienia odczynnikiem Klemma, uwidocznilo białe wydzielania austenitu oraz wysp MA lub BA, czyli martenzytu z austenitem lub bainitu z austenitem (rysunek 7).



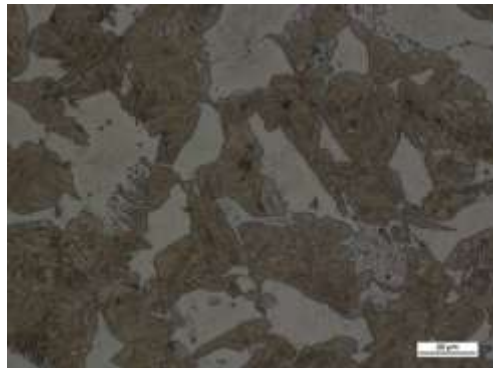
Rys. 1. Mikrostruktura stali 40H po wyżarzaniu normalizującym. Widoczne wydzielania cementytu na tle ferrytu. Traw. Nital + Klemm, LM.



Rys. 2. Mikrostruktura stali 40H po wyżarzaniu zupełnym. Widoczne jasne ziarna ferrytu i ciemne ziarna perlitu. Traw. Nital, LM.



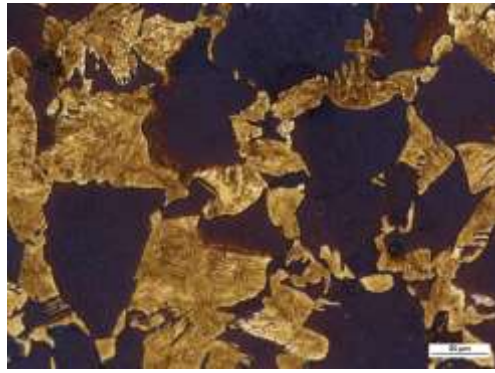
Rys. 3. Mikrostruktura stali 40H po wyżarzaniu zupełnym. Widoczne ziarna ferrytu i perlitu. Traw. Nital + Klemm, LM.



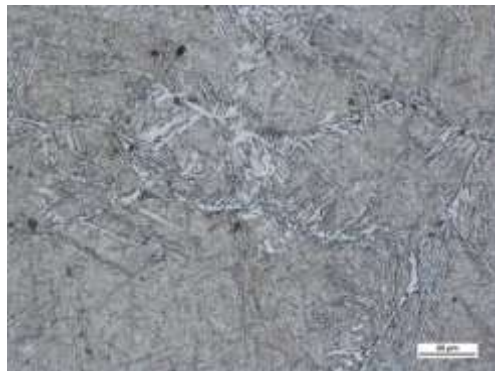
Rys. 4. Mikrostruktura stali 40H po hartowaniu w wodzie, z nad temperatury A_1 . Widoczne ziarna ferrytu oraz struktura nierównowagowa. Traw. Nital, LM.

3.1 Stal SW7M (HS6-5-2)

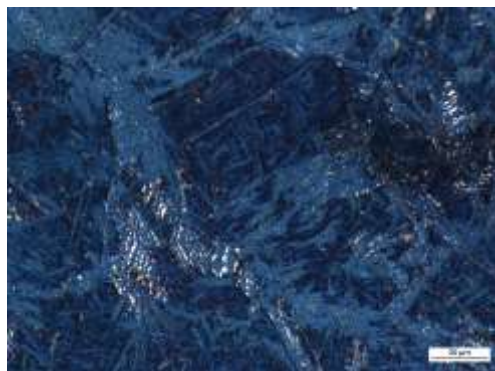
Stale szybko tnące to grupa materiałów, od której wymagane jest wysoka twardość oraz wytrzymałość na ścieranie. W związku z tym, powinny charakteryzować się twardą strukturą, z nie zmieniającymi się właściwościami pod wpływem odpuszczania, w której rozmieszczone są twarde węgliki. W celu osiągnięcia takiej struktury stale te poddaje się obróbce cieplnej.



Rys. 5. Mikrostruktura stali 40H po hartowaniu w wodzie, znad temperatury A_1 . Widoczne ziarna ferrytu oraz martenzytu. Traw. Nital + Klemm, LM.



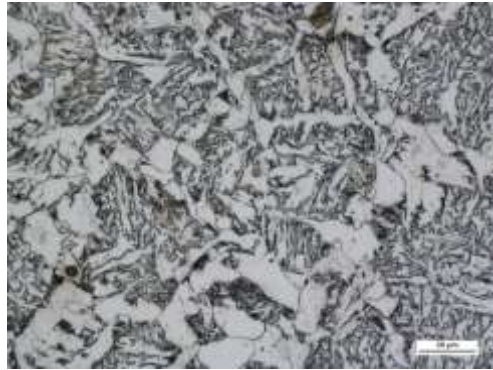
Rys. 6. Mikrostruktura stali 40H po hartowaniu w wodzie znad temperatury A_3 . Widoczne ziarna martenzytu z wyspami austenitu bądź MA lub BA. Traw. Nital, LM.



Rys. 7. Mikrostruktura stali 40H po hartowaniu w wodzie znad temperatury A_3 . Widoczne ziarna martenzytu z wyspami austenitu lub MA/BA. Traw. Nital + Klemm, LM.

W przypadku stali SW7M, po wyżarzeniu normalizującym, trawienie Nitałem uwidoczniło mikrostrukturę ferrytyczną z licznymi wtrąceniami innych faz (rysunek 8). Trawienie odczynnikiem Klemma pozwoliło rozpoznać dużą ilość zabarwionego na niebiesko ferrytu oraz drobne ziarna, rozproszonego w nim, złotego martenzytu, a także białego austenitu szczątkowego (rysunku 9). Wyżarzanie zupełne stali SW7M spowodowało utworzenie struktury sferoidytu – ziarna ferrytu z licznymi wydzieleniami innej fazy w postaci kulkowej (rysunek 10). Wydzielenia te mogą stanowić cementyt, bądź inne węgliki. Hartowanie stali szybko tnącej, znad temperatury A_1 , również

spowodowało uzyskanie mikrostruktury, składającej się z ferrytu oraz kulkowych wydzielań innej fazy, jednak ziarna są rozdrobnione (rysunek 11). Dopiero po hartowaniu znad temperatury A_{cm} , uzyskana została struktura martenzytu widoczna na tle ziaren nieprzemienionego austenitu. Trawienie Nitałem i odczynnikami Klemma uwidocznilo złoto-szare ziarna martenzytu, natomiast nieprzemienione ziarna austenitu pozostały białe (rysunek 12).



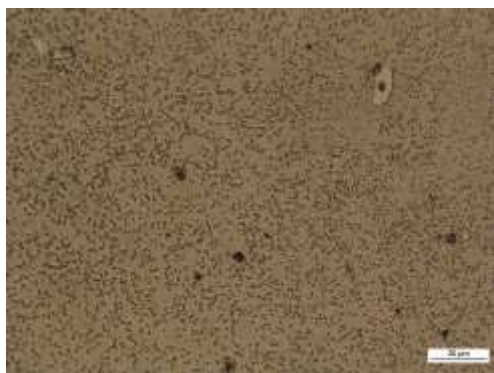
Rys. 8. Mikrostruktura stali SW7M po wyżarzaniu normalizującym. Widoczny ferryt z licznymi ziarnami martenzytu i austenitu szczątkowego. Traw. Nital + Klemm, LM.



Rys. 9. Mikrostruktura stali SW7M po wyżarzaniu normalizującym. Widoczny ferryt z licznymi niewielkimi ziarnami martenzytu i austenitu szczątkowego. Traw. Nital + Klemm, LM.



Rys. 10. Mikrostruktura stali SW7M po wyżarzaniu pełnym. Widoczny ferryt z cemenytem w postaci kulkowej oraz innych węglików. Traw. Nital + Klemm, LM.



Rys. 11. Mikrostruktura stali SW7M po hartowaniu nad temperatury A_1 . Widoczny ferryt z cementytem w postaci kulkowej oraz innych węglików. Traw. Nital + Klemm, LM.



Rys. 12. Mikrostruktura stali SW7M po hartowaniu nad temperatury A_{cm} . Widoczny martenzyt na tle austenitu nieprzemienionego. Traw. Nital + Klemm, LM.

3.2 Twardość stali 40H oraz SW7M (HS6-5-2).

Twardość stali 40H została zbadana z wykorzystaniem metody Vickersa przy obciążeniu 200g. Wyniki widoczne są na rysunku 13. Najwyższą wartość twardości stali konstrukcyjnej uzyskano po hartowaniu nad temperatury A_1 i wyniosła ona około 300HV_{0,2}. Nieznacznie niższą wartość twardości uzyskano po hartowaniu z nad temperatury A_3 - 280HV_{0,2}. Najniższą twardość stali, wynoszącą około 130HV_{0,2}, uzyskano po wyżarzaniu zupełnym.

Pomiar twardości stali SW7M został wykonany metodą Vickersa przy obciążeniu 100g. Wyniki prezentuje rysunek 14. Najwyższą twardość badanej stali uzyskano po wyżarzaniu normalizującym, wyniosła ona około 260HV_{0,1}. Podobną twardość stali szybkoctnącej (około 245HV_{0,1}) uzyskano po hartowaniu nad temperatury A_{cm} . Twardość badanej stali po wyżarzaniu zupełnym oraz hartowaniu nad temperatury A_1 była niższa i wyniosła około 200HV_{0,1}.

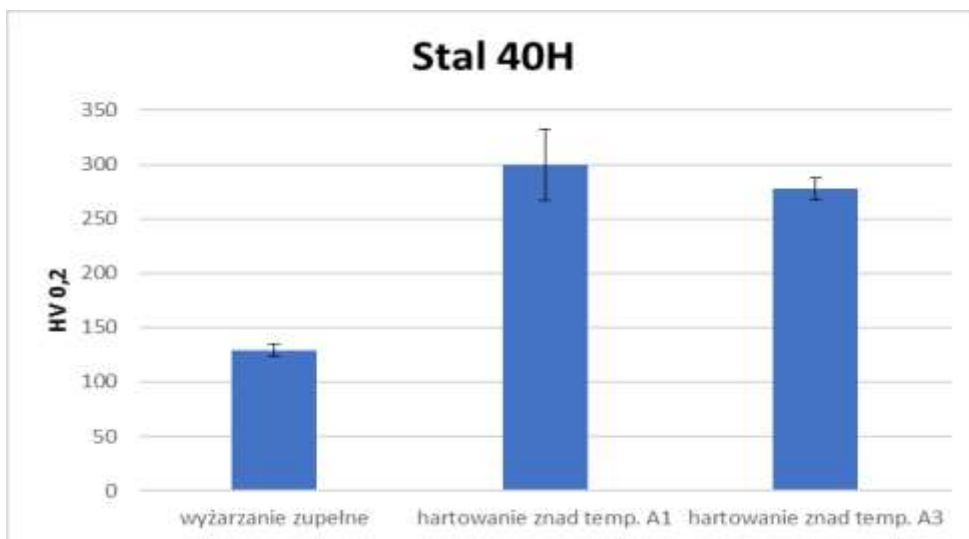
4. Wnioski

Przeprowadzone badania potwierdziły, iż obróbka cieplna ma wpływ na mikrostrukturę, a także właściwości stali konstrukcyjnych oraz szybkoctnących. W zależności od doboru obróbki cieplnej i parametrów z jakimi jest przeprowadzana można uzyskać różne wartości twardości oraz odmienną mikrostrukturę stali.

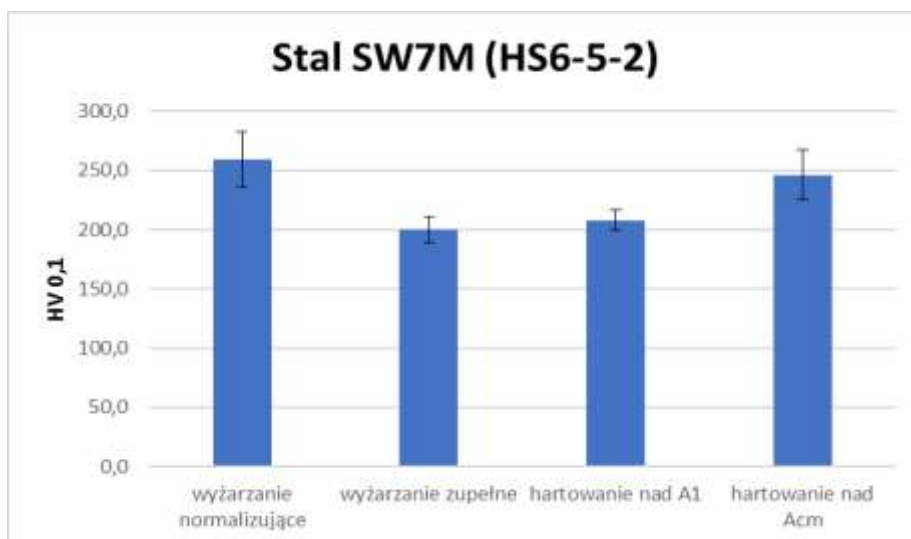
Potwierdzono również zasadność wykorzystania metod metalografii kolorowej do badań mikrostruktury stali, ponieważ dzięki zastosowaniu tej metody możliwe było rozróżnienie poszczególnych faz mikrostruktury.

Hartowanie stali konstrukcyjnej 40H ma korzystny wpływ na mikrostrukturę i właściwości tego materiału. Twardość stali 40H po hartowaniu wyniosła około 300HV_{0,2}, co jest związane z występowaniem w mikrostrukturze twardej fazy martenzytu.

Najwyższą twardość w przypadku stali szybkoctnącej SW7M (HS6-5-2) uzyskano po wyżarzeniu normalizującym oraz hartowaniu nad temperatury A_{cm} . Wyniosła ona około 250HV_{0,1}. Uzyskane wartości twardości wiążą się z powstałą po obróbce cieplnej mikrostrukturą zawierającą twardą fazę martenzytu.



Rys. 13. Wyniki twardości dla stali konstrukcyjnej 40H po wyżarzeniu zupełnym, hartowaniu nad temp. A_1 i hartowaniu nad temp. A_3 .



Rys. 14. Wyniki twardości dla stali szybkoctnącej SW7M (HS6-5-2) po wyżarzeniu normalizującym, wyżarzeniu zupełnym, hartowaniu nad temp. A_1 i hartowaniu nad temp. A_{cm}

5. Literatura

Dobrzański LA(2006) Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe: podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.

Haimann R (1980) Metaloznawstwo. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej.

Napałek W (2000) Właściwości mechaniczne stali 40H hartowanej laserowo. Krzepnięcie Metali i Stopów 42(2): 343-355.

Pietrowski S i Szymczak T (2010) Alfinated coating structure on HS6-5-2 (SW7M) high speed steel. Foundry Engineering 10(4): 191-198.

VanderVoort GF (2004) Color Metallography. ASM Handbook: Metallography and microstructures 9: 493-512.

7. Wpływ obróbki cieplnej na mikrostruktury kompozytowych powłok Cu-TiO₂ nanoszonych metodą Cold Spray

Effect of heat treatment on microstructure of composite Cu-TiO₂ coatings applied by the Cold Spray method

Katarzyna Dziuba⁽¹⁾, Małgorzata Rutkowska-Gorczyca⁽²⁾

⁽¹⁾SKN Materiałoznawstwa im. doc. R. Haimanna, Katedra Materiałoznawstwa, Wytrzymałości i Spawalnictwa, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska

⁽²⁾Katedra Materiałoznawstwa, Wytrzymałości i Spawalnictwa, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska

Katarzyna Dziuba: kasiadziuba96@gmail.com

Słowa kluczowe: ditlenek tytanu, natryskiwanie, parametry

Streszczenie

Wraz z rozwojem ludzkości zwiększają się wymagania stawiane przedmiotom użytkowym. Coraz częściej poszukiwane są materiały tanie i jednocześnie spełniające wysokie kryteria konsumentów. Aby spełnić te wymagania stosuje się różnego typu powłoki między innymi powłoki nanoszone metodą Cold Spray. W artykule opisano wyniki badań kompozytowych powłok Cu-TiO₂. Powłoki naniesiono na stal, a następnie poddano zabiegom obróbki cieplnej w celu optymalizacji właściwości. Przeprowadzono badania mikrostruktury materiału wyjściowego oraz po zabiegach OC, wykorzystując metody mikroskopii świetlnej.

1. Wstęp

Metoda gazodynamicznego natryskiwania na zimno (tak zwana metoda Cold Spray) wynaleziona została na początku lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku. Jej twórcami byli Rosyjscy naukowcy Akademii w Nowosybirsku pracujący pod kierunkiem profesora Anatolii Papyrin. Przeprowadzone przez nich doświadczenia wykazały, że możliwe jest utworzenie powłoki bez zmiany stanu skupienia materiału natryskiwanego (Papyrin i in. 2007).

Metoda ta polega na naniesieniu cząstek proszku na podłoże przy użyciu dyszy de Lavalą. Proszek materiału rozpędzany jest w dyszy za pomocą ogrzanego gazu pod ciśnieniem. Cząstki proszku (o rozmiarach 1-100 μm) w strumieniu gazu osiągają prędkości naddźwiękowe. Dzięki temu, podczas zderzenia z substratem, mają odpowiednią prędkość, aby utworzyć warstwę. Minimalna prędkość, potrzebna do utworzenia wiązania między cząstkami materiału natryskiwanego a podłożem, nazywana jest prędkością krytyczną v_{kr} (Papyrin i in. 2007; Champagne 2007).

W zależności od sposobu podawania proszku do dyszy oraz ciśnienia gazu roboczego wyróżnia się dwa rodzaje natryskiwania: niskociśnieniowe (LPCS) i wysokociśnieniowe (HPCS).

W metodzie niskociśnieniowej proszek podawany jest radialnie zaraz za przewężeniem dyszy, a ciśnienie gazu osiąga wartość od 0,5-1 MPa. Metodą tą natryskiwane mogą być jedynie proszki metali miękkich (np.: Cu, Al, Zn, Ni), ze względu na niższe prędkości osiągane przez cząstki (Champagne 2007).

Wysokociśnieniową metodą Cold Spray charakteryzuje osiowe wprowadzanie proszku do dyszy oraz ciśnienie gazu dochodzące do 3 MPa (Champagne 2007). Najczęściej, jako gaz procesowy, stosowany jest hel lub azot. Obie metody różnią się także budową dyszy de Lavalą. W metodzie LPCS nagrzewnica, ogrzewająca strumień gazu, umieszczona jest wewnątrz dyszy, natomiast w metodzie HPCS, gaz podgrzewany jest poza dyszą (Gärtner i in. 2006; Schmidt i in. 2006).

Proces tworzenia powłoki przebiega w dwóch etapach. Pierwszy z nich polega na utworzeniu wiązania między podłożem, a pierwszą warstwą materiału natryskiwanego. Następnie tworzy się właściwa powłoka (Champagne 2007). Mechanizm tworzenia powłoki opiera się na deformacji cząstek uderzających z dużą prędkością w podłoże (Steenkiste i in. 2002). Podczas zderzenia, rozpędzone cząstki ulegają odkształceniu plastycznemu. Każda następna cząstka powoduje

odkształcenie poprzedniej. Efektem tego jest dopasowywanie się kolejnych cząstek do powierzchni, w którą uderzają. Dzięki temu tworzy się silne wiązania, a dodatkowo zanikają pustki między cząstkami. Jednak aby wiązanie powstało, cząstki proszku należy rozpędzić przynajmniej do prędkości krytycznej. Prędkość ta, określana jest jako prędkość, przy której na podłożu osadza się 50% cząstek uderzających w powierzchnię. Wartość tej prędkości zależy od materiału natryskiwanego (Champagne 2007; Klassen i in. 2010).

Na prędkość uzyskiwaną przez cząstki proszku wpływ ma wiele czynników. Wśród nich można wymienić, takie jak: geometria dyszy oraz rodzaj, temperatura i ciśnienie gazu procesowego. Ponadto, na wartość prędkości wpływ ma również rodzaj proszku, a także wielkość i kształt cząstek. Wartość prędkości krytycznej spada wraz ze wzrostem wielkości cząstek. Dlatego też, wartość ta określana jest dla największej cząstki, która utworzy wiązanie z podłożem (Schmidt i in. 2006; Assadi i in. 2003; Assadi i in. 2016).

Powłoki Cold Spray znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach. Wnika to z ich unikalnych cech, takich jak: niska porowatość, duża gęstość czy niewielki stopień utlenienia. Co więcej, wytwarzanie tych powłok nie powoduje nadmiernego nagrzewania podłoża, a co za tym idzie nie zachodzą przemiany fazowe w materiale. Jednakże powłoki te posiadają również wady. Najważniejszą z nich jest utrata plastyczności powłoki spowodowana odkształceniem plastycznym cząstek materiału podczas zderzenia z podłożem. Aby usunąć skutki zgniotu powłoki poddawane są obróbce cieplnej (Champagne 2007; Koivuluoto i Vuoristo 2014).

Ze względu na swoje właściwości, miedzi oraz ditlenku tytanu, są materiałami często stosowanymi w procesie natryskiwania Cold Spray.

Miedź jest pierwiastkiem ciężkim w przyrodzie występującym w rudach siarczkowych lub tlenkowych oraz w postaci rodzimej. W zależności od sposobu wytwarzania, miedź może różnić się zawartością zanieczyszczeń oraz domieszek. Temperatura topnienia miedzi rafinowanej jest równa 1083,4°C. Szerokie zastosowanie miedzi i jej stopów wynika z jej bardzo dobrej przewodności ciepłej oraz elektrycznej, a także dobrej odporności na korozję, łatwej skrawalności i łatwości kształtowania przez obróbkę plastyczną (Dobrzański 2008).

Ditlenek tytanu to związek składający się z atomu tytanu oraz dwóch atomów tlenu. W przyrodzie występują jego trzy polimorficzne odmiany: rutil, anataz i brukit oraz amorficzna postać. Rutil to jedyna termodynamicznie stabilna faza, dwie pozostałe są metastabilne. Ditlenek tytanu nie jest substancją szkodliwą dla zdrowia człowieka, jednak w postaci nanomateriału może powodować problemy zdrowotne (Kasza 2007; Świdwińska-Gajewska i Czerczak 2004).

2. Materiał i metody

Przedmiotem badań były powłoki Cu oraz powłoki kompozytowe Cu-TiO₂ z 25% udziałem ditlenku tytanu w proszku. Badaniom poddano powłoki w stanie surowym oraz po obróbce cieplnej. Materiałem podłoża była stal niestopowa. Na potrzeby niniejszej pracy powłoki Cold Spray zostały utworzone w procesie niskociśnieniowego natryskiwania na zimno, opracowanego przez Katedrę Materiałoznawstwa, Wytrzymałości i Spawalnictwa Politechniki Wrocławskiej. Stanowiskiem wykorzystanym do naniesienia warstwy stanowiło urządzenie DYMET 413 firmy Obninsk Center for Powder Spraying (Rosja). Urządzenie to wyposażone jest w dyszę da Laval, a proszek podawany jest grawitacyjnie na zasadzie podciśnienia powstającego w dyszy.

Obróbkę cieplną przeprowadzono w piecach muflowych (Czyłok, model SM – 2002 FCF 12SHM). Próbkę z powłokami miedzianymi oraz kompozytowymi poddano wyżarzaniu w temperaturze 200°C i 350°C przez 4 lub 6 godzin (Tab.1). Następnie chłodzono je z piecem oraz na powietrzu.

Obserwacjom mikroskopowym poddano przekroje poprzeczne przygotowanych próbek z wykorzystaniem mikroskopu optycznego Nikon Eclipse MA200 wyposażonego w kamerę CCD Nikon DS-Fil oraz mikroskopu metalograficznego Leica DM6000 M. Badania zglądów metalograficznych przeprowadzono w stanie nietrawionym oraz trawionym przy powiększeniach: x100, x200, x500, x1000. Wykorzystanym odczynnikiem trawiącym stanowił Mi17Cu o składzie chemiczny zgodnym z normą PN-75/H-04512.

Próbki poddano obserwacjom przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Obserwacje mikroskopowe przeprowadzono na przekrojach poprzecznych próbek przy użyciu mikroskopu skaningowego PHENOM XL.

Materiałem, z którego utworzono powłoki był proszek miedziany oraz proszek ditlenku tytanu. Proszek TiO_2 został wytworzony metodą zol-żel w laboratorium Katedry Mechaniki i Inżynierii Materiałowej Politechniki Wrocławskiej.

Tab. 1. Parametry przeprowadzonej obróbki cieplnej

| Oznaczenie | Temp. | Czas | Sposób chłodzenia |
|------------------------------|----------------|------|-------------------------|
| Cu | Stan wyjściowy | | |
| Cu-TiO ₂ | | | |
| Cu_200_4ZP | 200 °C | 4 h | Chłodzenie z piecem |
| Cu-TiO ₂ _200_4ZP | 200 °C | 4 h | |
| Cu_200_6ZP | 200 °C | 6 h | |
| Cu-TiO ₂ _200_6ZP | 200 °C | 6 h | |
| Cu_350_6ZP | 350 °C | 6 h | |
| Cu-TiO ₂ _350_6ZP | 350 °C | 6 h | |
| Cu_200_4NP | 200 °C | 4 h | Chłodzenie na powietrzu |
| Cu-TiO ₂ _200_4NP | 200 °C | 4 h | |
| Cu_200_6NP | 200 °C | 6 h | |
| Cu-TiO ₂ _200_6NP | 200 °C | 6 h | |

3. Wyniki

Badania próbek z materiału wyjściowego w stanie nietrawionym (Rys. 1-2) wykazały brak porowatości oraz nieliczne niepołączone ziarna w powłoce Cu, a także niewielką porowatość powłoki Cu-TiO₂. Zaobserwowano również nierównomierny rozkład fazy ceramicznej w powłoce. Badania próbek po obróbce cieplnej nie wykazały zmian porowatości powłok. Ponadto, zaobserwowano również, że cząstki ditlenku tytanu tworzyły skupiska przy powierzchni lub układały się pasmowo w powłoce. Co więcej, powłoki kompozytowe charakteryzowały się różnym udziałem fazy ceramicznej w mikrostrukturze.

Przeprowadzone badania próbek z materiału wyjściowego w stanie trawionym (Rys. 3-4) wykazały silne odkształcenie plastyczne ziaren miedzi. Większe odkształcenie zaobserwowano w powłokach kompozytowych, szczególnie w okolicach cząstek ditlenku tytanu.

Mikrostruktura próbek poddanych obróbce cieplnej w temperaturze 200°C przez 4 godziny (Rys. 5-6) nie wykazała żadnych zmian w stosunku do mikrostruktury powłok w stanie wyjściowym. Dotyczyło to zarówno powłok miedzianych, jaki i kompozytowych. Sposób chłodzenia próbek także nie spowodował zmian w mikrostrukturze.

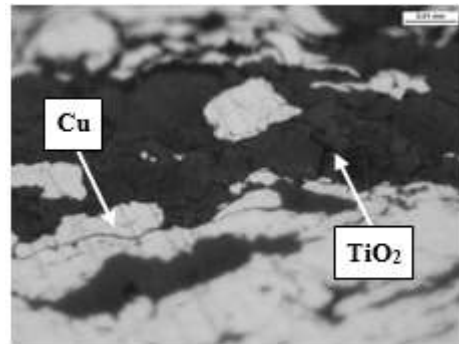
Mikrostruktura próbek poddanych wyżarzaniu w temperaturze 200°C przez 6 godzin (Rys. 7-8) charakteryzowała się nielicznymi drobnymi ziarnami miedzi, mogącymi świadczyć o rozpoczęciu się procesu rekryształizacji. Mniejszą ilość niewielkich ziaren, niż w powłoce miedzianej, zaobserwowano z powłoce Cu-TiO₂ (Rys. 9-10).

Powłoki z czystej miedzi wyżarzane w temperaturze 350°C przez 6 godzin (Rys. 11-12) charakteryzowały się licznym drobnym ziarnem, a na większych powiększeniach zaobserwowano

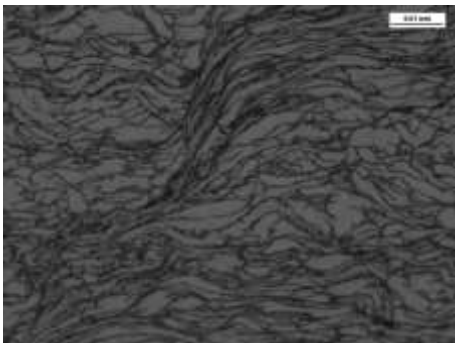
pojedyncze bliźniaki (Rys.13). Oznacza to, że zakończył się proces zdrowienia, a rozpoczął proces rekrytalizacji. W mikrostrukturze powłok kompozytowych zaobserwowano jedynie liczne drobne ziarna miedzi bez bliźniaków (Rys.14). Można przypuszczać, że dodatek TiO_2 powoduje opóźnienie procesu zdrowienia.



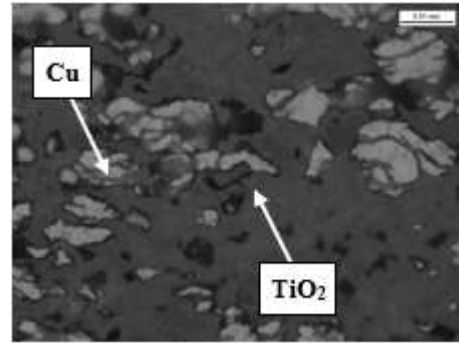
Rys. 1. Mikrostruktura powłoki miedzianej w stanie wyjściowym. Stan nietrawiony. LM



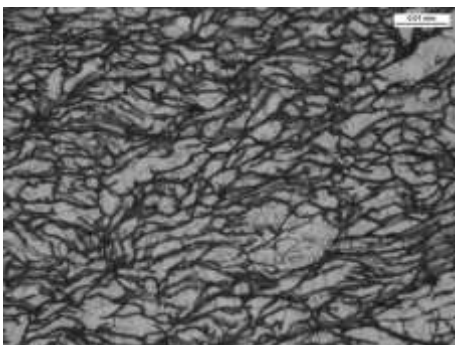
Rys. 2. Mikrostruktura powłoki kompozytowej w stanie wyjściowym. Stan nietrawiony. LM



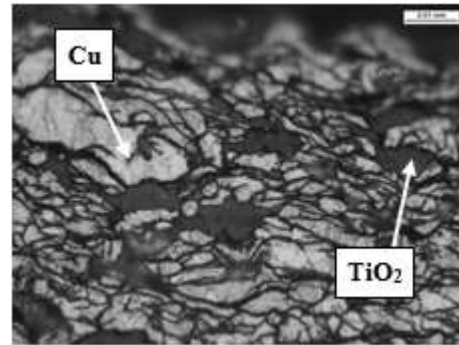
Rys. 3. Mikrostruktura powłoki miedzianej w stanie wyjściowym. Stan trawiony. LM



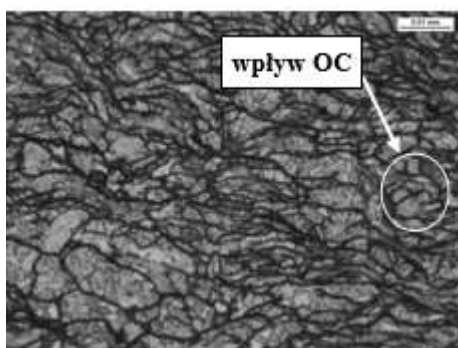
Rys.4. Mikrostruktura powłoki kompozytowej w stanie wyjściowym. Stan trawiony. LM



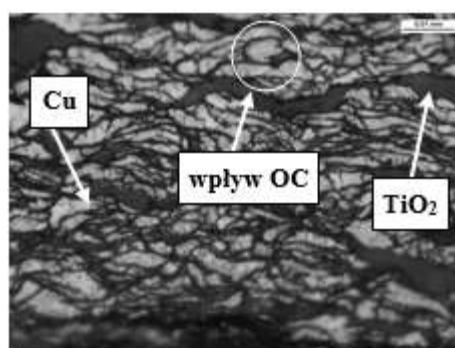
Rys.5. Mikrostruktura powłoki miedzianej wyżarzanej w temp. 200°C przez 4 godziny, chłodzonej z piecem. Stan trawiony. LM



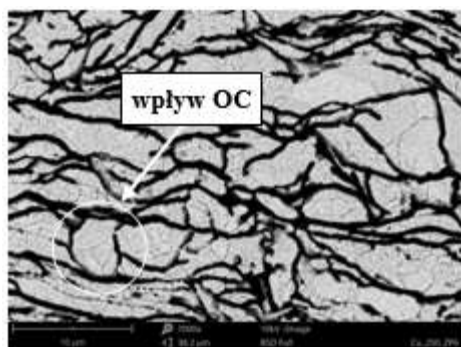
Rys.6. Mikrostruktura powłoki kompozytowej wyżarzanej w temp. 200°C przez 4 godziny, chłodzonej z piecem. Stan trawiony. LM



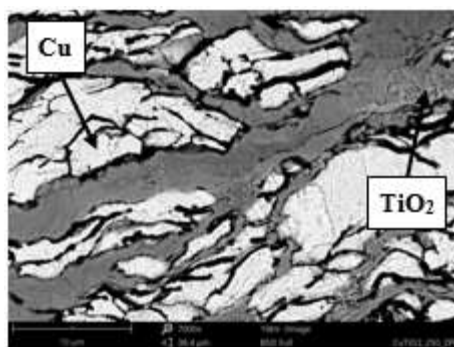
Rys. 7. Mikrostruktura powłoki miedzianej wyżarzanej w temp. 200°C przez 6 godzin, chłodzonej z piecem. Stan trawiony. LM



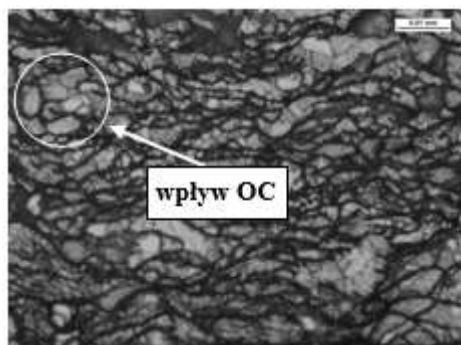
Rys. 8. Mikrostruktura powłoki kompozytowej wyżarzanej w temp. 200°C przez 6 godzin, chłodzonej z piecem. Stan trawiony. LM



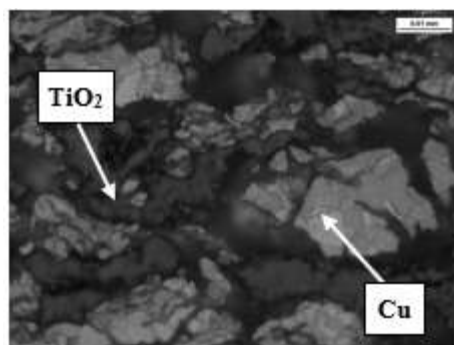
Rys. 9. Mikrostruktura powłoki miedzianej wyżarzanej w temp. 200°C przez 6 godzin, chłodzonej z piecem. Stan trawiony. SEM



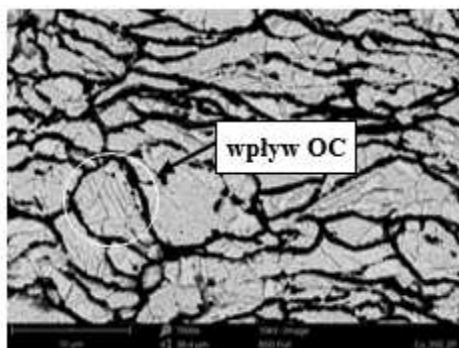
Rys. 10. Mikrostruktura powłoki kompozytowej wyżarzanej w temp. 200°C przez 6 godzin, chłodzonej z piecem. Stan trawiony. SEM



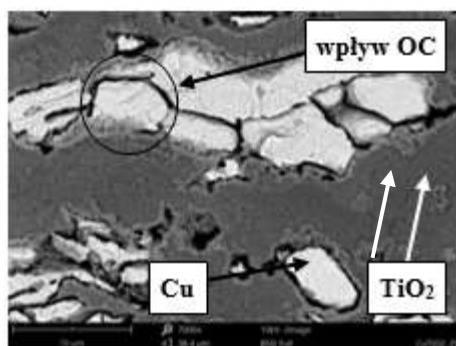
Rys.11. Mikrostruktura powłoki miedzianej wyżarzanej w temp. 350°C przez 6 godzin, chłodzonej z piecem. Stan trawiony. LM



Rys.12. Mikrostruktura powłoki kompozytowej wyżarzanej w temp. 350°C przez 6 godzin, chłodzonej z piecem. Stan trawiony. LM



Rys. 13. Mikrostruktura powłoki miedzianej wyżarzonej w temp. 350°C przez 6 godzin, chłodzonej z piecem. Stan trawiony. SEM



Rys. 14. Mikrostruktura powłoki kompozytowej wyżarzonej w temp. 350°C przez 6 godzin, chłodzonej z piecem. Stan trawiony. SEM

4. Dyskusja i wnioski

- Na podstawie badań stwierdzono, że sposób chłodzenia próbek nie miał znaczącego wpływu na mikrostrukturę powłok miedzianych oraz kompozytowych. Z uwagi na to, w niniejszej pracy porównano jedynie wynik badań mikrostruktur próbek chłodzonych z piecem.
- Przeprowadzone wyżarzanie powłok w temperaturze 200°C przez 4 godziny nie spowodowało zmian w mikrostrukturze powłok Cu oraz Cu-TiO₂. Brak zmian świadczących o rozpoczęciu się procesu rekrytalizacji może wynikać ze zbyt niskiej temperatury lub czasu wyżarzania. Ponadto, na temperaturę rekrytalizacji wpływ ma również stopień zgniotu, temperatura podczas odkształcania, wielkość ziarna wyjściowego, a także szybkość grzania materiału wyżarzanego (Haimann 2000).
- W wyniku obróbki cieplnej powłok miedzianych i kompozytowych w temperaturze 200°C przez 6 godzin w mikrostrukturze zaobserwowano nieliczne drobne ziarna. Jednak powłoka Cu-TiO₂ charakteryzowała się mniejszą liczbą rozdrobnionych ziaren. Tego typu mikrostruktura świadczy o rozpoczęciu się procesu rekrytalizacji.
- Powłoki wyżarzane w temperaturze 350°C przez 6 godzin charakteryzowały się silnie rozdrobnionym ziarnem. W przypadku powłoki miedzianej na większych powiększeniach zaobserwowano pojedyncze bliźniaki. Natomiast badania mikrostruktury powłoki Cu-TiO₂ nie ujawniły występowania bliźniaków w ziarnach miedzi. Powłoka ta charakteryzowała się silnie rozdrobnionym ziarnem.
- Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że obecność fazy ceramicznej – TiO₂ powoduje zahamowanie procesów zdrowienia.
- Zaobserwowano, że przeprowadzona obróbka cieplna nie miała wpływu na porowatość powłok, a także na rozmieszczenie cząstek ditlenku tytanu w powłoce.

5. Literatura

- Assadi H, Gartner F, Stoltenhoff T i in. (2003) Bonding mechanism on cold gas spraying, *Acta Materialia* 51(13): 4379-4394.
- Assadi H, Kreye H, Gärtner F i in. (2014) Cold Spraying – a materials perspective, *Acta Materialia* (116): 382-407.
- Champagne VK (2007) *The Cold Spray Materials Deposition Process: Fundamentals and Applications*, Cambridge: Woodhead Publishing.
- Dobrzański LA (2008) *Metaloznawstwo opisowe stopów metali nieżelaznych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.

- Gärtner F, Stoltenhoff T, Schmidt T i in. (2006) The cold spray process and its potential for industrial applications, *Journal of Thermal Spray Technology* 15(2): 23-232.
- Haimann R (2000) *Metaloznawstwo*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Kasza T (2007) *Badanie właściwości fotokatalitycznych i charakterystyka fizykochemiczna nanokrystalicznych filmów TiO₂ na podłożu ceramicznym*, praca doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków.
- Klassen T, Gärtner F, Schmidt T i in. (2010) Basic Principles and application potentials of cold gas spraying, *Mat.-wiss. u.Werkstofftech.* 41(7): 575 – 584.
- Koivuluoto H, Vuoristo P (2014) Structure and corrosion properties of cold sprayed coatings: a review, *Surface Engineering* 30(6): 404-413.
- Papyrin A, Kosarev V, Klinkov S i in. (2007) *Cold Spray Technology*, Elsevier.
- Schmidt T, Gärtner F, Assadi H i in. (2006) Development of a generalized parameter window for cold spray deposition, *Acta Materialia* 54(3): 729-742.
- Świdwińska-Gajewska AM, Czerczak S (2004) Nanocząstki ditlenku tytanu – działanie biologiczne, *Medycyna Pracy* 65: 651 – 663.
- Van Steenkiste TH, Smith JR, Teets RE (2002) Aluminum coatings via kinetic spray with relatively large powder particles, *Surface and Coatings Technology* 154: 237–252.

8. Wpływ obróbki cieplnej na zmiany mikrostruktury wybranych stopów miedzi

Effect of heat treatment on changes in copper alloys microstructure

Katarzyna Dziuba⁽¹⁾, Daniel Dobras⁽²⁾, Małgorzata Rutkowska-Gorczyca⁽³⁾, Paulina Cieśla⁽¹⁾

⁽¹⁾ SKN Materiałoznawstwa im. doc. R. Haimanna, Katedra Materiałoznawstwa, Wytrzymałości i Spawalnictwa, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska

⁽²⁾ Katedra Obróbki Plastycznej i Metrologii, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska

⁽³⁾ Katedra Materiałoznawstwa, Wytrzymałości i Spawalnictwa, Wydział Mechaniczny, Politechnika Wrocławska

Katarzyna Dziuba: kasiadziuba96@gmail.com

Słowa kluczowe: brąz, mosiądz, odkształcenie plastyczne

Streszczenie

Mosiądz ze względu na swoje właściwości plastyczne i dobrą odporność na korozję, stosowany jest w wielu gałęziach przemysłu, np. w budownictwie czy motoryzacji. Brąz aluminiowy stosowany m.in.: w przemyśle lotniczym i samochodowym, posiada dobrą odporność na korozję i ścieranie. W artykule opisano wyniki badań dwóch stopów miedzi: mosiądzu typu M70 oraz brązu aluminiowego typu CuAl10Fe3Mn2. Próbki z mosiądzu, charakteryzujące się strukturą bliźniaczą, zostały poddane wyżarzaniu zmiękczającemu, a następnie odkształceniu plastycznemu. Natomiast próbki z brązu zostały wyżarzone, a jedna z nich dodatkowo zahartowana i odpuszczona. Przeprowadzono analizę mikrostruktury badanych próbek oraz wykonano pomiary twardości. Do analizy mikrostruktury zastosowano metody metalografii kolorowej.

1. Wstęp

Stopy miedzi są najbardziej rozpowszechnionymi stopami technicznymi, zaraz po stalach i stopach aluminium. Procentowy udział miedzi jest w nich różny i zależy od użytego dodatku stopowego. Ze względu na ilość dodatków, stopy można podzielić na:

- a) dwuskładnikowe (miedź oraz główny dodatek stopowy);
- b) wieloskładnikowe (oprócz Cu i głównego dodatku stopowego zawierają inne pierwiastki stopowe).

Miedź tworzy stopy z pierwiastkami takimi jak: Zn, Sn, Al czy Ni. Podział, a także nazewnictwo tych stopów oparte jest na rodzaju głównego pierwiastka stopowego. Z uwagi na to, wyróżniamy grupy stopów miedzi:

- a) z cynkiem;
- b) z cynkiem i ołowiem;
- c) z cynkiem i niklem;
- d) z niklem;
- e) z cyną;
- f) z aluminium;
- g) z innymi pierwiastkami, których łączne stężenie przekracza 5%;
- h) niskostopowe, w których stężenie pierwiastków niskostopowych jest niższe niż 5%.

Stopy miedzi z cynkiem, który jest głównym składnikiem stopowym, tzw. mosiądze, ze względu na skład fazowy można podzielić na:

- a) jednofazowe (stężenie Zn mieści się w granicach od 2 do 39%);
- b) dwufazowe (stężenie Zn – od 39 do 45%).

Mosiądz jednofazowy CuZn30, to stop o 70% stężeniu miedzi. Rozpuszczony w miedzi cynk zwiększa jej twardość, a przede wszystkim granicę plastyczności oraz wytrzymałość na rozciąganie. Ponadto, wraz ze wzrostem zawartości cynku, zwiększa się wydłużenie. Dzięki temu stop ten może

być obrabiany plastycznie na zimno i gorąco. Jest również często stosowany do tłoczenia głębokiego. Choć Zn zwiększa granicę plastyczności miedzi, pozostaje ona wciąż zbyt niska w stosunku do granicy wytrzymałości. Z uwagi na to, mosiądze jednofazowe nie mogą być stosowane, jako materiały konstrukcyjne. Obróbka plastyczna mosiądzu CuZn30 na zimno zmniejsza różnicę pomiędzy granicą plastyczności, a granicą wytrzymałości, a także powoduje umocnienie stopu.

Mosiądze charakteryzuje dobra odporność na korozję (przede wszystkim atmosferyczną i w wodzie morskiej), która wzrasta wraz ze zwiększającą się zawartością Cu. Najczęściej spotykanymi rodzajami korozji tych stopów jest odcynkowanie i tzw. pękanie sezonowe, czyli korozja naprężeniowa.

Odcynkowanie występuje w mosiَادzach, które zostały narażone na działanie środowiska kwaśnego. Choć odcynkowanie nie powoduje zmian kształtu wyrobu, jednak wpływa znacząco na właściwości wytrzymałościowe, obniżając je (Dobrzański 2008).

Pękanie sezonowe jest międzykrystaliczną korozją naprężeniową. Występuje w wyrobach z mosiądzu, które zostały poddane przeróbce plastycznej na zimno. Aby zapobiec tej korozji, mosiądze po obróbce plastycznej należy poddać wyżarzaniu odprężającemu w temperaturze 200-300 °C. Powoduje to relaksację naprężeń, nie zmniejszając umocnienia (Dudziński i Widanka 2009).

Mosiądz jest materiałem bardzo popularnym. Szerokie zastosowanie zawdzięcza swoim właściwościom. Stop ten wykorzystywany jest w przemyśle samochodowym oraz okrętowym do produkcji elementów maszyn. Wykonuje się z niego także instrumenty muzyczne, armaturę, pociski oraz akcesoria dekoracyjne (stalkwas.pl).

Stopy miedzi z co najmniej 2% zawartością aluminium, nazywane są brązami aluminium. Powszechne zastosowanie znalazły brązy o zawartości aluminium mieszczącej się w granicach od 4 do 11,5%. Stopy te produkowane są jako:

- brązy do przeróbki plastycznej (dwuskładnikowe i wieloskładnikowe);
- brązy odlewnicze (dwo- i wieloskładnikowe).

Brąz aluminium typu CuAl10Fe3Mn2 to wieloskładnikowy stop miedzi z aluminium. Omawiany brąz jest stopem do przeróbki plastycznej. Jego skład chemiczny przedstawiono w tabeli (Tab. 1).

Tab. 1. Orientacyjny skład chemiczny stopu miedzi z aluminium - CuAl10Fe3Mn2 (Dobrzański 2008)

| Stężenie pierwiastków ¹⁾ , % | | | | | | | |
|--|----|----|-----|------|------|------|------|
| Al | Fe | Ni | Mn | Si | Sn | Zn | Pb |
| 10 | 3 | ≤1 | 2,5 | ≤0,2 | ≤0,1 | ≤0,5 | ≤0,5 |
| ¹⁾ Inne razem ≤0,2; wartości bez znaku ≤ oznaczają stężenie średnie | | | | | | | |

Brązy o zawartości Al > 8% mogą być kształtowane plastycznie tylko na gorąco. Wynika to z faktu, że w ich strukturze występuje eutektoid znacznie zmniejszający plastyczność stopów. Z uwagi na to dodawane są pierwiastki stopowe, takie jak: Fe, Mn czy Ni. Dodatek Fe oraz Ni zwiększa właściwości mechaniczne brązów aluminium. Pierwiastki te sprzyjają również drobnociarnistości stopów, a tym samym powodują podwyższenie ich właściwości wytrzymałościowych i odporności na ścieranie. Dodatek manganu do ok. 10%, zwiększa odporność na korozję i ścieranie, a także podnosi właściwości mechaniczne. Polepszenie właściwości wytrzymałościowych, bez pogorszenia plastyczności można, uzyskać poprzez ulepszanie cieplne tych stopów. Proces ten obejmuje hartowanie w temperaturze z zakresu 900-1000 °C, a następnie odpuszczanie w temperaturze z zakresu 400-600 °C. Zabieg ten pozwala uzyskać strukturę, o dobrym skojarzeniu właściwości wytrzymałościowych i plastycznych (Dobrzański 2008, Dudziński i Widanka 2009).

Brązy aluminium stosowane są na śruby, wały, koła zębate, ślimacznice, a także gniazda zaworowe. Wytwarza się z nich elementy w przemyśle okrętowym oraz budowie maszyn. Stosowane są jako styki ślizgowe czy części łożysk (Portykus 2015, metallexpres.pl).

2. Materiał i metody

Próbki z mosiądzu CuZn30 typu M70 poddano wyżarzaniu zmiękczającemu oraz odkształceniom plastycznym, za to próbki z brązu aluminiowego (CuAl10Fe3Mn2) zostały poddane różnym zabiegom obróbki cieplnej. Procesy obróbki cieplnej obejmowały takie zabiegi jak: wyżarzanie, hartowanie w wodzie oraz odpuszczanie.

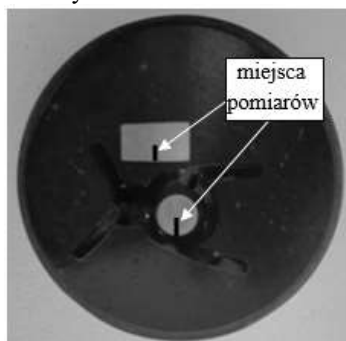
Obróbkę cieplną przeprowadzono w piecach muflowych (Czylok, model SM – 2002 FCF 12SHM). Próbki z mosiądzu poddano wyżarzaniu w temperaturze 600°C przez 1 godzinę, następnie chłodzono je z piecem. Próbki z brązu aluminiowego wyżarzono w temperaturze 1000°C przez 45 min, a następnie chłodzono je na powietrzu. Jedna z próbek dodatkowo została zahartowana w wodzie i poddana zabiegowi odpuszczania w temperaturze 400°C przez 10 minut. Parametry przeprowadzonych zabiegów przedstawiono w tabeli (Tab. 2).

Tab. 2. Parametry przeprowadzonej obróbki cieplnej

| Oznaczenie/materiał | Zabieg | Parametry |
|--|-------------------------|---|
| mosiądz /mosiądz – CuZn30 (M70) | wyżarzanie zmiękczające | 600°C, 1 godzina, chłodzenie z piecem |
| mosiądz_PO/mosiądz – CuZn30 (M70) | wyżarzanie zmiękczające | 600°C, 1 godzina, chłodzenie z piecem |
| | rozciąganie | - |
| brąz/brąz aluminiowy (CuAl10Fe3Mn2) | wyżarzanie | 1000°C, 45 minut, chłodzenie na powietrzu |
| brąz_PO/brąz aluminiowy (CuAl10Fe3Mn2) | wyżarzanie | 1000°C, 45 minut, chłodzenie na powietrzu |
| | hartowanie | po wyżarzaniu, w wodzie |
| | odpuszczanie | 400°C, 10 minut |

Obserwacjom mikroskopowym poddano przekroje poprzeczne i wzdłużne próbek z mosiądzu oraz przekroje poprzeczne próbek z brązu, z wykorzystaniem mikroskopu optycznego Nikon Eclipse MA200, wyposażonego w kamerę CCD Nikon DS-Fi1 oraz mikroskopu metalograficznego Leica DM6000 M. Badania zglądów metalograficznych przeprowadzono w stanie nietrawionym oraz trawionym przy powiększeniach: x100, x200, x500, x1000. Do trawienia wykorzystano odczynnik Mi17Cu, o składzie chemicznym zgodnym z normą PN-75/H-04512 oraz odczynnik Klemma I o składzie chemicznym: 50ml (nasycony roztwór wodny Na₂S₂O₃) + 1g K₂S₂O₅.

Pomiary mikrotwardości wykonano na przekroju poprzecznym zgodnie z normą PN-EN ISO 6507-1:2007, stosując obciążenie 100 g. W przypadku próbki mosiężnej, która została odkształcona plastycznie, sporządzono wykres rozkładu twardości. Rozmieszczenie odcisków pomiarów twardości przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Rozmieszczenie pomiarów twardości na próbce z mosiądzu CuZn30, odkształconej plastycznie

3. Wyniki i ich dyskusja

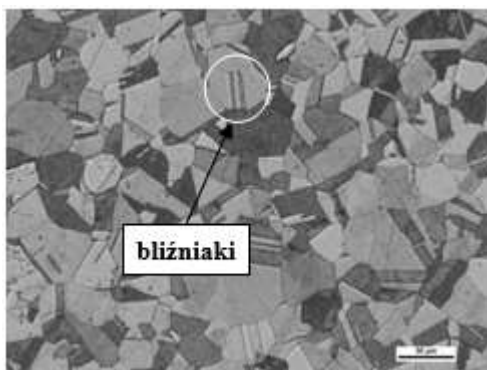
W niniejszej pracy przeanalizowano wpływ obróbki cieplnej na mikrostrukturę stopów miedzi. Przeprowadzono badania mikrostruktury z zastosowaniem metod mikroskopii świetlnej, po trawieniu przy pomocy różnych odczynników chemicznych, wykorzystujących metody trawienia kolorowego.

3.1 Mosiądz CuZn30 (M70)

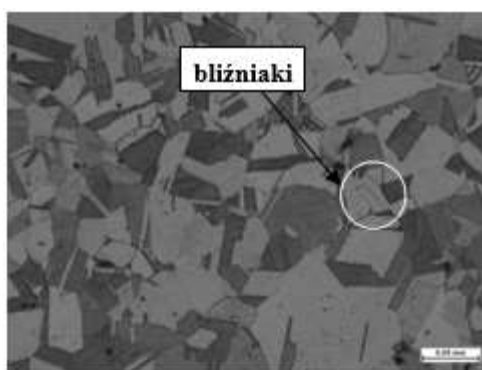
Próbki mosiężne zostały poddane wyżarzaniu zmiękczającemu, a następnie jedną z nich odkształcono plastycznie.

Badania mikrostruktury wykazały, że omawiany mosiądz jest stopem jednofazowym składającym się z roztworu stałego fazy $\alpha = \text{Cu}(\text{Zn})$. Mikrostruktura charakteryzuje się ziarnami z liczną obecnością granic bliźniaczych (Rys. 2-3). Jednak na próbce o przekroju wzdłużnym zaobserwowana została mniejsza ilość bliźniaków (Rys. 4-5).

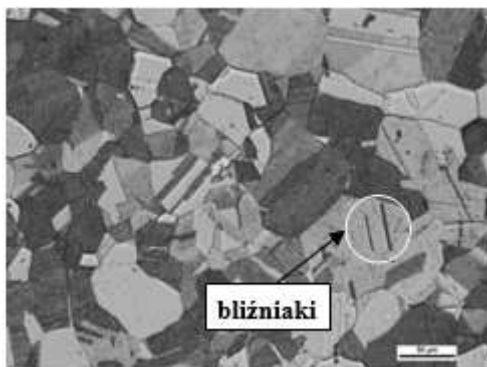
Mikrostruktura próbki po odkształceniu plastycznym charakteryzowała się silnie odkształconymi ziarnami, z licznymi liniami poślizgów. Ponadto, zaobserwowano liczne bliźniaki (Rys. 6-7). Mikrostruktura próbki o przekroju wzdłużnym charakteryzowała się „wyciągniętymi” ziarnami, których ułożenie obrazuje kierunek odkształcania plastycznego. Zastosowanie metod metalografii kolorowej, uwidocznilo liczne linie poślizgu, znajdujące się w mikrostrukturze próbki. Dzięki temu również, granice ziaren są bardziej wyraźne (Rys. 8-9). Badania mikrostruktury próbki po odkształceniu nie wykazały zwiększonej ilości bliźniaków w stosunku do materiału wyjściowego.



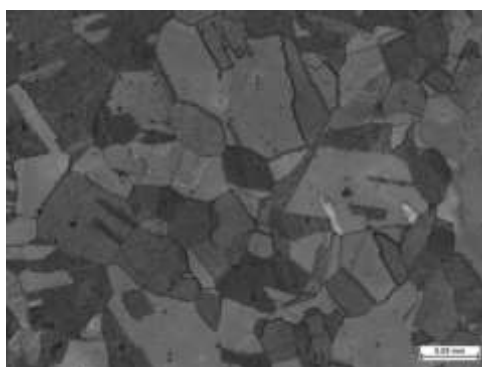
Rys. 2. Mikrostruktura mosiądzu w stanie wyżarzonym, przekrój poprzeczny, traw. Mi17Cu, LM.



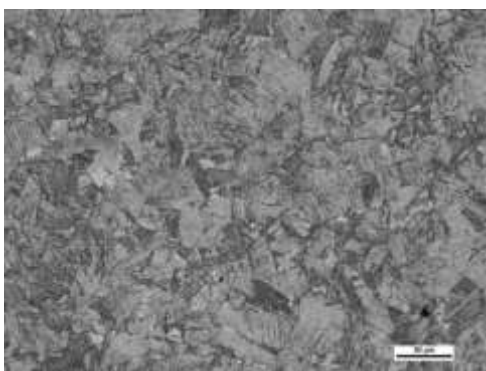
Rys. 3. Mikrostruktura mosiądzu w stanie wyżarzonym, przekrój poprzeczny, traw. Mi17Cu+Klemm, LM.



Rys. 4. Mikrostruktura mosiądzu w stanie wyżarzonym, przekrój wzdłużny, traw. Mi17Cu, LM.



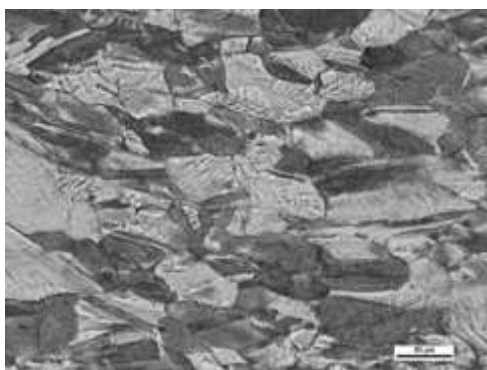
Rys. 5. Mikrostruktura mosiądzu w stanie wyżarzonym, przekrój wzdłużny, traw. Mi17Cu+Klemm, LM.



Rys. 6. Mikrostruktura mosiądzu po odkształceniu plastycznym, przekrój wzdłużny, traw. Mi17Cu, LM.



Rys. 7. Mikrostruktura mosiądzu po odkształceniu plastycznym, przekrój wzdłużny, traw. Mi17Cu+Klemm, LM.



Rys. 8. Mikrostruktura mosiądzu po odkształceniu plastycznym, przekrój wzdłużny, traw. Mi17Cu, LM.



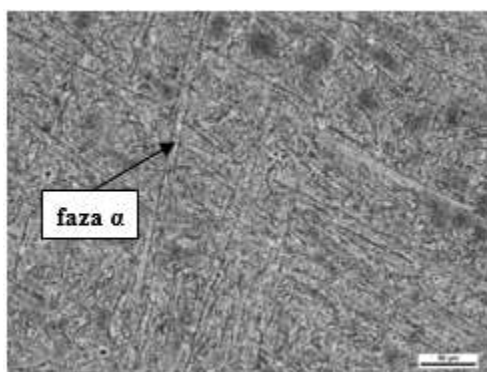
Rys. 9. Mikrostruktura mosiądzu po odkształceniu plastycznym, przekrój wzdłużny, traw. Mi17Cu+Klemm, LM.

3.2 Brąz aluminiowy (CuAl10Fe3Mn2)

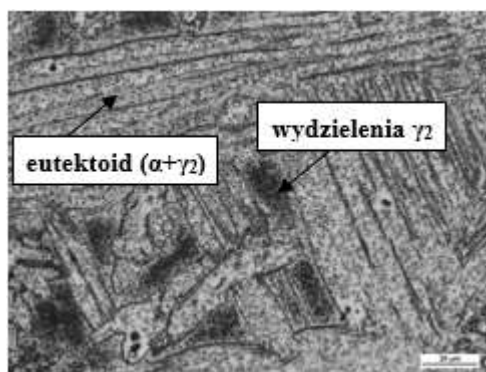
Próbki z brązu poddano wyżarzaniu, a następnie jedną z nich zahartowano w wodzie i poddano zabiegowi odpuszczania.

Mikrostruktura brązu w stanie wyżarzonym charakteryzuje się iglastymi wydzieleniami fazy α na tle eutektoidu ($\alpha+\gamma_2$). W eutektoidzie, zaobserwowano drobne, ciemne wydzielenia, które miejscami charakteryzują się dużym zagęszczeniem (ciemne obszary). Na podstawie analizy wykresu równowagi i mikrostruktury można przypuszczać, że obszary te są wydzieleniami γ_2 (wewnątrz eutektoidu) i mogą być utożsamiane z obszarami bogatszymi w żelazo. Wymaga to jednak potwierdzenia dodatkowymi badaniami (Rys. 10-13).

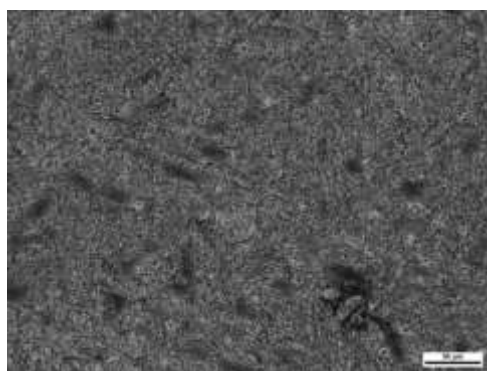
Mikrostruktura próbki hartowanej i odpuszczanej charakteryzuje się wyraźnymi igłami martenzytu wyrastającymi od granic ziaren (Rys. 14-15). Słabiej widoczne igły martenzytu wewnątrz ziaren mogą świadczyć o jego częściowym rozpadzie podczas procesu odpuszczania (Krajczyk 2005). Bardziej wyraźne rozmycie igieł martenzytu widoczne jest przy użyciu metod metalografii kolorowej (Rys. 16-17). Rozmycie polega na zmniejszonej widoczności igieł – może być to efektem przetrawienia próbki na etapie trawienia kolorowego.



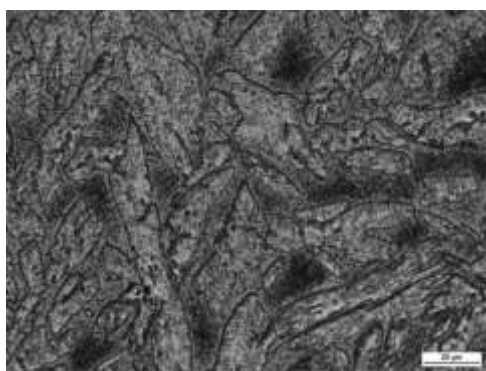
Rys. 10. Mikrostruktura brązu aluminiowego w stanie wyżarzonym, traw. Mi17Cu, LM.



Rys. 11. Mikrostruktura brązu aluminiowego w stanie wyżarzonym, traw. Mi17Cu, LM.



Rys. 12. Mikrostruktura brązu aluminiowego w stanie wyżarzonym, traw. Mi17Cu+Klemm, LM.



Rys. 13. Mikrostruktura brązu aluminiowego w stanie wyżarzonym, traw. Mi17Cu +Klemm, LM.

3.1 Pomiary twardości

Wyniki pomiarów mikrotwardości poszczególnych próbek oraz rozkład twardości próbek odkształconych zamieszczono w tabelach (Tab. 3-5).

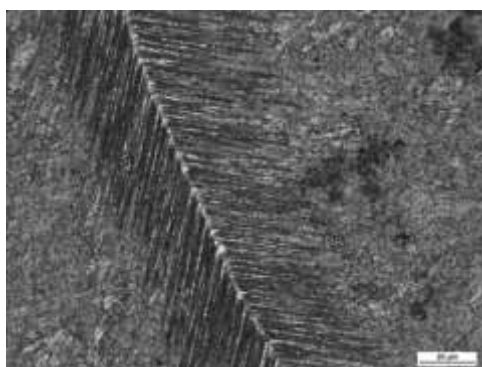
Uśrednione wyniki pomiarów twardości próbki mosiężnej, przed odkształceniem plastycznym na przekroju poprzecznym oraz wzdłużnym, wykazały, że twardość nie jest własnością anizotropową (Tab. 3).

Pomiary twardości próbki mosiężnej odkształconej plastycznie wykazały, że wraz ze zwiększającym się odkształceniem ziaren wzrasta twardość materiału. Rozkład twardości poszczególnych próbek przedstawiono na wykresie (Rys. 18). Największą twardość próbki o przekroju poprzecznym (ok. 150 HV_{0,1}) odnotowano w okolicach brzegu próbki, czyli na obszarze największych odkształceń. Obserwacje te, potwierdzają także pomiary twardości próbki o przekroju wzdłużnym. W przypadku tej próbki, największą wartość twardości (ok. 135 HV_{0,1}) odczytano również na brzegu.

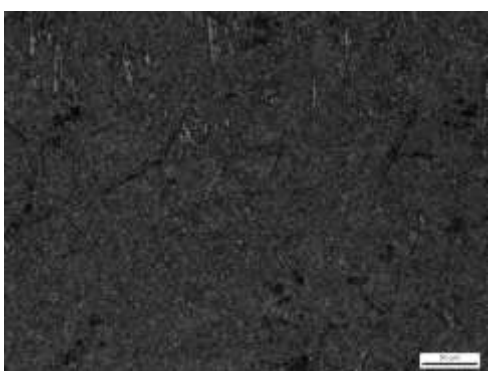
Analiza uśrednionych wyników pomiarów twardości brązu aluminiowego wykazała, że przeprowadzona obróbka cieplna miała wpływ na twardość stopu (Tab. 5). Średnia wartość twardości brązu w stanie wyżarzonym wynosiła ok. 170 HV_{0,1}. Twardość brązu po hartowaniu i odpuszczaniu wzrosła dwukrotnie (ok. 340 HV_{0,1}). Znacznie większa twardość brązu ulepszanego cieplnie jest efektem powstania w mikrostrukturze próbki martenzytu, który charakteryzuje się dużą twardością. Ponadto, podczas odpuszczania powstają dodatkowe wydzielenia, jest to tzw. twardość wtórna.



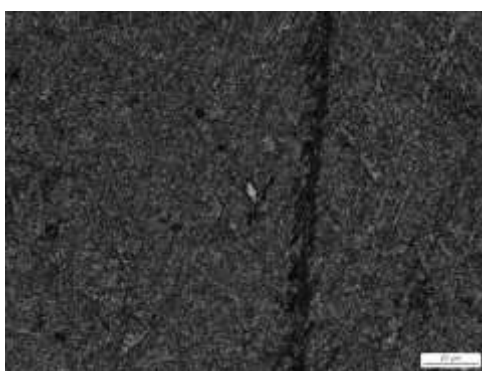
Rys. 14. Mikrostruktura brązu aluminiowego po ulepszeniu cieplnym, traw. Mi17Cu, LM.



Rys. 15. Mikrostruktura brązu aluminiowego po ulepszeniu cieplnym, traw. Mi17Cu, LM.



Rys. 16. Mikrostruktura brązu aluminiowego po ulepszeniu cieplnym, traw. Mi17Cu+Klemm, LM.



Rys. 17. Mikrostruktura brązu aluminiowego po ulepszeniu cieplnym, traw. Mi17Cu +Klemm, LM.

Tab. 3. Uśrednione wyniki pomiarów twardości mosiądzu CuZn30 przed i po rozciąganiu

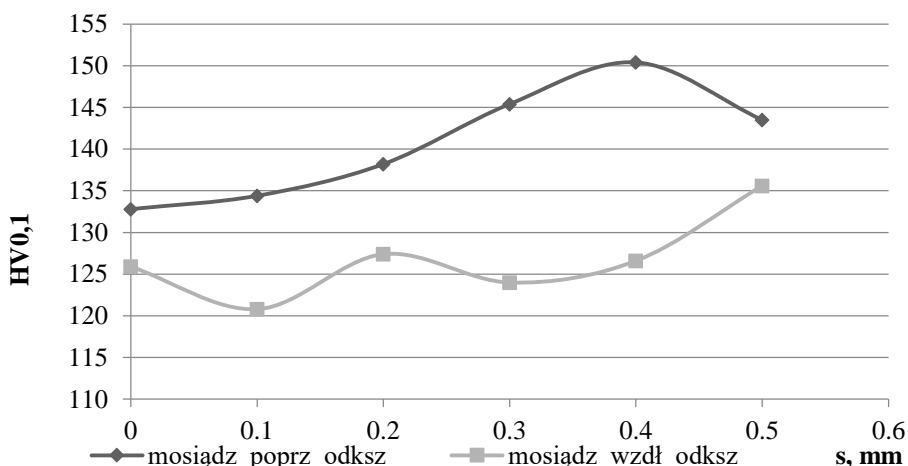
| Oznaczenie próbki | Twardość HV0,1 | | | |
|-----------------------------|----------------|------|------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | Średnia |
| mosiądz_poprz ¹⁾ | 76,8 | 87,6 | 72,7 | 79,0±7,7 |
| mosiądz_wzdł ²⁾ | 81,3 | 77,8 | 72,0 | 77,0±4,7 |

¹⁾poprz - przekrój poprzeczny, ²⁾wzdł – przekrój wzdłużny

Tab. 4. Rozkład twardości mosiądzu CuZn30 po rozciąganiu

| Oznaczenie próbki | Rozkład twardości HV0,1 | | | | | |
|-----------------------------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| mosiądz_poprz_odksz ¹⁾ | 132,8 | 134,4 | 138,2 | 145,4 | 150,4 | 143,5 |
| mosiądz_wzdł_odksz ²⁾ | 125,9 | 120,8 | 127,4 | 124,0 | 126,6 | 135,6 |

¹⁾poprz_odksz - przekrój poprzeczny po odkształceniu
²⁾wzdł_odksz – przekrój wzdłużny po odkształceniu



Rys. 18. Rozkład twardości w mosiądzu CuZn30 po rozciągnięciu, określony na przekroju poprzecznym oraz wzdłużnym

Tab. 5. Uśrednione wyniki pomiarów twardości brązu aluminiowego CuAl10Fe3Mn2 przed i po ulepszaniu cieplnym

| Oznaczenie próbek | Twardość HV0,1 | | | |
|---|----------------|-------|-------|------------|
| | 1 | 2 | 3 | Średnia |
| brąz ¹⁾ | 162,1 | 175,8 | 166,8 | 168,2±7,0 |
| brąz_UC ²⁾ | 338,3 | 323,0 | 353,3 | 338,2±15,2 |
| ¹⁾ wyżarzony brąz | | | | |
| ²⁾ wyżarzony brąz po ulepszaniu cieplnym (hartowanie i odpuszczanie) | | | | |

4. Wnioski

- Na podstawie badań próbek z mosiądzu CuZn30 typu M70 stwierdzono, że odkształcenie plastyczne materiału zwiększa jego twardość. Największy wzrost twardości obserwowany jest na obszarze największych odkształceń ziaren, a więc na brzegach próbek.
- Przeprowadzone badania potwierdziły wpływ obróbki cieplnej na mikrostrukturę i właściwości brązu aluminiowego typu CuAl10Fe3Mn2. Hartowanie i odpuszczanie próbek z tego stopu spowodowało wzrost twardości w stosunku do próbki w stanie wyżarzonym.
- Omówione w pracy badania potwierdziły słuszność zastosowanie metod metalografii kolorowej do oceny mikrostruktury stopów miedzi. Trawienie kolorowe umożliwiło dostrzeżenie szczegółów niezaobserwowanych w mikrostrukturze próbek po trawieniu odczynnikami Mi17Cu.

5. Literatura

- Dobrzański LA (2008) Metaloznawstwo opisowe stopów metali nieżelaznych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Dudziński W, Widanka K (2009) Ćwiczenia laboratoryjne z metaloznawstwa, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Krajczyk A (2005) Podręczny atlas mikrostruktur metali i stopów, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Portykus J (2015) Poradnik mechanika, REA-SJ, Warszawa.
- Vander Voort G (2004) Color Metallography, ASM Handbook 9:493-512.
- <http://www.stalkwas.pl/mosiadz.html>, 2018.
- <http://www.metallexpres.pl/oferta/braz>, 2018.

9. Ewolucja mikrostruktury i tekstury monokryształu Cu-8,5% at.

Al o początkowej orientacji <001> po procesie ciągnięcia

The microstructure and texture evolution of single-crystal Cu-8.5% at. Al at the initial orientation <001> after the drawing process

Milena Koralnik, Bogusława Adamczyk-Cieślak, Dorota Moszczyńska, Jarosław Mizera

Zakład Projektowania Materiałów, Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska
Opiekun naukowy: Jarosław Mizera

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

Słowa Kluczowe: odkształcenie plastyczne, pasma odkształcenia, powstawanie struktury

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki analizy mikrostruktury i tekstury odkształconego monokryształu Cu-8,5%at.Al o początkowej orientacji <001>. Zastosowana w pracy technika odkształcenia to metoda ciągnięcia z różnym stopniem przerobu plastycznego, w której otrzymano produkt o trzech średnicach końcowych: 5, 4 oraz 3 mm.

Analizę zmian mikrostruktury materiału wykonano na podstawie obserwacji przy użyciu skaningowego oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Ponadto przeprowadzono badania tekstury materiałów po procesie odkształcenia na przekroju poprzecznym do kierunku ciągnięcia, przy użyciu metod dyfrakcji rentgenowskiej.

Analiza mikrostruktury wykazała obecność pasm ścinania oraz lokalne występowanie mikro/nano pasm odkształcenia dla każdej z próbek po procesie ciągnięcia, a także obecność bliźniaków odkształcenia. Uzyskane wyniki tekstury prezentują ewolucję wyraźniej tekstury włóknistej, prowadzącą do jej rozmycia dla materiału najsilniej odkształconego.

1. Wstęp

Reakcja materiału na zadawane odkształcenie jest determinowana przez jego mikrostrukturę, a także teksturę. Wraz ze zwiększającym się stopniem odkształcenia zmieniają się również właściwości mechaniczne materiałów. Inżynieria materiałowa zajmuje się powiązaniem zjawisk zachodzących w strukturze z kształtowanymi podczas różnych procesów obróbki właściwościami materiałów.

Podstawowe mechanizmy odkształcenia plastycznego dotyczą ścinania w procesach poślizgu i bliźniakowania w wyniku przyłożonych do materiału naprężeń. Odkształcenie plastyczne zachodzące w wyniku poślizgu objawia się w mikrostrukturze materiału w postaci tzw. linii poślizgu, powstających na skutek wysuwania ruchomych układów dyslokacji na zewnątrz materiału. Generowane linie poślizgu mają szerokość ok. 100 średnic atomowych i występują najczęściej jako zbiór sąsiednich, równoległych do tego samego kierunku linii, tworząc pasma poślizgu (Przybyłowicz 1999). Natomiast proces bliźniakowania materiału związany jest z jednorodnym ścinaniem kolejnych warstw atomów oraz skręceniu części kryształu względem części nieodkształconej w taki sposób, że struktury krystaliczne stanowią swoje lustrzane odbicie. Bliźniakowanie zachodzi na ogół przy większych stopniach odkształcenia w miejscach z dużym nagromadzeniem dyslokacji i ma nagły charakter (Dobrzański 2006).

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

Celem niniejszej pracy jest zbadanie wpływu stopnia odkształcenia uzyskanego podczas ciągnięcia na zimno monokryształu Cu-8,5%at.Al o początkowej orientacji <001> (przy czym była

ona zgodna z kierunkiem ciągnięcia) na mikrostrukturę oraz teksturę. Przeprowadzone badania i analiza mają służyć wykazaniu różnic pomiędzy trzema otrzymanymi w ten sposób stopniami odkształcenia noszącymi za sobą różnice w otrzymanej strukturze. Praca ma charakter badawczy i zawiera przegląd wyników badań wraz z ich omówieniem.

2. Materiał i metody

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań mikrostruktury odkształconego monokryształu z jednofazowego brązu aluminiowego Cu-8,5%at.Al. Do głównych cech materiałów z tej grupy należą wysoka wytrzymałość i plastyczność zarówno w temperaturze otoczenia, jak i w temperaturach podwyższonych, oraz dobra odporność na ścieranie i korozję m.in. wody morskiej (Adamski i in. 1972).

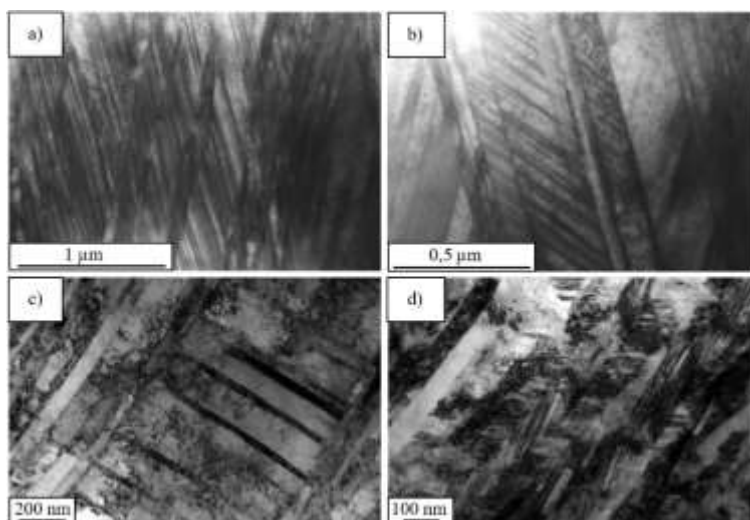
Materiał wyjściowy został wytworzony zmodyfikowaną metodą Bridgmana w celu uzyskania orientacji krystalograficznej $\langle 100 \rangle$. Metoda ta polega na wykorzystaniu naturalnego gradientu temperatury wraz ze stopniowym przesuwaniem się strefy krystalizacji materiału. Urządzenie do hodowli monokryształów składa się z ustawionego pionowo oporowego pieca rurowego, rury ze stali żarowytrzymałej i żaroodpornej, w której tworzona jest próżnia; tygla grafitowego o geometrii hodowanych kryształów oraz zestawu pomp rotacyjnych i dyfuzyjnych do otrzymywania wysokiej próżni. Piec posiada jedną strefę grzejącą, jednocześnie dzięki jego pionowemu ustawieniu oraz chłodzeniu od dołu rury stalowej ze wsadem, uzyskuje się odpowiedni gradient temperatury z temperaturą maksymalną położoną w górnej strefie pieca. Tygiel z wsadem położonym w górnej jego części oraz zarodkiem (monokryształem o znanej orientacji) w dolnej części umieszczony jest pionowo wewnątrz rury stalowej. Temperaturę ustala się w taki sposób, aby nadtopieniu, do około połowy wysokości, uległ zarodek w dolnej strefie. Dzięki gradientowi temperatury cały materiał umieszczony powyżej ulega stopieniu. Po ustaleniu wymaganej temperatury następuje krystalizacja materiału, podczas powolnego obniżania temperatury całego pieca. W opisywanej metodzie krystalizacją steruje się poprzez obniżanie mocy pieca, a nie jak w oryginalnej metodzie Bridgmana poprzez ruch pieca bądź tygla. Ogranicza się w ten sposób wibracje mechaniczne mogące niekorzystnie wpływać na proces hodowli kryształu. (Jakubowska 2015).

W celu odkształcenia metalu z wytworzonego bloku monokryształu wycięto pręt o średnicy $\phi = 9$ mm zgodnie z zadaną orientacją $\langle 100 \rangle$, przy użyciu elektrodrażarki z chłodzeniem wodą. Następnie przeprowadzono proces ciągnięcia na zimno przy użyciu smarowania mydłem. Obróbka ta jest sposobem przeróbki plastycznej metali prowadzona zwykle w temperaturze pokojowej. Polega na zmniejszaniu poprzecznego przekroju materiału w odpowiednio ukształtowanym narzędziu zwanym ciągnadłem, poprzez przyłożenie siły generującej proces odkształcenia do gotowego wyrobu. Ciągnadło składa się z oczka, najczęściej wykonanego z diamentu oraz zespolonej oprawy metalowej ułatwiającej stabilizację oczka i całego układu. Odpowiedni dobór smarowania oraz zastosowanych redukcji przekroju odkształconego elementu zapewnienia wysoką dokładność wymiarów oraz gładkość powierzchni jednorodnie odkształconego ciągniętego wyrobu (Łuksza 2001).

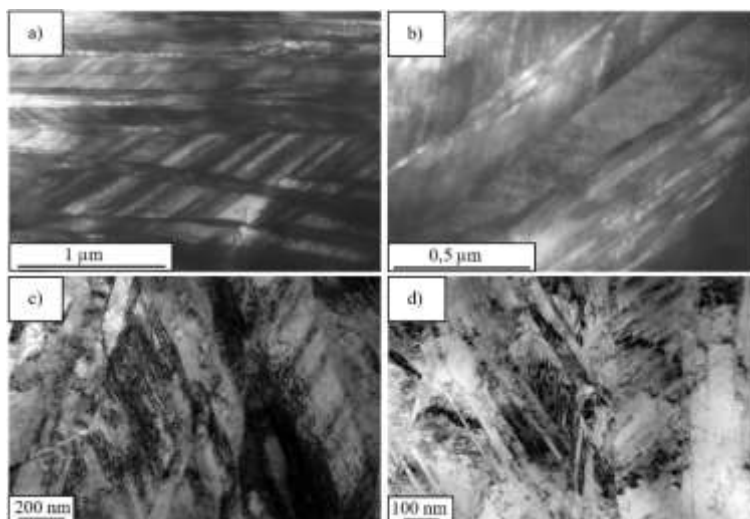
Proces odkształcenia plastycznego zrealizowano dla trzech stopni przerobu plastycznego: 1,2, 1,6 oraz 2,2 co odpowiada kolejno średnicom $\phi = 5$ mm, $\phi = 4$ mm i $\phi = 3$ mm. W celu przeprowadzenia charakterystyki mikrostruktury przygotowano preparaty do badań przy użyciu skaningowego i transmisyjnego mikroskopu elektronowego (odpowiednio SEM i TEM). Mikroskopy tego typu pozwalają na rejestrację obrazu struktury materiału, dzięki skanowaniu (mikroskop SEM) bądź prześwietlaniu (mikroskop TEM) preparatu wiązką elektronów. Materiał do badań wycięto z przekroju prostopadłego do kierunku odkształcenia plastycznego, w postaci krążków o średnicy 3 mm i grubości 120 μm . Cienkie folie materiału umożliwiające badanie struktury wykonano w procesie pocieniania elektrolitycznego w roztworze na bazie kwasu fosforowego przy napięciu 9 V. Ilościowa analiza tekstury materiałów została wykonana na podstawie trzech niekompletnych figur biegunowych (111), (200), (311). Pomiarów dokonano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego firmy Bruker D8 Discover na stosując filtrowane promieniowanie Co K α . Na podstawie zmierzonych figur biegunowych dla każdej próbki obliczono funkcje rozkładu orientacji i dokonano ilościowej oceny udziałów głównych składowych tekstury.

3. Wyniki i dyskusja

Na Rys. 1-3 przedstawiono zestawienie zdjęć mikrostruktury materiału po procesie ciągnięcia dla różnych stopni odkształcenia. Na podstawie zamieszczonych obrazów można stwierdzić, że proces ciągnięcia doprowadził do powstania złożonej mikrostruktury pasmowej. Ze względu na niską wartość energii błędu ułożenia w miedzi i jej stopach z aluminium, powszechnie zachodzącym mechanizmem odkształcenia plastycznego na zimno jest bliźniakowanie oraz tworzenie się pasm ścinania, co potwierdzają wykonane obserwacje struktury badanych próbek.



Rys. 1. Przykładowe obrazy mikrostruktury dla próbki Cu-8,5%at.Al po ciągnięciu do średnicy 5 mm: a-b) zdjęcia SEM oraz c-d) zdjęcia TEM



Rys. 2. Przykładowe obrazy mikrostruktury dla próbki Cu-8,5%at.Al po ciągnięciu do średnicy 4 mm: a-b) zdjęcia SEM oraz c-d) zdjęcia TEM

Dla każdego z badanych stanów materiału obserwuje się obecność równoległych pasm odkształcenia. Ponadto zauważyć można występowanie bliźniaków, o równych granicach odpowiadającym ścinanym płaszczyznom atomów, które jako pierwsze powstają w wyniku procesu

ciągnięcia. Bliźniaki te, również układające się w pasma są zgodne z kierunkami łatwego poślizgu w danej sieci krystalograficznej, charakteryzowane są jako bliźniaki pierwotne. Wraz ze zwiększaniem stopnia odkształcenia gęstość bliźniakowania wzrasta i w pewnym momencie ścinanie w danym kierunku krystalograficznym przestaje być możliwe. Prowadzi to do uruchomienia innych systemów ścinania, niepokrywających się z systemami łatwego poślizgu. Zjawisko to generuje powstawanie tzw. bliźniaków drugorzędowych (Qu i in. 2009). Dalsze odkształcanie materiału prowadzi do fragmentacji mikrostruktury poprzez pojawianie się we wnętrzu pasm, poprzecznych lub zbliżonych do kierunku poprzecznego mikro/nano pasm bliźniakowania. (Szczurba 1997). Szczegółowe obserwacje mikrostruktury materiału najsilniej odkształconego ($\epsilon=2,2$) odpowiadające próbce o średnicy 3 mm, wykazały silną niejednorodność i odmienny charakter struktury. Zaobserwowano lokalne występowanie obszarów o mikrostrukturze z wyraźnie ukształtowanymi ziarnami (Rys. 3d) i drobnymi bliźniakami, natomiast w miejscach tych zanika budowa pasmowa struktury. Ziarna powstają w badanej próbce, na skutek dużej gęstości dyslokacji zgromadzonych wewnątrz pasmowej struktury. Ta cecha implikuje powstawanie koncentracji naprężeń, na tyle dużej, że są one w stanie przejść deformacji na skutek bliźniakowania do poślizgowej. Nieuporządkowana struktura pełna jest niezorientowanych subziaren, jednak w tych, w których energia dyslokacji była wystarczająca do utworzenia regularnych ziaren, można zaobserwować nanobliźniaki odkształcenia.

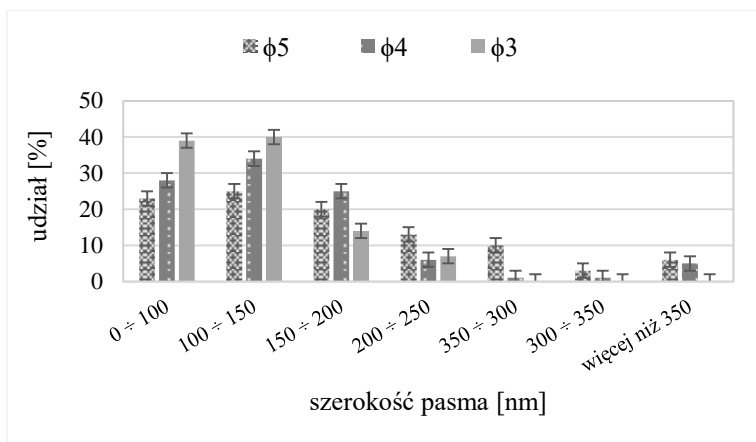
W celu przeprowadzenia szczegółowej analizy badanej mikrostruktury wykonano pomiary szerokości makropasm odkształcenia w zakresie od 100 do 350 nm oraz pasm wtórnych wewnątrz głównych pasm odkształcenia w zakresie poniżej 100 nm. Zestawienie wyników w postaci histogramów rozkładów szerokości z udziałem pasm o danej frakcji zamieszczono na Rys. 4 i 5.



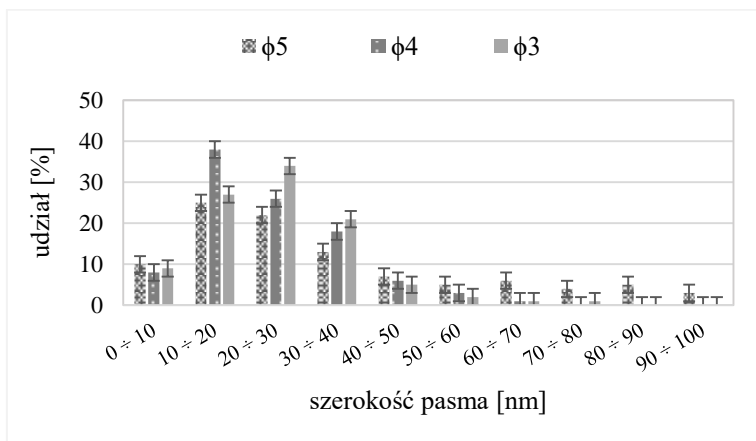
Rys. 3. Przykładowe obrazy mikrostruktury dla próbki Cu-8,5%at.Al po ciągnięciu do średnicy 3 mm: a-b) zdjęcia SEM oraz c-d) zdjęcia TEM

Wraz ze zwiększaniem stopnia odkształcenia makropasma zmniejszyły swoją szerokość, a pasma poprzeczne dla najsilniej odkształconego stanu zmniejszając swój udział co jest zgodne z obserwacjami mikrostruktury. Obserwowane rozkłady mają charakter Gauss'owski a największą jednorodnością charakteryzuje się próbka najsilniej odkształcona ($\Phi 3$). Należy jednak uwzględnić lokalność prowadzonej analizy i obszary o ziarnistej strukturze dla próbki o średnicy 3 mm. Rozkłady wielkości pasm poprzecznych wykazują największy udział pasm o niższych frakcjach szerokości.

Do uzupełnienia badań mikrostrukturalnych przeprowadzono badania oraz analizę tekstury odkształconych próbek ze stopu Cu-8,5%at.Al po procesie ciągnięcia. Zebrane wyniki w postaci kompletnych figur biegunowych oraz analizy ilościowej składowych tekstury przedstawiono na Rys. 6. i w Tab. 1.



Rys. 4. Rozkład wielkości makropasm dla próbek Cu-8,5%at.Al po różnym stopniu odkształcenia

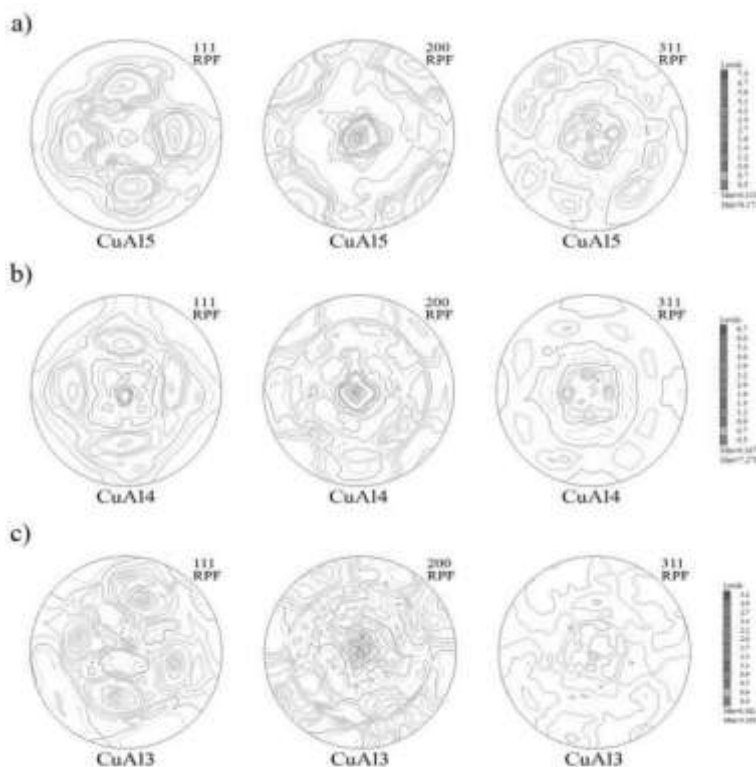


Rys. 5. Rozkład wielkości pasm poprzecznych dla próbek Cu-8,5%at.Al po różnym stopniu odkształcenia

Badając kompletne figury biegunowe możliwe jest określenie typu tekstury ujawnionej w materiale. Na figurach (111) i (200) widoczna jest charakterystyczna dla próbek w kształcie prętów osiowość tekstury. Poddany ciągnięciu na zimno monokryształ o początkowej orientacji $\langle 001 \rangle$ poddany był procesowi odkształcenia w tym samym kierunku (względem osi ciągadła), co mogło skutkować praktycznie niezmiennym typem tekstury bez względu na stopień odkształcenia. Jedyną zauważalną różnicą jest wyraźniej zarysowana tekstura w przypadku próbek o średnicy 5 mm, na co wskazują silniejsze maksima na figurach biegunowych.

Analizując otrzymane dane, dotyczące składowych tekstury materiału po wyciskaniu hydrostatycznym, należy zauważyć, że w każdej z próbek uformowała się ona w inny sposób. W wyniku zastosowanego procesu odkształcenia dochodzi do wyraźnej ewolucji tekstury materiału, co objawia się występowaniem nowych składowych odchylonych od kierunku $\langle 100 \rangle$. Próbki ciągnięte do średnicy 5 i 4 mm wykazują udział włókna na kierunku $\langle 100 \rangle$ na poziomie 20%. Natomiast odkształcenie skumulowane powyżej 2 dla próbki o średnicy 3 mm prowadzi do zaniku tego włókna na rzecz niewielkiego udziału (5%) włókna $\langle 111 \rangle$. Ponadto w próbce o najwyższym stopniu odkształcenia główną składową tekstury (26%) jest $\{001\} \langle 110 \rangle$. Ponadto zidentyfikowano inne składowe, które stanowią lokalne maksima na włóknie $\langle 001 \rangle$ i które wraz ze wzrostem stopnia odkształcenia ulegają większemu rozmyciu od orientacji niskowskaźnikowych. Natomiast reszta

objętości materiału nie jest wyraźnie stekstrowana, o czym świadczy wysoki udział tła na poziomie 40-50%.



Rys. 6. Figury biegunowe (111), (200) i (311), wyznaczone dla próbek ciągniętych do średnicy: a) 5 mm b) 4 mm oraz c) 3 mm z monokryształu Cu-8,5%at.Al o początkowej orientacji $\langle 100 \rangle$

Tab. 1. Udział objętościowy głównych składowych tekstury w badanych próbkach monokryształu Cu-8,5%at.Al o początkowej orientacji $\langle 100 \rangle$ i po procesie ciągnięcia

| Oznaczenie składowej {hkl} <uvw> | Udział objętościowy składowej [%] | | |
|---|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | $\phi = 5 \text{ mm}$ | $\phi = 4 \text{ mm}$ | $\phi = 3 \text{ mm}$ |
| $\langle 0 \ 0 \ 1 \rangle$ | 23 | 20 | 1 |
| $\langle 1 \ 1 \ 1 \rangle$ | - | - | 5 |
| $\{ 0 \ 0 \ 1 \} \langle 1 \ 1 \ 0 \rangle$ | 4 | - | 26 |
| $\{ 0 \ 0 \ 1 \} \langle 1 \ 2 \ 0 \rangle$ | 35 | 3 | 3 |
| $\{ 0 \ 0 \ 1 \} \langle 3 \ -1 \ 0 \rangle$ | - | 27 | - |
| $\{ 1 \ 1 \ 4 \} \langle -2 \ -2 \ 1 \rangle$ | - | - | 6 |
| $\{ 3 \ 2 \ 5 \} \langle -2 \ 3 \ 0 \rangle$ | - | - | 5 |
| TŁO | 38 | 50 | 54 |

Zgodnie z literaturą dotyczącą tekstury odkształcenia (Englisch i in. 1965; Wenk 1988) zakłada się, że w materiałach o strukturze RSC powstaje tekstura podwójnego włókna. Zauważono, że powstająca tekstura zależy od wielu czynników. Należą do nich: energia błędu ułożenia, temperatura procesu, tekstura materiału przed odkształceniem oraz stopień odkształcenia. Autorzy podkreślają, że tylko wystarczająco duży stopień odkształcenia jest w stanie wywołać powstanie tekstury typu włókno. Nie określają jednocześnie co oznacza duży stopień odkształcenia oraz co dzieje się w teksturze materiału przy jego małych wartościach. Prawdopodobnie wartość

odkształcenia realizowana w niniejsze pracy była za mała, aby otrzymać wyraźną teksturę włóknistą, a zastosowana obróbka doprowadziła jedynie do rozproszenia tekstury.

4. Wnioski

W niniejszej pracy przeprowadzono analizę zmian mikrostruktury i tekstury materiału po odkształceniu plastycznym na drodze ciągnięcia. Wykonano obserwacje SEM i TEM, które przedstawiają strukturę pasmową dla próbek odkształconych do średnic 5 i 4 mm. Zastosowanie odkształcenia powyżej 2 powoduje przebudowę mikrostruktury z pasmowej na substrukturę ziarnistą, jednak jest nie wystarczające do utworzenia jednorodnej struktury ultradrobnoziarnistej w całej objętości materiału. Wykonane pomiary szerokości makropasm odkształcenia wykazały zmniejszenie ich szerokości wraz ze zwiększeniem stopnia odkształcenia. Analiza składowych tekstury przedstawia zanik składowej włóknistej dla próbki $\Phi 3$ w której wykazano lokalną obecność struktury ziarnistej.

5. Literatura

- Adamski C, Bonderek Z, Piwowarczyk T (1972) Mikrostruktury odlewniczych stopów miedzi oraz cynku, Wydawnictwo Śląsk.
- Beyerlein IJ, Tóth LS (2009) Texture evolution in equal-channel angular extrusion, Progress in Materials Science Vol. 54:427–510.
- Dobrańzkai LA (2006) Materiały Inżynierskie i projektowanie materiałów, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- English AT, Chin GY (1965) On the variation of wire texture with stacking fault energy in f.c.c. metals and alloys, Acta Metallurgica Vol. 13:1013-1016.
- Łuksza J (2001) Elementy cięgarstwa, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków.
- Jakubowska D (2015) Analiza zmian mikrostruktury i orientacji krystalicznej monokryształów RSC o różnej EBU po wyciskaniu hydrostatycznym i przeciskaniu przez kanał kątowy, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
- Qu S, An XH, Yang HJ, Huang CX, Yang G (2008) Microstructural evolution and mechanical properties of Cu–Al alloys subjected to equal channel angular pressing, Acta Materialia Vol. 57:1586–1601.
- Przybyłowicz K (1999) Metaloznawstwo, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Szczerba MS (1997) On the behaviour of mechanical twinning in Cu-Al single crystals, Materials Science and Engineering A Vol. 234-236:1057-1061.
- Wenk H (1988) Preferred orientation in deformed metals and rocks: an introduction to modern texture analysis, Journal of Structural Geology Vol. 10:133-144.

6. Podziękowania

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

10. Przegląd metod wytwarzania kompozytów o osnowie polimerowej

Review of polymer-matrix composites manufacturing methods

Michał Kwietniewski, Danuta Miedzińska

Katedra Mechaniki i Informatyki Stosowanej, Wojskowa Akademia Techniczna

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

Słowa kluczowe: Wzmocnienie, zbrojenie, żywica, pultruzja, autoklaw, próżnia.

Streszczenie

Wykorzystanie kompozytów o osnowie polimerowej, w szczególności w branży lotniczej oraz motoryzacyjnej, korzystnie wpływa na obniżenie masy i zwiększenie wytrzymałości projektowanej konstrukcji, co w konsekwencji prowadzi również do obniżenia zużycia paliwa. Stąd ciągłe dążenie do rozwijania technologii wytwarzania materiałów kompozytowych. W prezentowanej pracy przedstawiono kilka najczęściej wykorzystywanych metod wytwarzania kompozytów o osnowie polimerowej. Szeroka gama dostępnych technologii pozwala na dobór odpowiedniej metody do oczekiwanego efektu produkcyjnego, czyli poglądowych parametrów mechanicznych i wizualnych jakie powinien mieć produkt. Nie bez znaczenia jest również kwestia wyboru technologii produkcji pod względem opłacalności ekonomicznej.

1. Wstęp

Kompozyty to materiały wytwarzane sztucznie składające się z co najmniej dwóch chemicznie odmiennych faz. Właściwości, jakie posiadać może materiał powstały z połączenia tych faz, mogą być lepsze niż właściwości faz składowych lub też może zaistnieć zjawisko ujawnienia nowej właściwości, której nie posiadała wcześniej żadna z łączonych faz. Nieodłączną cechą kompozytów jest to, że można zaprojektować ich strukturę w celu otrzymania określonych właściwości (Godzimirski 1999, Boczkowska i Krzesiński 2016). Kompozyty powstały jako rezultat w dążeniu do coraz większej wytrzymałości przy zachowaniu jak najmniejszych mas i gabarytów (Boczkowska i Krzesiński 2016). Wytwarzanie kompozytów było znane już w starożytnej Mezopotamii, gdzie ludność mieszała glinę ze słomą wytwarzając w ten sposób materiał, który wykorzystywany był jako budulec ich domów (Boczkowska i Krzesiński 2016). Jednak rozwój kompozytów wartościowych pod względem technicznym nastąpił po wynalezieniu syntetycznych włókien o dużej wytrzymałości mechanicznej. Pierwszym tego typu włóknom było włókno szklane otrzymane w 1931 roku. Jednak dopiero 10 lat później połączono je z polimerem otrzymując kompozyt w dzisiejszym rozumieniu (Boczkowska i Krzesiński 2016). Dalsza historia kompozytów potoczyła się bardzo szybko dzięki wynalezieniu włókien węglowych oraz aramidowych, a także modyfikację osnowy. Ostatnie lata to rozwój nanokompozytów, które cechują się rozmiarem przynajmniej jednego ze składników nie przekraczającym 100nm (Boczkowska i Krzesiński 2016).

Składnikami konwencjonalnego kompozytu są: faza wzmacniająca zwana wypełniaczem lub zbrojeniem oraz faza wiążąca zwana osnową lub spoiwem (Barczyńska-Malik i in. 2005). Cechami pozyskanymi dzięki zastosowaniu fazy wzmocnienia są: (Godzimirski 1999, Boczkowska i Krzesiński 2016):

- podwyższenie wytrzymałości,
- podwyższenie sztywności,
- podwyższenie żaroodporności,
- podwyższenie odporności na ścieranie.

Podstawowymi zaletami materiałów kompozytowych są ich lekkość, sztywność i większa wytrzymałość mechaniczna w porównaniu do materiałów konwencjonalnych. Możliwość łączenia ze sobą materiałów o różnej charakterystyce mechanicznej i formie geometrycznej stwarza bardzo duże możliwości dla projektantów, których celem jest uzyskanie elementów o ściśle sprecyzowanej formie i właściwościach (Hyla 1978).

Kompozyty można podzielić pod względem rodzaju zastosowanej fazy wzmocnienia na:

- wzmocniane włóknami,
- wzmocniane cząsteczkami,
- wzmocniane wtrąceniami dyspersyjnymi.

Ze względu na rodzaj osnowy kompozyty podzielić można na:

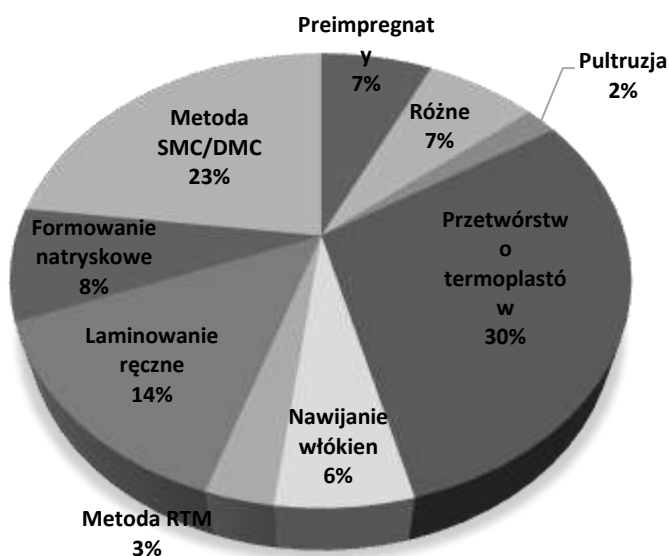
- polimerowe,
- metaliczne,
- ceramiczne.

Inżynieria materiałowa związana z projektowaniem kompozytów obecnie rozwija się bardzo dynamicznie, stąd trudne jest ujęcie jej problematyki w sposób wyczerpujący. Każdy rok badań nad tymi materiałami przynosi nowe, innowacyjne rozwiązania, które coraz bardziej popularyzują kompozyty wśród dostępnych materiałów konstrukcyjnych, co jest korzystne dla rozwoju techniki.

2. Kompozyty o osnowie polimerowej

Lata sześćdziesiąte dwudziestego wieku to okres największego rozpowszechnienia materiałów kompozytowych w Polsce, głównie kompozycji typu polimer-włókno szklane (Hyla 1978). Popularność tego typu kompozytów utrzymuje się do dzisiaj ze względu na szeroki zakres zastosowań, jednak widoczne jest zwiększone zainteresowanie także materiałami kompozytowymi o osnowie metalicznej lub ceramicznej.

Wykorzystanie polimerów jako osnowy w materiałach kompozytowych spowodowało ujawnienie wielu korzystnych cech, takich jak: lekkość, odporność na korozję, lepsze tłumienie drgań, izolacyjność elektryczną i termiczną oraz łatwość formowania. Polimery stosowane na osnowę zlepiają włókna wzmocniające lub napełniacze proszkowe (Boczkowska i Krzesiński 2016). Szeroka gama dostępnych polimerów i różnorodność ich właściwości pozwala na stworzenie kompozytu według cech, jakie są w danym zastosowaniu wymagane. Jako polimerowe osnowy kompozytów najczęściej stosuje się duroplasty (termo-utwardzalne lub chemoutwardzalne), termoplasty, rzadziej elastomery (Boczkowska i Krzesiński 2016).



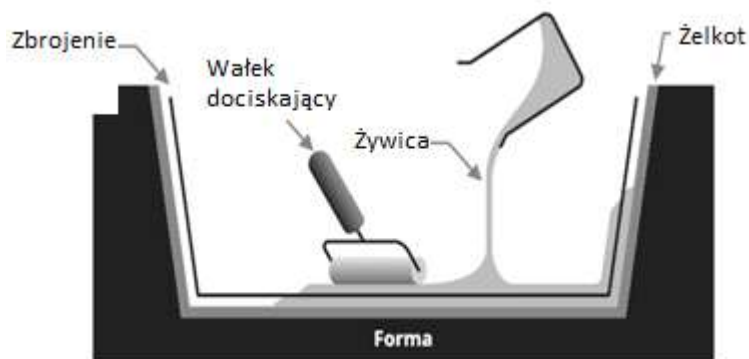
Rys. 1. Podział rynku kompozytów polimerowych w zależności od metod ich wytwarzania (Owen, Middleton i Jones, 2000).

3. Metody wytwarzania kompozytów polimerowych

Kompozyty z osnową polimerową są tańsze i mniej skomplikowane w produkcji, niż kompozyty o innym rodzaju osnowy. Popularność poszczególnych metod wytwarzania jest bardzo zróżnicowana. Na (Rys.1.) przedstawiono procentowy udział różnych metod wytwarzania na rynku kompozytów polimerowych.

3.1 Formowanie ręczne

W celu uzyskania pożądanego kształtu wyrobu stosuje się różnego rodzaju formy. Tą metodą wykonuje się głównie laminaty, czyli kompozyty, których wzmocnienia składają się z warstw. Przed procesem laminowania nakłada się różnego rodzaju pasty woskowe, aby możliwe było łatwe usunięcie utwardzonego kompozytu z formy. Dodatkowo na formę nakłada się żelkot, który nadaje kolor oraz stanowi warstwę ochronną (Ochelski 2004). Forma jest wykładana matą lub tkaniną zbrojenia, którą nasącza się mieszaną żywicą i utwardzaczem przy użyciu narzędzi, na przykład wałka gumowego lub pędzla. Po nasączeniu jednej warstwy nakłada się kolejną i znów nasącza mieszaną polimeru i utwardzaczem (Boczkowska i Krzesiński 2016). Ważne jest dokładne rozprowadzenie żywicy, która w momencie nakładania jest w postaci gęstej cieczy. Pozostawienie pęcherzyków powietrza lub niedokładne nasączenie zbrojenia powoduje, że element ma osłabione właściwości mechaniczne lub jest on całkowicie nieużyteczny. Schemat metody ręcznego wytwarzania laminatów przedstawiono na (Rys. 2.).

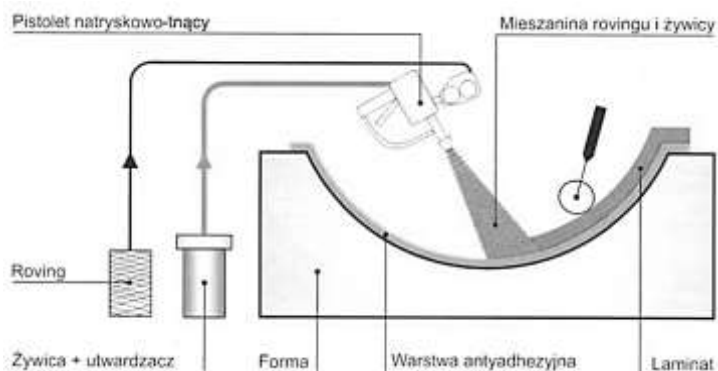


Rys. 2. Schemat metody formowania ręcznego (CompoTec – technologie kompozytowe 2018).

Metoda ta jest wykorzystywana do wytwarzania wyrobów w jednostkowych ilościach, które cechują się nieskomplikowanym kształtem. Zaletami tej metody są: prostota, brak konieczności stosowania wyspecjalizowanych narzędzi i form oraz niski koszt oprzyrządowania (Myalski 2009). Jednak jest to metoda pracochłonna, która nie znajduje zastosowania przy wytwarzaniu elementów o skomplikowanym kształcie. Nieopłacalne jest wykorzystanie tej metody w produkcji wielkoseryjnej lub masowej. Kolejnym bardzo dużym ograniczeniem tej metody jest fakt, że tylko jedna ze stron wytworzonego kompozytu może mieć gładką powierzchnię (ta od strony formy). Elementy wytworzone tą techniką cechują się niską powtarzalnością jakości wyrobów i właściwościami mechanicznymi (Boczkowska i Krzesiński 2016).

3.2 Metoda natryskowa

Metoda ta wymaga zastosowania specjalistycznego urządzenia natryskowego, które jednocześnie pobiera żywicę z utwardzaczem oraz włókno, a następnie pod ciśnieniem sprężonego powietrza wyrzuca mieszaną na przygotowaną wcześniej formę. Dodatkowo urządzenie natryskowe wyposażone jest w układ, który tnie włókno na mniejsze kawałki i miesza razem z żywicą podczas wyrzutu. Naniesiona tą metodą warstwa grubości około 2 cm wymaga zagęszczenia przy użyciu gumowych wałków (Boczkowska i Krzesiński 2016). Schemat metody pokazano na (Rys. 3.).



Rys. 3. Schemat metody natryskowej (Boczkowska i Krześciński 2016).

Metoda natryskowa z powodzeniem stosowana jest przy produkcji elementów o dużych rozmiarach, a także w budownictwie do tworzenia izolacji antykorozyjnej na dachach, kanałach, zbiornikach itp. (Boczkowska i Krześciński 2016).

3.3 Metoda prasowania

Ułożone i nasycone odpowiednio tkaniny wzmocnienia umieszcza się w formie, a następnie prasuje się pod naciskiem około 20 MPa. Prasa, najczęściej hydrauliczna, wykorzystana do tego celu wyposażona jest w stempel o kształcie odpowiadającym kształtowi przewidzianego wyrobu. Dodatkowo forma wyposażona jest w system podgrzewania oraz kanały odpowietrzające. Metoda ta jest często stosowana w produkcji seryjnej. Uzyskuje się dzięki niej dużą gładkość obu powierzchni oraz zadowalający stosunek ilości wzmocnienia do ilości osnowy (Boczkowska i Krześciński 2016).

3.4 Formowanie próżniowe

Metoda formowania próżniowego polega na ręcznym układaniu i nasycaniu tkanin wzmocniających, a następnie przykryciu elastyczną folią, która musi być szczelnie przyklejona do formy. Tak przygotowany układ podłącza się przez króciec w folii do pompy próżniowej i odsysa zawarte wewnątrz powietrze. Nadmiar żywicy zostaje usunięty, natomiast warstwy wzmocnienia są ze sobą mocno ściśnięte. Pozbycie się nadmiaru żywicy między warstwami wzmocnienia jest bardzo korzystne, gdyż zmniejsza ryzyko rozwarstwienia gotowego laminatu. Dodatkowo rośnie stosunek udziału zbrojenia do udziału żywicy, który z kolei jest wyznacznikiem wagi elementu i jego ostatecznych parametrów mechanicznych (Tryzna 2018). Wyrób pozostawia się w temperaturze otoczenia do uzyskania zestalenia (Boczkowska i Krześciński 2016). Schemat metody formowania próżniowego przedstawiono na (Rys.4.).

Formowanie próżniowe stosuje się do produkcji małoseryjnej. Proste i zwykle tanie oprzyrządowanie oraz umiarkowane kwalifikacje personelu powodują, że ta metoda cieszy się dużą



Rys. 4. Schemat metody formowania próżniowego (CompoTec – technologie kompozytowe 2018)

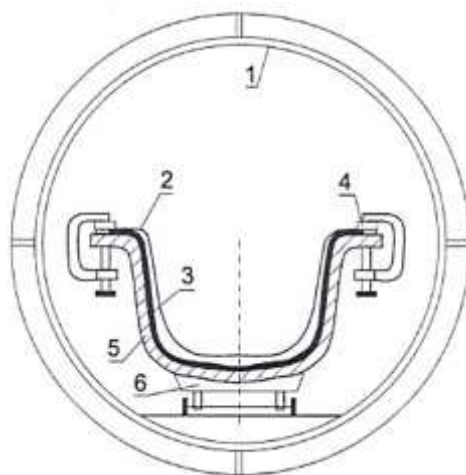
popularnością. Jednak do wad tej metody można zaliczyć dużą pracochłonność i niską wydajność produkcji. Także w tej metodzie uzyskany wyrób jest jednostronnie gładki (Boczkowska i Krzesiński 2016, CompoTec – technologie kompozytowe 2018).

3.5 Infuzja żywicy

Infuzja jest to wysoce zaawansowany technologicznie proces, którego główną zaletą jest możliwość uzyskania dobrego stosunku zawartości wzmocnienia do zawartości osnowy. Metoda ta jest rozszerzeniem metody próżniowej. Na przygotowaną formę nakłada się niczym nienasączone wzmocnienie, tkaninę delaminacyjną oraz siatki do rozprowadzania żywicy. Przez różnicę ciśnień zmieszana żywica jest zasysana do wnętrza worka próżniowego i rozprowadzana na całą formę (Owen, Middleton i Jones 2000). Wzmocnienie, jakie może być użyte w tej metodzie musi posiadać włókna ciągłe. Będą to tkaniny, które umożliwiają płynięcie mieszanki. Zaletami tego procesu jest łatwość i powtarzalność produkcji, nawet elementów o dużych gabarytach (Boczkowska i Krzesiński 2016, CompoTec – technologie kompozytowe 2018).

3.6 Metoda autoklawowa i bezautoklawowa

Autoklaw jest to komora, w której możliwe jest uzyskanie nadciśnienia rzędu 0,4 - 0,8 MPa, posiadająca własny system grzewczy. W metodzie autoklawowej na formie rozkłada się warstwy zbrojenia oraz elastyczną folię, po czym umieszcza się ją w autoklawie, gdzie panuje podwyższone ciśnienie oraz temperatura. Precyzyjnie dobrane ciśnienie i temperatura pozwalają skutecznie zapobiegać powstawaniu skurczu żywicy. W tej metodzie często wykorzystuje się preimpregnaty (prepregi), czyli gotowe półwyroby, które przed zastosowaniem docelowym przechowuje się w obniżonej temperaturze, aby nie zaszła reakcja utwardzenia. Dopiero na kilka godzin przed użyciem należy je umieścić w temperaturze pokojowej. Formatki zbrojenia są wycinane bardzo precyzyjnie w specjalnych pomieszczeniach o wysokiej czystości. Cały proces oraz jego parametry (ciśnienie, temperatura, czas) są sterowane komputerowo (Boczkowska i Krzesiński 2016). Utwardzenie preimpregnatów następuje najczęściej w temperaturze 160-180°C. (Rys.5.) przedstawia schemat formowania w autoklawie. Na (Rys.6.) przedstawiono umieszczoną w autoklawie formę wraz z osprzętem.



Rys. 5. Schemat formowania w autoklawie (Boczkowska i Krzesiński 2016): 1-korpus autoklawu, 2-elastyczny worek, 3-pakiet preimpregnatów, 4-zacisk, 5-forma, 6-wózek.

Metoda ta wymaga użycia wyspecjalizowanego osprzętu, procedur oraz wykwalifikowanego personelu, jednak daje ona bardzo dobre rezultaty. Uzyskuje się dużą dokładność wymiarów produkowanych wyrobów, dobrą jakość powierzchni oraz bardzo małą porowatość. O wysokiej jakości produktów uzyskiwanych tą metodą świadczy zastosowanie jej w branży lotniczej (Boczkowska i Krzesiński 2016).

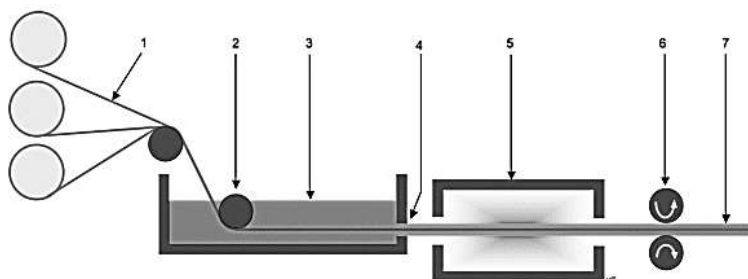


Rys. 6. Widok rzeczywisty komory autoklawowej wypełnionej formami z preimpregnatami (Boczkowska i Krześciński 2016).

Jednak, z racji wysokich kosztów produkcji tą metodą, szuka się rozwiązań, którymi można osiągnąć podobne rezultaty. Należą do nich metody bezautoklawowe, które wymagają zastosowania innych mieszanek żywicznych, utwardzających się w niższych temperaturach i przy niższym ciśnieniu. Zadanie autoklawu przejmuje tutaj worek podciśnieniowy. Temperatura do procesu dostarczana jest na różne sposoby, głównie ogrzewając jedynie formę, sposobem indukcyjnym lub wykorzystując transport ciepła przepływającej wewnątrz formy (Boczkowska i Krześciński 2016).

3.7 Pultruzja

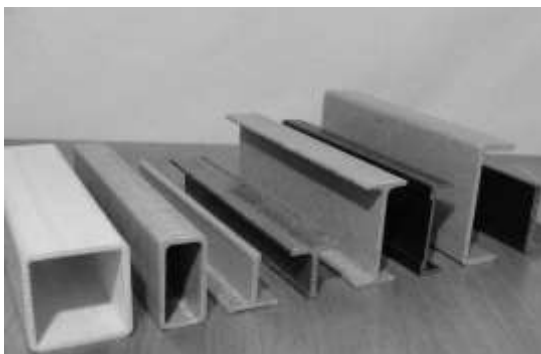
Pultruzja (prasowanie ciągłe) to wprowadzona w połowie XX wieku metoda wytwarzania profili kompozytowych o różnym przekroju. Technologia ta polega na przeciąganiu włókna przez wannę z żywicą termoutwardzalną, gdzie następuje impregnacja. Następnie włókno przeciągane jest przez odpowiedni otwór kształtujący oraz system podgrzewaczy, w którym następuje utwardzenie. W dalszej części znajduje się układ tnący uzyskane profile na określone długości (Fiber-Plast 2018). Grubość uzyskiwanych wyrobów wynosi do 30 mm, zaś prędkość procesu dochodzi do 150 m/h (Kaczmar 2013). Proces pultruzji schematycznie zobrazowano na (Rys.7.)



Rys. 7. Schemat procesu pultruzji (Fiber-Plast 2018) 1-rowing, 2-rolki napinające, 3- włókno nasączone żywicą, 4-kształtowanie, 5-podgrzewanie i utwardzanie, 6-mechanizm ciągnący, 7-gotowy utwardzony produkt.

Zaletami tej metody jest bogaty asortyment profili, jakie są możliwe do uzyskania, duża zawartość zbrojenia w stosunku do zawartości osnowy, duża gładkość powierzchni, wysoka powtarzalność parametrów mechanicznych, duża wytrzymałość w kierunku wzdłużnym

(konsekwencja zastosowania rowingu) (Boczkowska i Krześciński 2016). Przykładowe profile, jakie można uzyskać przy wykorzystaniu metody pultruzji przedstawiono na (Rys.8.).



Rys. 8. Profile konstrukcyjne otrzymane metodą pultruzji (LaminatPol 2018).

4. Podsumowanie

Materiały kompozytowe znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu, m.in. w lotnictwie, motoryzacji, budownictwie, meblarstwie, a także w przemyśle zbrojeniowym (Saupen i Abdalla 1998). Proces produkcyjny kompozytów wymaga doboru odpowiednich materiałów, koncepcji projektowych i technik wytwarzania. Wśród technik wytwarzania kompozytów można wymienić formowanie ręczne, prasowanie, natryskiwanie, formowanie próżniowe, infuzję, formowanie z wykorzystaniem autoklawu i pultruzję. Istotny wpływ na parametry wytworzonego kompozytu ma rodzaj zastosowanej do jego wytworzenia technologii. Pożądany proces technologiczny cechuje się: zgodnością parametrów otrzymanego wyrobu z założeniami projektanta, dobrą powtarzalnością, niską chropowatością powierzchni, niewielką gęstością wyrobów, niskimi kosztami produkcji, krótkim czasem wytwarzania. Jednak najważniejsza kwestia warunkująca popularność stosowania danej metody wytwarzania ma podłoże ekonomiczne. Technologie skomplikowane i zarazem drogie są stosowane w niszowej produkcji wysokojakościowej. Najtańszą oraz najczęściej stosowaną technologią wytwarzania kompozytów jest metoda formowania ręcznego. Jednak technologie bardziej zaawansowane, np. infuzja, zyskują obecnie na popularności ze względu na lepszą jakość, wydajność i powtarzalność (Belingardi i in. 2008).

5. Literatura

- Barczyńska-Malik K, Pędzich Z, Pitrzak K, i in. (2005). Problemy terminologii w kompozytach i wyrobach kompozytowych. *Kompozyty*(5): 19-24.
- Belingardi G, Cavatorta M i Paolino DS (2008) Repeated impact response of hand lay-up and vacuum infusion thick glass reinforced laminatem. *International Journal of Impact Engineering*(35): 609-619.
- Boczkowska A i Krześciński G (2016) *Kompozyty i techniki ich wytwarzania*. Warszawa: Oficyna wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
- CompoTec – technologie kompozytowe. (2018.12.11) <http://compotec.pl>
- Fiber-Plast. (2018.11.12) <http://www.fiber-plast.pl/pultruzja/>
- Godzimirski J (1999) *Materiały lotnicze*. Warszawa: Wojskowa Akademia Techniczna.
- Hyla I (1978) Wybrane zagadnienia z inżynierii materiałów kompozytowych. Warszawa: PWN.
- Kaczmar JW (2013) Wytwarzanie, właściwości i zastosowanie elementów z materiałów kompozytowych. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- LaminatPol. (2018.12.11) <http://laminatpol.pl>
- Myalski J (2009) Określenie warunków infiltracji w infuzyjnej metodzie wytwarzania laminatów poliestrowo szklanych. *Kompozyty*, 9(2): 138-143.
- Ochelski S (2004) *Metody doświadczalne mechaniki kompozytów konstrukcyjnych*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.

Owen MJ, Middleton V i Jones IA (2000) Integrated design and manufacture using fibre-reinforced polymeric composite. *CRC Press*.

Saupen SM i Abdalla HS (1998) A prototype knowledge-based system for the material selection of polymeric based composites for automotive components. *Composites A: Applied Science Manufacturing*(29): 731-742.

Tryzna P (2018.12.11). *Baltazar Kompozyty* <https://www.baltazarkompozyty.pl>

6. Podziękowania

Praca powstała w ramach dofinansowania pracy młodych naukowców RMN Nr 955/2018 pt.: „Badania eksperymentalne i numeryczne energochłonności struktur kompozytowych wzmocnionych tkaninami auksetycznymi”.

11. Przegląd metod badań eksperymentalnych materiałów kompozytowych

Review of experimental research methods of composite materials

Michał Kwietniewski, Danuta Miedzińska

Katedra Mechaniki i Informatyki Stosowanej, Wojskowa Akademia Techniczna

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

Słowa kluczowe: kompozyt, wzmocnienie, rozciąganie, ściskanie, ścinanie, zginanie.

Streszczenie

Celem ogólnym badań w dziedzinie inżynierii materiałowej jest dążenie do opracowania materiału o określonych właściwościach, wymaganych dla konkretnej konstrukcji. Materiałami, które wynaleziono w oparciu o to założenie, są materiały kompozytowe. Metody badań tych materiałów zostały zapożyczone z metodologii badań stali i tworzyw, aby w dalszym etapie rozwoju tych materiałów ewoluować i przyjąć postać badań mających zastosowanie jedynie przy badaniach kompozytów. Niniejsza praca przedstawia przegląd najważniejszych metod badawczych, które stosuje w badaniach w warunkach quasi-statycznych. Ponadto dostarcza wiedzy o parametrach, jakie można uzyskać jako wynik przeprowadzonej próby. Większość z pośród przedstawionych metod badawczych opiera się o instrukcje zawarte w normach zarówno polskich, jak i zagranicznych. Duża liczba dostępnych metod pomiarowych wykonywanych na kompozytach była powodem, dla którego w niniejszej pracy znalazły się jedynie najczęściej stosowane metody badań quasi-statycznych.

1. Wstęp

Od czasu pierwszych komercyjnych zastosowań materiałów kompozytowych ich udział w projektowanych konstrukcjach stale rośnie. Powodem tego są liczne zalety, jakie posiadają kompozyty, a w szczególności ich relatywnie duża wytrzymałość w stosunku do masy. Ciągłe, coraz bardziej zaawansowane badania nad materiałami kompozytowymi skutkują polepszeniem właściwości już istniejących materiałów oraz opracowanie nowych. Bardzo cenną cechą kompozytów jest fakt możliwości zaprojektowania ściśle określonych właściwości na potrzeby zastosowania w konkretnej konstrukcji (Hyla 1978).

Istnieje wiele metod badań eksperymentalnych kompozytów. Część z nich, co do metodologii, nie odbiega od tych stosowanych dla metali czy tworzyw. Wiele instrukcji do badań zostało opisanych w normach zarówno zagranicznych, jak i polskich. Badania te ze względu na prędkość obciążenia można podzielić na quasi-statyczne i dynamiczne. W niniejszej pracy przedstawiono najczęściej stosowane metody badań w warunkach quasi-statycznych. Wiele z tych badań prowadzonych jest do momentu zniszczenia próbki, jednak istnieją także metody nieniszczące. Bez względu na zastosowaną metodę pomiaru, powinno się rygorystycznie przestrzegać zawartych w instrukcji założeń. Na jakość uzyskanych wyników wpływ będą miały m.in.: kształt próbek i technologia ich wytwarzania, przebieg badań, dokładność aparatury badawczej, a także wiedza i skrupulatność osoby prowadzącej badania. Rodzaj badań eksperymentalnych dobiera się na podstawie oceny stanu obciążenia elementów konstrukcji docelowej.

Rozwijająca się pod koniec ostatniego stulecia technika komputerowa, dająca możliwość wykonywania skomplikowanych obliczeń w krótkim czasie, sprzyjała stwierdzeniu, iż badania eksperymentalne stopniowo będą tracić na znaczeniu. Obecnie powszechnie wiadomo, że metody komputerowe nie wyeliminują badań doświadczalnych. Mogą być jedynie ich uzupełnieniem do analizy naprężeń, odkształceń i mechanizmów zniszczenia.

2. Próbki do badań

Metody wytwarzania próbek oraz obróbka mechaniczna mają duży wpływ na otrzymywane wyniki. Próbki tworzy się przy użyciu takich samych metod jak przy wytwarzaniu konstrukcyjnych materiałów kompozytowych. Można je uzyskać przez kształtowanie próbki w formach lub wycinając kształt próbki z płyty kompozytowej. Płyta taka musi być makrojednorodna, czyli cechować się

równomiernym rozłożeniem włókien wzmocnienia na całej objętości, odpowiednim zorientowaniem włókien, a także brakiem pustek. Ta ostatnia cecha jest bardzo ważna, gdyż, jak stwierdził autor (Hart-Smith 1988), na podstawie badań doświadczalnych odchylenie osi włókien wzmocnienia od osi próbki o zaledwie 1% powoduje pogorszenie wytrzymałości aż o 30%.

Cięcie płyt kompozytowych odbywa się przy użyciu m.in. pił diamentowych, zaś ostateczny kształt i gładkość nadaje się na szlifierce o diamentowej tarczy. W zależności od specyfiki badań doświadczalnych wytwarza się próbki o różnych kształtach i przy użyciu różnych technik, m.in.: próbki rurowe, pierścieniowe, płaskie, prętowe i inne. Próbką dopuszczoną do badań cechuje się: dużą dokładnością wymiarów i kształtów, oraz precyzyjnym, z góry założonym kierunkiem ułożenia włókien wzmocnienia. Bardzo ważne jest, aby w trakcie przygotowania próbki nie doprowadzić do powstania delaminacji. Przed przystąpieniem do badań właściwych wskazane jest, aby zbadać jakość próbek np. defektoskopem ultradźwiękowym (Ochelski 2004).

3. Badania właściwości fizycznych

Istotnymi parametrami określającymi właściwości kompozytów są: masowa (f_g) oraz objętościowa (f_v) zawartość włókien wzmocnienia w stosunku do zawartości osnowy. Zależność pomiędzy tymi wielkościami opisują wzory (1, 2) (Ochelski 2004):

$$f_v = \frac{\rho_m f_g}{\rho_m f_g + (1 - f_g)\rho_l} = \frac{f_g}{f_g + (1 - f_g)\left(\frac{\rho_l}{\rho_m}\right)} \quad (1)$$

$$f_g = \frac{\rho_l f_v}{\rho_l f_v + (1 - f_v)\rho_m} = \frac{f_v}{f_v + (1 - f_v)\left(\frac{\rho_m}{\rho_l}\right)} \quad (2)$$

gdzie:

- ρ_l – gęstość wzmocnienia,
- ρ_m – gęstość osnowy.

Gęstość kompozytu i jego komponentów można określić posługując się trzema metodami, których opis zawarty jest w normach ASTM D3800, ASTM D1505. Są to: metoda Archimedesesa, zanurzonego pływaka oraz gradientu gęstości. Metody, jakie można wykorzystać do wyznaczania zawartości włókien, są zapisane w normach ASTM D792 oraz GOST 15139. Należą do nich: wypalanie polimerowej osnowy, rozpuszczanie osnowy, metody grawimetryczne (Ochelski 2004).

Wynikiem nieprawidłowego nasycenia włókien wzmocnienia są pustki, które niekorzystnie wpływają na cechy mechaniczne kompozytu. Metodę na określenie zawartości pustek w kompozycie zamieszczono w normie ASTM D2734. Istota tej metody polega na porównaniu gęstości kompozytu z pustkami do gęstości kompozytu bez pustek, którą określa się jako gęstość teoretyczną (ρ_{kt}) (Ochelski 2004):

$$\rho_{kt} = \rho_l f_v + \rho_m (1 - f_v) \quad (3)$$

Poniższa zależność określa zawartość pustek:

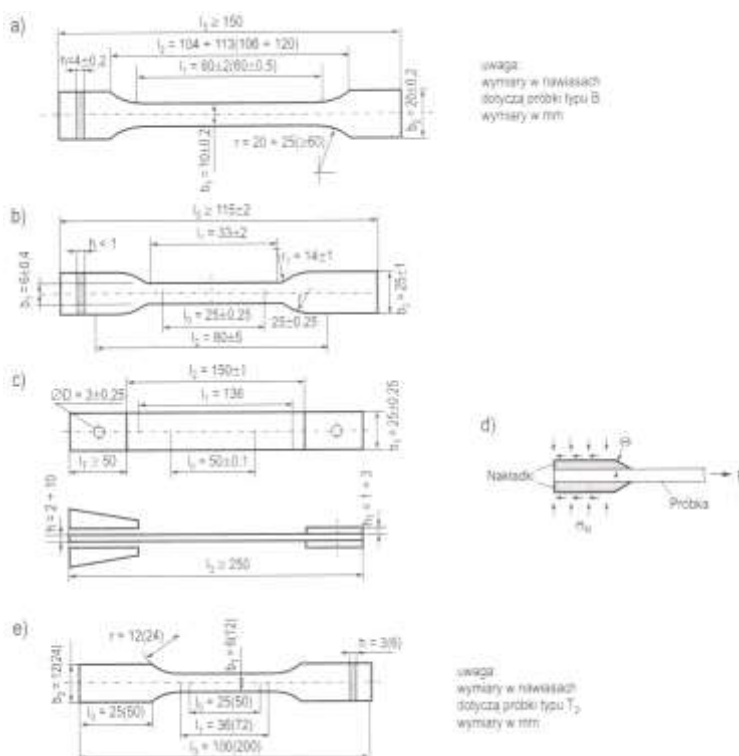
$$f_v = \frac{\rho_{kt} - \rho_{kp}}{\rho_{kt}} \quad (4)$$

gdzie: ρ_{kp} - gęstość kompozytu wyznaczona doświadczalnie.

3.1 Próba rozciągania

Na podstawie wyników badań uzyskanych podczas próby rozciągania określa się moduł sprężystości wzdłużnej, współczynnik Poissona, wytrzymałość na rozciąganie oraz wartość odkształceń niszczących. Podczas określania wytrzymałości kompozytu na rozciąganie należy przyjąć taki kształt próbki, który zapobiegać będzie niszczeniu próbki w uchwytach lub tuż przy

uchwycie maszyny wytrzymałościowej. Na (Rys.1) pokazano kształty i wymiary próbek najczęściej używanych w próbach rozciągania (Ochelski 2004).



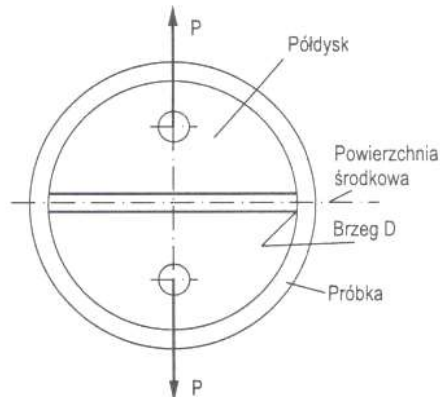
Rys. 1. Kształt i wymiary próbek do próby rozciągania (Ochelski 2004).

Stosowanie nakładek, tak jak zalecają normy ASTM D3039-76(89) i PN-C-89094, powoduje zmniejszanie koncentracji naprężeń w uchwytnych częściach próbek. Materiał, z którego wytworzona jest nakładka, powinien mieć mniejszą sztywność od sztywności badanej próbki. W przypadkach niszczenia próbek w wyniku wyciągania włókien z jej części uchwytnych należy zastosować nakładki o większej długości (Carlsson i in. 2013).

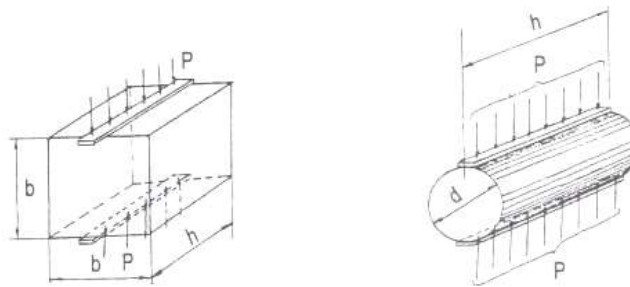
Podczas przeprowadzania badań doświadczalnych na materiałach kompozytowych (z uwagi, że są to materiały lepko-sprężyste) bardzo ważna jest prędkość zastosowanego obciążenia. Od niej wprost proporcjonalnie zależą wskaźniki wytrzymałościowe i sztywnościowe. Zwykle przyjmuje się prędkość trawersy około 2 mm/min. Istotne jest także zachowanie staranności podczas mocowania próbek na maszynie, zwłaszcza, gdy próby są wykonywane na maszynie z hydraulicznymi uchwytami. Zbyt mały docisk będzie powodował wysuwanie się próbek, zbyt duży zaś spowoduje zniszczenie części uchwytnych przez ściskanie. Zniszczenie próbki w wyniku rozciągania powinno wystąpić w części pomiarowej. Jeśli się tak nie stanie, próbę należy uznać za nieudaną i odrzucić jej wyniki.

Badania rozciągania rur i pierścieni wykonanych z kompozytów nie wymaga stosowania aparatury ciśnieniowej. Dopuszcza się metodę rozciągania fragmentu rury przy użyciu półdysków. Jednak ta metoda nie może zapewnić równomiernego rozkładu naprężeń. Schemat rozciągania pierścienia kompozytowego na półdyskach zamieszczono na (Rys.2).

Wytrzymałość kompozytów kruchych można badać na rozciąganie przez przyłożenie obciążenia ściskającego liniowo wzdłuż osi próbki. Jest to metoda brazylijska, stosowana także w badaniach skał i betonów (Gontarz i Podgórski 2014). Próbką do tych badań ma kształt prostokątny (100x100x100 mm lub walcowy o średnicy 150 mm). Schemat metody brazylijskiej przedstawiono na (Rys.3).



Rys. 2. Schemat rozciągania próbki rurowej na półdyskach (Ochelski 2004)



Rys. 3. Kształt próbek i istota metody brazylijskiej (Ochelski 2004).

3.2 Próba ściskania

Badania ściskania próbek kompozytowych przeprowadza się najczęściej na uniwersalnych maszynach wytrzymałościowych. Główne wymagania próby ściskania to zapewnienie: osiowo działającego obciążenia, niewielkiej smukłości próbek przy jednoczesnym zapewnieniu jednorodnego stanu naprężenia. Podczas ściskania nie może dojść do utraty stateczności. Dlatego długość części pomiarowej należy wyznaczyć z zależności na krytyczne naprężenia wyboczenia (Ochelski 2004):

$$\frac{P}{bh} = \frac{\pi^2 EJ}{l^2 bh} \quad (5)$$

gdzie: P -siła krytyczna, b, h -szerokość i grubość próbki, E -moduł sprężystości, J - najmniejszy moment bezwładności próbki, l -długość zredukowana części pomiarowej próbki.

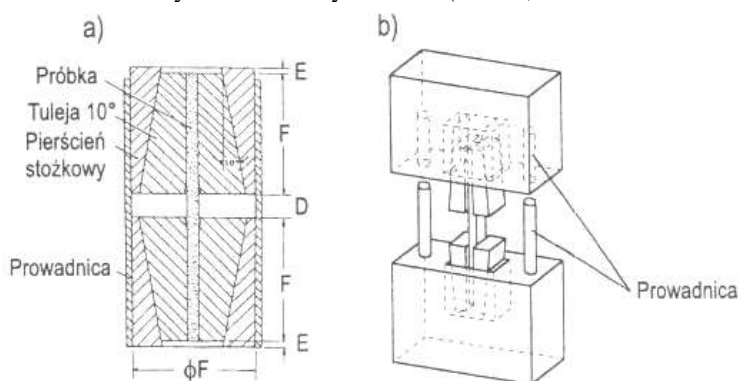
Niszczenie próbek w wyniku ściskania może mieć wiele różnych postaci. Zależy to głównie od zjawiska adhezji, które zaszło między włóknami wzmocnienia i osnową. Niedostateczna adhezja sprzyja niszczeniu próbki przez delaminację, czyli zerwanie połączenia między warstwami kompozytu i wyboczenie cienkich warstw. Gdy adhezja jest większa, można zaobserwować wyboczenie włókien w skali mikro. Powstaje wtedy tak zwane „kolanko” (Daniel, Hsiao i Wooh 1996). Efekt ten przedstawiono na (Rys.4). Gdy adhezja jest bardzo duża, zachodzi ściskanie włókien.

Istnieje wiele metod badań kompozytów na ściskanie. Jednak autor pracy (Mallick 1997) wskazał metodę, która przewidyuje wykorzystanie uchwytów z zaciskami cylindrycznymi jako tę, która zapewnia otrzymanie najbardziej wiarygodnych wyników. Opisana jest ona w normach ISO 8515 oraz ASTM D3410. Próbkę umieszcza się w uchwycie, który może przemieszczać się suwliwie w tulei, zapewniając w ten sposób osiowość obciążenia. Metodę tę zmodyfikowano przez dodanie wkładek między płaszczyznami części uchwytowej próbki a pierścienia stożkowego (Collings, Harvey i Dalziel 1993). Ponadto wykorzystuje się uchwyty z zaciskami klinowymi, których zasada

działania jest zbliżona do prezentowanych powyżej (Carlsson, Adams i Pipes 2013). Na (Rys.5) przedstawiono schematy uchwytów do ściskania próbek kompozytowych.



Rys. 4. Niszczenie włókien w wyniku mikro wybočenja (Daniel, Hsiao i Wooh 1996).



Rys. 5. Próbkki do badań ściskania zamocowane w uchwytach a) z zaciskiem cylindrycznym, b) z zaciskiem klinowym (Collings, Harvey i Dalziel 1993).

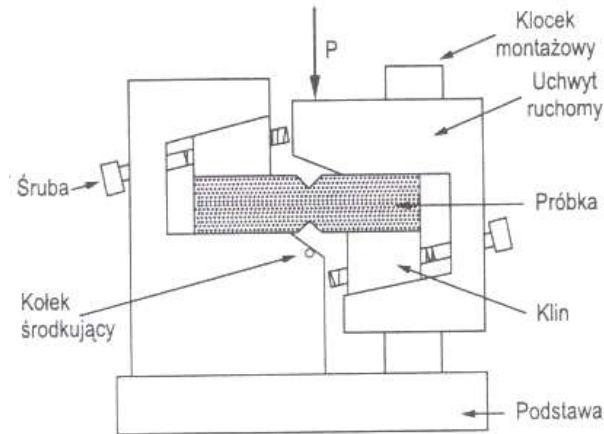
Próba ściskania rur kompozytowych napotyka podobne problemy, jak próba ściskania płaskich próbek. Tu również należy zadbać o osiowość działającego obciążenia, a ponadto należy wzmocnić krawędzie rury, aby zapobiec zgnieceniu.

3.3 Próba ścinania

Z badań na ściskanie kompozytów otrzymuje się wielkości: G_{ij} -moduł sprężystości poprzecznej, T_{ij} – wytrzymałość na ścinanie, γ_{ij} – odkształcenia niszczące. Podobnie, jak przy innych rodzajach prób, tak i w próbie ścinania dąży się do osiągnięcia jednorodnego, czystego ścinania. W pracy (Chatterjee, Adams i Oplinger, 1993) przedstawiono analizę wiarygodności wyników z prób ścinania uzyskanych różnymi metodami. Autorzy ocenili, że metoda skręcania rurki kompozytowej jest najlepsza dla badań ścinania. Końce rurki cienkościennej skleja się w uchwytach, po czym dokonuje skręcenia. Powstające naprężenia styczne na obwodzie i na długości próbki mają rozkład równomierny.

Kolejną metodą wykorzystywaną do wyznaczania wytrzymałości na ścinanie jest próba Josipescu. Próbka posiadająca karby w postaci wycięć w środkowej części jest poddawana czteropunktowemu zginaniu tak, że środek próbki nie jest obciążony przez moment gnący. Zachodzi tam jedynie czyste ścinanie. Metoda ta jest prosta, nie wymaga skomplikowanego oprzyrządowania, wykorzystywane są małych rozmiarów próbki o różnych wartościach kąta ułożenia włókien wzmocnienia. Pomiar odkształceń jest możliwy przez zastosowanie tensometrów naklejonych pod kątem 45° w środkowej części próbki (Ho, Tsai, Morton i Farley 1991; Carlsson, Adams i Pipes 2013). Na (Rys.6) przedstawiono schemat wykonania próby ścinania metodą Josipescu.

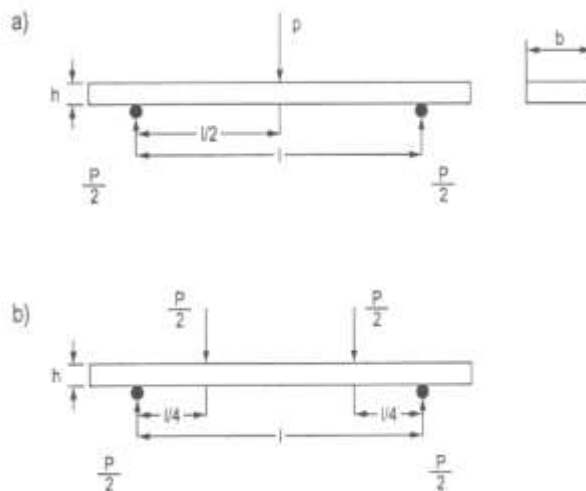
Prócz omówionych wyżej metod, istnieją również metody badań polegające na: skręcaniu płyty kwadratowej, skręcaniu pręta, rozciąganie kompozytu o włóknach $[\pm 45^\circ]$, ścinanie w sztywnych szynach, skręcanie próbek pierścieniowych i inne (Ochelski 2004).



Rys. 6. Schemat obciążenia w próbie Josipescu (Carlsson, Adams i Pipes 2013).

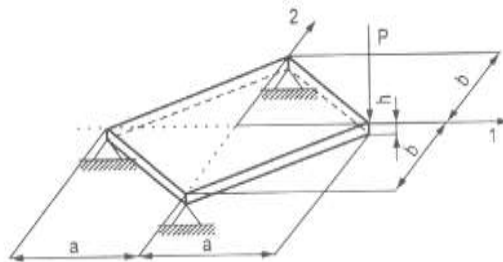
3.4 Próba zginania

Podczas zginania tworzą się w belce naprężenia normalne rozciągające i ściskające oraz naprężenia styczne. Najprostszą metodą generującą zginanie w próbce jest metoda zginania belki prostokątnej. Stosuje się zginanie z trzema lub czterema punktami podparcia. Przy zginaniu czteropunktowym odległość między podporą a trzpieniem obciążającym wynosi $1/3l$ (gdzie l to odległość między podporami). Metoda ta zapewnia powstanie na środku jedynie momentu gnącego. W wyniku tej próby wyznaczyć można moduł sprężystości wzdłużnej zginania - E_x^g , moduł ścinania międzywarstwowego - G_{xz}^g , wytrzymałość na zginanie - R_x^g , oraz naprężenia strzałki ugięcia - δ_p . Podczas tych badań decydujący wpływ na niszczenia ma stosunek odległości między podporami do grubości próbki (l/h) oraz stosunek modułu sprężystości wzdłużnej do modułu ścinania (E_x/G_{xz}). Mała wartość parametru (l/h) i duża wartość (E_x/G_{xz}) sprzyja niszczeniu próbki przez międzywarstwowe ścinanie (Ochelski 2004; Carlsson, Adams i Pipes 2013). Na (Rys.7) przedstawiono schemat obciążenia próbki podczas prób zginania trójpunktowego i czteropunktowego.



Rys. 7. Schemat obciążenia próbek podczas zginania a) trójpunktowego, b) czteropunktowego (Ochelski 2004).

Inna metodą wykorzystywaną podczas badań jest zginanie cienkiej płyty o kształcie rombu. Dzięki wykorzystaniu tej metody możliwe jest wyznaczenie modułów sprężystości wzdłużnej głównych osi symetrii - E_{11}, E_{22} , moduł sprężystości poprzecznej - G_{12} , a także współczynniki Poissona - ν_{12}, ν_{21} . Próbką w kształcie rombu wycięta z płyty kompozytowej jest podparta w trzech punktach, zaś w czwartym obciążona siłą skupioną. Przedstawia to (Rys.8).



Rys. 8. Schemat obciążenia płyty romboidalnej w teście zginania (Wilczyński 1996).

3.5 Pomiar twardości

Pomiarów twardości dokonuje się wciskając wgłębnik o odpowiednim kształcie w badany materiał. Każda z metod badawczych cechuje się innymi kształtami wgłębnika, wartością siły nacisku i czasem działania siły wciskającej.

Metoda wciskania kulki (Brinella) polega na zagłębieniu kulki o średnicy 5 mm w kompozyt, z określonym przebiegiem obciążenia. Początkowo obciążenie wynosi 9,8 N, po czym wywierany jest dużo większy nacisk 49N, 132N, 358N lub 961N trwający 30 sekund. Obciążenie właściwe należy dobrać tak, aby głębokość uzyskanego wgłębienia mieściła się między wartościami $0,15 \pm 0,35$ mm. Głębokość zagłębienia odczytuje się ze wskazań twardościomierza. Twardość to stosunek wartości stosowanej siły do powierzchni odcisku kulki (Ochelski 2004).

Podobną metodą jest metoda Rockwella, w której to miarą twardości jest liczba odwrotnie proporcjonalna do głębokości, na jaką wciśnięto wgłębnik. Różnica między tymi metodami jest taka, że w tej drugiej pomiaru głębokości dokonuje się po fazie nacisku głównego, gdy znów przyłożona jest wartość taka jak w obciążeniu wstępnym. Następuje wtedy powrót naprężeń sprężystych w materiale. Z uwagi na charakter materiałów kompozytowych (materiały lepkosprężyste) bardzo ważne jest przestrzeganie czasów pomiarów. W tej metodzie pomiar powinien nastąpić 15 sekund po zdjęciu obciążenia głównego. Metoda Rockwella ma 4 skale, w których wartość obciążenia wstępnego jest równa 49,07 N. Natomiast obciążenie główne różni się w zależności od stosowanej skali i może wynosić 588,4 N lub 980,7 N. Wgłębnikami są kulki stalowe o różnych średnicach (Ochelski 2004).

Ponadto do badań kompozytów o niskiej twardości, np. elastomerowych, wykorzystuje się metodę Shore'a. Polega ona na pomiarze głębokości wciśnięcia stożkowego wgłębnika. Specyfikę tej metody opisuje dokładniej norma PN-ISO 868:1998.

4. Podsumowanie

W niniejszej pracy przedstawiono wybrane metody badań materiałów kompozytowych w warunkach quasi-stycznego jednoosiowego obciążenia. Na podstawie tych badań określa się całość charakterystyk sprężystości i wytrzymałości. Najczęściej stosowanymi badaniami są próby rozciągania i ściskania. Na podstawie wyników z tych prób określa się szereg właściwości mechanicznych materiału. Jako uzupełniające można traktować próby ścinania, zginania i twardości. Poza tymi metodami badań wyróżnić można także badania w złożonych stanach naprężenia. Badania te łączą obciążenia co najmniej dwóch rodzajów, na przykład rozciąganie ze ściskaniem. Próby tego typu wymagają specjalistycznej aparatury, jednak dają lepsze odwzorowanie warunków rzeczywistych, w jakich znajduje się badany element konstrukcyjny.

Z uwagi na charakter i budowę kompozytów (anizotropia, niejednorodność, lepkosprężystość) dla uzyskania pełnej wiedzy o właściwościach danego materiału konieczne jest

wykonanie większej liczby badań, aniżeli w przypadku materiałów konwencjonalnych. Lepkosprężystość charakteryzuje głównie kompozyty o osnowie polimerowej, dlatego bardzo ważne jest zachowanie stałej prędkości obciążenia podczas badań. Podczas badań kompozytów dochodzi do różnych postaci zniszczenia próbek. Wpływ mają tutaj rodzaj zastosowanych składników kompozytu oraz adhezja między tymi składnikami.

5. Literatura

- Carlsson LA, Adams DF, Pipes RB (2013) Basic Experimental Characterization of PolymerMatrix Composite Materials. *Polymer Reviews*, 32(2), strony 277-302.
- Chatterjee S, Adams DF, Oplinger DW (1993) Test methods for composites. Vol. 3, Shear test methods. U.S Government printing office .
- Collings TA, Harvey RJ, Dalziel AW (1993) The use of elevated temperature in the structural testing of FRP components for simulating the effects of hot wet environment exposure. *Composites*, 24(8).
- Daniel JM, Hsiao HM, Wooh SC (1996) Failure mechanisms in thick composite under compressive loading. *Composites*.
- Gontarz J, Podgórski J (2014) Wyznaczanie wytrzymałości na rozciąganie betonu i skał metodą "brazylijską" w konfrontacji z zastosowanym kryterium zniszczenia materiału. *Budownictwo i Architektura*, 2(13): 191-200.
- Hart-Smith LJ (1988) Some observations about test specimens and structural analysis for fibrous composites. ASTM STP(1059).
- Ho H, Tsai MY, Morton J et al.. (1991). An evaluation of Josipescu specimen for composite materials shear property measurement. *Center of Composite Materials and Structures*(8).
- Hyla I (1978) Wybrane zagadnienia z inżynierii materiałów kompozytowych. Warszawa: PWN.
- Mallick PK (1997) Composites engineering handbook. New York, Basel, Hong Kong.
- Ochelski S (2004) Metody doświadczalne mechaniki kompozytów konstrukcyjnych. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- Wilczyński AP (1996) Polimerowe kompozyty włókniste. Warszawa: WNT.

6. Podziękowania

Praca powstała w ramach dofinansowania pracy młodych naukowców RMN Nr 955/2018 pt.: „Badania eksperymentalne i numeryczne energochłonności struktur kompozytowych wzmocnionych tkaninami auksetycznymi”.

12. Materiały auksetyczne do ochrony przed skutkami wybuchu i rażenia pociskiem

Auxetic materials to protect against the effects of explosion and projectile penetration

Michał Kwietniewski, Danuta Miedzińska

Katedra Mechaniki i Informatyki Stosowanej, Wojskowa Akademia Techniczna

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

Słowa kluczowe: TNT, penetracja, sandwich, panel, deflektor

Streszczenie

Auksetyczne panele warstwowe zostały wynalezione dla poprawy bezpieczeństwa osób znajdujących się w pojazdach wojskowych narażonych na działanie ładunku wybuchowego lub bezpośredniego rażenia pociskiem. Panele te mają zaabsorbować część energii fali uderzeniowej. Jest to możliwe dzięki niekonwencjonalnemu zachowaniu struktur auksetycznych podczas obciążenia. Mianowicie, rozciągając taki materiał poszerza się on w przynajmniej jednym kierunku poprzecznym do kierunku działania obciążenia. Cechę tą opisuje ujemna wartość współczynnika Poissona. Ta anomalna właściwość generuje zupełnie inny rozkład naprężeń niż w strukturach konwencjonalnych. Panele auksetyczne pozornie zwiększają gęstość struktury w punkcie działania siły, tym samym wzmacniając strefę największych naprężeń. Stąd można je także określić mianem materiałów smart. W prezentowanej pracy przedstawiono szereg różnego typu paneli auksetycznych oraz porównania ich skuteczności z podobnymi panelami nieauksetycznymi. Obiekty badawcze poddane były działaniu fali detonacyjnej powstałej w skutek wybuchu ładunku, a także bezpośrednio narażone na działanie pocisku. Wszystkie te badania przeprowadzono w celu odwzorowania zagrożeń, z jakimi mają do czynienia żołnierze na polu walki. Ponadto przedstawiono analizy mające na celu optymalizację struktur auksetycznych. Rozpatrywano różne warianty grubości płyt paneli, różne wysokości i grubości ścianek komórek struktury, a także odległość i moc rażenia ładunku, najczęściej wyrażoną w kilogramach trotylu. Ponadto głębokiej analizie poddano metodę ułożenia warstw struktury auksetycznej w panelu. Rozważano ułożenie warstw w jednym kierunku, a także naprzemiennie obróconych o kąt 90° . Analizowano także kształt geometryczny deflektora, który można umieścić pod podwoziem pojazdu. W badaniach zamieszczonych w tej pracy autorzy rozpatrują również zastosowanie paneli auksetycznych na drzwiach oraz na nadwoziu pojazdów. Prezentowane badania opierały się głównie o symulacje numeryczne przy użyciu Metody Elementów Skończonych. Wszystkie zaprezentowane wyniki badań wskazywały większą energochłonność paneli auksetycznych w porównaniu do paneli o standardowej budowie, posiadającej najczęściej rdzeń o strukturze plastra miodu, co świadczy o ich potencjale użytkowym w tej dziedzinie nauki.

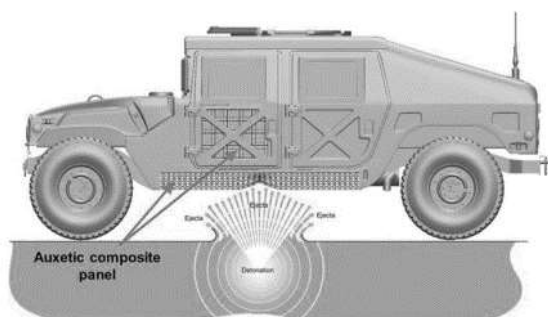
1. Wstęp

Materiały auksetyczne cechują się ujemną wartością współczynnika Poissona, wykazują się przez to anomalnym zachowaniem podczas rozciągania i ściskania. Podczas rozciągania materiał taki zwiększa swoje wymiary w kierunkach poprzecznych. Podczas ściskania natomiast zmniejsza, co doprowadza do pozornego zagęszczenia obszaru, w którym przyłożona jest siła. Ta zależność skłoniła wielu naukowców do badań nad zastosowaniem tych materiałów na pancerze dla pojazdów, kamizelki i kurtyny ochronne. Skutkiem wybuchu lub rażenia pociskiem jest najczęściej penetracja przez karoserię pojazdu. Wyzwaniem obecnie jest stworzenie dodatkowych paneli ochronnych, które zniwelują skutki wybuchu, przy jednoczesnym zachowaniu niewielkiej masy i wymiarów. Naprzeciw tym potrzebom wychodzą panele kompozytowe z rdzeniami ze struktur auksetycznych. Przegląd literatury zamieszczony w rozdziale drugim przedstawia problem badań nad efektywnością zastosowania paneli ochronnych wykonanych z materiałów auksetycznych do ochrony pojazdów przed działaniami fali uderzeniowej i pocisków.

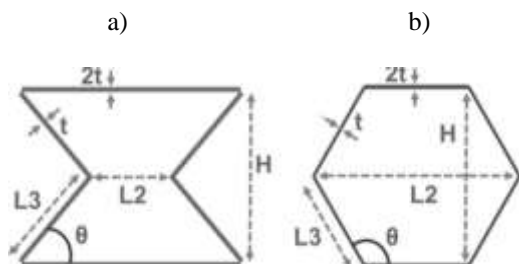
2. Auksetyczne panele ochronne

W pracy (Imbalzano i in. 2018; Ma i in. 2010) opisano wpływ geometrii rdzeni płyt warstwowych pod kątem ich odporności na obciążenia impulsowe. Autorzy wskazują wzrost zainteresowania lekkimi kompozytowymi panelami o zastosowaniu ochronnym dla celów wojskowych i cywilnych. Jednym z nich jest ich propozycja zastosowania lekkiego opancerzenia pojazdów wojskowych na drzwiach oraz podwoziu. Miejsca zastosowania paneli na pojeździe przedstawiono na (Rys. 1).

W analizach numerycznych rozważano wewnętrzne rdzenie paneli wykonane z materiałów auksetycznych oraz konwencjonalnych o strukturze plastra miodu. Dynamiczne zachowania tych struktur były badane numerycznie, biorąc pod uwagę zależność od szybkości odkształceń. Przedmiotem badań były dwa typy materiału rdzenia. Struktura plastra miodu (HU) oraz struktura auksetyczna o wklęsłej komórce „re-entrant” (AU), która określana jest najpopularniejszą strukturą wykazującą ujemną wartość współczynnika Poissona. Na (Rys. 2) przedstawiono kształt komórek oraz wymiary charakterystyczne tych struktur. Obie komórki parametryzowano przez zmianę kąta θ , wysokości H oraz stosunku długości $r_l = L_2/L_1$ (Imbalzano i in. 2018).



Rys. 1. Zastosowanie lekkiego pancerza auksetycznego do ochrony pojazdów wojskowych (Imbalzano i in. 2018).



Rys. 2. Schemat geometrii 2D: a) struktury auksetycznej wklęsłego plastra miodu (AU), b) struktury plastra miodu (HU) (Imbalzano i in. 2018).

Autorzy pracy (Imbalzano i in. 2018) przedstawiają także metodę analityczną wyznaczania parametru dynamicznej wytrzymałości na zgniatanie (dynamic crushing strength) warstwowych paneli. Wzór określający wartość tego parametru przyjmuje postać (Imbalzano i in. 2016) (Imbalzano i in. 2015):

$$\frac{\bar{\sigma}}{\sigma_{ys}} = A_1(\rho^*)^2 + \frac{\rho^*}{1-B_1\rho^*} \frac{\rho_s v^2}{\sigma_{ys}} \quad (1)$$

gdzie: σ_{ys} - granica plastyczności, A_1 - fitting parameter, $\rho^* = \frac{\rho}{\rho_s}$ - relative density, ρ - gęstość, ρ_s - gęstość chwilowa, v - współczynnik Poissona.

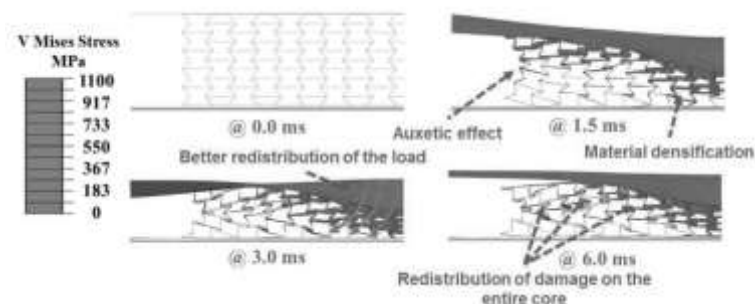
Model analityczny został zwalidowany eksperymentalnie i numerycznie w pracach (Ruan i in. 2003), (Reid i Peng, 1997), (Qiu i in. 2009). Został on przyjęty do walidacji modelu

numerycznego prezentowanego przez autorów (Imbalzano i in. 2018). Konwencjonalny panel HU o wymiarach 400 x 200 mm poddano działaniu uderzenia z różną prędkością, przy metodzie analitycznej był to zakres 5-100 m/s, zaś w metodzie numerycznej rozpatrywano 5 prędkości (5, 20, 40, 70, 100 m/s). Uzyskana wartość wytrzymałości na zgniatanie $\bar{\sigma}$ przy różnych prędkościach zastała odniesiona do granicy plastyczności σ_{ys} i naniesiona na wykres z wynikami analitycznymi. Na podstawie wykresu stwierdzono zgodność wyników obu metod.

W prezentowanej przez autorów pracy (Imbalzano i in. 2018) przeprowadzono analizy numeryczne na panelach plastra miodu (ze zmiennymi parametrami: $\theta = 120^\circ - 160^\circ$ i $r_L = 1,5 - 3,5$) oraz na panelach auksetycznych (ze zmiennymi parametrami: $\theta = 30^\circ - 70^\circ$ i $r_L = 0,3 - 0,7$). Oba panele poddano działaniu uderzenia z prędkościami (5, 20, 40, 70 i 100 m/s). Wyniki analiz panelu auksetycznego wykazały spadek wytrzymałości na zgniatanie wraz ze wzrostem kąta θ oraz wzrost wytrzymałości wraz z wzrostem parametru r_L . Dodatkowo zaprezentowano wyniki, według których panel plastra miodu wykazuje większą wytrzymałość na ściskanie dla powiększającego się kąta θ oraz r_L . Ten wzrost wytrzymałości jest zbieżny ze wzrostem sztywności struktur o smukłych kształtach rdzeni. Wyniki poświadczające większą odporność paneli auksetycznych w porównaniu do paneli konwencjonalnych z rdzeniem o strukturze plastra miodu przedstawiono również w pracy (Mohamed i in. 2016).

W kolejnych akapitach pracy (Imbalzano i in. 2018) autorzy dokonują analizy mającej na celu optymalizację geometrii komórki rdzenia auksetycznego pod kątem najkorzystniejszej wartości współczynnika Poissona. Dalsze obliczenia numeryczne dotyczą poddania obu paneli o porównywalnej gęstości działaniu fali uderzeniowej, która pochodzi z wybuchu 300g TNT.

Na (Rys. 3) przedstawiono kolejne fazy niszczenia panelu auksetycznego w wyniku działania fali uderzeniowej. W wyniku wybuchu struktura pozornie zagęszcza się w okolicy centrum działania fali. Ponadto na zewnętrznej części zaobserwować można wypukłość. Powyższe cechy są charakterystyczne dla materiałów auksetycznych. Błacha czołowa umożliwia lepszą dystrybucję obciążenia impulsowego. Betonowa podstawa nie zostaje uszkodzona, zaś naprężenia, jakie w niej wystąpiły osiągnęły 32 MPa. Największe obciążenie nastąpiło w początkowej fazie wybuchu. Rdzeń auksetyczny był ścisany na większej powierzchni, przez co siła przypadająca na jednostkę powierzchni była mniejsza.



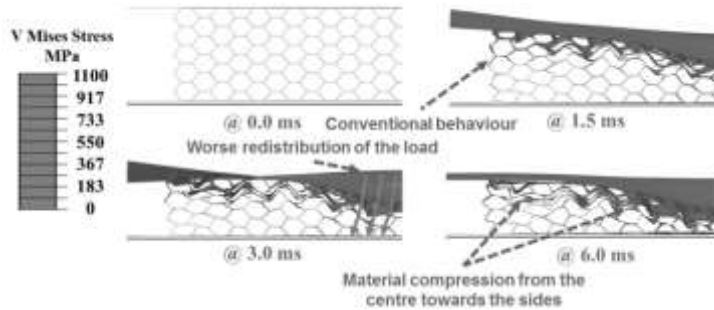
Rys. 3. Etapy niszczenia panelu auksetycznego (Imbalzano i in. 2018).

Analizy panelu konwencjonalnego nie wykazały efektu pozornego zagęszczania w miejscu obciążenia. Komórki rdzenia miały tendencję do rozszerzania się na zewnątrz i progresywnego niszczenia od środka obciążenia. Proces niszczenia panelu ze strukturą plastra miodu przedstawiono na (Rys. 4).

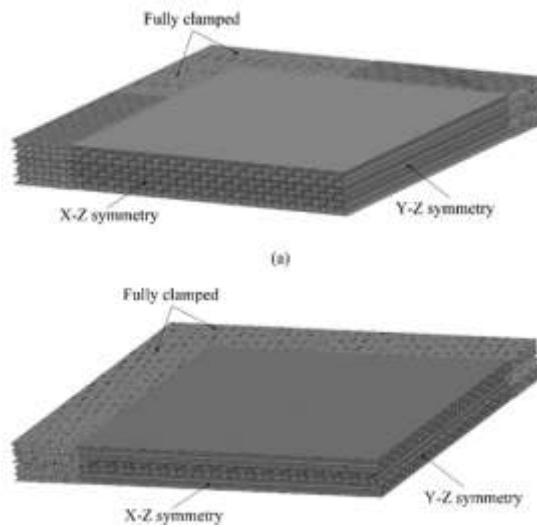
Autorzy pracy (Imbalzano i in. 2018) wykazali, że panel auksetyczny absorbuje energię wybuchu bardziej równomiernie, co przekłada się na lepszą wytrzymałość panelu.

Praca (Jin i in. 2016) przedstawia badania przeprowadzone na auksetycznej strukturze o rdzeniu posiadającym kształt wklęsłych plastrów miodu. Celem badań była obserwacja dynamicznych reakcji i odporności na wybuch wklęsłych struktur plastra miodu. Obciążenie wybuchem badano numerycznie przy użyciu solwera LS-Dyna. Symulacje przeprowadzono na trójwarstwowych panelach o dwóch typach zorientowania warstw. W pierwszym panelu kierunek

wszystkich warstw jest taki sam. W drugim, panel środkowy jest ustawiony poprzecznie ($0^\circ/90^\circ$). Model utwierdzono na zewnętrznych węzłach panelu i nadano warunki symetrii, tak jak na (Rys. 5). W efekcie obszar podatny na działanie fali uderzeniowej w modelu ma rozmiar 125 mm x 125 mm dla 1/4 modelu. Model panelu został przygotowany z elementów powłokowych Belytschko-Tasy. Przy modelowaniu przyjęto, że ładunek wybuchowy ma cylindryczny kształt oraz masę 25g TNT. Ładunek przyłożono nad środkową częścią panelu. Model TNT zbudowano z elementów bryłowych wykorzystując opis Arbitrary Lagrange Euler (ALE).



Rys. 4. Etapy niszczenia panelu konwencjonalnego (Imbalzano i in. 2018).

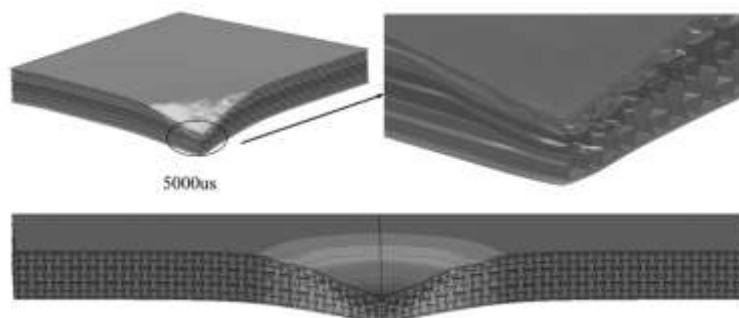


Rys. 5. Model MES wraz z warunkami brzegowymi a) zorientowany jednokierunkowo, b) zorientowany naprzemiennie ($0^\circ/90^\circ$) (Jin i in. 2016).

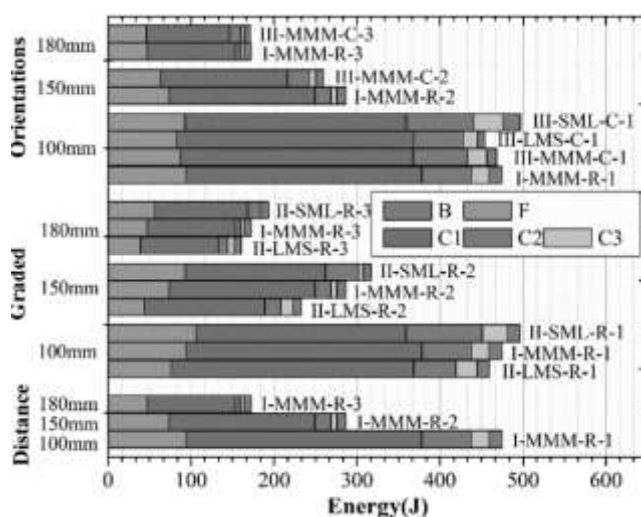
W symulacjach założono, że panele wykonane były z aluminium i modelowano je materiałem *MAT_PLASTIC_KINEMATIC, zaś model ładunku wybuchowego materiałem *MAT_HIGH_EXPLOSIVE_BURN. Typowe dla modelowania TNT w numeryce jest równanie Jones-Wilkins-Lee (JWL). Zdefiniowano model kontaktu między produktami detonacji a wierzchnią warstwą panelu przy użyciu algorytmu *CONTACT_ERODING_SURFACE_TO_SURFACE. Deformację panelu przedstawiono na (Rys.6).

Przygotowano symulacje według konfiguracji: literami rzymskimi I-III oznaczono nr wariantu, następnie litery S, M, L (small, medium, large) oznaczają odpowiednio wielkość komórki panelu, kolejno litery: R - ułożenie równoległe warstw, L - ułożenie warstw krzyżowo. Ostatnia arabska litera alfabetu oznacza odległość ładunku TNT od panelu (1-100mm, 2-150mm, 3-180mm). Oznaczono je przez: F-frontowa płyta aluminiowa; C1, C2, C3 - kolejne warstwy rdzenia; B - płyta

aluminiowa na spodzie panelu. Wyniki prezentowane na (Rys. 7) zostały sporządzone według takiej samej konfiguracji.



Rys. 6. Typowa deformacja panelu auksetycznego dla konfiguracji I-MMM-R-1 (Jin i in. 2016).



Rys. 7. Energia zaabsorbowana w poszczególnych warstwach panelu (Jin i in. 2016).

W pracy (Hou i in. 2015) autorzy opisują, że rdzenie o strukturze auksetycznej, falistej, zorientowane naprzemiennie wykazują lepszą odporność na deformacje oraz pochłanianie energii. Tę zależność potwierdzają także wyniki zawarte w prezentowanej powyżej pracy (Jin i in. 2016). Ponadto wykazano, że rdzenie o większej grubości ścianki na górnej warstwie, a mniejszej na dolnej wykazują lepszą wytrzymałość na działanie ładunku wybuchowego niż rdzenie o jednorodnej grubości ścianki. Najlepszą zdolność do absorbowania energii wykazały panele z krzyżowo ułożonymi warstwami z płytą warstwy wierzchniej o większej grubości.

Autorzy pracy (Yang i in. 2013) przedstawiają numeryczne analizy odporności balistycznej paneli warstwowych z rdzeniem z piany aluminiowej oraz auksetycznego plastra miodu. Oba panele składają się z aluminiowych płyt na zewnątrz oraz rdzeni o różnej geometrii w środku. Rozpatrywano panele o zróżnicowanych parametrach geometrycznych. Płyty zewnętrzne miały grubość H_f – 0,6, 1,0 i 2,0 mm. Rdzenie wykonano w różnym stopniu zagęszczenia struktury (relative densities) ω – 5%, 15%, i 20% oraz posiadały różne wysokości H_c – 24 i 48 mm. Panele poddano uderzeniu przez pocisk o kształcie cylindrycznym ze sferycznym zakończeniem. Analizie poddano uderzenia z różnymi prędkościami pocisku: 380, 400, 410, 425, 500, 600 m/s. Do analiz użyto Metody Elementów Skończonych wykorzystując oprogramowanie LS Dyna.

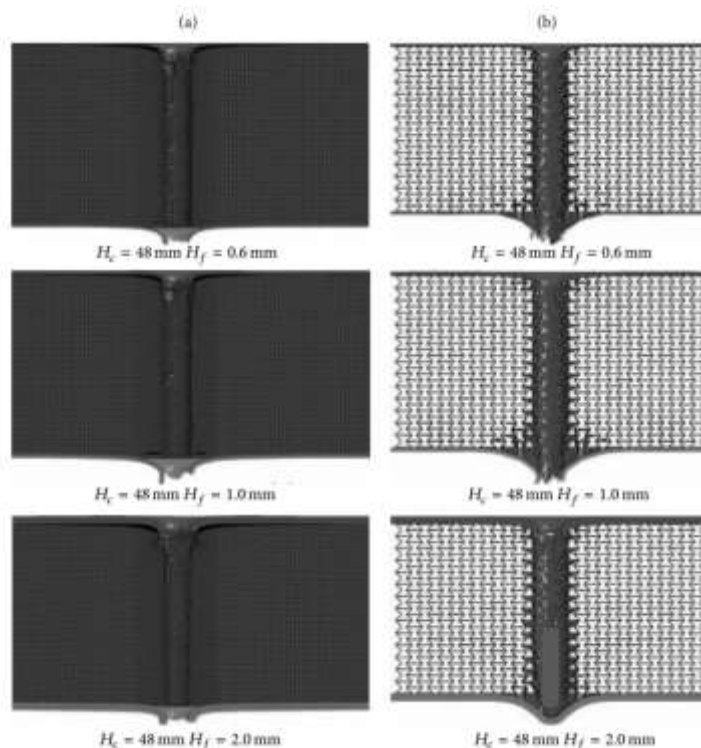
Dokonano walidacji modeli numerycznych panelu z pianą aluminiową na podstawie eksperymentalnych prób balistycznych, których wyniki zamieszczono w pracy (Hou i in. 2010).

Natomiast walidacji modelu panelu auksetycznego dokonano wykonując quasistatyczne próby przebijałości penetratorem z zakończeniem w kształcie stożka. W obu przypadkach badania walidacyjne dowiodły poprawności wykonania modeli numerycznych.

Przeprowadzono symulacje wielu wariantów geometrycznych omawianych paneli. Wizualizację uzyskanych wyników na przykładzie paneli o wysokości rdzenia 48 mm i różnej grubości płyty wierzchniej przedstawiono na (Rys. 8). Energia perforacji jest wielkością, która opisuje energię zaabsorbowaną przez panel. Została obliczona z zależności na energię kinetyczną (Hou i in. 2010):

$$E_p = \frac{1}{2} m_p (V_i^2 - V_r^2) \quad (2)$$

gdzie: m_p - masa pocisku, V_i - prędkość początkowa pocisku, V_r - prędkość końcowa pocisku.



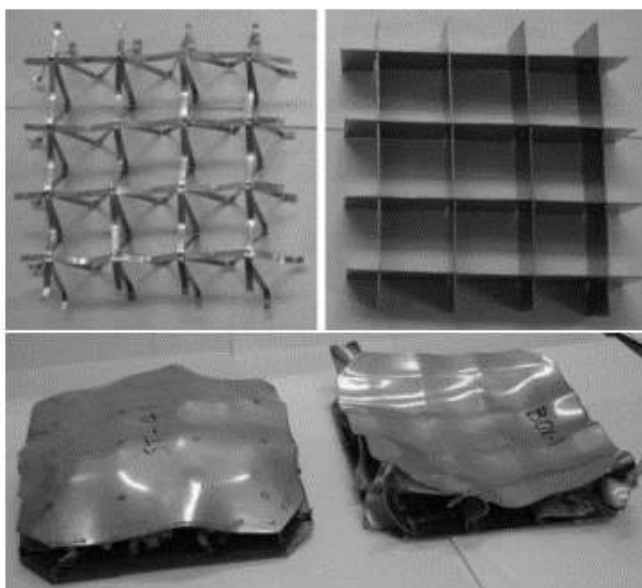
Rys. 8. Stopień przebicia paneli o zmiennej grubości płyt wierzchnich (Yang i in. 2013).

Wyniki prezentowane w pracy (Yang i in. 2013) dowodzą lepszej skuteczności przed przebiciem paneli z rdzeniem auksetycznym niż paneli z rdzeniem z piany aluminiowej. Wniosek ten został potwierdzony po przeanalizowaniu wielu konfiguracji gdzie zmiennymi parametrami były: gęstość struktury odniesiona do gęstości referencyjnej, wysokość rdzenia, prędkość pocisku.

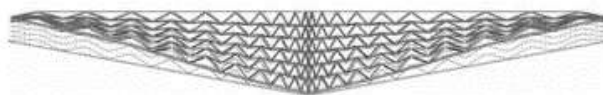
Cechą charakterystyczną auksetyków jest pozorne zagęszczanie struktury w punkcie największego obciążenia. Najlepiej dowodzi tego test przedstawiony w pracy (Ma i in. 2010), uderzenia falą ciśnienia w panel auksetyczny oraz konwencjonalny. Skutki tego testu przedstawiono na (Rys. 9). Widać wyraźnie, że środkowa część, w której kumulowało się uderzenie jest mniej zdeformowana niż brzegi panelu, które są bardziej podatne. Takie zachowanie jest pożądane przy konstruowaniu deflektorów dla podwozi pojazdów wojskowych, gdyż reaguje na falę wybuchu przez zmianę kształtu i zwiększanie kąta rozpraszania energii, co minimalizuje skutki wybuchu. Deflektor zaprojektowany w ten sposób przedstawiono na (Rys. 10). Dodatkowo autorzy proponują zastosowanie deflektora o niejednorodnej sztywności. Koncepcja ta przewiduje zastosowanie bardziej podatnego materiału na brzegach deflektora, zaś dużo bardziej sztywnego na środku. Pozwoli to na uzyskanie większych odkształceń na brzegach, czyli większe ich ściśnięcie a co za tym idzie osiągnięcie jeszcze większego kąta rozpraszania energii. W konsekwencji, deflektor reagował będzie

na wybuch zmieniając swój kształt w taki sposób, aby zminimalizować pochłanianie energii wybuchu przez pojazd, (Ma i in. 2010). W praktyce deflektor ten może być zbudowany ze strzałkowych struktur auksetycznych. Są to taśmy stalowe formowane na kształt ostrosłupów. Sztywność takiej struktury reguluje się przez dobranie odpowiedniego kąta wierzchołkowego ostrosłupa. Widoczne różnice w wymiarze tego kąta między strukturą na środku a strukturą na brzegu przedstawiono na (Rys. 10).

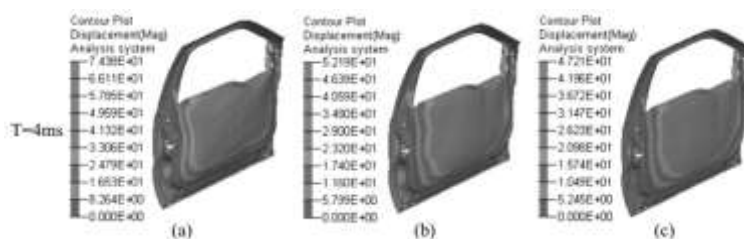
Kolejna praca (Wang i in. 2018) potwierdza korzystny wpływ zastosowania wkładki absorbującej energię wybuchu skierowanego w drzwi pojazdu. Wartości przemieszczeń wewnętrznego płaszcza drzwi przedstawiono na (Rys. 10). Autorzy przeprowadzili analizy porównawcze bez wkładki oraz z wkładką auksetyczną i wkładką auksetyczną zoptymalizowaną. Optymalizacja polegała na zbudowaniu wkładki z warstw struktury auksetycznej o różnej grubości tworzącej ją komórki.



Rys. 9. Panel auksetyczny(po lewej) oraz panel konwencjonalny (po prawej) poddany próbie uderzenia falą ciśnienia. (Ma i in. 2010).



Rys. 10. Deflektor V-kształtny o stopniowo osłabianej sztywności podczas deformacji wywołaną siłą wybuchu (Ma i in. 2010).



Rys. 11. Przemieszczenie wypadkowe wewnętrznego poszycia drzwi pojazdu podczas wybuchu. a) bez wkładki absorpcyjnej, b) z wkładką z materiału auksetycznego, c) z zoptymalizowaną wkładką z materiału auksetycznego (Wang i in. 2018).

3. Podsumowanie

W niniejszym opracowaniu przedstawiono przegląd literatury, który dotyczył wykorzystania kompozytowych paneli auksetycznych, poddanych działaniu sił impulsowych (wybuchu lub przebiecia pociskiem). Prace zaprezentowane w przeglądzie skupiały się głównie na badaniach struktur o kształcie wklęsłego plastra miodu, jako najbardziej powszechnego i obiecującego pod względem energochłonności. Badania we wszystkich przypadkach wykazały większą skuteczność paneli wytworzonych z materiałów auksetycznych. Materiały auksetyczne są obiecującymi strukturami ochronnymi przeciw ładunkom wybuchowym, ponieważ wykazały one zdolność do wydajniejszego rozpraszania i zmniejszania przekazywanej energii do wnętrza pojazdu niż konwencjonalne panele ochronne.

4. Bibliografia

- Hou S, et al. (2015) Experimental and numerical studies on multi-layered corrugated sandwich panels under crushing loading. *Composite Structures* 126: 371-385.
- Hou W, Zhu F, Lu G i Fang D. N. (2010) Ballistic impact experiments of metallic sandwich panels with aluminium foam core. *International Journal of Impact Engineering*, 37(10): 1045-1055.
- Imbalzano G, et al., (2015) Three-dimensional modelling of auxetic sandwich panels for localised impact resistance. *Journal Sandwich Structure Material* 19(3): 291-316.
- Imbalzano G, et al., (2016) A numerical study of auxetic composite panels under blast. *Compos Struct* 135: 339-352.
- Imbalzano G, et al., (2018) Blast resistance of auxetic and honeycomb sandwich panels. *Composite Structures* 183: 242-261.
- Jin X, et al., (2016) Dynamic response of sandwich structures with graded auxetic. *Composites Part B* 106: 206-217.
- Ma ZD et al., (2010) Functionally-graded npr (negative poisson's ratio) material for a blast-protective deflector. *NDIA Ground Vehicle Systems Engineering and Technology Symposium*, The raport.
- Mohamed RA, Lawaty SM i El-Butch AM, (2016) Ballistic impact response of an aluminum sandwich panel with auxetic honeycomb core structure. *Conference Paper* 17 .
- Qiu X, Zhang J i Yu T, (2009) Collapse of periodic planar lattices under uniaxial compression, part II: Dynamic crushing based on finite element simulation. *International Journal of Impact Engineering* 36(10-11):1231-1241.
- Ruan D, et al., (2003) In-plane dynamic crushing of honeycombs—a finite element study. *International Journal of Impact Engineering*, 28(2):161-182.
- Wang CY, et al., (2018) Multi-objective explosion-proof performance optimization of a novel vehicle door with negative Poisson's ratio structure. *Structural and Multidisciplinary Optimization* 58(4): 1805-1822.
- Yang S, et al., (2013) A comparative study of ballistic resistance of sandwich panels with aluminum foam and auxetic honeycomb cores. *Advances in mechanical eEngineering* 5: 1-15.

5. Podziękowania

Praca powstała w ramach dofinansowania pracy młodych naukowców RMN Nr 955/2018 pt.: „Badania eksperymentalne i numeryczne energochłonności struktur kompozytowych wzmocnionych tkaninami auksetycznymi”.

13. Rola efektu podstawnikowego w sprzężeniu π -elektronowym w N-podstawionym karbazolu

The role of the substituent effect on π -electron conjugation in N-substituted carbazole

Małgorzata Leszczyńska

Katedra Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej, Wydział Chemii,
Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole
Opiekun naukowy: Krzysztof Ejsmont

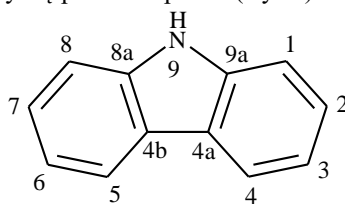
Słowa kluczowe: nowe materiały optoelektroniczne na bazie związków organicznych, pochodne karbazolu, struktura π -elektronowa, ilościowe indeksy aromatyczności, przerwa energetyczna pomiędzy orbitalami HOMO-LUMO

Streszczenie

Modyfikacja właściwości optoelektronowych materiałów organicznych w wielu przypadkach sprowadza się do wywołania zmian w ich strukturze elektronowej, a w szczególności w π -elektronowej delokalizacji w obrębie całej molekuly. Dużą uwagę zajmują w tych badaniach układy skondensowane zawierające pierścienie aromatyczne, niearomatyczne oraz heteroatomy. Do układów tych można zaliczyć, między innymi, karbazol i jego pochodne, który znajduje zastosowanie w organicznych materiałach optycznych i elektronowych. W niniejszej publikacji zaprezentowano wyniki z przeprowadzonych badań nad wpływem podstawienia pierścienia fulwenowego na atomie azotu oraz podstawników o zróżnicowanym charakterze elektronowym ($X = -NO$, $-NO_2$, $-CN$, $-CF_3$, $-COCH_3$, $-Cl$, $-F$, $-H$, $-OH$, $-NH_2$, $-NMe_2$) w pozycji 3, na aromatyczność poszczególnych pierścieni karbazolu jak również pierścienia fulwenowego. Zmiany w strukturze elektronowej pierścieni tworzących analizowane układy śledzono przy użyciu ilościowych indeksów aromatyczności bazujących na różnorodnych kryteriach, a mianowicie: geometrycznych (HOMA - z ang. Harmonic Oscillator Model of Aromaticity), magnetycznych (NICS - z ang. Nucleus-Independent Chemical Shift) oraz elektronowych (PDI - z ang. *para*-Delocalizations Index) oraz H_{RCF} będący sumą energii kinetycznej i potencjalnej w punkcie krytycznym rozkładu gęstości elektronowej pierścienia. Na podstawie wyznaczonych wartości tych indeksów stwierdzono, iż w analizowanych układach spowodowano ruch elektronów π , powodujący zmiany poziomu aromatyczności poszczególnych pierścieni. Ponadto, w analizowanych układach stwierdzono obniżenie przerwy energetycznej pomiędzy poziomami orbitali HOMO i LUMO o około 1 eV w stosunku do niepodstawionego karbazolu. Pozwala to przypuszczać, iż układy te powinny potencjalnie być lepszymi przewodnikami elektrycznymi niż niepodstawiony karbazol.

1. Wstęp

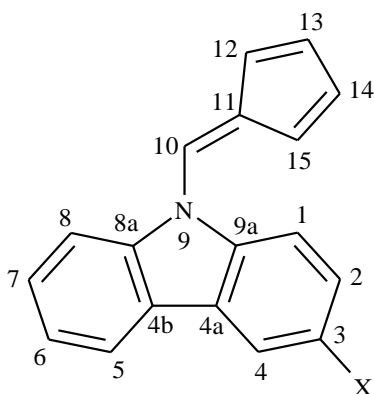
Karbazol jest heterocyklicznym związkiem aromatycznym o budowie bazującej na szkielecie węglowym fluorenu. Na jego strukturę składają się trzy skondensowane pierścienie: dwa benzenowe i pomiędzy nimi znajdujący się pierścień pirolu (Rys.1).



Rys. 1. Wzór strukturalny karbazolu.

Zainteresowanie tym związkiem i jego pochodnymi związane jest z jego właściwościami optycznymi (Zhang i in. 1997) oraz elektronicznymi (Moerner i in. 1994). W związku z tym, na

przykład, polimery zawierające w swej strukturze pierścień karbazolowy znajdują zastosowanie w elektronice i fotonice (Burroughes i in. 1992, Meerholz i in. 1990). Innym przykładem zastosowania polimerów zawierających w swej strukturze karbazol, jest polivinylocarbazol, który wykorzystywany jest w elektrofotografii (Grazulevicius i in. 2003). Karbazol i jego pochodne ze względu na ich właściwości fluorescencyjne stosowane są do produkcji diod elektroluminescencyjnych (OLED, z *ang.* Organic Light-Emitting Diode) (Hudson i in. 2012), organicznych tranzystorów polowych (OFETs, z *ang.* Organic Field-Effect Transistor) oraz urządzeń fotowoltaicznych (Blouin i in. 2008). Dzięki swym właściwościom biologicznym, pochodne karbazolu (Sarswat i in. 2011) znajdują zastosowanie jako składniki preparatów farmaceutycznych, w tym na przykład leków przeciwnowotworowych (Zhao i in. 1997). Rozwój technologiczny w obszarze elektroniki, bazujący na materiałach organicznych koncentruje się na poszukiwaniu nowych materiałów oraz modyfikowaniu istniejących, w celu poprawiania ich parametrów eksploatacyjnych. Działania te polegają głównie na ulepszaniu właściwości przede wszystkim optycznych i elektronicznych układów organicznych. Właściwości optyczne i elektroniczne karbazolu i jego pochodnych w istotny sposób zależą od ich struktury π -elektronowej, której modyfikowanie różnymi czynnikami może być ważnym narzędziem do projektowania nowych układów organicznych znajdujących zastosowanie w optyce i elektronice. Wśród wielu sposobów modyfikacji struktury π -elektronowej układów organicznych, do najważniejszych należy zaliczyć: kondensowanie pierścieni aromatycznych z niearomatycznymi oraz podstawianie grupami funkcyjnymi o zróżnicowanym charakterze elektronowym. W przypadku na przykład układów bazujących na karbazolu, stosuje się lokowanie podstawników w pozycję 3 lub 3 i 6, co powoduje największe zauważalne zmiany w ich strukturze elektronowej a w szczególności delokalizacji elektronów π (Ahmed i in. 2011). Zatem poznanie czynników determinujących strukturę π -elektronową, a w szczególności układów aromatycznych, stanowi punkt wyjścia w projektowaniu nowych materiałów o zadanych właściwościach. Zmiany w strukturze π -elektronowej pociągają za sobą obniżenie lub wzrost poziomu aromatyczności w tych układach, co można monitorować stosując ilościowe indeksy aromatyczności. Indeksy te oparte są o różne kryteria, wśród których do najważniejszych można zaliczyć: geometryczne (HOMA z *ang.* Harmonic Oscillator Model of Aromaticity) (Kruszewski i in. 1972), magnetyczne (NICS z *ang.* Nucleus-Independent Chemical Shift) (Schleyer i in. 1996) oraz elektronowe (PDI z *ang.* *para*-Delocalization Index) (Poater i in. 2004).



Rys. 2. Wzór strukturalny analizowanych pochodnych karbazolu (X = NO, NO₂, CN, CF₃, COCH₃, Cl, F, H, OH, NH₂, NMe₂) wraz z numeracją atomów.

Głównym celem prezentowanych wyników badań jest określenie wpływu podstawienia pierścienia fulwenowego na atomie azotu oraz podstawników o zróżnicowanym charakterze elektronowym (X = NO, NO₂, CN, CF₃, COCH₃, Cl, F, H, OH, NH₂, NMe₂) w pozycji 3, na aromatyczność poszczególnych pierścieni karbazolu (Rys. 2).

2. Materiał i metody

Geometrię analizowanych struktur zoptymalizowano za pomocą metody DFT z funkcjonałem B3LYP/6-311++G(2d,2p) w programie Gaussian09 (Frisch i in. 2013). Dla wszystkich uzyskanych geometrii policzono dodatkowo częstości drgań aktywnych w podczerwieni, w celu sprawdzenia czy zoptymalizowane struktury posiadają minimum energii potencjalne. Dla każdej badanej struktury wyliczono również funkcje falowe, niezbędne do analizy rozkładu gęstości elektronowej. Na bazie uzyskanych geometrii, wyliczono wartości ilościowych indeksów aromatyczności. Indeks geometryczny HOMA (Kruszewski i in. 1972) określający aromatyczność każdego cyklicznego układu π -elektronowego, będący sumą kwadratów odchyłeń długości wiązań układu rzeczywistego w stosunku do w pełni aromatycznego, przedstawia wzór:

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \alpha (R_{opt} - R_i)^2$$

gdzie, n oznacza liczbę wiązań, $\alpha = 257,7$ jest współczynnikiem normalizacyjnym dla wiązań typu węgiel-węgiel, $R_{opt.} = 1,388 \text{ \AA}$ to optymalna długość wiązania węgiel-węgiel. Dla wiązania węgiel-azot parametry te wynoszą odpowiednio: $\alpha = 93,52$ a $R_{opt.} = 1,334 \text{ \AA}$. Parametr R_i odpowiada poszczególnym długościom i -tych wiązań (Kruszewski i in. 1972). Długość optymalna dla danego rodzaju wiązania wyznacza jest w taki sposób, aby HOMA = 0 dla układu niearomatycznego natomiast HOMA = 1 dla układu, w którym wszystkie długości wiązań są równe optymalnej wartości $R_{opt.}$, zakładającej w pełni aromatyczny układ (Krygowski i in. 1993, Krygowski i in. 1996). Z definicji jest to indeks określający aromatyczność zarówno w pojedynczym pierścieniu, jak również może być zastosowany jako geometryczny indeks globalny dla układu wielopierścieniowego lub fragmentu dowolnej molekuly π -elektronowej.

Indeks aromatyczności NICS (Schleyer i in. 1996), jak już wspomniano wcześniej, oparty jest o kryteria magnetyczne. Indeks ten oznaczony jako NICS(0) jest ujemną wartością absolutnego przesunięcia chemicznego liczonego w centrum pierścienia. Natomiast NICS(1) wyliczany jest w odległości 1 \AA od centrum pierścienia, a NICS1zz obliczany jako jego składową zz (Corminboeuf i in. 2004). NICS jest indeksem lokalnym to znaczy, że zawiera informację o skłonności układu aromatycznego do indukcji prądów kołowych w polu magnetycznym. Wysokie wartości bezwzględne indeksu świadczą o dużej aromatyczności badanego układu. Indeks ten dobrze opisuje poziom aromatyczności dla pojedynczych pierścieni, natomiast w przypadku układów skondensowanych należy zachować ostrożność w interpretacji jego wartości. Niedoskonałość ta ma swoje źródło w lokalizacji środka układów złożonych z dwóch lub więcej pierścieni.

Kolejnym zastosowanym parametrem określającym poziom aromatyczności jest indeks elektronowy PDI (Poater i in. 2003). PDI oblicza się na podstawie wartości indeksów delokalizacji (DI) wyznaczonych w teorii atomów w molekułach (AIM, z ang. Atom in Molecules) przez Badera dla atomów w położeniu *para*. PDI jest średnią wartością indeksu delokalizacji (DI) pomiędzy para atomami węgla w 6-cio członowym pierścieniu (6-MR). Wartość DI pomiędzy atomami A i B, $\delta(A,B)$, otrzymuje się podwójną integracją gęstości korelacyjno-wymiennej wokół atomów A i B, zdefiniowaną w warunkach zerowego strumienia, co pozwala na ilościowy opis zdelokalizowanych lub uwspólnionych elektronów między atomami A i B. Większa wartość PDI sugeruje większą przewidywaną aromatyczność badanego pierścienia (Poater i in. 2003). Ładunki NBO na atomach w analizowanych układach wyliczono przy zastosowaniu programu NBO6.0 (Glendening i in. 2013) zaimplementowanym w programie Gaussian09.

Całkowita energia H_{RCP} stanowiąca sumę energii kinetycznej (G) i potencjalnej gęstości elektronowej (V) w punkcie krytycznym pierścienia (RCP) $H = G + V$ (zgodnie z definicją $G > 0$ i $V < 0$) (Palusiak i in. 2007). Ponadto wartości przerwy energetycznej pomiędzy orbitalami HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) i LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) wyznaczono w celu określenia zakresu jej zmian, służącej polepszeniu potencjalnych właściwości przewodnictwa elektrycznego projektowanych układów (Scharber i in. 2006). Przejścia elektronowe HOMO-LUMO, jako najniższe energetyczne, są bardzo istotne w spektroskopii elektronowej w zakresie UV-VIS. Różnica pomiędzy poziomami energetycznymi orbitali HOMO i LUMO jest odpowiednikiem

wartości przerwy energetycznej półprzewodnika w fizyce ciała stałego. HOMO to pasmo walencyjne półprzewodnika, zaś LUMO to pasmo przewodzenia (Polavarapu 1990). Ma ona również duże znaczenie w chemii organicznej do opisu mechanizmów reakcji pericyklicznych i przewidywania geometrii produktów powstających w tych procesach. W przejściach elektronowych podczas przebiegu tych reakcji chemicznych zazwyczaj biorą udział elektrony niewiążące oraz elektrony π występujące w związkach nienasyconych.

3. Wyniki i dyskusja

W pierwszym etapie realizacji badań obliczono wartości wybranych indeksów aromatyczności dla analizowanych układów. W celu określenia zmian poziomu aromatyczności poszczególnych pierścieni karbazolu wywołanych podstawieniem pierścieniem fulwenowym na atomie azotu oraz grupami funkcyjnymi w pozycji 3, wartości indeksów aromatyczności wyliczono również dla pierścieni karbazolu nieposiadającego podstawników. Wartości indeksów HOMA oraz -NICS1zz zamieszczono w Tabeli 1, natomiast wartości indeksów H oraz PDI zamieszczono w Tabeli 2. Niepodstawiony pierścień benzenowy układu karbazolowego oznaczono jako A, pierścień pirolowy jako B, podstawiony pierścień benzenowy jako C a pierścień fulwenowy jako D.

Tab. 1. Wartości indeksów aromatycznych HOMA i -NICS1zz dla poszczególnych pierścieni w analizowanych strukturach.

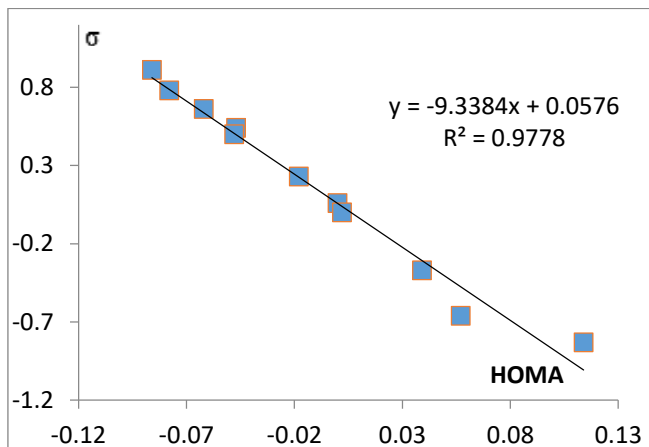
| | HOMA | | | | -NICS1zz | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|---------|----------|-------|-------|-------|
| | A | B | C | D | A | B | C | D |
| KARBAZOL | 0,954 | 0,679 | 0,954 | -0,246* | 29,19 | 22,53 | 29,19 | 1,56* |
| NO | 0,976 | 0,575 | 0,936 | -0,086 | 28,34 | 14,91 | 21,36 | 2,44 |
| NO ₂ | 0,976 | 0,572 | 0,956 | -0,078 | 28,30 | 14,95 | 23,52 | 3,15 |
| CN | 0,975 | 0,572 | 0,945 | -0,062 | 28,35 | 15,42 | 24,69 | 3,59 |
| CF ₃ | 0,974 | 0,577 | 0,963 | -0,047 | 28,22 | 15,38 | 25,10 | 4,01 |
| COCH ₃ | 0,975 | 0,568 | 0,949 | -0,048 | 28,10 | 14,68 | 23,60 | 3,88 |
| Cl | 0,978 | 0,565 | 0,966 | -0,018 | 27,67 | 13,99 | 25,82 | 5,59 |
| F | 0,973 | 0,562 | 0,968 | 0,000 | 27,91 | 14,77 | 24,87 | 5,18 |
| H | 0,967 | 0,605 | 0,967 | 0,002 | 27,98 | 12,57 | 23,26 | 5,93 |
| OH | 0,974 | 0,547 | 0,969 | 0,039 | 27,46 | 12,36 | 23,23 | 5,57 |
| NH ₂ | 0,973 | 0,543 | 0,963 | 0,057 | 27,09 | 12,73 | 23,42 | 5,24 |
| N(CH ₃) ₂ | 0,974 | 0,537 | 0,923 | 0,114 | 26,98 | 12,19 | 23,92 | 5,26 |

* wartość dla niepodstawionego pierścienia fulwenu

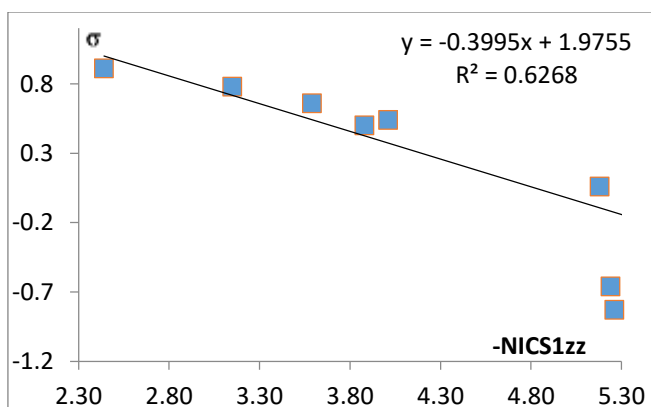
Analizując wartości indexu HOMA zaobserwowano niewielkie zmiany aromatyczności w pierścieniach A i C, natomiast w pierścieniu B istotny spadek poziomu aromatyczności. W przypadku pierścienia C obserwowany jest zarówno wzrost jak i spadek poziomu jego aromatyczności. Jednakże na największe zmiany w aromatyczności, indeks ten wskazuje w pierścieniu D, którego aromatyczność zwiększa się wraz ze wzrostem charakteru elektronodonorowego podstawników. Sprawdzono zatem korelację pomiędzy wartościami indexu HOMA oraz wartościami stałej podstawnikowej σ charakteryzującej właściwości elektrone podstawników oraz grup funkcyjnych (Hansch i in 1991). Zależność ta pokazało dość dobrą korelację pomiędzy tymi parametrami, gdyż kwadrat współczynnika korelacji jest nieznacznie tylko mniejszy od 0,98. Wykres tej zależności zamieszczono na Rys. 3.

Przechodząc do analizy wartości indexu NICS1zz, należy w tym miejscu zwrócić uwagę, iż indeks ten dobrze charakteryzuje system π -elektronów z uwagi na wektorowość oraz lepszy opis subtelności struktury π -elektronowej w porównaniu z indeksem NICS0, który liczony w centrum pierścienia, w dużym stopniu opisuje również efekty σ -elektronowe. Jediną niedoskonałością generalnie wszystkich indeksów NICS, jest fakt, iż w przypadku układów skondensowanych, wypadkowe centrum takiego pierścienia może pokrywać się lub być w pobliżu centrum pierścienia

wewnętrzny. Może to być źródłem niezgodności w wartościach indeksów NICS z innymi indeksami aromatyczności. I tak, wartości indeksu NICS1zz wskazują na nieco inne zmiany w aromatyczności pierścieni wchodzących w skład analizowanych układów. Indeks ten wskazuje, że poziom aromatyczności pierścieni A, B oraz C ulega zmniejszeniu, przy czym zmniejszenie to jest niewielkie w przypadku pierścienia A, nieco większe w przypadku pierścienia C natomiast największe obniżenie aromatyczności w pierścieniu B. Jedyne w przypadku pierścienia D, wartości indeksu NICS1zz wskazują taką samą tendencję zmian aromatyczności, a mianowicie, wraz ze wzrostem właściwości elektrono-donorowych podstawników, wzrasta jego aromatyczność. W tym przypadku również sprawdzono korelację pomiędzy wartościami indeksu NICS1zz z wartościami stałej podstawnikowej σ . Tym razem uzyskano znacznie gorszą zależność, gdyż kwadrat współczynnika korelacji jest ma wartość nieco powyżej 0,6. Wykres tej zależności przedstawiono na Rys. 4.



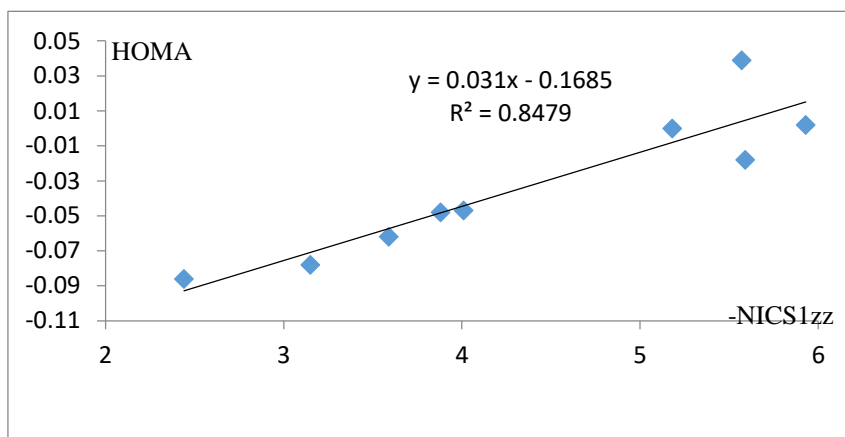
Rys. 3. Wykres zależności stałych podstawnikowych σ od wartości indeksu HOMA dla pierścienia D.



Rys. 4. Wykres zależności stałych podstawnikowych σ od wartości indeksu NICS1zz dla pierścienia D.

Gorsza korelacja pomiędzy wartościami indeksu NICS1zz i stałymi podstawnikowymi σ niż w przypadku analogicznej zależności indeksu HOMA, wynikać może z konformacji cząsteczek analizowanych układów, w której pierścień fulwenowy nie jest współpłaszczyznowy z pierścieniami tworzącymi karbazol. Kąt skręcenia płaszczyzny pierścienia fulwenowego do płaszczyzny układu karbazolowego opisywany kątem torsyjnym C11-C10-N9-C8a przyjmuje wartości około 40°. Powoduje to, że wartość przesunięcia chemicznego w odległości 1 Å od środka pierścienia fulwenowego może być zaburzona przez oddziaływanie z prądami kołowymi pochodzącymi od

pierścieni wchodzących w skład karbazolu. Jak już wspomniano, w przypadku pierścienia D, wartości indeksów HOMA oraz NICS1_{zz} w miarę zgodnie opisują zmiany w poziomie aromatyczności tego pierścienia, co pokazano na Rys. 5.



Rys. 5. Wykres zależności wartości NICS1_{zz} od wartości indeksu HOMA dla pierścienia D.

W Tabeli 2 przedstawione zostały wartości kolejnych analizowanych indeksów aromatyczności.

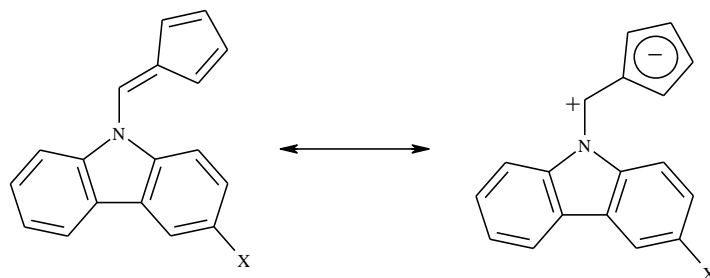
Tab. 2. Wartości indeksu aromatyczności PDI dla pierścieni benzenowych oraz wartości H_{RCP} dla poszczególnych pierścieni analizowanych struktur.

| | H _{RCP} | | | | PDI | |
|-------------------|------------------|--------|--------|----------|--------|--------|
| | A | B | C | D | A | C |
| KARBAZOL | 3,7902 | 1,7319 | 3,7902 | 1,00401* | 0,0833 | 0,0833 |
| NO | 3,7803 | 1,8626 | 3,6943 | 0,93642 | 0,0852 | 0,0694 |
| NO ₂ | 3,7814 | 1,8604 | 3,7296 | 0,92906 | 0,0825 | 0,0746 |
| CN | 3,7840 | 1,8659 | 3,7268 | 0,92991 | 0,0850 | 0,0767 |
| CF ₃ | 3,7815 | 1,8662 | 3,7745 | 0,93523 | 0,0848 | 0,0802 |
| COCH ₃ | 3,7800 | 1,8571 | 3,7207 | 0,92988 | 0,0849 | 0,0766 |
| Cl | 3,7811 | 1,9035 | 3,7810 | 0,93203 | 0,0846 | 0,0810 |
| | H _{RCP} | | | | PDI | |
| | A | B | C | D | A | C |
| H | 3,7798 | 1,9134 | 3,7798 | 0,93434 | 0,0846 | 0,0846 |
| OH | 3,7836 | 1,9346 | 3,7830 | 0,92659 | 0,0846 | 0,0800 |
| NH ₂ | 3,7810 | 1,9149 | 3,7557 | 0,92777 | 0,0844 | 0,0784 |
| NMe ₂ | 3,7810 | 1,9149 | 3,7557 | 0,92518 | 0,0844 | 0,0758 |

* wartość dla niepodstawionego pierścienia fulwenu

Wartości indeksu H_{RCP} wskazują na znikome zmiany w poziomie aromatyczności zarówno w pierścieniu A jak i C. Natomiast w przypadku pierścienia B, zauważalny jest nieznaczny wzrost poziomu jego aromatyczności, co częściowo pokrywa się z tendencjami wskazywanymi przez indeks HOMA dla tego pierścienia. W przeciwieństwie do poprzednich dwóch indeksów, a mianowicie HOMA i $NICS1_{ZZ}$, wartości indeksu H_{RCP} nie wskazują na wzrost poziomu aromatyczności pierścienia D. Analizując wartości indeksu PDI dla pierścienia A można stwierdzić, iż jego aromatyczność nieznacznie wzrasta, co pozostaje w zgodzie z tendencją wskazywaną przez wartości indeksu HOMA. Natomiast w przypadku pierścienia C, wartości indeksu PDI, podobnie jak wartości HOMA, $NICS1_{ZZ}$ oraz H_{RCP} , wskazują na niewielkie zmniejszenie jego aromatyczności. Jest to jedyny przykład w analizowanych układach, kiedy wszystkie cztery indeksy aromatyczności zgodnie wskazują na zmiany poziomu aromatyczności pierścienia.

Jeżeli uwzględnić, iż w przypadku pierścienia D, mamy do czynienia ze zwiększaniem się jego aromatyczności, na co zgodnie wskazują indeksy HOMA oraz NICS, możliwa jest realizacja struktury rezonansowej pokazanej na Rys. 6.



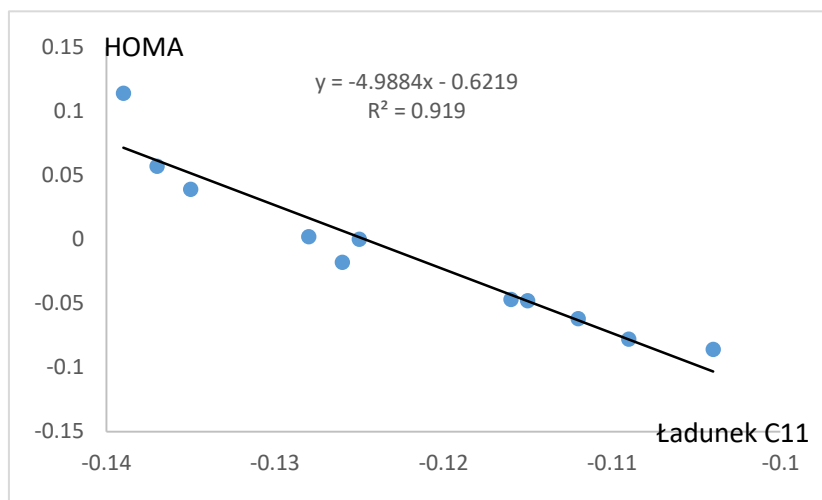
Rys. 6. Struktury rezonansowe analizowanych układów wskazujące na możliwość utworzenia się sekstetu π -elektronowego w pierścieniu fulwenowym.

Utworzenie sekstetu π -elektronowego w pierścieniu fulwenowym powoduje uzyskanie przez niego charakteru aromatycznego i zachodzi wtedy, gdy ugrupowanie podstawione poprzez atom węgla (C10) związany z pierścieniem fulwenowym, wykazuje elektrono-donorowe właściwości. Jak już wspomniano wcześniej, wartości indeksów aromatyczności HOMA i $NICS1_{zz}$ wskazują właśnie, że pierścień fulwenowy nabiera charakteru aromatycznego. Ma to miejsce szczególnie wtedy, gdy podstawnik X ma właściwości elektrono-donorowe. Jak pokazuje druga struktura rezonansowa na Rys. 6, utworzenie się sekstetu π -elektronowego w pierścieniu fulwenowym prowadzi do rozdzielenia się ładunków, co w konsekwencji powoduje pojawienie się ładunku dodatniego na łączącym atomie węgla (C10) i ładunku ujemnego na atomie węgla (C11) w pierścieniu fulwenowym. Potwierdzają to wartości ładunków NBO (Natural Bond Orbitals) (Weinhold i in 2001) wyliczone dla analizowanych układów, jak również dla izolowanego pierścienia fulwenowego. W pochodnej, w której podstawnikiem jest $X = N(CH_3)_2$ grupa dimetyloamoniowa, wartość ładunku na atomie węgla C10 równa jest 0,122 a atomu węgla C11 równa jest -0,133. Natomiast w niepodstawionym pierścieniu fulwenowym, ładunki na analogicznych atomach węgla wynoszą odpowiednio: -0,260 i -0,087. Sprawdzone również korelację pomiędzy wartością ładunków atomów węgla C10 i C11 a wartościami indeksu HOMA dla pierścienia fulwenowego (D). W przypadku atomu węgla C10 kwadrat współczynnik korelacji R^2 jest poniżej 0,6, natomiast w przypadku atomu węgla C11, korelacja ta jest dużo lepsza, co pokazano na Rys. 7.

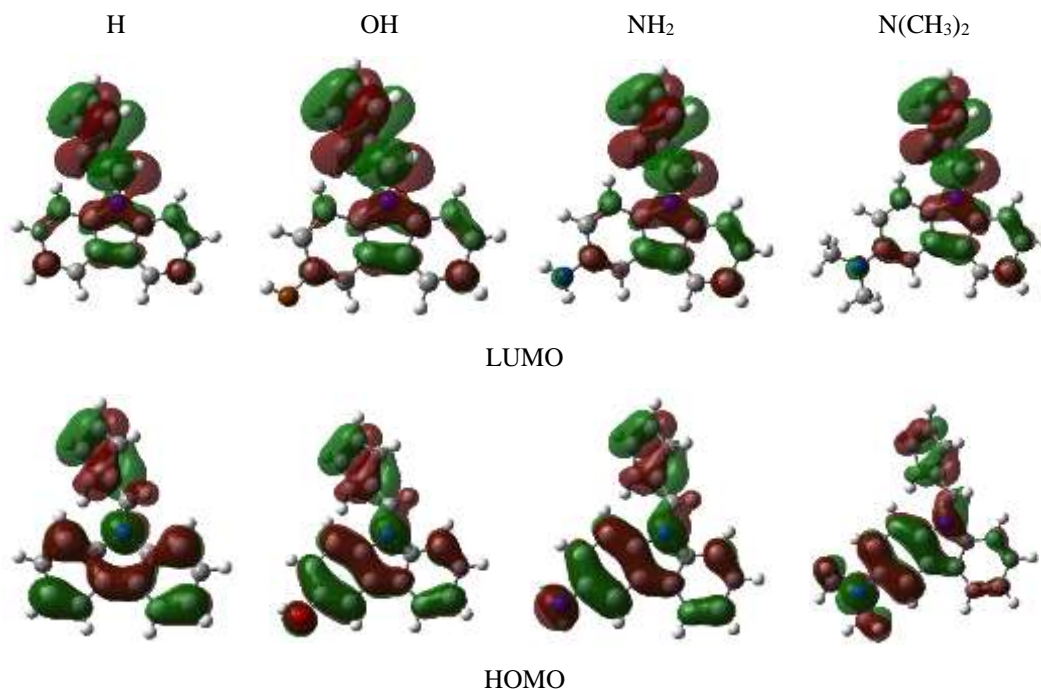
Na Rys. 8 i 9 pokazano kształty orbitali molekularnych HOMO i LUMO dla układu karbazolowego podstawionego tylko pierścieniem fulwenowym (-H) oraz z wybranymi podstawnikami donorowymi oraz akceptorowymi. Natomiast wartości przerwy energetycznej pomiędzy poziomami orbitali molekularnych HOMO i LUMO zamieszczono w Tabeli 3.

Analizując wartości przerwy energetycznej HOMO-LUMO można stwierdzić, iż podstawienie pierścienia fulwenowego na atomie azotu w układzie karbazolowym, powoduje jej

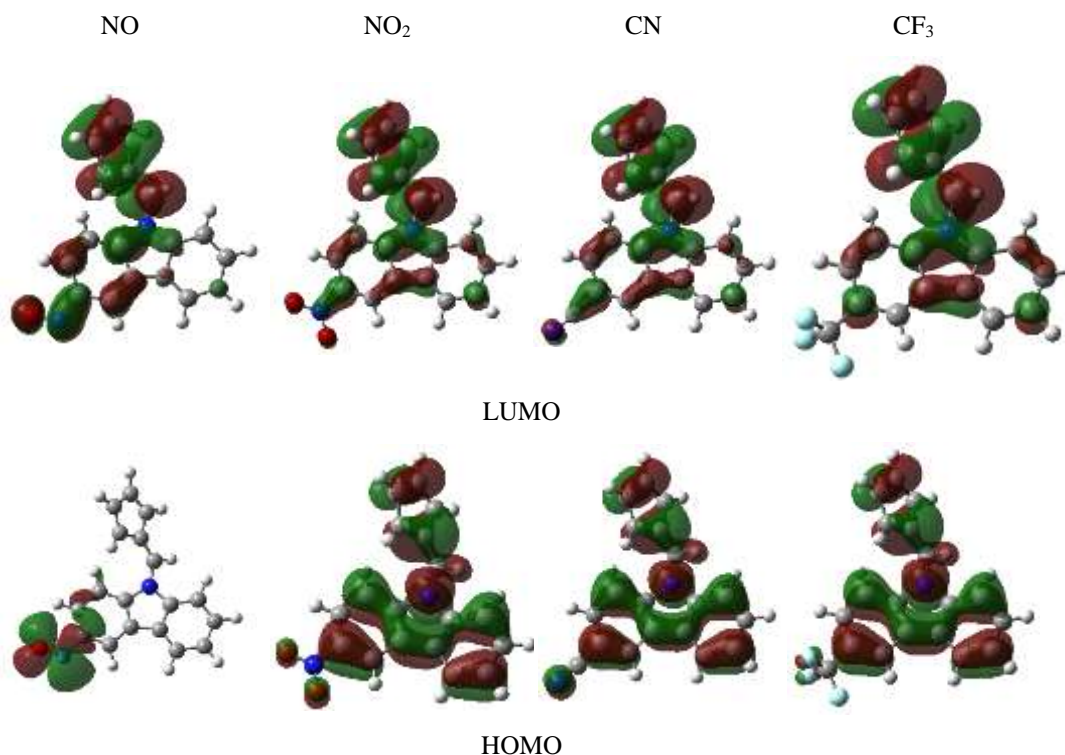
zmniejszenie prawie o 1 eV (przerwa energetyczna pomiędzy orbitalami HOMO-LUMO dla cząsteczki karbazolu wynosi 4,665 eV).



Rys. 7. Wykres zależności pomiędzy wartościami ładunku NBO na atomie C11 a wartościami indeksu HOMA dla pierścienia fulwenu (D).



Rys. 8. Orbitale molekularne HOMO i LUMO dla wybranych podstawników donorowych.



Rys. 9. Orbitale molekularne HOMO i LUMO dla wybranych podstawników akceptorowych.

Natomiast obecność podstawników w pozycji 3 pierścienia karbazolowego nie powoduje już tak istotnego zmniejszenia się przerwy energetycznej pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO.

Tab. 3. Wartości przerwy energetycznej (eV) pomiędzy poziomami orbitali molekularnych HOMO i LUMO w analizowanych układach.

| NO | NO ₂ | CN | CF ₃ | COCH ₃ | Cl | F | H | OH | NH ₂ | N(CH ₃) ₂ |
|-------|-----------------|-------|-----------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|----------------------------------|
| 3,177 | 3,580 | 3,742 | 3,781 | 3,717 | 3,701 | 3,711 | 3,731 | 3,583 | 3,423 | 3,246 |

Zauważane zmiany w różnicy wartości energii pomiędzy tymi orbitalami występują w przypadku podstawników o skrajnych właściwościach elektronowych, tj. elektrono-donorowych [NH₂, N(CH₃)₂] i elektrono-akceptorowych (NO, NO₂).

4. Literatura

- Ahmed N, Geronimo I, Hwang I, Singh NJ, Kim KS (2011) *Chem. Eur. J.* 17:8542-8549.
- Blouin N, Leclerc M (2008) *Poly(2,7-carbazole)s: structure property relationships. Acc. Chem. Res.* 41:1110-1119.
- Burroughes JH, Bradley DDC, Brown AR, Marks RN, MacKay K, Friend RH, Burn PL, Holmes AB (1990) Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* 347:539-541.
- Corminboeuf C, Heine T, Seifert G, i in. (2004), Induced magnetic fields in aromatic [n]-annulenes-interpretation of NICS tensor components, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6:273-276.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, i in., (2013) Gaussian Inc. Gaussian09, Revision D.01.
- Glendening ED, Landis CR, Weinhold F (2013) NBO 6.0: Natural Bond Orbital Analysis Program, *J. Comp. Chem.* 34:1429-1437.

- Grazulevicius JV, Strohriegel P, Pielichowski J, Pielichowski K (2003) Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications. *Prog. Polym. Sci.* 28:1297-1353.
- Hansch C; Leo A; Taft RW (1991) A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters. *Chem. Rev.* 91:165-195.
- Hudson ZM, Wang Z, Helander MG, i in. (2012) N-Heterocyclic carbazole-based hosts for simplified single-layer phosphorescent OLEDs with high efficiencies. *Adv Mater* 24:2922-2928.
- Kruszewski J, Krygowski TM (1972) Definition of Aromaticity Basing on the Harmonic Oscillator Model. *Tetrahedron Letters* 13:3839-3842.
- Krygowski TM (1993) Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected In aromatic character of π -electron system *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 33:70-78.
- Krygowski TM, Cyrański MK (1996) Separation of the energetic and geometric contributions to the aromaticity. Part IV. A general model for the π -electron systems. *Tetrahedron* 52:10255-10264.
- Kumar R, Sarswat A, Kumar L, Sharma, YS. Prabhakar, SK. Pandey J, Verma V, Jain A (2011) Design, synthesis, crystal structure, biological evaluation and molecular docking studies of carbazole-arylpiperazine derivatives. *J. Med. Chem.* 54:302.
- Meerholz K, Volodin LB, Sandalphon BK, Peyghambarian N (1994) A photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100%. *Nature* 71:497-500.
- Moerner WE, Silence SM (1994) Polymeric photorefractive materials. *Chem Rev* 94(1):127-155.
- Palusiak M, Krygowski TM (2007) Application of AIM parameters at ring critical points for estimation of pi-electron delocalization in six-membered aromatic and quasi-aromatic rings. *Chem. Eur. J.* 13:7996-8006.
- Poater J, García-Cruz I, Illas F, i in. (2004) Discrepancy between common local aromaticity measures in a series of carbazole derivatives, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6:314-318.
- Polavarapu PL (1990) *J. Phys. Chem.* 94:8106-8112.
- Scharber MC, Mühlbacher D, Koppe M, Denk P, Waldauf C, Heeger AJ, Brabec CJ (2006) Design rules for donors in bulkheterojunction solar cells - towards 10 % energy-conversion efficiency. *Adv. Mater.* 18:789-794.
- Schleyer PvR, Maerker C, Dransfield A, i in. (1996) Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe. *J. Am. Chem. Soc.* 118:6317-6318.
- Weinhold F, Landis CR (2001) Natural Bond Orbitals and Extensions of Localized Bonding Concepts, *Chem. Educ. Res. Pract.* 2, 91-104.
- Zhang Y, Hokari H, Wada T, et al. (1997) Synthesis of N-vinylcarbazole derivatives with acceptor groups. *Tetrahedron Lett.* 38:8721-8722.
- Zhang Y, Hokari H, Wada T, Shang Y, Marder SM, Sasabe H (1997) Synthesis of N-vinylcarbazole derivatives with acceptor groups. *Tetrahedron Lett.* 38:8721-8722.
- Zhao H, Neamati N, Sunder S, Hong H, Wang S, Milne GWA, Pommier Y, Burke TR Jr (1997) Hydrazide-containing inhibitors of HIV-1 integrase. *J. Med. Chem.* 40:937-941.

14. Wpływ podstawienia karbazolu pierścieniem fulwenowym na ich strukturę elektronową

The influence of the carbazole substitution by fulvene on their electronic structure

Małgorzata Leszczyńska

Katedra Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej, Wydział Chemii,
Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole
Opiekun naukowy: Krzysztof Ejsmont

Słowa kluczowe: efekt podstawnikowy, pochodne karbazolu, struktura π -elektronowa, ilościowe indeksy aromatyczności, przerwa energetyczna pomiędzy orbitalami HOMO-LUMO.

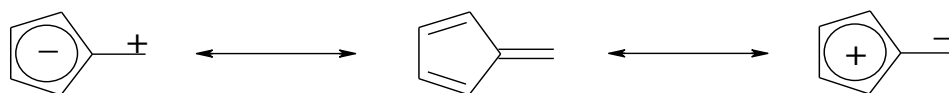
Streszczenie

Na właściwości optoelektroniczne układów organicznych, w znacznym stopniu ma wpływ ich struktura elektronowa. Poznanie zatem czynników determinujących ich strukturę elektronową stanowi istotny punkt wyjścia w badaniach nad możliwościami potencjalnego ich zastosowania. Wśród wielu narzędzi, którymi można modyfikować π -elektronową delokalizację w układach aromatycznych jest efekt podstawnikowy. Rolę podstawników mogą również pełnić układy cykliczne a w szczególności te, które nie spełniają reguły Hückla, gdyż ich dążność do stanu aromatycznego, jest czynnikiem generującym ruch elektronów π w strukturach. Przykładem takiego pierścienia może być fulwen, który posiada 5 elektronów π i w miarę możliwości dąży do uzyskania sekstetu elektronów π kosztem połączonych z nim innych pierścieni lub podstawników. Celem prezentowanego projektu jest sprawdzenie jak miejsce podstawienia przez pierścień fulwenowy oraz orientacja jego względem pierścienia karbazolowego wpływa na aromatyczność wszystkich pierścieni wchodzących w skład analizowanego układu oraz na przerwę energetyczną pomiędzy orbitalami molekularnymi HOMO-LUMO. Zmiany struktury π -elektronowej pierścieni tworzących analizowane układy badano przy użyciu ilościowych indeksów aromatyczności opartych o różne kryteria. Uzyskane wyniki pokazały, iż struktury w których pierścień fulwenowy pozostawał skrzyżowany względem płaszczyzny karbazolu, posiadały niższą energię niż struktury płaskie. Największe zmiany w strukturze elektronowej odnotowano dla pierścienia pirolowego i benzenowego, do którego przyłączono pierścień fulwenowy. Na podstawie wartości ilościowych indeksów aromatyczności, stwierdzono, iż pierścień fulwenowy w tych układach wykazywał charakter elektrono-akceptorowy obniżając poziom aromatyczności sąsiadujących z nim pierścieni a tym samym pomniejszając swoją antyaromatyczność. Wartość przerwy energetycznej pomiędzy orbitalami molekularnymi HOMO i LUMO uległa zmniejszeniu w tych układach o około 1,2 eV w stosunku do niepodstawionego karbazolu. Pozwala to mieć nadzieję, iż układy te mogą być lepszymi półprzewodnikami niż karbazol.

1. Wstęp

Fulweny to grupa związków pierścieniowych posiadająca sprzężony układ wiązań podwójnych z jednym wiązaniem egzocyklicznym węgiel-węgiel (Rys. 1). Podstawione fulweny należą do ważnej grupy układów modelowych, na których można prowadzić systematyczne badania wpływu właściwości elektronowych podstawnika na cykliczną π -elektronową delokalizację a tym samym na poziom aromatyczności w pierścieniu. Podstawniki o charakterze elektrono-donorowym poprzez polaryzację egzocyklicznego wiązania węgiel-węgiel powodują pojawienie się ładunku ujemnego w pierścieniu poprzez wygenerowanie w nim sześciu elektronów π (pierścień fulwenowy spełnia wtedy regułę Hückla $4n+2$), a co w konsekwencji prowadzi do wzrostu jego poziomu aromatyczności. Podstawniki o charakterze elektrono-akceptorowym działając w sposób analogiczny, czyli poprzez polaryzację egzocyklicznego wiązania węgiel-węgiel, powodują pojawienie się ładunku dodatniego w pierścieniu fulwenowym na skutek zmniejszenia się

w pierścieniu ilości elektronów π do czterech. Pierścień fulwenowy przybiera wtedy antyaromatyczny charakter spełniając regułę $4n$ (Morley i in 1997, Mizuguchi i in 1993).



Rys. 1. Struktury rezonansowe fulwenu.

Właściwość ta stała się podstawą propozycji charakteryzowania cech elektronowych podstawników poprzez wyznaczenie ich stałych podstawnikowych na bazie zmian wartości ilościowych indeksów aromatyczności pierścienia fulwenowego (Stępień i in. 2001 i 2003). Innym bardzo ważnym zastosowaniem fulwenów jest ich zastosowanie jako „generators” ruchu elektronów π w obrębie molekuly, poprzez ich kondensację lub podstawienie do układów cyklicznych. Działania te mają na celu polepszanie właściwości optycznych i elektronowych nowych materiałów organicznych poprzez modyfikowanie ich struktury π -elektronowej. Strategię tą często stosuje się do ulepszenia parametrów opto-elektronicznych układów organicznych opartych na szkielecie fluorenu (Zheng i in. 2006). Związki karbazolu należą do heterocyklicznych pochodnych fluorenu, w których w pięć-członowym pierścieniu atom węgla zastąpiono atomem azotu. Związki te cieszą się ogromnym zainteresowaniem przez wzgląd na ich dobre właściwości optyczne oraz dobre fotoprzewodnictwo (karbazole.). Związki te stanowią ważny punkt badań w chemii teoretycznej, gdyż informacje o zmianach właściwości fizycznych lub chemicznych pozwalają na zastosowanie ich jako prekursorów w projektowaniu nowych materiałów o zadanych właściwościach. Od dziesięcioleci karbazol stosowany bywa w wielu dziedzinach przemysłu, np. do produkcji barwników czy środków owadobójczych. Szczególnie dużym zainteresowaniem cieszy się jego zastosowanie w modelowaniu właściwości polimerów. Podstawienie w miejsce N9 łańcucha węglowodorowego powoduje jego polimeryzację, czego przykładem jest szeroko stosowany poliwinylkarbazol (PVCZ) (Grazulevicius i in. 2003). Dobre właściwości optyczne karbazolu i jego pochodnych zależą w istotny sposób od ich struktury π -elektronowej, którą można modyfikować różnymi czynnikami co pozwala na wykorzystanie tych związków w inżynierii materiałowej. Badania zmian rozkładu elektronów π pozwalają na wykorzystanie tych związków do produkcji diod elektroluminescencyjnych (OLED, z ang. Organic Light-Emitting Diode) (Hudson i in. 2012), organicznych tranzystorów polowych (OFETs, z ang. Organic Field-Effect Transistor) oraz urządzeń fotowoltanicznych (Blouin i in. 2008). Dzięki właściwościom optycznym, fluorescencyjnym stosowane bywają jako materiały do produkcji urządzeń optoelektronicznych, jak np. kolorowe wyświetlacze, lasery czy ogniwa słoneczne.

Związki te przez wzgląd na właściwości optyczne i fluorescencyjne pochodnych bywają wykorzystywane w zaawansowanej mikro- i nanotechnologii, co rozprzestrzeniło się w wiele różnych zastosowań, takich jak fotoelektryczne i fotorefrakcyjne polimery, chemiczne fotoreceptory oraz pamięć holograficzna (Blouin i in. 2008).

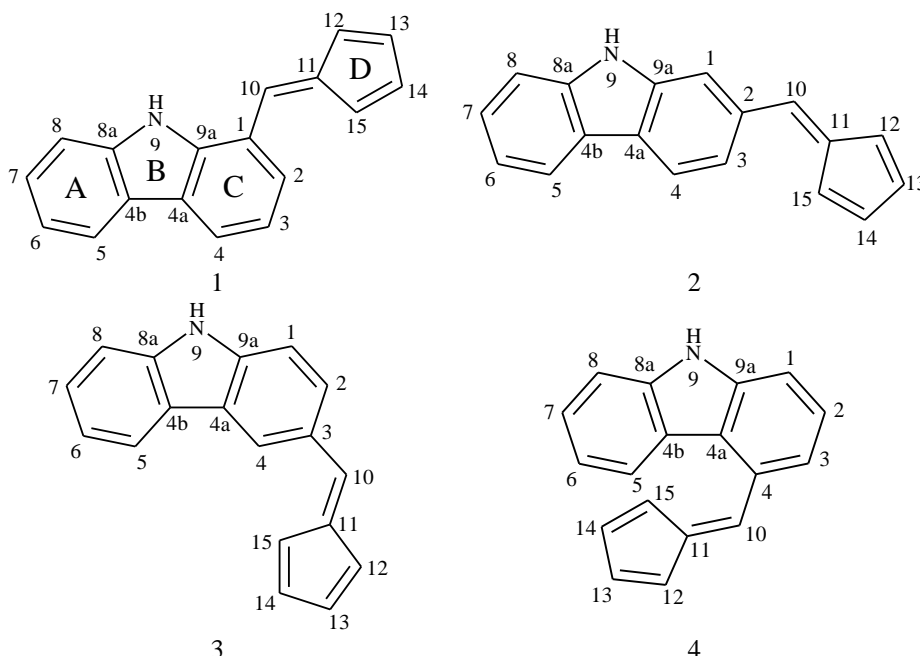
Przepływem elektronów π w obrębie cząsteczek złożonych z cyklicznych fragmentów, można w pewnym stopniu regulować poprzez zmiany wzajemnego położenia ich płaszczyzn względem siebie. W układach współpłaszczyznowych π -elektronowa delokalizacja jest znacznie bardziej ułatwiona niż w układach, w których pierścienie są skrzyżowane względem siebie.

Celem prezentowanego projektu było ustalenie wpływu na strukturę elektronową poprzez podstawienie współpłaszczyznowe i niewspółpłaszczyznowe w czterech pozycjach układu karbazolowego pierścieniem fulwenowym. Wzory strukturalne układów będących przedmiotem niniejszego projektu zamieszczono na Rys. 2.

2. Materiał i metody

Geometrię karbazolu i jego pochodnych zoptymalizowano przy pomocy metody DFT z funkcjonałem B3LYP/6-311++G(2d,2p) w programie Gaussian09 (Frisch i in. 2013). Przeanalizowano w sumie osiem struktur pochodnych karbazolu różniące się między sobą miejscem przyłączenia oraz ułożeniem podstawnika fulwenowego w stosunku do płaszczyzny pierścienia (Rys.

2). W strukturach płaskich płaszczyzna pierścienia fulwenowego była współpłaszczyznowa z płaszczyzną pierścienia karbazolowego, dzięki czemu cząsteczki tych układów posiadały symetrię grupy punktowej C_s . Po zakończonej optymalizacji geometrii badanych układów, dla każdej struktury wyliczono funkcje falowe. Dodatkowo, również we wszystkich zoptymalizowanych strukturach wykonano również obliczenia częstości drgań w podczerwieni. W strukturach, w których płaszczyzna pierścienia fulwenowego nie była współpłaszczyznowa z płaszczyzną pierścienia karbazolowego, nie otrzymano ujemnych wartości drgań w podczerwieni. Natomiast w strukturach płaskich obecne było jedno drganie posiadające ujemną częstość. Świadczyć to może o tym, iż struktury płaskie w tych układach nie posiadają minimum globalnego energii potencjalnej.



Rys. 2. Wzory strukturalne analizowanych podstawionych fulwem pochodnych karbazolu.

Indeks geometryczny HOMA (Kruszewski i in. 1972) określający aromatyczność każdego cyklicznego układu π -elektronowego, będący sumą kwadratów odchyłeń długości wiązań układu rzeczywistego w stosunku do w pełni aromatycznego, przedstawia wzór:

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \alpha (R_{opt} - R_i)^2$$

gdzie, n oznacza liczbę wiązań, $\alpha = 257,7$ jest współczynnikiem normalizacyjnym dla wiązań typu węgiel-węgiel, $R_{opt.} = 1,388 \text{ \AA}$ to optymalna długość wiązania węgiel-węgiel. Dla wiązania węgiel-azot parametry te wynoszą odpowiednio: $\alpha = 93,52$ a $R_{opt.} = 1,334 \text{ \AA}$. Parametr R_i odpowiada poszczególnym długościom i -tych wiązań (Kruszewski i in. 1972). Długość optymalna dla danego rodzaju wiązania wyznacza jest w taki sposób, aby $\text{HOMA} = 0$ dla układu niearomatycznego natomiast $\text{HOMA} = 1$ dla układu, w którym wszystkie długości wiązań są równe optymalnej wartości $R_{opt.}$, zakładającej w pełni aromatyczny układ (Krygowski i in. 1993, Krygowski i in. 1996). Z definicji jest to indeks określający aromatyczność zarówno w pojedynczym pierścieniu, jak również może być zastosowany jako geometryczny indeks globalny dla układu wielopierścieniowego lub fragmentu dowolnej molekuly π -elektronowej.

Indeks aromatyczności NICS (Schleyer i in. 1996), jak już wspomniano wcześniej, oparty jest o kryteria magnetyczne. Indeks ten oznaczony jako NICS(0) jest ujemną wartością absolutnego przesunięcia chemicznego liczonego w centrum pierścienia. Natomiast NICS(1) wyliczany jest

w odległości 1 Å od centrum pierścienia, a NICS1zz obliczany jako jego składową zz (Corminboeuf i in. 2004). NICS jest indeksem lokalnym to znaczy, że zawiera informację o skłonności układu aromatycznego do indukcji prądów kołowych w polu magnetycznym. Wysokie wartości bezwzględne indeksu świadczą o dużej aromaticzności badanego układu. Indeks ten dobrze opisuje poziom aromaticzności dla pojedynczych pierścieni, natomiast w przypadku układów skondensowanych należy zachować ostrożność w interpretacji jego wartości. Niedoskonałość ta ma swoje źródło w lokalizacji środka układów złożonych z dwóch lub więcej pierścieni.

Kolejnym zastosowanym parametrem określającym poziom aromaticzności jest indeks elektronowy PDI (Poater i in. 2003). PDI oblicza się na podstawie wartości indeksów delokalizacji (DI) wyznaczonych w teorii atomów w molekułach (AIM, z ang. Atom in Molecules) przez Badera dla atomów w położeniu *para*. PDI jest średnią wartością indeksu delokalizacji (DI) pomiędzy para atomami węgla w 6-cio członowym pierścieniu (6-MR). Wartość DI pomiędzy atomami A i B, $\delta(A,B)$, otrzymuje się podwójną integracją gęstości korelacyjno-wymiennej wokół atomów A i B, zdefiniowaną w warunkach zerowego strumienia, co pozwala na ilościowy opis zdelokalizowanych lub uwspólnionych elektronów między atomami A i B. Większa wartość PDI sugeruje większą przewidywaną aromaticzność badanego pierścienia (Poater i in. 2003). Ładunki NBO na atomach w analizowanych układach wyliczono przy zastosowaniu programu NBO6.0 (Glendening i in. 2013) zaimplementowanym w programie Gaussian09.

Całkowita energia H_{RCP} stanowiąca sumę energii kinetycznej (G) i potencjalnej gęstości elektronowej (V) w punkcie krytycznym pierścienia (RCP) $H = G + V$ (zgodnie z definicją $G > 0$ i $V < 0$) (Palusiak i in. 2007). Ponadto wartości przerwy energetycznej pomiędzy orbitalami HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) i LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) wyznaczono w celu określenia zakresu jej zmian, służącej polepszeniu potencjalnych właściwości przewodnictwa elektrycznego projektowanych układów (Scharber i in. 2006). Przejścia elektronowe HOMO-LUMO, jako najniższe energetyczne, są bardzo istotne w spektroskopii elektronowej w zakresie UV-VIS. Różnica pomiędzy poziomami energetycznymi orbitali HOMO i LUMO jest odpowiednikiem wartości przerwy energetycznej półprzewodnika w fizyce ciała stałego. HOMO to pasmo walencyjne półprzewodnika, zaś LUMO to pasmo przewodzenia (Polavarapu 1990). Ma ona również duże znaczenie w chemii organicznej do opisu mechanizmów reakcji pericyklicznych i przewidywania geometrii produktów powstających w tych procesach. W przejściach elektronowych podczas przebiegu tych reakcji chemicznych zazwyczaj biorą udział elektrony niewiążące oraz elektrony π występujące w związkach nienasyconych.

3. Wyniki i dyskusja

W Tabeli 1 zebrano wartości kątów torsyjnych opisujących rotację na wiązaniach C(1-4)-C10 i C10-C11 oraz wartości kąta α pomiędzy płaszczyzną układu karbazolowego i płaszczyzną pierścienia fulwenowego w strukturach skręconych.

Tab. 1. Wartości kątów torsyjnych opisujących rotację na wiązaniach C(1-4)-C10 i C10-C11 oraz wartości kąta α pomiędzy płaszczyzną układu karbazolowego i płaszczyzną pierścienia fulwenowego w strukturach skręconych.

| | Kąt torsyjny | [°] | Kąt torsyjny | [°] | α [°] |
|---|----------------|-------|----------------|------|--------------|
| 1 | C2-C1-C10-C11 | 33,68 | C1-C10-C11-C15 | 5,94 | 36,76 |
| 2 | C3-C2-C10-C11 | 25,60 | C2-C10-C11-C15 | 5,22 | 26,92 |
| 3 | C4-C3-C10-C11 | 25,04 | C3-C10-C11-C15 | 5,33 | 28,61 |
| 4 | C4a-C4-C10-C11 | 39,55 | C4-C10-C11-C15 | 6,37 | 42,68 |

Analizując wartości tych kątów torsyjnych, należy zwrócić uwagę na dwie istotne cechy strukturalne w analizowanych układach skręconych. Po pierwsze, wartości kąta torsyjnego opisującego rotację na wiązaniu C(1-4)-C10 są zauważalnie większe niż rotacja na wiązaniu C10-C11 opisywana przez kąt torsyjny C(1-4)-C10-C11-C15. Jak pokazano na Rys. 2, wiązanie C(1-4)-

C10 ma charakter wiązania pojedynczego, natomiast wiązanie C10-C11, jest wiązaniem podwójnym, przez co rotacja wokół niego jest w znacznym stopniu utrudniona. Kolejną istotną obserwacją dotyczy wielkości skręcenia zarówno na wiązaniu C(1-4)-C10 w poszczególnych strukturach, jak również wartości kąta między płaszczyzną układu karbazolowego a płaszczyzną opierścienia fulwenowego. O ile największa wartość obu tych kątów w strukturze 4 jest zrozumiała ze względów sterycznych pomiędzy sąsiadującymi pierścieniami. W strukturach 1, 2 i 3 wartości tych kątów, wydawać by się mogło, iż powinny przyjmować podobne wartości, co jednak nie jest obserwowane. Znacznie większe wartości przyjmują te kąty w przypadku struktury 1. Dodatkowo w Tabeli 2 zebrano wartości różnicy energii pomiędzy strukturą skręconą i płaską. We wszystkich analizowanych strukturach 1-4, nieznacznie wyższą energię posiadają układy płaskie, przy czym największa różnica występuje w strukturze 4.

Tab. 2. Różnica energii ΔE [kcal/mol] pomiędzy strukturą skręconą i płaską analizowanych układów.

| Struktury | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------|------|------|------|------|
| ΔE | 1,22 | 0,40 | 0,39 | 2,23 |

W Tabeli 3 zamieszczono wartości indeksów aromatyczności HOMA, -NICS1zz, natomiast w Tabeli 4 wartości indeksów aromatyczności H_{RCP} i PDI, wyliczone dla poszczególnych pierścieni analizowanych układów. Jak pokazano na Rys. 2, niepodstawiony pierścień benzenowy układu karbazolowego oznaczono jako A, pierścień pirolowy jako B, podstawiony pierścień benzenowy jako C a pierścień fulwenowy jako D.

Tab. 3. Wartości indeksów aromatycznych HOMA i -NICS1zz dla poszczególnych pierścieni w analizowanych strukturach.

| Badane struktury | HOMA | | | | -NICS1zz | | | | |
|------------------|----------|-------|-------|--------|----------|--------|--------|--------|-------|
| | A | B | C | D | A | B | C | D | |
| karbazol | 0,954 | 0,679 | 0,954 | -0,246 | 29,191 | 22,532 | 29,191 | 1,563 | |
| 1 | płaska | 0,963 | 0,643 | 0,919 | -0,078 | 28,846 | 21,372 | 23,868 | 1,434 |
| | skręcona | 0,960 | 0,641 | 0,940 | -0,100 | 28,913 | 20,025 | 25,120 | 3,042 |
| 2 | płaska | 0,948 | 0,664 | 0,913 | -0,082 | 28,306 | 20,718 | 24,167 | 1,893 |
| | skręcona | 0,950 | 0,651 | 0,915 | -0,077 | 28,452 | 20,839 | 26,041 | 2,732 |
| 3 | płaska | 0,960 | 0,622 | 0,909 | -0,044 | 28,593 | 19,068 | 25,650 | 2,565 |
| | skręcona | 0,945 | 0,628 | 0,917 | -0,052 | 28,718 | 19,753 | 24,115 | 5,337 |
| 4 | płaska | 0,938 | 0,560 | 0,896 | -0,058 | 28,278 | 20,024 | 24,278 | 2,368 |
| | skręcona | 0,943 | 0,619 | 0,928 | -0,038 | 28,644 | 21,626 | 27,564 | 4,695 |

* wartość dla niepodstawionego pierścienia fulwenu

Analizując wartości zamieszczone w Tabelach 3 i 4, można stwierdzić, że w przypadku pierścienia A we wszystkich układach, jego poziom aromatyczności pozostaje praktycznie niezmienny bez względu na to, czy struktura jest płaska czy skręcona. Świadczyć to może tym, iż zmiany w strukturze elektronowej wywołane podstawieniem karbazolu pierścieniem fulwenowym, nie sięgają w obszar pierścienia A. Natomiast w pierścieniach B, C i D obserwowane są bardziej widoczne zmiany w poziomie ich aromatyczności w zależności od tego, czy struktura jest płaska czy skręcona. W przypadku pierścienia B, największa różnica w jego aromatyczności jest obserwowana w przypadku struktur 4, gdzie zauważalne jest obniżenie aromatyczności tego pierścienia w strukturze płaskiej. Pierścień C we wszystkich strukturach, tzn. 1-4 ma mniejszy poziom aromatyczności w przypadku, gdy struktura jest płaska. W tym przypadku również różnica ta jest największa w strukturze 4. Połączenie pierścienia D z układem karbazolowym wpłynęło znacząco na obniżenie poziomu jego antyaromatyczności. Przy czym, podobnie jak w poprzednio analizowanych pierścieniach, w strukturach płaskich, to obniżenie jest bardziej zauważalne i największe występuje w przypadku struktur 4. Obniżenie poziomu aromatyczności pierścieni B i C, a wzrost w pierścieni

D, w strukturach płaskich może być potwierdzeniem dwóch zjawisk. Po pierwsze, świadczyć to może o właściwościach elektrono-akceptorowych pierścienia fulwenowego, a po drugie, iż π -elektronowa delokalizacja w obrębie cząsteczki zachodzi znacząco łatwiej w przypadku układów, w których płaszczyzny pierścieni są względem siebie współpłaszczyznowe.

Tab. 4. Wartości indeksów energetycznych PDI dla poszczególnych pierścieni benzenowych oraz sumy energii H w punkcie krytycznym pierścienia H_{RCP} analizowanych struktur w stosunku do niepodstawionego karbazolu.

| Badane struktury | | H_{RCP} | | | | PDI | |
|------------------|----------|-----------|--------|--------|---------|--------|--------|
| | | A | B | C | D | A | C |
| Karbazol | | 3,7902 | 1,7319 | 3,7902 | 1,00401 | 0,0833 | 0,0833 |
| 1 | płaska | 3,7839 | 1,7131 | 3,7587 | 0,92769 | 0,0838 | 0,0733 |
| | skręcona | 3,7902 | 1,7005 | 3,7713 | 0,95053 | 0,0852 | 0,0726 |
| 2 | płaska | 3,7906 | 1,6817 | 3,7202 | 0,92888 | 0,0820 | 0,0721 |
| | skręcona | 3,7964 | 1,7005 | 3,7302 | 0,94993 | 0,0823 | 0,0734 |
| 3 | płaska | 3,8231 | 1,7068 | 3,7651 | 0,93105 | 0,0840 | 0,0722 |
| | skręcona | 3,7902 | 1,7131 | 3,7776 | 0,95225 | 0,0839 | 0,0738 |
| 4 | płaska | 3,7902 | 1,7319 | 3,7587 | 0,93419 | 0,0822 | 0,0738 |
| | skręcona | 3,1689 | 1,7194 | 3,7776 | 0,95978 | 0,0824 | 0,0758 |

Analizując indeks energetyczny PDI dla pierścieni benzenowych stwierdzono, iż podstawienie podstawnika fulwenowego do pierścienia benzenowego zarówno koplarnie jak i prostopadle powoduje zmniejszenie aromatyczności tego pierścienia. Suma energii kinetycznej i potencjalnej w punkcie krytycznym pierścienia H_{RCP} wskazuje na niewielkie zmniejszenie aromatyczności we wszystkich analizowanych pierścieniach. Największe zmiany w pierścieniu B i C nastąpiły w strukturze 2 płaskiej. Aromatyczność pierścienia fulwenowego również ulega zmniejszeniu we wszystkich analizowanych układach. Największe zmiany nastąpiły w strukturze 2 płaskiej.

W Tabeli 5 przedstawiono wartości ładunków NBO na atomach węgla C10 i C11 w analizowanych układach. Dodatkowo, w celu możliwości porównania zmian w wartości ładunków na tych atomach będących skutkiem połączenia pierścienia fulwenowego z układem karbazolowym, w do tabeli dodano również wartości ładunków na tych atomach w izolowanej cząsteczce fulwenu.

Tab. 5. Wartości ładunków NBO dla atomów węgla C10 i C11 w badanych układach.

| Badane struktury | | Q_{10} | Q_{11} |
|------------------|----------|----------|----------|
| Fulwen | | -0,260 | -0,087 |
| 1 | płaska | -0,118 | -0,067 |
| | skręcona | -0,091 | -0,079 |
| 2 | płaska | -0,086 | -0,070 |
| | skręcona | -0,080 | -0,066 |
| 3 | płaska | -0,079 | -0,079 |
| | skręcona | -0,071 | -0,094 |
| 4 | płaska | -0,089 | -0,058 |
| | skręcona | -0,084 | -0,080 |

W oparciu o dane zamieszczone w Tabeli 5, można zaobserwować znaczące obniżenie się wartości ładunku ujemnego na atomie C10, podczas gdy na atomie C11 zmiany te są niewielkie. Obserwacja ta pozostaje w zgodności z rozkładem ładunku na atomach struktury rezonansowej fulwenu (Rys. 1.), w której na atomie C10 występuje cząstkowy ładunek dodatni. Struktura ta jest realizowana wtedy, gdy pierścień fulwenowy wykazuje on swój charakter elektrono-akceptorowy

a tym samym zmniejsza swoją antyaromatyczność. Zostało to już potwierdzone wcześniej podczas analizy zmian wartości indeksów aromaticzności poszczególnych pierścieni stanowiących analizowane układy.

Analizując wartości przerwy energetycznej HOMO-LUMO dla wszystkich analizowanych układów (HOMO-LUMO dla karbazolu 4,659) ulega zmniejszeniu o około 1,2 eV. Świadczyć może to o potencjalnej możliwości wykorzystania tych struktur jako materiałów przewodzących, gdyż zgodnie z uzyskanymi wynikami, powinny lepiej przewodzić prąd elektryczny. We wszystkich analizowanych układach, największe zmniejszenie przerwy energetycznej pomiędzy orbitalami HOMO-LUMO nastąpiło dla układów płaskich. W tym przypadku również, struktury 1 i 4 posiadają odróżniają się od struktur 2 i 3, posiadając największą zmianę (zmiana o około 1,33eV).

| Struktury płaskie | | Struktury skręcone | | |
|-------------------|-------|--------------------|-------|--|
| HOMO | LUMO | HOMO | LUMO | |
| 1 | | | | |
| Δ | 3,329 | | 3,485 | |
| 2 | | | | |
| Δ | 3,455 | | 3,529 | |
| 3 | | | | |
| Δ | 3,519 | | 3,568 | |
| 4 | | | | |
| Δ | 3,322 | | 3,579 | |

Rys. 3. Orbitale molekularne HOMO i LUMO dla analizowanych struktur płaskich i skręconych oraz wartość przerwy energetycznej Δ [eV] pomiędzy tymi orbitalami.

Analizując wartości przerwy energetycznej HOMO-LUMO dla wszystkich analizowanych układów (HOMO-LUMO dla karbazolu 4,659) ulega zmniejszeniu o około 1,2 eV. Świadczyć może to o potencjalnej możliwości wykorzystania tych struktur jako materiałów przewodzących, gdyż zgodnie z uzyskanymi wynikami, powinny lepiej przewodzić prąd elektryczny. We wszystkich analizowanych układach, największe zmniejszenie przerwy energetycznej pomiędzy orbitalami HOMO-LUMO nastąpiło dla układów płaskich. W tym przypadku również, struktury 1 i 4 posiadają odróżniają się od struktur 2 i 3, posiadając największą zmianę (zmiana o około 1,33eV).

4. Literatura

- Blouin N, Leclerc M (2008) Poly(2,7-carbazole)s: structure property relationships. *Acc. Chem. Res.* 41:1110-1119.
- Corminboeuf C, Heine T, Seifert G, i in. (2004), Induced magnetic fields in aromatic [n]-annulenes- interpretation of NICS tensor components, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6:273-276.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, i in., (2013) Gaussian Inc. Gaussian09, Revision D.01.
- Glendening ED, Landis CR, Weinhold F (2013) NBO 6.0: Natural Bond Orbital Analysis Program, *J. Comp. Chem.* 34:1429-1437.
- Grazulevicius JV, Strohriegel P, Pielichowski J, Pielichowski K (2003) Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications. *Prog. Polym. Sci.* 28:1297-1353.
- Hudson ZM, Wang Z, Helander MG, i in. (2012) N-Heterocyclic carbazole-based hosts for simplified single-layer phosphorescent OLEDs with high efficiencies. *Adv Mater* 24:2922-2928.
- Krzyszewski J, Krygowski TM (1972) Definition of Aromaticity Basing on the Harmonic Oscillator Model. *Tetrahedron Letters* 13:3839-3842.
- Krygowski TM (1993) Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected In aromatic character of π -electron system *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 33:70-78.
- Krygowski TM, Cyrański MK (1996) Separation of the energetic and geometric contributions to the aromaticity. Part IV. A general model for the π -electron systems. *Tetrahedron* 52:10255-10264.
- Morlej J, (1997) Calculations of the Structure and Electronic Properties of Extended Polar Hydrocarbons. *Int. J. Quantum. Chem.* 61; 991-998
- Palusiak M, Krygowski TM (2007) Application of AIM parameters at ring critical points for estimation of π -electron delocalization in six-membered aromatic and quasi-aromatic rings. *Chem. Eur. J.* 13:7996-8006.
- Poater J, García-Cruz I, Illas F, i in. (2003) Discrepancy between common local aromaticity measures in a series of carbazole derivatives, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6:314-318.
- Polavarapu PL (1990) *J. Phys. Chem.* 94:8106-8112.
- Scharber MC, Mühlbacher D, Koppe M, Denk P, Waldauf C, Heeger AJ, Brabec CJ (2006) Design rules for donors in bulkheterojunction solar cells - towards 10 % energy-conversion efficiency. *Adv. Mater.* 18:789-794.
- Schleyer PvR, Maerker C, Dransfield A, i in. (1996) Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe. *J. Am. Chem. Soc.* 118:6317-6318.
- Stępień B, Cyrański MK, Krygowski TM, (2001) Aromaticity strongly affected by substituents in fulvene and heptafulvene as a new method of estimating the resonance effect, *Chemical Physics Letters* 350 (2001) 537-542
- Zheng G, Wang Z, Tang L, Lu P, (2006) Colour tunable, ratiometric pH sensor for high and low pH values base on 9-(cycloheptatrienyliidene)fluorene derivatives, *Elsevier B* 122; 389-394.

15. Selected design issues in hydraulic cylinder made of composite materials

Lubecki Marek

Department of Maintenance and Operation of Logistics, Transportation and Hydraulic Systems,
Faculty of Mechanical Engineering, Wrocław University of Science and Technology
Supervisor: Michał Stosiak

Marek Lubecki: marek.lubecki@pwr.edu.pl

Keywords: carbon fiber, epoxy, nanocomposite, filament winding

Abstract

Composite materials have been used for weight reduction for many years in the aviation and automotive industry as well as in high pressure vessels for CNG or hydrogen storage (Błażejowski 2013). Most of them are made on the basis of epoxy or polyester resins, while reinforcement consists of specially arranged continuous carbon, glass or aramid fibers (Królikowski 2012). The paper presents selected problems that can be encountered during the design and manufacturing of hydraulic cylinders made of composite cylinders along with proposed solutions. These problems result from the strong anisotropy of fibrous composites, the need to maintain tightness, strength and proper tribological conditions in the piston-cylinder pair as well as the technological limitations imposed by the material.

1. Introduction

Reducing the weight of hydraulic components while maintaining the current operating parameters is particularly desirable due to the improvement of the power-to-mass ratio of the system (which is one of the main advantages of this type of drive). An interesting trend initiated in the first half of the twentieth century in the aviation industry is the reduction of the mass of the structure through the use of components made of composite materials instead of those made of conventional materials like metal alloys. This trend from year to year not only does not diminish, but even intensifies.

In the hydraulic industry composite materials are used mainly for the production of accumulators - the profit resulting from mass reduction is significant in this case, and the design methodology and manufacturing technology shows many analogies to well-known high-pressure vessels (Steelhead Composites 2018, Błażejowski 2013). Recently, there has been an interest in the development and implementation of composite hydraulic cylinders that would have significantly lower mass and increased corrosion resistance compared to conventional elements while maintaining or even increasing operating parameters.

In the catalogs of manufacturers of hydraulic components, one can find such elements. These designs, however, are characterized by varying degrees of replacement of conventional materials with composites, and hence by a varied mass reduction - from 60% to even 80%. Figure 1. shows three examples of composite hydraulic cylinders available on the market and Figure 2. shows two prototypes made in the Faculty of Mechanical Engineering of the Wrocław University of Science and Technology.

2. Description of the issue

The hydraulic cylinder is an element converting the energy of liquid into the energy of reciprocating motion. The pressure of the fluid, acting on the movable element of the cylinder, causes adequate force, and the motion of the fluid gives this element speed (Szydelski 1993). A typical double-acting cylinder with one-sided piston rod is made of a cylinder barrel, piston, piston rod, head, base and mounting elements (Fig.3.) (Lipski 1981).

The first step on the way to reduce the weight of the element is to change the steel or aluminum barrel to a composite one, made of carbon fiber reinforced polymer. This is the part that

has the greatest impact on the weight of the entire cylinder, so its modernization should bring tangible results.



Fig. 1. Composite cylinders available on the market, offered by Hänchen, Polygon and Parker (Hänchen 2018; Polygon 2018; Parker 2017)



Fig. 2. Prototypes of hydraulic cylinders made of composite materials: a) – full cylinder made of carbon fiber, polymers and metal alloys; b) – cylinder barrel made with a steel liner and CFRP hoop reinforcement

Another improvement may be the replacement of a traditional head and base made of metal alloys with the ones made of plastic, a composite material, a nanocomposite or a combination of these materials (e.g. in the form of a sandwich material).

Manufacturing piston rods from composite materials would also significantly reduce the weight of the element. The use of rods or tubular profiles obtained by pultrusion for this purpose seems to be a good solution, as the piston rod in the properly designed mechanism should only transmit axial and bending forces.

When designing a composite hydraulic cylinder, one will encounter a number of design problems that must be solved in order to achieve a properly working, long lasting element. Some of them are related to the highly anisotropic and layered structure of the composite material, others result from the change of correctly functioning tribological pairs into new ones with different properties

(sometimes worse than those which were replaced). Still others are caused by technological limitations resulting from specific manufacturing conditions imposed by the material.

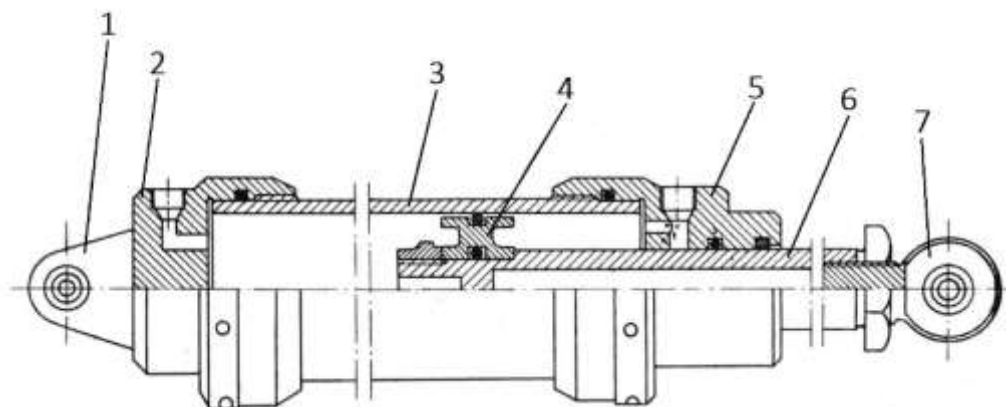


Fig. 3. Parts of a hydraulic cylinder: 1 – base mounting, 2 – base, 3 – barrel, 4 – piston, 5 – head, 6 – piston rod, 7 – rod mounting (Lipski 1981)

3. Structure of the material

A single layer of the composite made by the winding method has strongly anisotropic properties (in contrast to metal alloys which can be roughly considered as isotropic). This means that the material properties differ radically depending on the direction of the test - along the fibers, the material is rigid and very durable, while transversely its strength is small, even less than the strength of the resin itself (Tab.1) (Królikowski 2012).

Tab. 1. Typical Mechanical Properties of a Unidirectional Lamina (Kaw 2006)

| Property | Units | Glass/epoxy | Graphite/epoxy |
|--|-------|-------------|----------------|
| Longitudinal elastic modulus | GPa | 38,6 | 181 |
| Transverse elastic modulus | GPa | 8,27 | 10,3 |
| Major Poisson's ratio | | 0,26 | 0,28 |
| Ultimate longitudinal tensile strength | MPa | 1062 | 1500 |
| Ultimate transverse tensile strength | MPa | 31 | 40 |

To allow the cylinder to transfer both axial and radial loads it is necessary to properly design the structure of the material - the number and thickness of the layers (laminas) and the angle of the fibers. The structure of such a thick-walled cylinder is shown in Figure 4.

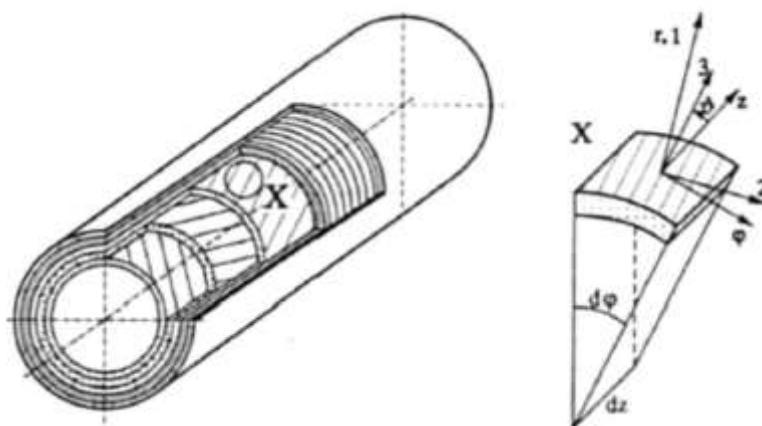


Fig. 4. Diagram of the structure of the material of a thick-walled composite cylinder made by filament winding (Scholz and Kroll 2014)

Tie-rod cylinder design can reduce or even completely eliminate the need for helical layers and leave only hoop layers. In this case, the axial loads are transferred by the rods (steel, aluminum or composite), and the layers of the composite reinforcement transfer only the circumferential loads. This reduces the degree of complexity of the cylinder and allows to minimize the occurrence of crossovers between the layers of fibers formed when winding helical layers. Such crossovers may be treated as defects in the structure and places of stress concentration and formation of cracks (Fig. 5.) (Błażejowski 2013).



Fig. 5. Example of the crossovers between layers of carbon fiber in the element made by filament winding process

4. Barrel-piston interface

In conventional cylinder designs, the correct cooperation of the piston with the barrel is ensured by the appropriate surface design of both components (low roughness, adequate hardness), use of guide rings and continuous lubrication by hydraulic oil.

Replacing a steel or aluminum barrel with a light composite element can significantly reduce the mass of the structure. However, new problems that have not existed so far in the area of piston-cylinder interface could emerge. The manufacturing of composites by the filament winding method significantly impedes obtaining a sufficiently low roughness of the inner surface of the cylinder, and the materials used, despite excellent strength properties, do not work as tribological materials. There is also the issue of insufficient tightness of the material during fatigue internal pressure loading.

In literature two approaches to solving this problem could be found. One of them is the winding of the composite reinforcement on a thin-walled steel pipe (so-called liner) which would allow obtaining a friction pair such as in conventional designs (Mantovani et al. 2011) and ensuring tightness. The combination of two materials with different stiffness and thermal expansion coefficients could however lead to stress concentration at the liner-reinforcement contact and to lowering the fatigue strength of the element.

An alternative solution is to apply a coating of material with specially designed properties to the inner surface of the barrel. As such coatings, for example, polymeric materials or nanocomposites in the matrix of epoxy resins filled with Al_2O_3 and SiO_2 nanoparticles (Scholz and Kroll 2014) may be used.

At the Faculty of Mechanical Engineering of the Wrocław University of Science and Technology, research is carried out to select or synthesize the material for the inner layer of the barrel and to develop the manufacturing technology of such a layer. The first material selected for testing was the polyurethane resin with the market name Almacoat Floor SL made by Alma-Color. As a method of applying the coating, centrifugal casting was chosen (Fig.6.).

The glass fiber epoxy resin pipe was set in a rotary motion, and the measured amount of the coating material was injected inside. After cross-linking, the sample underwent a leak tightness and internal pressure test. The leak of the oil used to load the sample was recorded at a pressure of 19.5 MPa (Fig.7.). However, the coating was not damaged. The protrusion of the plug under pressure caused the migration of the oil to the uncoated area and the sample cracking in this area. Inspection of the split cylinder confirmed the absence of damage to the coating material (Fig.8.).

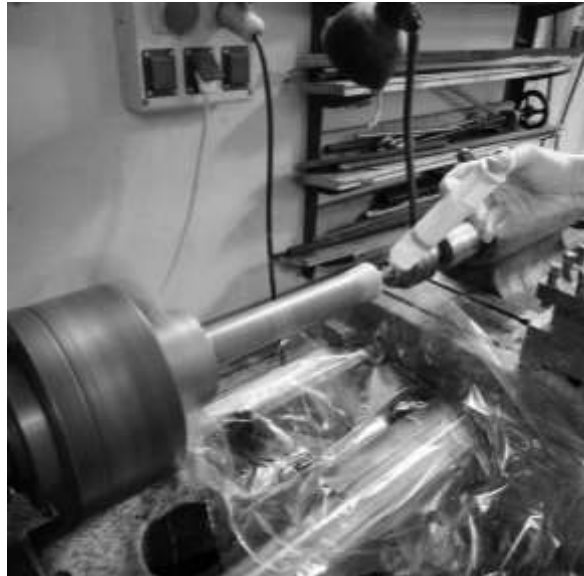


Fig. 6. - Centrifugal casting of the inner layer of the cylinder



Fig. 7. Oil leak due to the protrusion of the plug

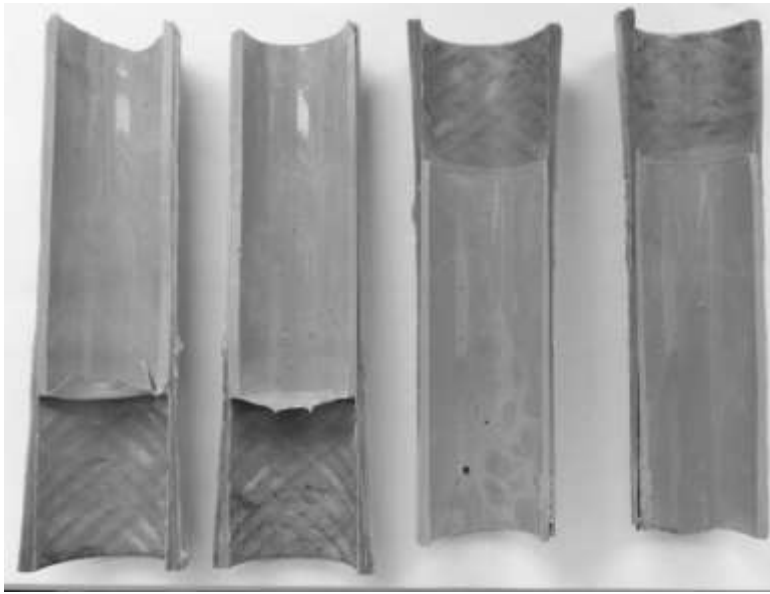


Fig. 8. The inner surface of the coating after cutting the sample

5. Summary

The paper presents selected problems that appear during the design of hydraulic cylinders made of composite materials. Attention is paid to the differences in structure, basic properties and material constants between metal alloys and fiber composites. Also noted was the need to ensure the tightness of the composite cylinder as well as the corresponding tribological conditions in the piston-cylinder friction pair.

Preliminary research was presented, the aim of which was to develop a technique for making the inner layer (liner) of a composite cylinder barrel. The obtained results indicate that the chosen direction of research is correct, but it is necessary to refine the casting method as well as research methods.

6. Literature

Błażejowski W (2013) Composite pressure vessels reinforced with fibers according to mosaic patterns, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław (in Polish)

Hänchen (2018) H-CFRP® hydraulic cylinders - lightweight, robust, non-corrosive [online] Available at: <https://www.haenchen-hydraulic.com/h-cfrp-elements/h-cfrp-hydraulic-cylinders.html> [Accessed 07.12.2018]

Kaw AK (2006) Mechanics of Composite Materials 2nd edition, Taylor & Francis, Boca Raton

Królikowski W (2012) Polimerowe kompozyty konstrukcyjne, PWN, Warsaw (in Polish)

Lipski J (1981) Napedy i sterowania hydrauliczne, WKŁ, Warszawa (in Polish)

Mantovani S, Costi D, Strozzi A et al. (2011) Double acting composite tube cylinder for fluid power applications: a design procedure International Conference on Mechanical, Automotive and Aerospace Engineering

Parker Hannifin (2017) Lightraulics® Composite Hydraulic Cylinders for working pressures up to 700 bar

Polygon (2018) PolySlide® Composite Pneumatic and Hydraulic Cylinders [online] Available at: <https://www.polygoncomposites.com/products/fluid-power> [Accessed 07.12.2018]

Scholz S, Kroll L (2014) Nanocomposite glide surfaces for FRP hydraulic cylinders—Evaluation and test, Composites: Part B 61 207-213

Steelhead Composites (2018) Hydraulic Accumulators [online] Available at: <https://steelheadcomposites.com/hydraulic-accumulators/> [Accessed 07.12.2018]

16. A review of the effects of nanofillers on mechanical and tribological properties of epoxy nanocomposites

Lubecki Marek

Department of Maintenance and Operation of Logistics, Transportation and Hydraulic Systems,
Faculty of Mechanical Engineering, Wrocław University of Science and Technology

Supervisor: Michał Stosiak

Marek Lubecki: marek.lubecki@pwr.edu.pl

Keywords: nanoparticles, composite, polymers

Abstract

Epoxy resin is a material widely used in various industries due to its good adhesion as well as protective and mechanical properties. To increase its performance epoxy resin is often filled with reinforcement to create a materials known as composites. When the reinforcement in the of particles is used, many of the desired properties of a composite increase with decreasing size of a particles. The paper presents a review of the effects of nanofillers on mechanical and tribological properties of such nanocomposites.

1. Introduction

Composite materials, due to their excellent properties such as high static and fatigue strength and resistance to environmental factors, have found wide range of application in the aerospace and automotive industries. Conventional composites consist of a matrix material (thermoplastics, thermosets, metals or ceramics) and reinforcements in the form of fibers or particles. Most popular composites are based on epoxy resins are reinforced with continuous fibers, cut fibers, mats or fabrics, usually glass, carbon or aramid. Recently, there has been a growing interest in composites reinforced with nanoparticles.

The chemical structure of epoxy resins may vary, but in composite applications, bisphenol resins obtained by the polyaddition of bisphenol and epichlorohydrin are most commonly used. These resins have epoxy groups in their molecule that are responsible for their high reactivity. The content of these groups per 100g of substance mass is called the epoxide number. The higher it is, the lower the molecular weight and the lower the viscosity of the substance. Hardening of epoxy resin products is irreversible and takes place thanks to the use of a wide range of hardeners such as amine, alkali, anhydride or catalytic compounds. These processes can take place at ambient or elevated temperatures, according to the manufacturing process. Products made of high temperature cured resins are usually characterized by better mechanical properties and higher glass transition temperatures. In order to reduce viscosity and thus improve the wetting and saturation of reinforcements, diluents are used (Królikowski 2012).

Epoxy resins, thanks to their advantages such as low density, good mechanical properties and high strength of adhesion to reinforcements are the dominant material used as matrices of polymer composites. They are also widely used as structural adhesives, protective coatings, etc. (Jin et al. 2015).

Nanofillers are powders of various materials whose particle diameter does not exceed 100 nm. The most commonly used materials are inorganic compounds such as silica (SiO₂), titanium oxide (TiO₂), aluminum oxide (Al₂O₃) and others, as well as allotropes of carbon - fullerenes, nanotubes or graphene.

2. Mechanical properties

The mechanical properties of particle-reinforced composites depend on the size of the filler. The smaller the particle diameter, the better the properties (higher strength, Young's modulus or

hardness) This is related to the increasing ratio of the surface area of the particles to their volume, which results in improved adhesion and better transfer of stresses between the phases.

Jia et.al (2016) compared the tensile strength and critical stress intensity of a pure epoxy resin, a resin filled with 3% SiO₂ particles, a mixture of SiO₂ with montmorillonite and montmorillonite alone. The research showed a significant increase in the tensile strength of nanocomposites in relation to pure resin, the highest result obtained in the tensile test of samples reinforced with both SiO₂ and montmorillonite. The critical stress intensity factor was also the highest for the EP/SiO₂-oMMT nanocomposite and the lowest for pure resin. Here, however, the EP/oMMT composite turned out to be only slightly better than the neat EP (Fig.1.).

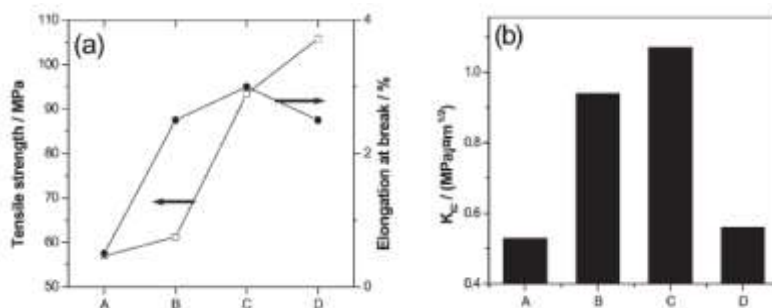


Fig. 1. Mechanical properties of (A) neat EP; (B) EP/SiO₂; (C) EP/SiO₂-oMMT; (D) EP/oMMT (Jia et al. 2016)

Xiao et al. (2018) studied the effect of the addition of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and nano-SiO₂ in different proportions on the mechanical properties of the epoxy resin. The addition of SiO₂ improved the tensile strength, elastic modulus and the flexural strength of the material, with the maximum values achieved at a concentration of 3% SiO₂ (Fig.2.). Further increase in the amount of filler was counter-productive. The same was true for MWCNTs, where the addition of filler improved all mechanical properties, with the maximum values reached at a concentration of 0.5% and they were slightly lower than those for SiO₂. It was interesting to combine the two reinforcement materials. The nanocomposite 0.5% MWCNT / 3% SiO₂ / EP had the best properties of all, improving the tensile strength by 89%, the flexural strength by 60% and the tensile modulus by 46% in relation to the pure epoxy resin (Fig.3.).

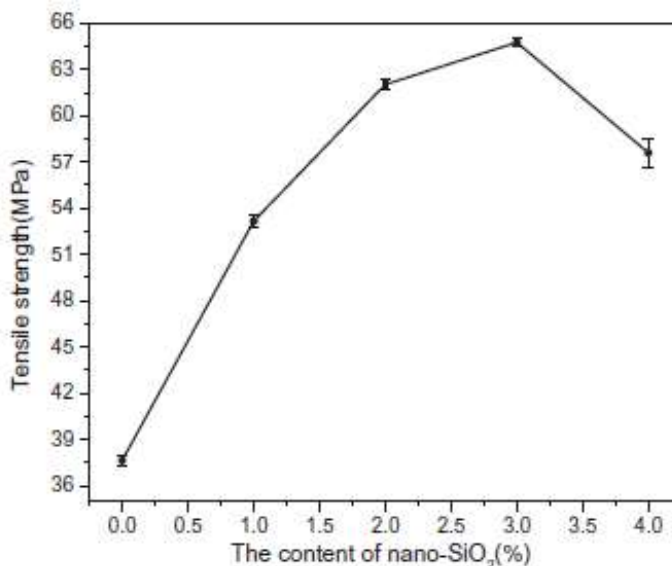


Fig. 2. The tensile strength of nano-SiO₂/EP composites (Xiao et al. 2018)

The possibilities of interaction between nano- and microparticles are also considered. Wetzel et al. (2003) compared the flexural modulus, strain at break and Charpy impact energy of pure resin, a nanocomposite filled with Al_2O_3 and a nanocomposite additionally reinforced with CaSiO_3 microparticles. The highest impact energy was obtained at a concentration of 1% Al_2O_3 (Fig.4.), with further increase in the amount of nanofiller or addition of CaSiO_3 lowering this parameter (but never below the value for pure resin) (Fig.5.). The effect of additives on flexural strength was small. However, the growth of flexural modulus has been noted with the increase in both nano- Al_2O_3 and micro- CaSiO_3 .

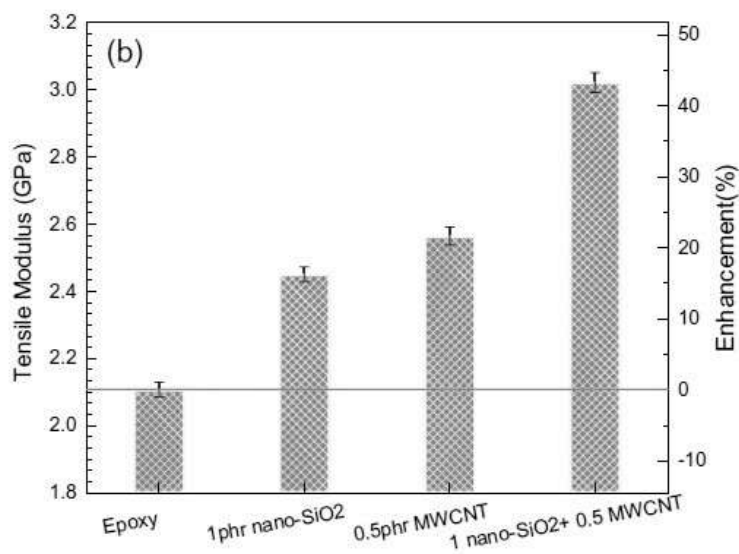


Fig. 3. The tensile modulus of various nanocomposites (Xiao et al. 2018)

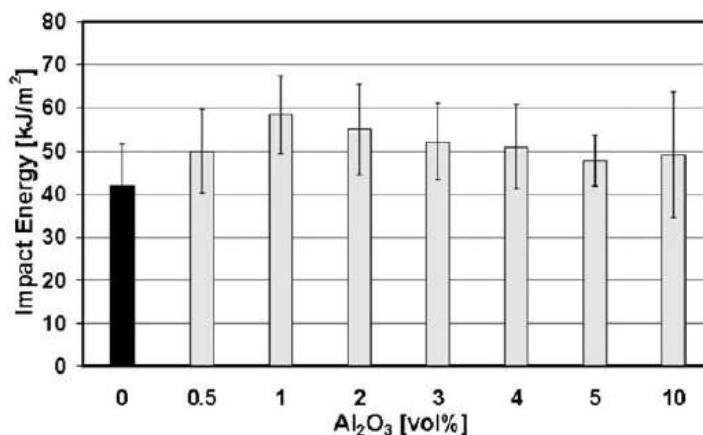


Fig. 4. Charpy impact energy of epoxy/ Al_2O_3 nanocomposites as a function of filler content (Wetzel et al. 2003)

Epoxy nanocomposites are also used as a material for protective coatings. Shi et al. (2009) compared anti-corrosion properties and elastic modulus measured with the nanoindentation method based on Atomic Force Microscopy (AFM) of resins filled with SiO_2 , Zn, Fe_2O_3 nanoparticles and clay halloysite at 1 wt%. Tests have shown that the addition of nanofillers improves the anti-corrosion properties of the epoxy coating. Corrosion rate decreased 638-2365 times for samples immersed in a 0.3% NaCl solution compared to pure resin and 11-910 times for samples immersed in a 3% NaCl solution. Definitely the best results were obtained for Fe_2O_3 and clay halloysite. The largest, about 10-fold, increase in Young's modulus was recorded for the material filled with SiO_3 . The addition of

other nanopowders only slightly increased the value of elastic modulus (~ 30% for Zn) or caused its reduction (~ 30% for nanoclay and ~ 25% for Fe₂O₃) with respect to unmodified epoxy (Fig.6.).

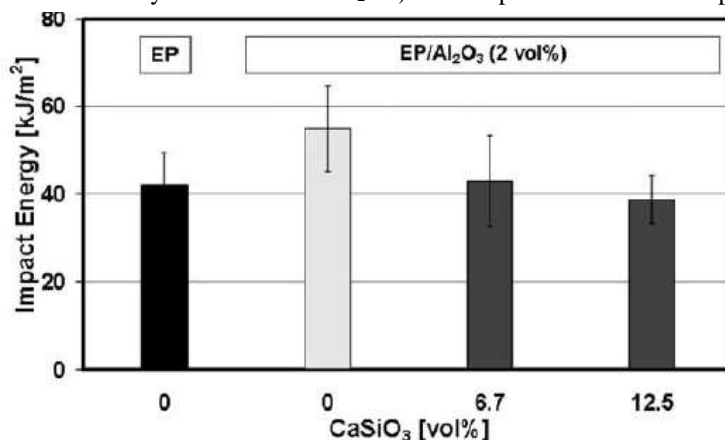


Fig. 5. Charpy impact energy of the composites reinforced with nano-Al₂O₃ and micro-CaSiO₃ particles (Wetzel et al. 2003)

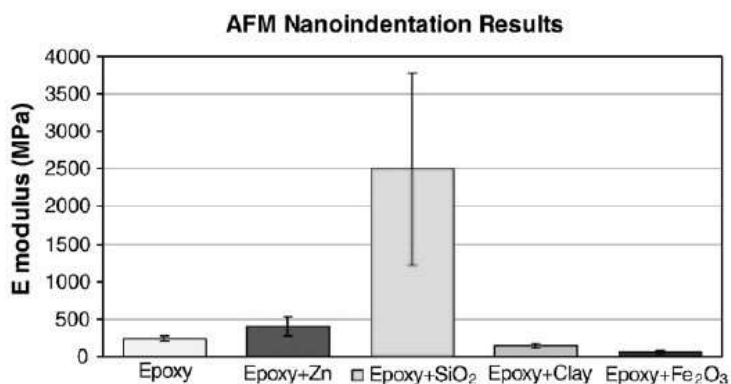


Fig. 6. Young's modulus of epoxy nanocomposites reinforced with various particles (Shi et al. 2009)

Other studies also show superior mechanical properties of SiO₂ reinforced epoxy in comparison with other fillers materials. Boumaza et al. (2016) compared the hardness and elastic modulus of epoxy nanocomposites filled with 2 wt% ZnO, ZrO₂, Fe₂O₃ and SiO₂ particles. All additives improved both hardness and Young's modulus in relation to pure resin. The highest improvement was reported for silica (~ 71% increase in hardness and ~ 27% increase in elastic modulus) (Tab.1).

Tab. 1. Hardness and elastic modulus obtained from nanoindentation (Boumaza et al. 2016)

| Material | Hardness. GPa | Elastic modulus E. GPa |
|--------------------------------------|---------------|------------------------|
| Epoxy | 0.107 | 3.051 |
| Epoxy/ZnO | 0.168 | 3.809 |
| Epoxy/ZrO ₂ | 0.137 | 3.163 |
| Material | Hardness. GPa | Elastic modulus E. GPa |
| Epoxy/SiO ₂ | 0.183 | 3.863 |
| Epoxy/Fe ₂ O ₃ | 0.172 | 3.715 |

3. Tribological properties

Materials with the desired tribological properties are those characterized by a low coefficient of friction and low wear. Neat polymers usually have only one of these parameters. An example is polyimide (PI) characterized by low wear at high coefficient of friction or polytetrafluoroethylene (PTFE) where low coefficient of friction exists with very high wear. It is therefore reasonable to create tribological composites. The problem that arises in composites filled with micrometer-sized particles is that during the relative movement of two surfaces, they can act as abrasives, further increasing wear of elements. The use of nanoparticles as fillers allows not only to improve the properties of materials such as hardness (which usually improves tribological properties) but also thanks to the small particle size additionally polishing both surfaces (Burris et al. 2007).

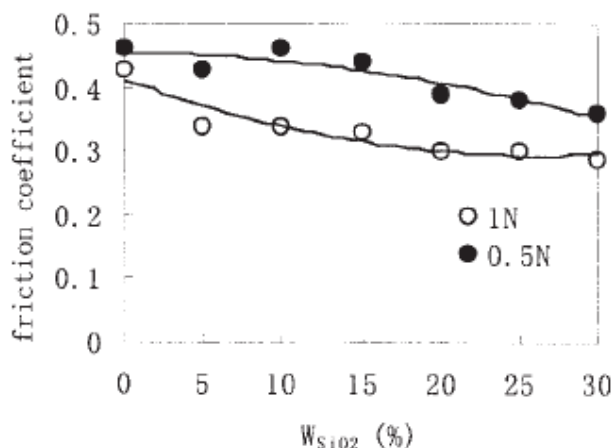


Fig. 7. Friction coefficient of EP/SiO₂ nanocomposites (Qui et al. 2005)

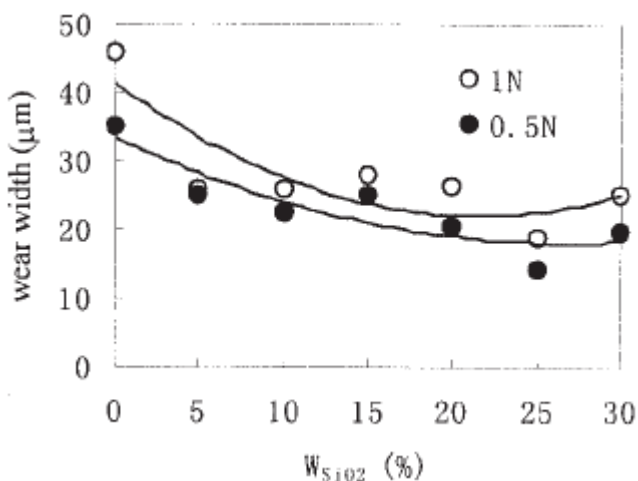


Fig. 8. Wear width of EP/SiO₂ nanocomposites (Qui et al. 2005)

In the study cited above, (Jia et al. 2018) addition of 3% SiO₂ nanoparticles reduced the average coefficient of friction by 58% (from 0.131 to 0.076), while wear decreased only slightly. The best results were obtained with a composite containing nano-SiO₂ and oMMT fillers. Then, both the coefficient of friction (by approx. 25%) and abrasive wear (by approx. 50%) were reduced.

Qi et al. (2005) synthesized Epoxy/SiO₂ hybrid thin films with various contents of SiO₂ and A-187 coupling agent. Tests of the specimens were carried out on tribological apparatus (unidirectional sliding tester), under two different loads (0,5 N and 1 N). Figures 7. and 8. show

variations in the friction coefficient and wear width with the fraction of silica. Increasing the concentration of SiO₂ caused a decrease in the coefficient of friction at both loads, however for 1 N this difference was more noticeable with lower amounts of silica. The abrasive wear also decreased and the best results were obtained at a concentration of 25 wt% SiO₂.

Tribological performance could also benefit from synergistic effect of nano- and microscale reinforcement of the epoxy. Wetzel et al. (2003) showed that the addition of nano-Al₂O₃ particles reduces the specific wear rate in comparison with a neat EP. Lowest specific wear rate was observed for the addition of 2 wt.% Al₂O₃. The addition of micro-CaSiO₃ particles to the nanocomposite mixture further improves the wear resistance (Figures 9. and 10.)

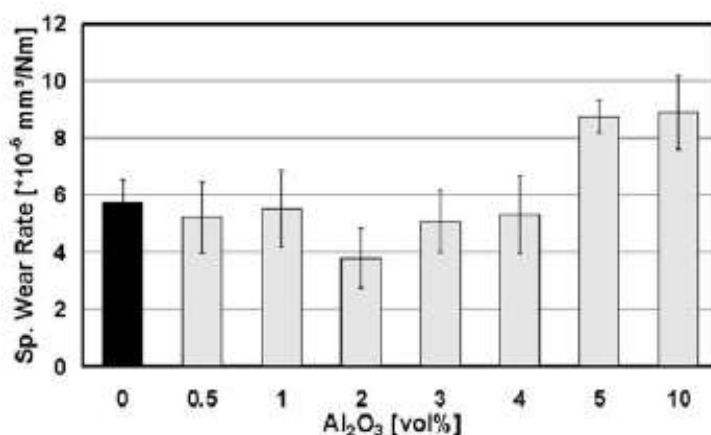


Fig. 9. Specific wear rate for EP/Al₂O₃ nanocomposite for different filler contents (Wetzel et al. 2003)

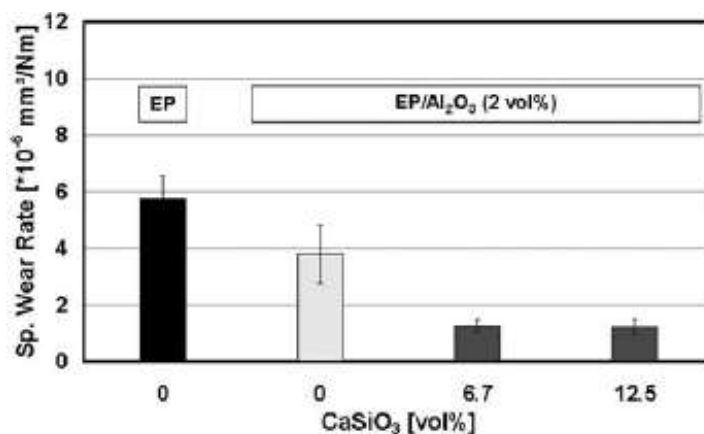


Fig. 10. Specific wear rate for the composites reinforced with nano-Al₂O₃ and micro-CaSiO₃ particles (Wetzel et al. 2003)

4. Conclusion

Addition of nanoparticles to epoxy resins allows for a significant improvement of the mechanical properties such as tensile and bending strength, elastic modulus and toughness as well as tribological properties - coefficient of friction and wear. Those benefits however are most visible for concentration of approx. 1-3 wt%. This happens because at higher concentrations, nanoparticles tend to form agglomerates which dimensions are more in micro- than nanoscale.

Nano-fillers can activate various energy dissipation mechanisms such as matrix shear yielding, crack front pinning or particle pullout (Wetzel et al. 2003; Xiao et al. 2018). Its high surface to volume ratio (much higher than larger particles) causes better adhesion to the matrix.

5. Literature

- Boumaza M, Khan R, Zahrani S (2016) An experimental investigation of the effects of nanoparticles on the mechanical properties of epoxy coating, *Thin Solid Films* 620: 160-164
- Burris D L, Boesl B, Bourne G R et al. (2007) Polymeric Nanocomposites for Tribological Applications, *Macromolecular Materials and Engineering* 292: 387-407
- Jia Q M, Zheng M, Xu C Z, et al. (2016) The mechanical properties and tribological behavior of epoxy resin composites modified by different shape nanofillers, *Polymers for Advanced Technologies* 17: 168-173
- Jin F, Li X, Park S (2015) Synthesis and application of epoxy resins: A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 29: 1-11
- Królikowski W (2012) *Polimerowe kompozyty konstrukcyjne*, PWN, Warsaw (in Polish)
- Qi C, Gao H, Yan F et al. (2005) Study of Preparation and Tribological Properties of Epoxy Resin/SiO₂ Hybrid Thin Film, *Journal of Applied Polymer Science* 97: 38-43
- Shi X, Nguyen T A, Suo Z et al. (2009) Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating, *Surface & Coating Technology* 204: 237-245
- Wetzel B, Hauptert F, Zhang M Q (2003) Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance, *Composites Science and Technology* 63: 2055-2067
- Xiao C, Tan Y, Yang X et al. (2018) Mechanical properties and strengthening mechanism of epoxy resin reinforced with nano-SiO₂ particles and multi-walled carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* 695: 34-43

17. Wpływ temperatury i obciążenia na pomiary masowego i objętościowego wskaźnika płynięcia oraz gęstości polilaktydu

Influence of temperature and load on measurements of mass and volume flow rate and density of polylactide

Grzegorz Markiewicz

Katedra Inżynierii Materiałowej i Produkcji, Wydział Mechaniczny, Politechnika Białostocka
Opiekun naukowy: Jan Ryszard Dąbrowski

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

Słowa kluczowe: tworzywa sztuczne, MFR, MVR

Streszczenie

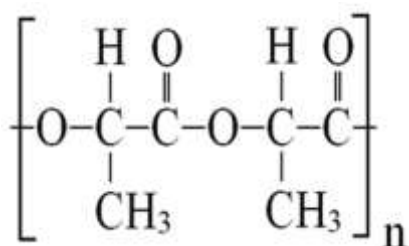
Wskaźniki płynięcia są parametrami charakteryzującymi tworzywa sztuczne. Dzięki nim możliwe jest wstępne ustalenie, do którego procesu technologicznego nadaje się dane tworzywo, dzięki czemu możliwe jest ustalenie wstępnych parametrów procesu przetwórstwa co skraca czas rozpoczęcia produkcji oraz obniża wstępne koszty. W pracy przedstawione zostały pomiary masowego i objętościowego wskaźnika płynięcia badanego przy różnych nastawach temperatur oraz obciążenia. Dodatkowo zbadane zostały gęstości danego materiału przy określonych warunkach pomiaru. Analizując uzyskane rezultaty można założyć, iż zmiany zarówno temperatury jak i obciążenia znacząco wpływają na uzyskiwane wskaźniki.

1. Wstęp

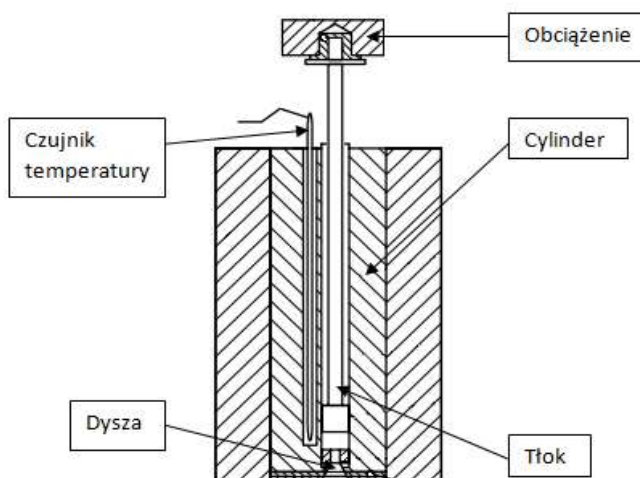
Ze względu na swe specyficzne właściwości tworzywa sztuczne posiadają obecnie szerokie zastosowania we wszystkich sektorach przemysłu. Materiały te składają się z dwóch podstawowych elementów: polimeru i modyfikatorów. To właśnie dzięki wprowadzaniu do struktury polimeru modyfikatorów materiały te są tak szeroko stosowane. Substancje te powodują nadanie materiałowi konkretnych właściwości, dzięki czemu można modyfikować je pod konkretne zastosowania. Przykładami takich substancji mogą być: stabilizatory, barwniki, pigmenty, plastyfikatory, antystatki, antypireny oraz wiele innych (Hyla 2000; Kucharczyk i Żurkowski 2002). Tworzywa sztuczne możemy dzielić na grupy ze względu na ich różne właściwości. Jedną z takich grup są tworzywa degradowalne. Materiały te charakteryzują się określonymi mechanizmami rozkładu w odpowiednich do tego warunkach. Wśród mechanizmów tych możemy wyróżnić degradację: hydrolityczną (zachodzącą pod wpływem oddziaływania wody), radiacyjną (powodującą rozkład materiału poprzez działanie na niego promieniowania), oksydacyjną (zachodzącą pod wpływem oddziaływania tlenu), termiczną (powodującą rozkład materiału poprzez działanie na niego odpowiednio wysoką temperaturą), fotochemiczną (zachodzącą pod wpływem oddziaływania promieni słonecznych), mechaniczną (powodującą rozkład materiału poprzez działanie na niego czynników mechanicznych), biodegradację (zachodzącą pod wpływem oddziaływania na materiał mikroorganizmów w odpowiednich do tego warunkach) oraz wiele innych (Bukowska-Śluz 2004; Rojek 2011). Praca ta skupia się na badaniach związanych z polilaktydem (PLA). Jest to materiał należący do grupy tworzyw biodegradowalnych. Materiał ten jest biokompatybilny oraz często nazywany jest podwójnie zielonym, gdyż jest całkowicie degradowalny oraz wytwarza się go z surowców odnawialnych (Gołębiewski i in. 2008; Rasal et al. 2010). Schemat polilaktydu został przedstawiony na Rys.1.

Wśród metod przetwórstwa tworzyw sztucznych możemy wyróżnić następujące procesy: wtryskiwanie, wytłaczanie, odlewanie, prasowanie oraz inne. W zastosowaniach przemysłowych najczęściej dominują procesy wtryskiwania oraz wytłaczania. W procesach tych, do wytwarzania detali, stosuje się najczęściej tworzywa sztuczne w postaci granulatów (Hyla 2000). Jednak tworzywa różnią się od siebie pod względem parametrów przetwórstwa. Wśród tych parametrów możemy odnaleźć tak zwane wskaźniki przetwarzalności, które dzielić się mogą na fizykochemiczne i fizykotechnologiczne. Do wskaźników takich można zaliczyć na przykład: efekt Barusa,

współczynnik sprężystości, naprężenia własne, uduchność, plastyczność prasowania, natężenie przepływu, skurcz przetwórczy, czas utwardzania, wskaźnik szybkości płynięcia oraz wiele innych. Według normy ISO 1133 dla tworzyw termoplastycznych wyznaczany jest wskaźnik szybkości płynięcia (MFI - melt flow index), który wyraża się poprzez ilość plastycznego tworzywa termoplastycznego przepływającego przez dyszę o wymiarach 2,095 x 8 mm w ciągu danego czasu w danej temperaturze i pod zadanym ciśnieniem. Przy przetwórstwie wykorzystuje się również masowe oraz objętościowe wskaźniki płynięcia. MFR (melt flow rate) czyli masowy wskaźnik płynięcia określa masę stopu, która przepływa przez kapilarę w ciągu 10 minut przy zadanym ciśnieniu i określonej temperaturze. Jego jednostką są g/10 min. MVR (melt volume rate) czyli objętościowy wskaźnik płynięcia określa objętość stopu, który przepływa przez kapilarę w ciągu 10 minut przy zadanym ciśnieniu i określonej temperaturze. Jego jednostką są cm³/10 min. Wszystkie opisane wyżej wskaźniki oznaczają się na podstawie normy ISO 1133. Ich pomiar wykonuje się z wykorzystaniem plastometru obciążnikowego. Znając wartości tych podstawowych wskaźników możliwe jest następnie dobranie parametrów procesu technologicznego jak i wybranie samego procesu. Zdecydowanie skraca to czas przygotowania produkcji oraz obniża jej koszty (Garbacz i Sikora 2012; Sikora 1992; Sikora 1993). Na Rys.2 przedstawiony został schemat plastometru obciążnikowego wraz z wyróżnionymi elementami składowymi.



Rys. 1. Schemat polilaktydu (Gogolewski et al. 1993)



Rys. 2. Schemat urządzenia do pomiaru wskaźników płynięcia MFR i MVR (EN ISO 1133:2005)

Pomiar wskaźników płynięcia rozpoczyna się od ustawienia odpowiednich wartości temperatury, obciążenia oraz czasu odcięcia odcinka pomiarowego. Po wprowadzeniu tych danych rozpoczyna się proces nagrzewania cylindra do odpowiedniej temperatury. Po jej ustabilizowaniu z cylindra usuwa się tłok i umieszcza w nim badane tworzywo, które następnie jest dociskane tłokiem. Tak przygotowany materiał zostawia się na określony czas w celu jego uplastycznienia. Po

osiągnięciu odpowiedniego stanu tworzywa na gorze tłoka umieszcza się ustalone wcześniej obciążenie i rozpoczyna się pomiar. Polega on na wypychaniu tworzywa przez dyszę, za którą znajduje się nóż, który odcina odcinki pomiarowe co określone wcześniej odstępy czasowe. Pomiar kończy się w momencie przesunięcia tłoka o drogę równą 30 mm, od momentu rozpoczęcia badania. Następnie liczona jest ilość odcinków pomiarowych, są one ważone i z wyników wyciąga się średnią masę jednego odcinka, którą następnie wprowadza się do oprogramowania urządzenia. Po tej sekwencji możliwe jest wyświetlenie wyników badania na wyświetlaczu urządzenia.

2. Materiał i Metody

Do badań wykorzystany został polilaktyd (PLA) Ingeo Biopolymer 2003D firmy NatureWorks. Materiał ten wykorzystywany był w postaci granul. Pomiarów zarówno masowego jak i objętościowego wskaźnika płynięcia realizowane były z wykorzystaniem plastometru 400A firmy ToRoPoL (Rys.3). Pomiarów wykonywano przy dwóch różnych sekwencjach. w pierwszym etapie badany był wpływ temperatury na wartości wskaźników płynięcia oraz gęstości. Obciążenie przy tych badaniach wynosiło 2,160 kg, czas odcięcia wynosił 15 s a zmieniane były wartości temperatury procesu w zakresie 190 - 210°C z krokiem równym 10°C. Drugim etapem badań było określenie wpływu różnych obciążeń na wartości badanych parametrów. W tych procesach stałe były temperatura, wynosząca 200°C, oraz czas odcięcia (15 s). Zmieniane były nastawy obciążenia i wynosiły one kolejno 1,200; 2,160 oraz 3,800 kg. Przy pomiarach wykorzystywano opisaną wcześniej metodę pomiaru.



Rys. 3. Plastometr 400A firmy ToRoPoL.

3. Wyniki

Rys.4 przedstawia zmiany wartości wskaźnika MFR przy różnych wartościach temperatury przy pomiarach. Jak można zauważyć wskaźnik ten rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Najwyższa wartość osiągnięta została przy temperaturze 210°C, a najniższa przy 190°C. Wynosiły one kolejno 13,24 g/10 min oraz 5,4 g/10 min.

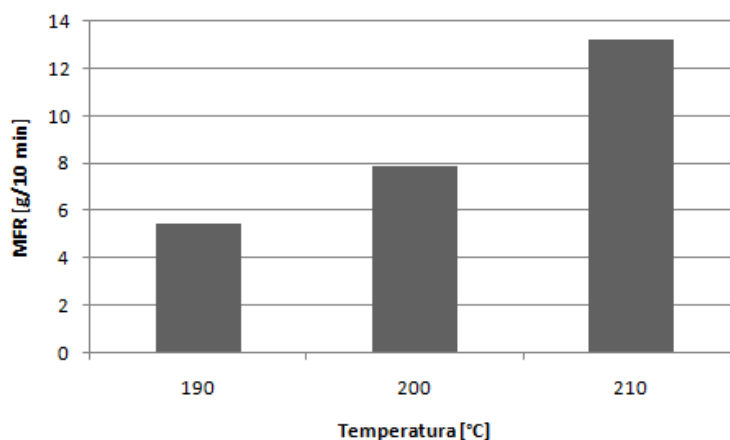
Na Rys.5 przedstawione zostały wyniki zmiany wskaźnika MVR dla badań przy temperaturach z zakresu 190 - 210°C. Tutaj również, tak jak w przypadku wskaźnika MFR, wartość objętościowego wskaźnika płynięcia rośnie wraz ze wzrostem temperatury przy pomiarze. Najwyższa

wartość MVR została uzyskana w pomiarach przy temperaturze 210°C (12,24 cm³/10 min), a najniższa przy temperaturze 190°C (4,83 cm³/10 min).

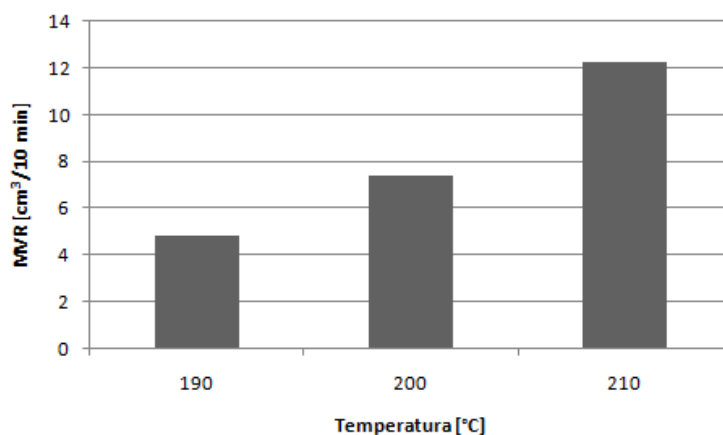
W Tab.1 zostały przedstawione wyniki dotyczące wartości badanych wskaźników przy zmiennej temperaturze pomiaru.

Tab. 1. Wartości pomiarów wskaźników płynięcia oraz gęstości dla różnych wartości temperatury przy obciążeniu 2,160 kg.

| Badany parametr | Temperatura [°C] | | |
|-------------------------------|------------------|-------|-------|
| | 190 | 200 | 210 |
| MFR [g/10 min] | 5,4 | 7,88 | 13,24 |
| MVR [cm ³ /10 min] | 4,83 | 7,40 | 12,24 |
| Gęstość [g/cm ³] | 1,111 | 1,065 | 1,081 |

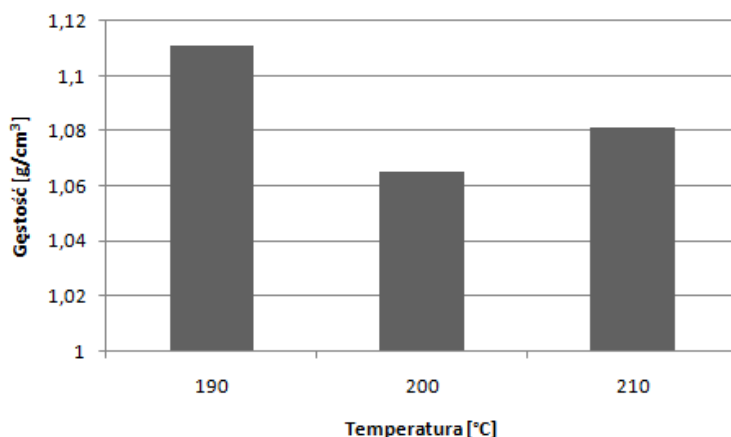


Rys. 4. Wpływ zmiany temperatury na wartość wskaźnika MFR polilaktydu.



Rys. 5. Wpływ zmiany temperatury na wartość wskaźnika MVR polilaktydu.

Wartości uzyskane dla pomiarów gęstości (Rys.6) odbiegają od tendencji z poprzednich pomiarów. Najniższe wartości osiągnęte były przy temperaturze 200°C. Gęstość wynosiła w tym przypadku 1,065 g/cm³. Najwyższa wartość została osiągnięta przy temperaturze 190°C i wyniosła 1,111 g/cm³.

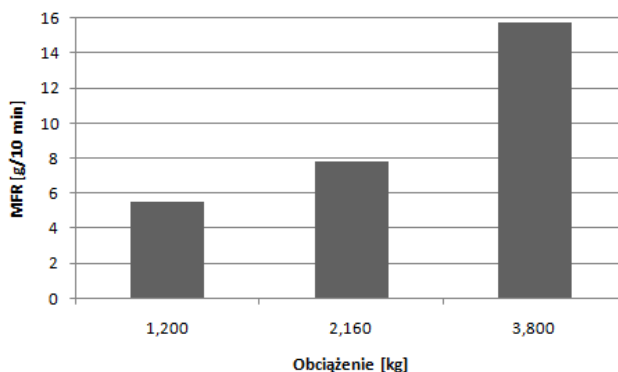


Rys. 6. Wpływ zmiany temperatury na wartość gęstości polilaktydu.

Tab. 2. Wartości pomiarów wskaźników płynięcia oraz gęstości dla różnych wartości obciążenia przy temperaturze 200°C.

| Badany parametr | Obciążenie [kg] | | |
|-------------------------------|-----------------|-------|-------|
| | 1,200 | 2,160 | 3,800 |
| MFR [g/10 min] | 5,52 | 7,84 | 15,72 |
| MVR [cm ³ /10 min] | 4,83 | 7,11 | 13,94 |
| Gęstość [g/cm ³] | 1,141 | 1,100 | 1,126 |

Tab. 2. zawiera wyniki dotyczące pomiarów wskaźników płynięcia oraz gęstości dla różnych wartości obciążenia.



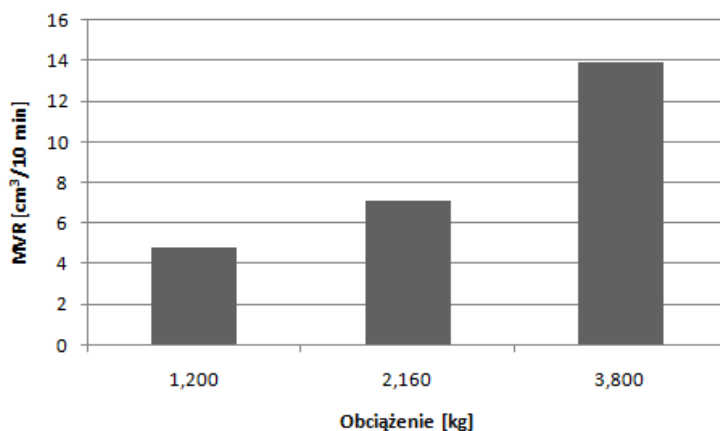
Rys. 7. Wpływ zmiany obciążenia na wartość wskaźnika MFR polilaktydu.

Rys.7 przedstawia zmiany wartości wskaźnika MFR przy różnych wartościach obciążenia przy pomiarach. Jak można zauważyć wskaźnik ten rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Najwyższa wartość osiągnięta została przy obciążeniu 3,800 kg, a najniższa przy 1,200 kg. Wynosiły one kolejno 15,72 g/10 min oraz 5,52 g/10 min.

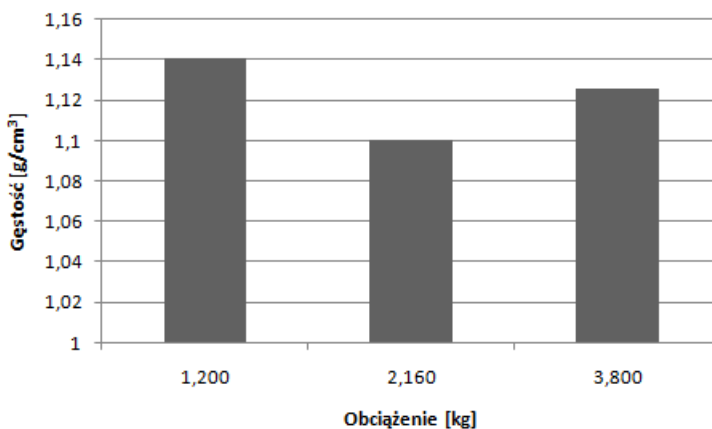
Na Rys.8 przedstawione zostały wyniki zmiany wskaźnika MVR dla badań przy obciążeniach przy 3 nastawach: 1,200; 2,160 oraz 3,800 kg. Tutaj również, tak jak w przypadku wskaźnika MFR, wartość objętościowego wskaźnika płynięcia rośnie wraz ze wzrostem obciążenia. Najwyższa wartość MVR została uzyskana w pomiarach przy obciążeniu 3,800 kg (13,94 cm³/10 min), a najniższa przy obciążeniu 1,200 kg (4,83 cm³/10 min).

Wartości uzyskane dla pomiarów gęstości (Rys.9) zachowują tendencję pomiarów gęstości przy różnych temperaturach. Najniższe wartości osiągnane były przy obciążeniu równym 2,160 kg.

Gęstość wynosiła w tym przypadku $1,1 \text{ g/cm}^3$. Najwyższa wartość została osiągnięta przy obciążeniu $1,200 \text{ kg}$ i wyniosła $1,141 \text{ g/cm}^3$.



Rys. 8. Wpływ zmiany obciążenia na wartość wskaźnika MVR polilaktydu.



Rys. 9. Wpływ zmiany obciążenia na wartość gęstości polilaktydu.

4. Dyskusja i wnioski

Analizując powyższe wyniki pomiarów wskaźników płynięcia oraz gęstości polilaktydu można stwierdzić, iż zarówno temperatura jak i obciążenie mają wpływ na uzyskiwane wartości. Odchylenie temperatury o 10°C od wartości znormalizowanej może wpłynąć na niemalże dwukrotną zmianę wartości badanego wskaźnika płynięcia. Wraz ze wzrostem temperatury wartości zarówno MFR jak i MVR wzrastały. Inaczej było dla pomiarów gęstości, gdzie znormalizowane parametry badania dawały najniższe (w wypadku tych pomiarów) wartości. Dlatego też w przypadku pomiarów tych wskaźników zasadne jest kierowanie się znormalizowanymi wytycznymi, gdyż jak widać na powyższych przykładach, nawet niewielkie odstępstwa w podstawowych parametrach badania mogą znacząco zmieniać wyniki pomiarów.

5. Literatura

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

EN ISO 1133:2005 Plastics — Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and the melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics.

Garbacz T, Sikora J (2012) Przetwórstwo tworzyw polimerowych: ćwiczenia laboratoryjne. Część 1. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin.

Gogolewski S, Jovanovic M, Perren SM et al. (1993) Tissue response and in vivo degradation of selected polyhydroxyacids: Polylactides (PLA), poly(3-hydroxybutyrate) (PHB), and poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHB/VA). *Journal of Biomedical Materials Research* 27: 1135–1148.

Gołębiewski J, Gibas E, Malinowski R (2008) Wybrane polimery biodegradowalne - otrzymywanie, właściwości, zastosowanie. *Polimery* 53 (11-12): 779–807.

Hyla I (2000) Tworzywa sztuczne. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.

Kucharczyk W, Żurowski W (2002) Przetwórstwo tworzyw sztucznych dla mechaników. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom.

Rasal RM, Janorkar AV, Hirt DE (2010) Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science* 35: 338-356.

Rojek M (2011) Metodologia badań diagnostycznych warstwowych materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej. *Open Access Library* 2: 1-148.

Sikora R (1992) Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin.

Sikora R (1993) Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych. Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa.

18. Wpływ mechanicznego rozdrabniania na wskaźniki płynięcia, gęstość oraz wytrzymałość na rozciąganie detali wykonanych z polilaktydu

Influence of mechanical grinding on flow indexes, density and tensile strength of polylactide details

Grzegorz Markiewicz

Katedra Inżynierii Materiałowej i Produkcji, Wydział Mechaniczny, Politechnika Białostocka
Opiekun naukowy: Jan Ryszard Dąbrowski

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

Słowa kluczowe: PLA, MFR, MVR, recykling

Streszczenie

Recykling tworzyw sztucznych jest obecnie szeroko poruszonym zagadnieniem. Możliwość ponownego wykorzystania zużytych detali jest niebywałą zaletą materiału. Jednak ponowne jego wykorzystanie w danym procesie wytwarzania może wpływać na jego właściwości. W pracy przedstawiono wpływ mechanicznego rozdrabniania i ponownego wykorzystania polilaktydu na jego wytrzymałość na rozciąganie, wskaźniki płynięcia oraz gęstość. Analizując uzyskane rezultaty można stwierdzić, iż proces mechanicznego rozdrabniania ma wpływ na właściwości detali wytwarzanych po wykorzystaniu tworzywa po tym procesie.

1. Wstęp

Tworzywa sztuczne są obecnie wykorzystywane jako surowiec do produkcji wielu detali znajdujących zastosowanie praktycznie wszędzie. Możliwe jest to dzięki ich zdolności do nadawania im określonych właściwości poprzez wprowadzanie do ich struktury substancji zwanych modyfikatorami. Są to substancje, które w odpowiedni sposób modyfikują strukturę tworzywa, co powoduje nadawanie im określonych właściwości. Wśród nich można wyróżnić barwniki, pigmenty, plastyfikatory, stabilizatory oraz wiele innych (Hyla 2000; Kucharczyk i Żurkowski 2002). Wśród tworzyw możemy odnaleźć grupy charakteryzujące się specyficznymi właściwościami. Jedną z takich grup są tworzywa biodegradowalne. Charakteryzują się one określonymi mechanizmami degradacji w obecności mikroorganizmów w odpowiednich warunkach (Bukowska-Śluz 2004; Rojek 2011). Przykładem takiego tworzywa jest polilaktyd. Charakteryzuje się on całkowitą degradowalnością oraz jest wytwarzany z surowców odnawialnych, co sprawia, iż jest on "przyjazny" środowisku (Gołębiewski, Gibas, Malinowski 2008; Rasal 2010). Materiał ten może być przetwarzany z wykorzystaniem głównie procesów wtryskiwania i wytłaczania. Są to metody najszerzej wykorzystywane w przemyśle. Aby określić do którego z procesów ma być wykorzystywany dany materiał określa się jego wskaźniki płynięcia. Każdy z procesów ma określone zakresy wskaźników przy których może on być prowadzony prawidłowo (Sikora 1992; Sikora 1993).

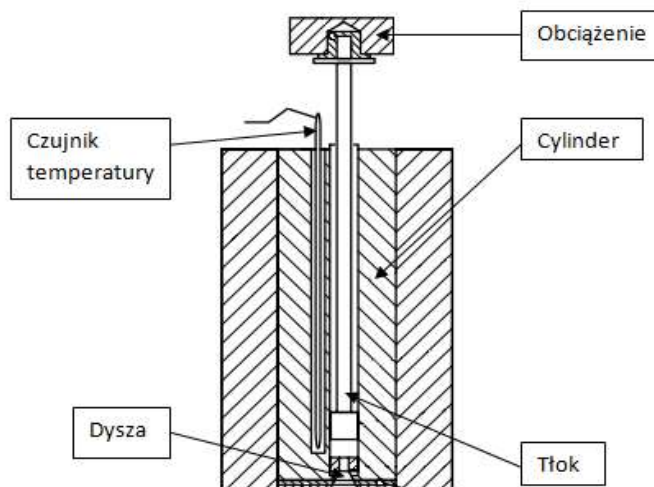
2. Materiał i Metody

Do badań wykorzystany został polilaktyd (PLA) Ingeo Biopolymer 3001D firmy NatureWorks. Materiał ten wykorzystywany był w postaci granul oraz przemiałów. Pomiary zarówno masowego jak i objętościowego wskaźnika płynięcia oraz gęstości wykonywane były z wykorzystaniem plastometru 400A firmy ToRoPoL (Rys.1). Schemat urządzenia został przedstawiony na Rys.2. Obciążenie przy tych badaniach wynosiło 2,160 kg, czas odcięcia wynosił 15 s a temperatura pomiaru wynosiła 210°C. Pomiary te polegają na wstępnym wygrzaniu cylindra urządzenia do określonej temperatury. Następnie tworzywo za pomocą lejka wprowadza się do wygrzanego wcześniej cylindra, usuwając wcześniej z niego tłok. Po umieszczeniu odpowiedniej ilości tworzywa umieszczamy tłok w cylindrze i ubijamy nim tworzywo. Następnie konieczne jest odczekanie odpowiedniej ilości czasu celem uplastycznienia się materiału wprowadzonego do cylindra. Po upłynięciu tego czasu umieszczamy obciążenie na tłoku i rozpoczyna się pomiar. Pomiar

kończy się po przebyciu określonej drogi przez tłok. Następnie z uzyskanych próbek ustalamy masę pojedynczej próbki i wprowadzamy ją do oprogramowania urządzenia, które wylicza zarówno wskaźniki płynięcia jak i gęstość. Do badań wytrzymałościowych wykorzystywane były detale uzyskane w procesie wtryskiwania. Elementy te były wytwarzane z wykorzystaniem wtryskarki Borsche BS60 przedstawionej na Rys.3. Przedstawia on urządzenie z oznaczonymi elementami składowymi. Proces rozdrabniania materiału realizowany był z wykorzystaniem rozdrabniacza do tworzyw sztucznych. Detale z wtryskarki umieszczane były w komorze rozdrabniacza, gdzie obracające się noże cięły go na niewielkie elementy, zbliżone rozmiarem do wielkości granул czystego tworzywa. Następnie materiał ten trafiał do leja zasypowego wtryskarki i przeprowadzane były kolejne procesy wtrysku. Przeprowadzono cztery etapy rozdrabniania wytwarzanych detali, gdzie materiałem wejściowym był materiał wcześniej rozdrobniony (poza pierwszą próbą gdzie detale były wytworzone z czystego tworzywa w postaci granул). Uzyskano w ten sposób pięć rodzajów próbek dla których zbadano wytrzymałość na rozciąganie, masowe i objętościowe wskaźniki płynięcia oraz gęstość. Badania wytrzymałości na rozciąganie prowadzone były z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z010.



Rys. 1. Plastometr 400A firmy ToRoPoL



Rys. 2. Schemat urządzenia do pomiaru wskaźników płynięcia MFR i MVR (EN ISO 1133:2005)



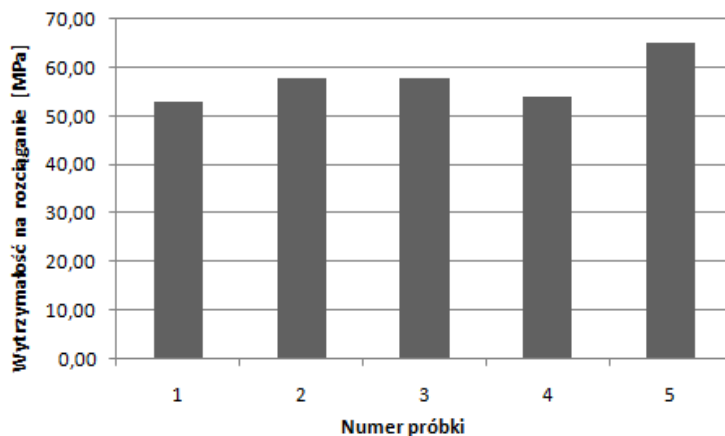
Rys. 3. Wtryskarka Borche BS60 z wyróżnionymi elementami składowymi: a - przestrzeń robocza formy z układem zamykania, b - układ smarowania, c - układ zasilania, d - układ sterowania (panel sterowania), e - lej zasypowy, f - agregat wtryskowy

3. Wyniki

Tab. 1. Wartości pomiarów wytrzymałości na rozciąganie detali wytworzonych z czystego granulatu oraz przemiałów PLA.

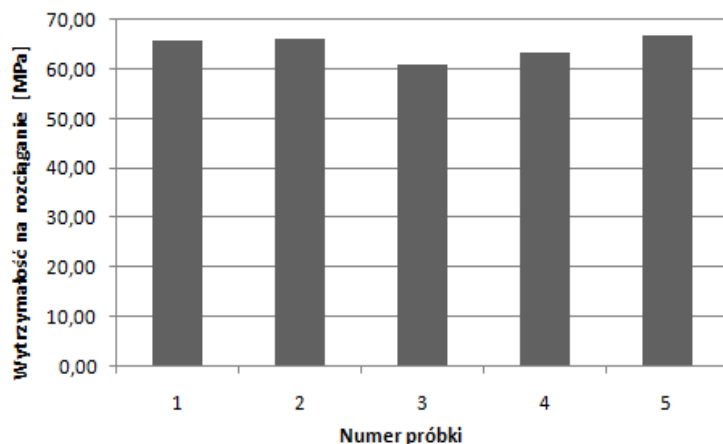
| Ilość przemiałów | Wytrzymałość na rozciąganie [MPa] | | | | |
|------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 0 | 52,92 | 57,67 | 57,86 | 54,15 | 65,08 |
| 1 | 65,84 | 66,22 | 60,80 | 63,46 | 66,98 |
| 2 | 60,33 | 55,86 | 64,89 | 64,22 | 60,80 |
| 3 | 59,19 | 50,35 | 59,38 | 66,69 | 56,62 |
| 4 | 55,29 | 63,56 | 53,58 | 44,94 | 55,86 |

W Tab.1 zostały przedstawione wyniki dotyczące wartości wytrzymałości na rozciąganie detali wytwarzanych zarówno z nieprzetworzonego jak i przetworzonego polilaktydu.



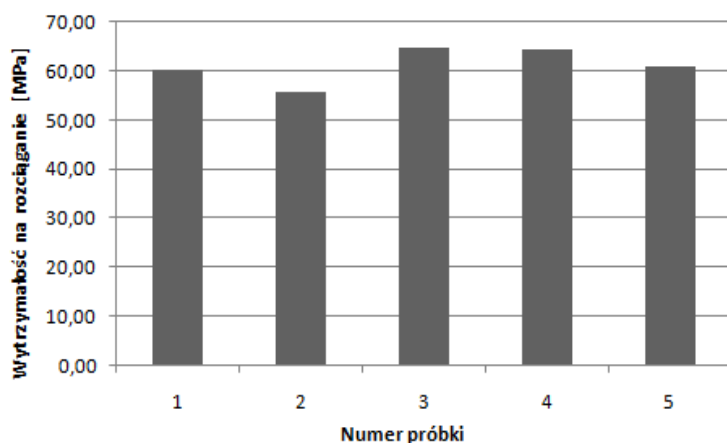
Rys. 4. Wytrzymałość na rozciąganie detali wytworzonych z nieprzetworzonego polilaktydu

Rys.4 przedstawia wartości wytrzymałości na rozciąganie detali wytworzonych z wykorzystaniem nieprzetworzonego tworzywa. Jak można zauważyć najwyższa osiągnięta wartość wynosiła 65,08 MPa (próbka numer 5), natomiast najniższa 52,92 MPa (próbka numer 1).



Rys. 5. Wytrzymałość na rozciąganie detali wytworzonych z polilaktydu przetworzonego jeden raz

Na Rys.5 przedstawione zostały wyniki wytrzymałości na rozciąganie elementów wytworzonych z raz przetworzonego PLA. Najniższa wartość badanego parametru wynosiła 60,80 MPa i została osiągnięta dla próbki numer 3, natomiast najwyższą wartość osiągnęła próbka numer 5 i wyniosła ona 66,98 MPa. Osiągane wartości były wyższe niż dla tworzywa nieprzetworzonego.



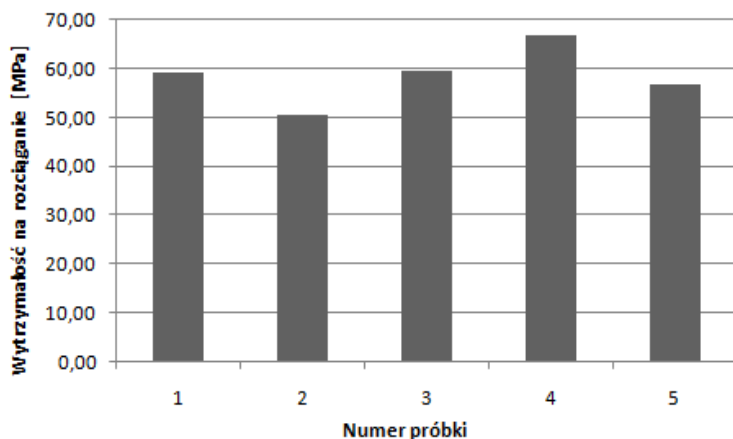
Rys. 6. Wytrzymałość na rozciąganie detali wytworzonych z polilaktydu przetworzonego dwukrotnie

Wartości wytrzymałości na rozciąganie osiągnięte dla próbek wykonanych z podwójnie przetworzonego polilaktydu zostały przedstawione na Rys.6. Najniższą wartością charakteryzowała się próbka numer 2 i osiągnęła ona wartość 55,86 MPa. Najwyższą wytrzymałość osiągnęła próbka numer 3 i wynosiła ona 64,89 MPa.

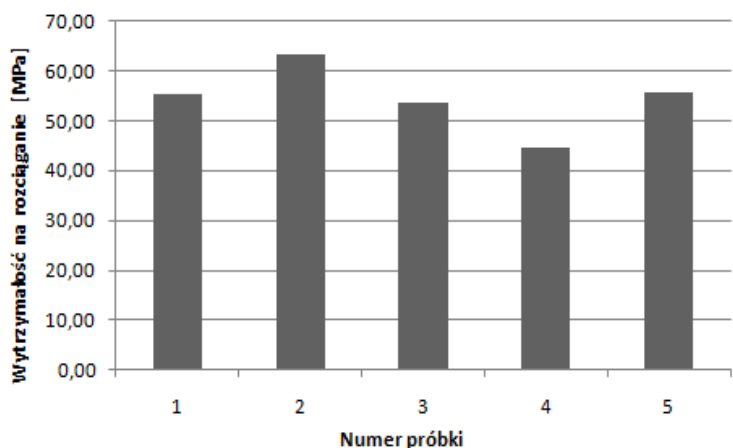
Rys.7 przedstawia wartości wytrzymałości na rozciąganie detali wytworzonych z wykorzystaniem trzykrotnie przetworzonego PLA. Jak można zauważyć najwyższa osiągnięta wartość wynosiła 66,69 MPa i osiągnęła ją próbka numer 4, natomiast najniższa 50,35 MPa dla próbki numer 2.

Na Rys.8 przedstawione zostały wyniki wytrzymałości na rozciąganie elementów wytworzonych z czterokrotnie przetworzonego polilaktydu. Najniższa wartość wytrzymałości

wynosiła 44,94 MPa i została osiągnięta dla próbki numer 4, natomiast najwyższą wartość osiągnęła próbka numer 2 i wynosiła ona 63,56 MPa.



Rys. 7. Wytrzymałość na rozciąganie detali wytworzonych z polilaktydu przetworzonego trzykrotnie

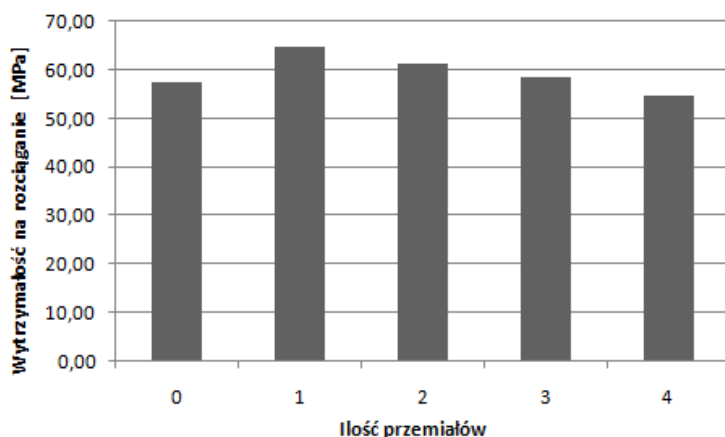


Rys. 8. Wytrzymałość na rozciąganie detali wytworzonych z polilaktydu przetworzonego czterokrotnie

Na Rys.9 zostały przedstawione średnie wartości wytrzymałości na rozciąganie dla badanych detali, które zostały wytworzone zarówno z nieprzetworzonego jak i przetworzonego polilaktydu. Najwyższą wytrzymałością charakteryzowały się próbki wytworzone z raz przetworzonego PLA (64,66 MPa). Najmniej wytrzymałe na rozciąganie były próbki wytworzone z czterokrotnie przetworzonego PLA (54,64 MPa).

Tab.2 zawiera wyniki dotyczące pomiarów wskaźników płynięcia oraz gęstości dla nieprzetworzonego oraz przetworzonego PLA. Próbki były pobierane bezpośrednio po przetworzeniu w rozdrabniaczu do tworzyw sztucznych.

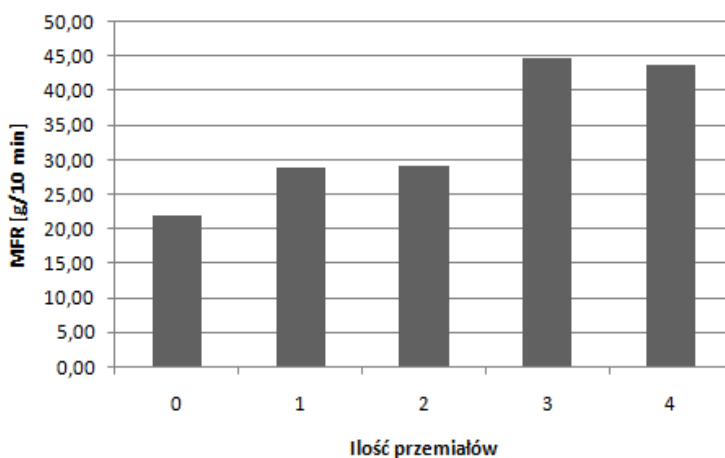
Rys.10 przedstawia zmiany wartości wskaźnika MFR dla próbek wykonanych z nieprzetworzonego oraz przetworzonego PLA. Najwyższe wartości współczynników osiągnęły próbki przetwarzane trzykrotnie oraz czterokrotnie (kolejno 44,80 oraz 43,70 g/10 min). Najniższa wartość uzyskana została dla nieprzetworzonego tworzywa i wyniosła 21,93 g/10 min.



Rys. 9. Średnia wytrzymałość na rozciąganie detali wytworzonych zarówno z nieprzetworzonego jak i przetworzonego polilaktydu

Tab. 2. Wartości pomiarów wskaźników płynięcia oraz gęstości dla nieprzetworzonego oraz przetworzonego polilaktydu.

| Badany parametr | Ilość przemiałów | | | | |
|-------------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| MFR [g/10 min] | 21,93 | 28,88 | 29,18 | 44,80 | 43,70 |
| MVR [cm ³ /10 min] | 24,06 | 28,93 | 33,80 | 49,75 | 61,38 |
| Gęstość [g/cm ³] | 0,865 | 0,948 | 0,921 | 0,856 | 0,730 |

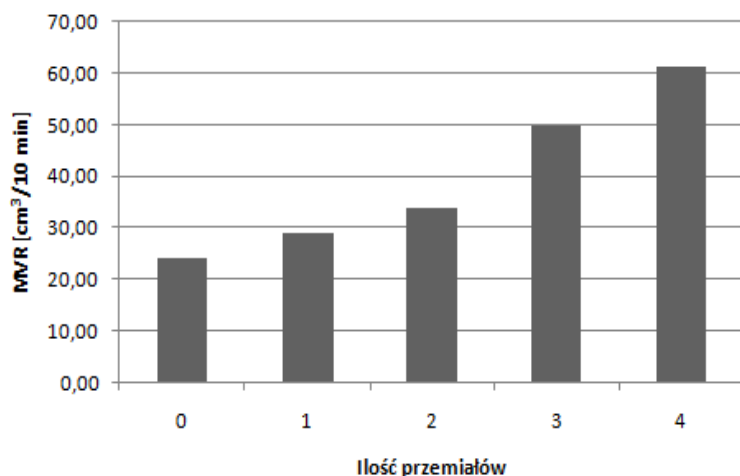


Rys. 10. Wartości wskaźnika MFR dla próbek wytworzonych z nieprzetworzonego i przetworzonego polilaktydu

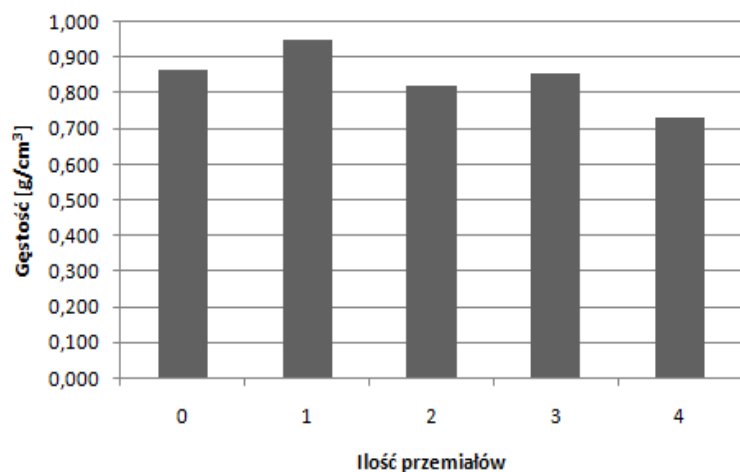
Na Rys.11 pokazane zostały zmiany wartości wskaźnika MVR dla próbek wykonanych z nieprzetworzonego oraz przetworzonego polilaktydu. Najwyższą wartość uzyskała próbka po czterokrotnym przetworzeniu i wynosiła ona 61,38 cm³/10 min. Najniższą wartość uzyskała próbka wykonana z nieprzetworzonego tworzywa, która uzyskała wartość 24,06 cm³/10 min.

Wartości uzyskane dla pomiarów gęstości zostały przedstawione na Rys.12. Najniższą wartość uzyskała próbka z tworzywa przetworzonego czterokrotnie i wynosiła ona 0,730 g/cm³.

Najwyższa wartość została osiągnięta dla próbki tworzywa jednokrotnie przetworzonego i wyniosła $0,948 \text{ g/cm}^3$.



Rys. 11. Wartości wskaźnika MVR dla próbek wytworzonych z nieprzetworzonego i przetworzonego polilaktydu



Rys. 12. Wartości gęstości dla próbek wytworzonych z nieprzetworzonego i przetworzonego polilaktydu

4. Dyskusja i wnioski

Analizując zamieszczone w pracy wyniki dotyczące pomiarów wytrzymałości na rozciąganie oraz wskaźników płynięcia i gęstości można zauważyć, iż ponowne wykorzystanie, przetworzonego wcześniej, materiału wpływa na jego właściwości. Biorąc pod uwagę wyniki dotyczące wytrzymałości na rozciąganie można stwierdzić, że początkowo, po pierwszym rozdrobnieniu, średnie wartości wytrzymałości wzrosły. Przy kolejnych procesach rozdrabniania i wtrysku wartości te przyjmowały tendencję spadkową i przy czwartym rozdrobnieniu osiągnęły średnie wartości niższe niż dla tworzywa nieprzetworzonego. Analizując wyniki dla zmian wskaźników płynięcia można zauważyć, iż zarówno MFR oraz MVR wykazują tendencję rosnącą

z każdym kolejnym przemiałem. Spowodowane może to być stopniowym niszczeniem struktury wewnętrznej materiału spowodowanej kolejnymi procesami rozdrabniania i wtrysku tworzywa. Najniższe wartości uzyskiwane były dla tworzywa nieprzetworzonego, natomiast najwyższe dla trzykrotnego (MFR) i czterokrotnego (MVR) przemiału. Pomiary gęstości nie wykazują tendencji zbliżonych do poprzednich wskaźników. Najwyższą wartość osiągnięto dla próbek przetworzonych jednokrotnie, a najniższą dla tworzywa przetworzonego czterokrotnie. Podsumowując zamieszczone wyżej analizy można stwierdzić, iż możliwe jest ponowne wykorzystanie polilaktydu do wytwarzania detali. Należy jednak zwracać uwagę na to, do jakich celów mają być one przeznaczone, gdyż proces ponownego wykorzystania wpływa na właściwości wytwarzanych detali.

5. Literatura

- Bukowska-Śluz I (2004) Polimery biodegradowalne - nowa generacja materiałów polimerowych, Lublin.
- EN ISO 1133:2005 Plastics — Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and the melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics
- Gołębiewski J, Gibas E, Malinowski R (2008), Wybrane polimery biodegradowalne - otrzymywanie, właściwości, zastosowanie, Polimery, 53 (11-12), 779 – 807.
- Hyla I (2000) Tworzywa sztuczne, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Kucharczyk W, Żurowski W, (2002) Przetwórstwo tworzyw sztucznych dla mechaników, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom.
- Rasal R.M. et al. (2010), Poly(lactic acid) modifications, Progress in Polymer Science, 35, 338-356.
- Rojek M (2011) Metodologia badań diagnostycznych warstwowych materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej, Open Access Library 2, 1-148.
- Sikora R (1992) Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin.
- Sikora R (1993) Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych. Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa.

19. Metody oznaczania masy cząsteczkowej polimerów

Methods for determining the molecular weight of polymers

Anna Powojska⁽¹⁾, Joanna Mystkowska⁽²⁾

⁽¹⁾Katedra Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Białostocka

⁽²⁾Katedra Inżynierii Materiałowej i Produkcji, Wydział Mechaniczny, Politechnika Białostocka

Anna Powojska: anna.powoj@gmail.com

Słowa kluczowe: polimer, masa cząsteczkowa, lepkość, chromatografia, spektroskopia

Streszczenie

Polimery jako związki wielkocząsteczkowe często powstają w procesach o charakterze względnie losowym. W związku z tym w dwóch procesach polimeryzacji tego samego związku można uzyskać różne masy cząsteczkowe. Wiązą się z tym rozbieżności we właściwościach fizykochemicznych i mechanicznych otrzymanego materiału. Prawidłowe określenie wartości masy cząsteczkowej umożliwia odpowiednie scharakteryzowanie polimeru. W artykule omówiono najczęściej stosowane metody wyznaczania masy cząsteczkowej polimerów.

1. Wstęp

Polimery to wielkocząsteczkowe związki złożone z licznych merów. Są coraz powszechniej stosowane we wszystkich gałęziach przemysłu. Każdy z polimerów, w odróżnieniu od innych materiałów, nie ma ściśle określonej masy cząsteczkowej. Masa cząsteczkowa to masa jednostki związku chemicznego, wyrażana najczęściej w jednostkach masy atomowej u. Dla polimerów określana jest często jako średnia liczbowa lub średnia wagowo masa cząsteczkowa (Stachurek 2012). Pierwsza z nich jest zawsze mniejsza od drugiej, gdyż większe znaczenie w jej obliczaniu mają cząsteczki występujące w roztworze cząsteczki o mniejszej masie. Średnia wagowo masa cząsteczkowa zależy w znacznym stopniu od masy dużych cząsteczek polimeru. W zależności od tego, jaką średnią masę cząsteczkową chcemy obliczyć, możemy zastosować różne techniki pomiaru.

Różne wyniki w badaniu mas cząsteczkowych polimerów wynikają przede wszystkim ze statystycznego charakteru reakcji polimeryzacji. Obecnie najbardziej rozpowszechnioną i najprostszą metodą badań jest wyznaczanie masy cząsteczkowej przez pomiary lepkościowe (Żuchowska 2000). Brana jest tutaj pod uwagę lepkość zredukowana, wyznaczana dla roztworu polimeru. Masę cząsteczkową można oznaczyć również analizując rozproszenie światła w normalizowanym aparacie. Ta metoda pozwala na badania polimerów zarówno o małej, jak i bardzo dużej masie molowej. Oprócz nich stosuje się wiele innych metod, mniej lub bardziej dokładnych, w zależności od analizowanego polimeru. Każda z dróg uzyskania masy cząsteczkowej wymaga od badacza określonej dokładności i cierpliwości.

Oznaczanie masy cząsteczkowej polimerów umożliwia przewidywanie jego właściwości fizykochemicznych. Masa cząsteczkowa polimeru determinuje wiele jego właściwości: odporność chemiczną, termiczną, rozpuszczalność, zdolność do formowania włókien, moduł sprężystości, czy też temperatury mięknięcia i płynięcia (Żuchowska 2000). Większa wartość masy cząsteczkowej sprawia, że roztwór polimeru zachowuje się jak ciecz nienewtonowska, jednak wraz ze zmniejszaniem się jej wartości, płyn nabiera bardziej charakteru samego polimeru (Olejnik 2008). Im większa masa cząsteczkowa, tym lepsze właściwości wytrzymałościowe polimeru. Materiały o mniejszej masie cząsteczkowej będą wykazywać mniejszą wytrzymałość na rozciąganie, niż te o większej masie (Boguń, Mikołajczyk 2008). Również lepkość jest właściwością, która zwiększa swą wartość wraz ze zwiększaniem się masy cząsteczkowej polimeru (Lipiec, Szafran 2004). Siły oddziaływań międzycząsteczkowych wykazują proporcjonalny wzrost w stosunku do wartości masy cząsteczkowej, są więc determinowane przez jej zmiany (Broniewski i in. 2000).

2. Techniki spektroskopowe

2.1 Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

NMR (ang. *Nuclear Magnetic Resonance*) to technika spektroskopowa magnetycznego rezonansu jądrowego. Stosuje się ją nie tylko w medycynie do celów diagnostycznych, ale również w innych naukach, w tym w materiałoznawstwie i chemii. Mierzy się tu intensywność grup końcowych łańcucha oraz sygnałów innego pierwiastka - w krzemianach będzie to krzem. Metoda rezonansu pozwala na określenie następujących cech związków wielkocząsteczkowych (Cypryk 2010):

- stopnia krystaliczności polimerów;
- przejść fazowych oraz charakterystycznych temperatur ugięcia i mięknięcia;
- struktury chemicznej polimeru, w tym stopnia rozgałęzienia polimeru;
- składu ilościowego kopolimeru na bazie krzywej kalibracyjnej składu;
- stereoregularności polimeru.

Dodanie do materiału czynników przyspieszających relaksację lub zastosowanie transferu polaryzacji pozwala na zwiększenie czułości metody. Lepsze wyniki uzyskuje się również przez zwiększenie intensywności pola magnetycznego. Spektroskopię NMR stosuje się więc do specyficznych układów jak silany, czy krzemiany. Dzięki tej metodzie można identyfikować i charakteryzować produkty, jak też określać delikatną strukturę łańcucha czy kinetyki polimeryzacji (Saechtling 2000). W porównaniu do innych sposobów pomiaru masy cząsteczkowej, technika ta pozwala wyznaczyć dane niezależne od właściwości fizycznych materiału (m.in. lepkości). Istnieje jednak pewne ograniczenie metody NMR - stosowanie jej do polimerów o masie cząsteczkowej powyżej 15 000u nie pozwala na uzyskanie wyniku z pożądaną dokładnością (Cypryk 2010).

2.2 Spektroskopia w podczerwieni

Spektroskopia IR, wykorzystująca promieniowanie w podczerwieni, stosowana jest do identyfikacji polimeru, m.in. do określania składu chemicznego i oznaczania zawartości pierwiastków takich jak azot, siarka czy węgiel (Porter i in. 1986). Metoda ta umożliwi również określenie stopnia usieciowania polimeru, a nawet ustalenie sekwencji merów, co często determinuje podstawowe właściwości materiału. Polimery do pomiaru przygotowywane są w formie sproszkowanej. Do badań przygotowuje się dyspersje w bromku potasu lub w oleju parafinowym, w zależności od wymaganych zakresów absorpcji. Uzyskane widma w podczerwieni porównuje się ze wzorcami umieszczonymi w obszernych atlasach opisujących polimery, modyfikatory, a także handlowe tworzywa sztuczne (Broniewski i in. 2000).

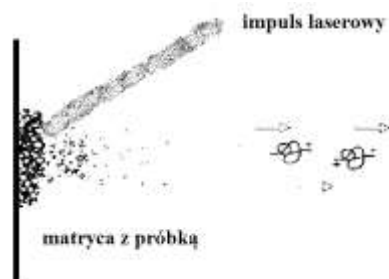
2.3 Spektroskopia ramanowska

Spektroskopia Ramana również jest stosowana do charakteryzowania struktury polimerów. Metoda wykorzystuje zjawisko nieelastycznego rozpraszania fotonów. Dzięki tej spektroskopii możemy wyznaczyć stałe propagacji dla procesu polimeryzacji związków. Zmiennymi są: temperatura oraz natężenie światła. Najlepiej ta technika pomiaru sprawdza się dla materiałów, które są fotopolimerami. Spektroskopia ramanowska pozwala wtedy na obserwację kilku cech spektralnych i pogłębioną analizę materiału. Bezpośrednio z badania można uzyskać informację o stężeniu wiązań winylowych oraz energii aktywacji badanej substancji (Nelson, Scranton 1996). Metoda pozwala na zmierzenie naprawdę niewielkich próbek, o średnicy mniejszej niż 1 μm , przez stosowanie promieni lasera. Niestety przy wykorzystaniu tej spektroskopii nie można przeprowadzać badań ilościowych, a rozpraszanie ramanowskie jest kilka razy mniej efektywne od intensywności promieniowania wzbudzającego (Rabek 2017).

2.4 Spektrometria mas w technice MALDI-ToF

MALDI-ToF to technika spektrometrii mas z procesem jonizacji laserowej. Wspomagana jest matrycą, a do pomiaru wykorzystywany jest detektor czasu przelotu jonów (Rys. 1). Impuls laserowy uderza w matrycę z próbką, co powoduje wyrzucenie jonów z powierzchni matrycy.

Detektor znajdujący się po drugiej stronie wyłapuje jony, jednocześnie mierząc czas od wybicia do dotarcia do detektora.



Rys. 1. Przekazanie impulsu laserowego na matrycę z próbką polimeru przy metodzie MALDI-ToF.

Ten sposób pozwala na rejestrację widm dla mas atomowych z przedziału 36-500000u, a niejednokrotnie umożliwia analizę substancji o większej masie cząsteczkowej. Spektrometria MALDI opiera się na znalezieniu matrycy, która będzie ulegać wzbudzeniu na tyle łatwo, by zastosować minimalną energię lasera (Miksa, Potrzebowski 2014).

Przygotowanie próbek w tej metodzie zależy od rozpuszczalności polimerów w rozpuszczalnikach organicznych. Dla związków chemicznych ulegających rozpuszczeniu tworzy się mieszaninę z solą oraz matrycą. Naniesiona na płytkę analityczną próbka jest następnie analizowana. W przypadku polimerów nierozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych można zastosować metodę preparowania zwaną solvent-free. Fragment polimeru przeznaczony do badania najpierw schładza się ciekłym azotem, a później miesza z matrycą w postaci proszku. Służy do tego często obrotowy młyn kulowy. Mimo tego, że technika MALDI-ToF nie została do końca poznana przez chemików zajmujących się badaniem polimerów, jest to metoda obiecująca. Przeprowadzono już z powodzeniem testy na licznych materiałach: polistyrenie, polimetakrylanie metylu, kopolimerach i porównano wyniki z uzyskiwanymi innymi metodami (Swinarew i Swinarew 2014).

3. Metody chromatograficzne

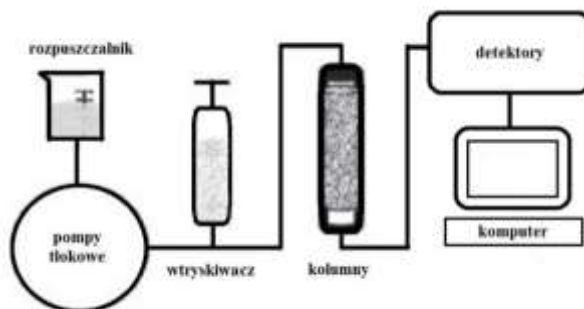
Metody chromatograficzne, przede wszystkim chromatografia żelowa (ang. GPC – *Gel Permeation Chromatography*), to sposoby na wyznaczanie rozkładu oraz średniej wartości mas cząsteczkowych w polimerze. GPC, jako główna metoda cieczowa, to proces przepuszczania przez sito molekularne cząstek. Pozwala na podział molekuł według ich rozmiarów w wyniku różnych prędkości dyfuzji rozdzielanych cząstek. Metodami chromatograficznymi można wyznaczyć wszystkie poznane już z średnie masy cząsteczkowe, w tym masy liczbowo średnie, wagowo średnie, oraz lepkościowo średnie.

Metoda ta jest bardzo szybka i szeroko stosowana do oznaczania masy cząsteczkowej (Berek i in. 1989). Można w niej rozdzielać cząstki w bardzo szerokim zakresie wartości masy w ciągu kilku minut. Dzięki GPC możliwe jest oznaczanie masy cząsteczkowej dla polimerów o masach od 100 do kilku milionów u. Pozwala to na analizę dość szerokiego zakresu materiałów.

Do badania potrzeba jedynie kilku μg substancji, a proces można przeprowadzać w temperaturze do 403 K. W trakcie procesu najmniejsze cząsteczki wnikają w pory żelu, a cząstki większe od cząstek żelu są eliminowane z porów. W związku z tym, zdyspergowany polimer ulega wymywaniu od największej, do coraz mniejszych cząsteczek (Knowles i in. 1988).

Podstawowym elementem urządzenia chromatograficznego (Rys. 2) są kolumny wypełnione żelami. Ze wszystkich dostępnych na rynku substancji najkorzystniejsze parametry wykazują chemicznie sieciowane żele kopolimerowe. Najczęściej stosowane w chromatografii żelowej są takie substancje organiczne jak: żele dekstranowe, żele agarowe, żele akrylowe, żele polioctanowe oraz żele polistyrenowe. Wśród żeli nieorganicznych popularne są silikażele, szkła porowate, a także tlenki glinu (Błądzki i in. 1987).

W skład systemu wchodzi pompy tłokowe, które dostarczają rozpuszczalnik do systemu. W następnej kolejności wtryskiwacz wprowadzają roztwór polimeru do kolumn separatora. Detektory wykrywają obecność próbki w kolumnach i zliczają liczbę cząstek o określonej masie. Komputer rejestruje wyniki na podstawie przesłanych sygnałów. Analizuje dane i liczy różne średnie masy cząsteczkowe. Cały układ jest skonstruowany tak, by współpracować ze sobą przy optymalnej wydajności systemu (Neira-Velazquez i in. 2003).



Rys. 2. Schemat stanowiska do pomiarów metodą GPC.

4. Pomiary z wykorzystaniem lepkości polimerów

Lepkość tworzyw sztucznych wynika z budowy makrocząstek oraz ich stężenia. Oznaczenie jej zachodzi w prosty sposób, więc na podstawie tego parametru istnieje możliwość scharakteryzowania polimerów oraz ich roztworów. Pomiar lepkości pozwala na obliczenie masy cząsteczkowej danego związku. Oznaczenie lepkości ma ogromne znaczenie w przetwórstwie, ponieważ umożliwia ustawienie wymuszenia odpowiedniego przepływu strumienia tworzywa podczas przetwarzania. Odgrywa też rolę w medycynie, gdzie polimery o niskiej lepkości wykorzystywane są w procesach separacji DNA przez elektroforezę kapilarną. Do tego typu procesów stosuje się np. polidimetakrylamid (PDMA) o dużym ciężarze cząsteczkowym (Mandabhushi 1998).

Lepkość dynamiczna η opisywana przez równanie Newtona dla cieczy niutonowskich to właściwość materiału, w której w warunkach ścinania prostego warstw płynu zachodzi proporcjonalny stosunek naprężenia stycznego γ i prędkości ścinania τ .

$$(1) \quad \eta = \frac{\tau}{\gamma}$$

Dokonyje się pomiaru lepkości roztworu i czystego rozpuszczalnika. Następnie oblicza się z tego lepkość względną, która jest stosunkiem lepkości dynamicznej roztworu do lepkości cieczy wzorcowej (rozpuszczalnika). Na koniec potrzebna jest lepkość właściwa będąca miarą wzrostu lepkości roztworu:

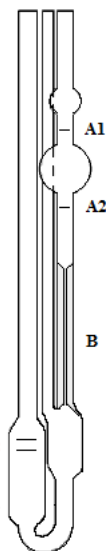
$$(2) \quad \eta_w = \frac{\eta_1 - \eta_0}{\eta_0}$$

gdzie η_0 to lepkość rozpuszczalnika, a η_1 - lepkość badanego roztworu. Lepkość właściwa jest wartością zależną od ciężaru cząsteczkowego polimeru. W roztworach o małym stężeniu, gdzie brak wzajemnych oddziaływań monomerów, można obliczyć wyżej wspomniane parametry przy użyciu równania empirycznego Marka-Houwinka:

$$(3) \quad [\eta] = KM^\alpha$$

gdzie K i α oznaczają stałe wartości dla polimeru w rozpuszczalniku uzyskane doświadczalnie, η to lepkość właściwa, natomiast M to masa cząsteczkowa. Droga ta prowadzi do obliczenia masy cząsteczkowej lepkościowo średniej. Wartość M w równaniu można równie dobrze zastąpić stopniem polimeryzacji P .

Pomiaru lepkości dokonuje się najczęściej przy użyciu wiskozymetru Ostwalda oraz wiskozymetru Hopplera. W pierwszym przypadku mamy do czynienia z urządzeniem, w którym można policzyć przepływ kapilarny. Charakterystycznymi wartościami są objętość i średnica kapilary. Przepływ cieczy spowodowany jest jej własnym ciężarem. Rozbudowaną wersją wiskozymetru Ostwalda jest lepkościomierz Ubbelohde'a (Rys. 3), który zbudowany jest nie z dwóch, a z trzech rurek. Pomiar polega na zmierzeniu sekundomierzem czasu przepływu cieczy od jednego (A1), do drugiego końca odcinka (A2) zaznaczonego na rurce. Średnica kapilary (B) jest niewielka i wynosi, w zależności od typu wiskozymetru, od kilkunastu do kilkudziesięciu setnych mm. Pomiar czasu przepływu cieczy przez kapilarę odbywa się w określonych warunkach, a dodatkowe ramię wiskozymetru redukuje wpływ różnic w napięciu powierzchniowym cieczy, dzięki czemu uzyskuje się wyniki o zadowalającej dokładności.



Rys. 3. Wiskozymetr Ubbelohde'a.

Wiskozymetr Hopplera działa na nieco innej zasadzie. W tym przypadku mamy do czynienia z urządzeniem mierzącym szybkość zagłębienia kulki obciążonej ciężarkiem w badaną ciecz. Przed badaniem najlepiej ustalić gęstość substancji mierzonej, gdyż wtedy łatwo można zadać odpowiednie obciążenie. Tą metodą ocenia się np. właściwości past polimerowych do przetwórstwa. Wynik uzyskuje się przez pomnożenie czasu, jakiego kulka potrzebowała na zagłębienie się na 30 mm, masy obciążników oraz stałej naczynia podanej dla każdego aparatu (Broniewski i in. 2000).

5. Osmometria membranowa

Osmometria membranowa jest metodą pozwalającą na badania roztworów polimerów o różnych stężeniach. W komorze przedzielonej membraną półprzepuszczalną po jednej stronie umieszcza się czysty rozpuszczalnik, zaś po drugiej rozcieńczony roztwór polimeru. Różnica potencjałów chemicznych powoduje przemieszczanie się cząsteczek rozpuszczalnika do roztworu polimeru (Broniewski i in. 2000). Specjalne membrany są bowiem przepuszczalne jedynie dla cząstek rozpuszczalnika. Osmometr umożliwia pomiar ciśnienia hydrostatycznego po obu stronach

przegrody. Po zebraniu danych z pomiaru kilku stężeń roztworu polimeru analizuje się dane w oparciu o współczynniki wirialu znane z pomiarów gazu rzeczywistego. Masa cząsteczkowa obliczana jest wtedy na podstawie miary oddziaływań cząstek, stężenia roztworu oraz różnicy ciśnienia w układzie (Drapała 1975).

6. Podsumowanie

Wyznaczanie masy cząsteczkowej polimeru odgrywa dużą rolę przy analizie właściwości danego związku. Poznanie tej wartości umożliwia poprawne określenie licznych cech materiału, a co za tym idzie, właściwą i bezpieczną aplikację, także w wyrobach medycznych. Różnica w masie cząsteczkowej tego samego polimeru wynika przede wszystkim z losowego charakteru reakcji polimeryzacji stopniowej. W przetwórstwie tworzyw sztucznych dominują procesy stabilniejszej polimeryzacji łańcuchowej, lecz wyżej wspomniane procesy też są wykorzystywane do produkcji niektórych polimerów, przez co nabywca może otrzymać materiał o niższych niż zakładane właściwościach mechanicznych.

Masa cząsteczkowa może być wyznaczana jako średnia liczbowa, średnia masowo lub też średnia lepkościowo. Wartości są wtedy wyznaczane na podstawie kolejno średniej arytmetycznej mas poszczególnych cząsteczek, średniej geometrycznej tych mas lub w oparciu o wartość lepkości właściwej. Poznane metody wyznaczania średnich mas cząsteczkowych można wykorzystać przy określonych zakresach wartości masy cząsteczkowej, a także w odniesieniu do ograniczonej grupy polimerów. Każda z metod ma swoje ograniczenia w obszarze stosowania. Przed przystąpieniem do analizy materiału należy odpowiednio dobrać technikę pomiaru, biorąc pod uwagę właściwości polimeru oraz charakterystykę techniki pomiarowej.

7. Literatura

- Berek D, Dressler M, Kubin M, i in. (1989) Chromatografia żelowa. Wydawnictwo PWN, Warszawa:20-35.
- Błędzki A, Spychaj S, Spychaj T (1987) Masa cząsteczkowa i polidispersja polimerów. Wydawnictwo PWN, Warszawa:165-191.
- Boguń M, Mikołajczyk T (2008) Sorption and Tensile Strength Properties of Selected Fibres of Cupric Alginate. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 4 (69):39-42.
- Broniewski T, Kapko J, Płaczek W i in. (2010) Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych. WNT, Warszawa 2010:128-134.
- Cypryk M (2010) Application of ^{29}Si NMR spectroscopy in organosilicon polymers' investigations. *Polimery*, 52(10):730-735.
- Drapała T (1975) Chemia fizyczna z zadaniami. Wydawnictwo PWN, Warszawa:147-159.
- Knowles DE, Nixon L, Campbell ER i in. (1988) Industrial applications of supercritical fluid chromatography: polymer analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 330(3):225-228.
- Lipiec W, Szafran M (2004) Kompozyty ceramika-poli(metakrylan metylu) o osnowie z ceramicznego tworzywa porowatego z tlenku glinu otrzymanego metodą osadzania ceramicznej masy lejnej na podłożu polimerowym. *Kompozyty*, 4(10):216-220.
- Mandabhushi RS (1998) Separation of 4-color DNA sequencing extension products in noncovalently coated capillaries using low viscosity polymer solutions. *Capillary Electrophoresis*, 19 (2):224-230.
- Miksa B, Potrzebowski MJ (2014) Analiza syntetycznych polimerów biodegradowalnych metodą spektrometrii mas z udziałem matrycy (MALDI-TOF) kontra pomiary za pomocą wzmocnienia laserowej desorpcji/ionizacji (ELDI-TOF) z wykorzystaniem parylenu. *Przetwórstwo Tworzyw*, 1:50-55
- Neira-Velazquez MG, Rodriguez-Hernandez MT, Hernandez-Hernandez E i in. (2013) Polymer Molecular Weight Measurement [w:] Handbook of polymer synthesis, characterization and processing, red. Saldivar-Guerra E., Vivaldo-Lima E., Wydawnictwo John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey:355-366.

- Nelson EW, Scranton AB (1996) Kinetics of cationic photopolymerizations of divinyl ethers characterized using in situ Raman spectroscopy. *Polymer Chemistry* 34 (3):403-411.
- Olejniki M (2008) Nanokompozyty polimerowe z udziałem montmorylonitu – otrzymywanie, metody oceny, właściwości i zastosowanie. *Techniczne Wyroby Włókiennicze*:67-74.
- Porter MD, Bright TB, Allara DL i in. (1986) Quantitative aspects of infrared external reflection spectroscopy: polymer/glassy carbon interface. *Analytical Chemistry*, 58 (12):2461-2465.
- Rabek JF (2017) Współczesna wiedza o polimerach 1. Budowa strukturalna polimerów i metody badawcze. Wydawnictwo PWN, Warszawa:198-201.
- Saechtling H (2000) Tworzywa sztuczne. Poradnik. WNT, Warszawa:180.
- Stachurek I (2012) Problemy z biodegradacją tworzyw sztucznych w środowisku. *Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach*, 1 (8):74-108.
- Swinarew B, Swinarew AS (2014) MALDI – metoda do zastosowań w analizie strukturalnej polimerów. *Wiadomości chemiczne*, 68 (7-8):645-660.
- Żuchowska D (2000) Polimery konstrukcyjne. WNT, Warszawa:20-31.

20. Drogi przemiany gliceryny – metody chemiczne i biotechnologiczne

Glycerine transformation pathways – chemical and biotechnological methods

Strzelec Edyta

Katedra Technologii Paliw, Wydział Energetyki i Paliw, Akademia Górniczo – Hutnicza, Kraków
Opiekuni naukowci: prof. dr hab. inż. Janina Milewska – Duda, dr inż. Grzegorz Jodłowski

Strzelec Edyta: strzelec@agh.edu.pl

Słowa kluczowe: biotechnologia, mikroorganizmy, gliceryna, biodiesel

Streszczenie

Z perspektywy szerzającej się biotechnologii białej, odzysk wartościowych produktów z odpadów staje się ważnym aspektem obniżającym koszty utylizacji w procesach przemysłowych. Rynek glicerynowy posiada szerokie perspektywy do jej wykorzystania w celu otrzymania użytecznych produktów, na drogach chemicznej i biotechnologicznej przemiany. Opisane w tekście ścieżki przybliżają pogląd na drogi bioprzemian, posiadających wiele zalet, ale niemających dotychczas odwzorowania w przemyśle tak jak konkurencyjne chemiczne metody. Problemem są zazwyczaj koszty i ekonomika procesu. Konfrontując obie możliwości, biotechnologiczna strona ma znaczną przewagę.

1. Wstęp

Narzucone, coraz bardziej rygorystyczne wymagania dla paliw silnikowych zmusiły do sięgnięcia po alternatywne drogi ich produkcji. Do tego można dodać zmniejszające się zasoby ropy naftowej i ogromne ceny jej wydobycia i transportu z krajów, które dyktują niezbyt realne i wysokie warunki sprzedaży (za cenę baryłki ropy naftowej, czy też jej transport morski, bądź rurociągami). Są to dwie rzeczy znacznie wpływające na rozgałęzienie się tak ogromnego przemysłu biopaliw, a co za tym idzie skupienia się na produkcji paliw zwłaszcza dyktowanych dla silników już istniejących, z zapłonem samoczynnym. Pociąga to za sobą konsekwencje w dostosowaniu paliwa do czynników: konstrukcyjnych, geometrycznych i fizykochemicznych układu napędowego samochodu.

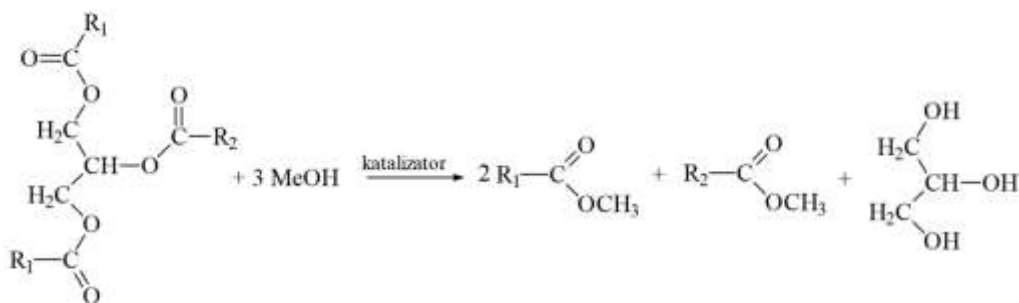
W trakcie powstawania biodiesla, czyli paliwa które stosuje się obecnie jako zamiennik bądź biokomponent do klasycznego diesla (oleju napędowego, potocznie zwanego „ropą”), produkuje się również znaczne odpady związane ściśle z przemysłem. Frakcja glicerynowa odbierana na dole reaktora do transestryfikacji, ma potencjał związany z dalszym jej wykorzystaniem w przemyśle chemicznym i spełnieniu częściowemu zapotrzebowania na niektóre substraty w tym dziale. Jest to możliwe na dwóch ścieżkach, które współcześnie są porównywane i optymalizowane na większe skale, tak aby mogły mieć swoje odwzorowanie w technologii przemysłowej.

Do produkcji biodiesla surowcami najczęściej stosowanymi są: oleje z przerobu roślin oleistych, oleje zwierzęce z przetwórstwa rybnego bądź uboju zwierzęcego, a także oleje przepracowane czy też posmażalniczne. Do tych pierwszych, w Polsce jest używany rzepak, natomiast za granicami państwa, najczęściej stosowanym surowcem jest soja, czy też słonecznik. W procesie powstawania biopaliwa, czyli w reakcji transestryfikacji, dodaje się nadmiaru metanolu (w krajach, w których trzcina cukrowa jest popularna, alkoholem stosowanym do produkcji jest etanol – z uwagi na niskie koszty produkcji), najczęściej jest to trzy-, lub sześciokrotny nadmiar. Cała reakcja zachodzi w warunkach ciśnienia atmosferycznego, w temperaturze ok. 60°C i w obecności katalizatora, którym najczęściej jest wodorotlenek potasu. Reakcja ogólna transestryfikacji została przedstawiona poniżej (Rys.1). Produktami otrzymywanymi w końcowym etapie procesu są dwie frakcje: olejowa i glicerynowa.

Olejową część oczyszcza się usuwając zbędne zanieczyszczenia przykładowo w postaci nieprzereagowanego surowca. Frakcja glicerynowa wymaga również metod, które pozwolą na jej oczyszczenie w stopniu będącym zadowalającym dla potrzeb tej gałęzi przemysłu dla której ma być przeznaczona. Początkowym procesem rozpoczynającym odzysk cennego odpadu glicerynowego jest oddestylowanie nadmiarowego metanolu (który może się tam pojawić w udziale ok. 10%). Metanol

zawraca się do głównej reakcji. Kolejno następuje oddzielenie resztek estrów metylowych kwasów tłuszczowych, mydeł oraz obecnego katalizatora alkalicznego. Dalsza obróbka rektyfikacyjna, a końcowo destylacja próżniowa pozwalają na otrzymanie czystego glicerolu znajdującego zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Dodatkowo, produktem rozdziału jest fosforan potasu (otrzymywany poprzez dodatek do fazy kwasu fosforowego (V), którego stosuje się jako nawóz pod uprawy roślin).

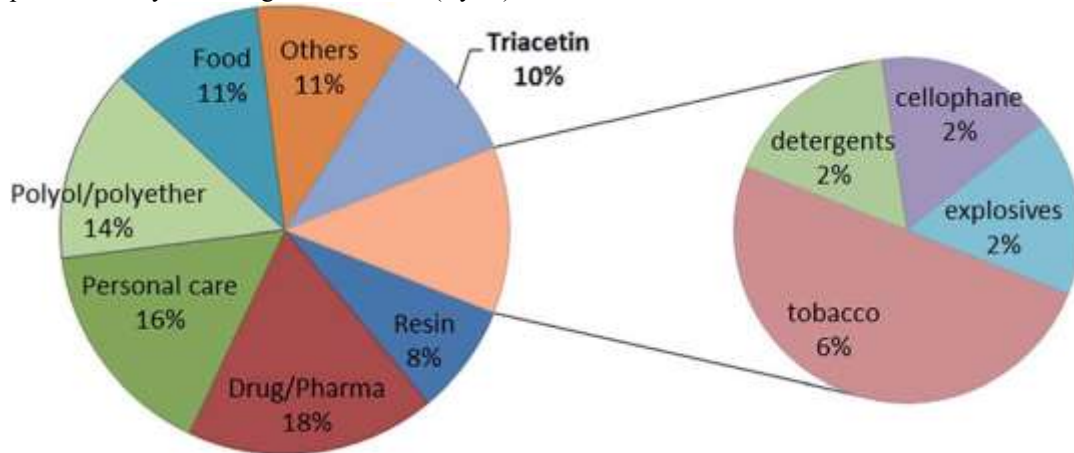
Przyjmuje się że na jedną tonę wyprodukowanego biodiesla, uzyskiwane jest aż dwieście kilogramów fazy glicerynowej. Oczyszczenie tej części stanowi dość duży nakład inwestycyjny dla przerabiającego zakładu przemysłowego. Końcowo otrzymuje się glicerynę techniczną, kosmetyczną i destylowaną, których cena wzrasta wraz z czystością (Johnson i in. 2007; Melcer i in. 2011).



Rys. 1. Reakcja metanolizy tłuszczu (R_1, R_2 – reszty wyższych kwasów tłuszczowych) (Melcer i in. 2011).

2. Opis zagadnienia

Gliceryna jest polialkoholem, 1,2,3 – propanotriolem, który w warunkach normalnych jest bezwoną, bezbarwną i lepłą cieczą o słodkim smaku. Surowy glicerol ma czystość 70-80%, dlatego przed sprzedażą jest zatężany do czystości 95-99%. Ponadto glicerol jest stabilny w normalnych warunkach przechowywania, kompatybilny z wieloma innymi materiałami chemicznymi, praktycznie nie wpływającymi negatywnie na środowisko. Imponujące możliwości zagospodarowania glicerolu są od dawna badane i wykorzystywane w wielu różnych dziedzinach. Tradycyjne zastosowania gliceryny bezpośrednie, lub jako dodatku czy surowca, sięgają do przedstawionych na diagramie działów (Rys.2).



Rys. 2. Gałęzie przemysłu glicerynowego (Kong i in. 2016).

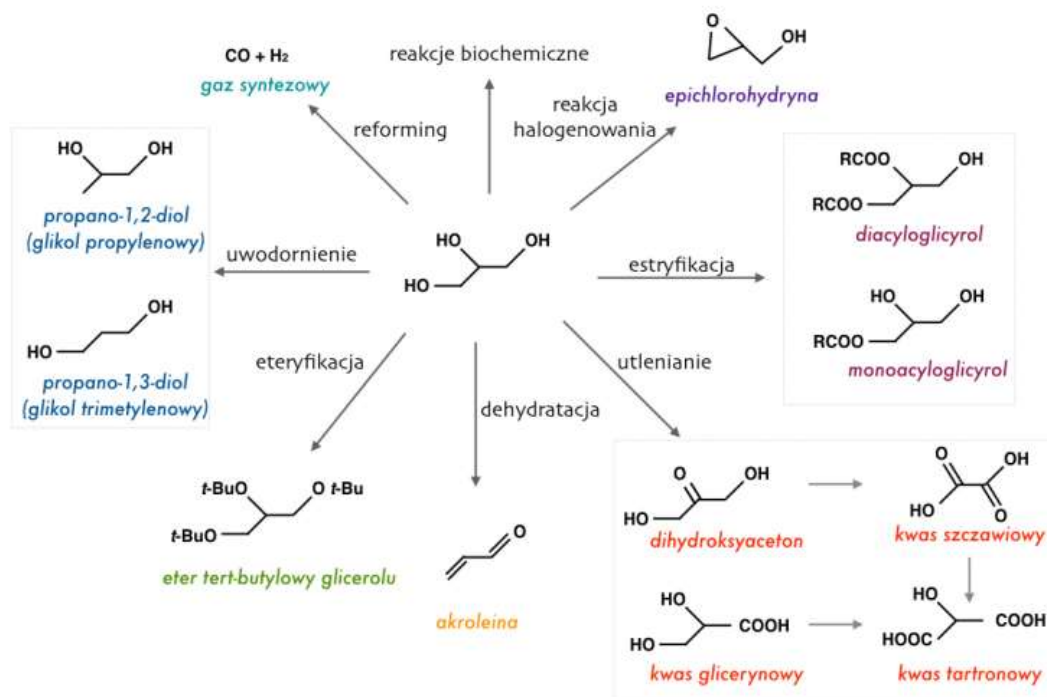
Podstawową funkcją glicerolu w wielu przypadkach jest nawilżanie. Dodatkowo zatrzymuje on wilgoć i pochłania ją z otoczenia, a przez to wydziela ciepło. Ze względu na ta właśnie właściwość dodawany jest do różnego typu klejów i powłok adhezyjnych, aby nie wysychały zbyt szybko. Przez

zastosowanie glicerolu, zostały rozwiązane problemy ze smarowaniem różnego typu materiałów. Są to m. in. uszczelki folie i wiele innych materiałów wymagających smarowania (Pagliaro i in. 2010; Radziemska i in. 2009).

Glicerol działa również jako rozpuszczalnik, środek słodzący i konserwujący w żywności oraz napojach, a także jako nośnik i emolient w kosmetykach. Z uwagi na swoją nietoksyczność jest masowo używany w każdej gałęzi przemysłu, w której możliwe jest jego stosowanie. Rynek glicerolu przeszedł radykalne zmiany wynikające z bardzo dużych zapasów pochodzących z dynamicznej produkcji biodiesla. Produkcja ta wynika z faktu zmieniających się przepisów dodatkowych w najbogatszych krajach europejskich i nie tylko. Badacze wyszli naprzeciw zmaganiom przemysłu z odpadem falkji glicerynowej, eksperymentując i proponując coraz to nowe rozwiązania przeróbki tego związku chemicznego. W obecnym momencie gliceryna tworzy oddzielny dział produkcji chemikaliów i paliw.

3. Przegląd literatury

Gliceryna jak wcześniej wspomniano, może być atrakcyjnym chemicznie produktem gotowym do sprzedaży i jako dodatkowy składnik do już istniejących produktów, jako możliwy zamiennik związków o podobnych właściwościach. Gliceryna może być jednak traktowana jako surowiec. Dostępne drogi otrzymywania owych chemikaliów w procesach ilustruje Rys.3.



Rys. 3. Konwersje glicerolu (materiały wykładowe Technologia Chemiczna).

W zastosowaniach przerobu gliceryny, możliwymi metodami istniejącymi i działającymi współcześnie są metody chemiczne i biotechnologiczne (biochemiczne). W miejscu reakcji chemicznych trzeba wymienić utlenianie, estryfikację, eteryfikację, dehydratację, uwodornienie a także reforming gliceryny. Najważniejsze procesy mają za zadanie otrzymanie dihydroksyacetonu, glikolu propylenowego, propanodiolu, epichlorohydryny i wielu innych związków. Jest ich bardzo dużo, dlatego jest wiele możliwych, dostępnych dróg które jeszcze nie są znane w technologiach na większą skalę (Pagliaro i in. 2010; Johnson i in. 2007; Kong i in. 2016).

3.1 Wybrane metody chemiczne:

Reakcja redukcji glicerolu, czyli uwodornienia jest z handlowego punktu widzenia bardzo ważną z uwagi na powstający produkt jakim jest 1,2 i 1,3 – propanodiol. Pierwszy z nich jest glikolem propylenowym, którego produkcja obejmuje surowce: glicerol lub tlenek propylenu. Problem z otrzymaniem tlenku propylenu a potem kolejno glikolu propylenowego z ropy naftowej spowodował niestabilność ceny i podaży. Jednak dostępność glicerolu przewyciężyła ten problem. W obecności katalizatorów metalicznych i wodoru, glicerol można z łatwością uwodornić do dioli. Proces ten jest szeroko objęty technologią na skalę światową w USA.

Dodatkowo glikol propylenowy jest już obecnie znany (z niewielkim dodatkiem glicerolu) jako płyn przeciwzamarzający. W porównaniu do glikolu etylenowego nie jest trujący i ma lepsze właściwości fizykochemiczne.

Kolejną reakcją selektywnego utleniania glicerolu niesie ze sobą interesujące ze względów komercyjnych utlenione pochodne tego związku. Znanych jest wiele dróg utleniania prowadzące do otrzymania przykładowo dihydroksyaceton. Postęp w tych technologiach utleniania zapewniają spadek wykorzystywania w procesach utleniaczy, wytwarzających odpady uciążliwe dla środowiska i do utylizacji. Zamiast tych katalizatorów, stosuje się inną metodę dopuszczającą mniej agresywne parametry reakcji, a także heterogeniczność katalizy, obejmującej wykorzystanie tlenu bądź po prostu powietrza. Upraszcza to wiele spraw związanych m. in. z oddzielaniem produktu końcowego od katalizatora a co za tym idzie koszty z tym związane.

Badania dotyczące chlorowcowania glicerolu koncentrują się w dużej mierze na tworzeniu półproduktu, do późniejszego zastosowania w syntezie epichlorohydryny. Dzieje się to przez bezpośrednie chlorowodorowanie. Epichlorohydryna jako kluczowy składnik żywic epoksydowych jest ważnym związkiem w technologiach polimerowych. Płynne żywice epoksydowe są stosowane w budowaniu powłok okrętowych, samochodowych, różnego typu obudowach i puszkach oraz wielu innych zastosowaniach. Epichlorohydryna jest również stosowana do oczyszczania wody i wykorzystywana jako środek wzmacniający papier. W przemyśle spożywczym służy wytwarzaniu torebek na herbatę i filtry kawowe. Kluczowym jest dla epichlorohydryny rynek farmaceutyczny, w którym stosuje się jako składnik syropów przeciwkaszlowych. W 2007 roku firma Solvay rozpoczęła produkcję epichlorohydryny z glicerolu pochodzącego z produkcji biodiesla. Proces ten jest do tej pory oparty na katalizatorach kwasów organicznych i w reakcji problemem staje się odzysk tych kwasów oraz oczyszczanie produktu końcowego (Pagliaro i in. 2010).

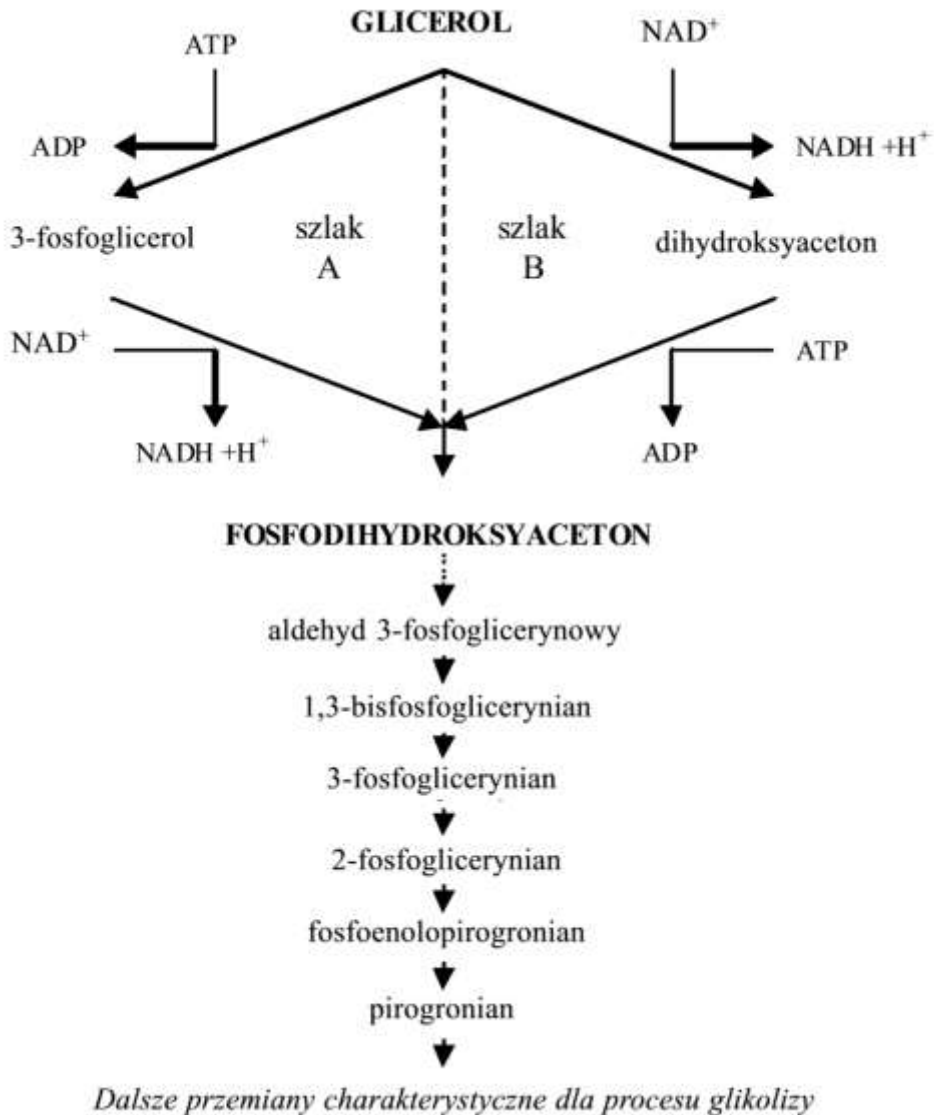
3.2 Wybrane metody biotechnologiczne:

W tych metodach stosowane są biokatalizatory. Do produkcji glikoli polipropylenowych stosowane są szczepy tj. *Clostridium*, *Lactobacillus* czy *Enterobacter*. Enzymy zawarte w mikroorganizmach metabolizują glicerol do glikoli w dwuetapowej reakcji. Biologiczny proces przetwarzania glicerolu, zwany fermentacją, wykorzystuje zdolność metaboliczną mikroorganizmów. Niewątpliwą zaletą procesu jest wyizolowanie nowych szczepów bakterii, nie powodujących skażenia środowiska, ale także wykorzystanie taniego surowego glicerolu lub jego wodnych roztworów. Są to czynniki, które nie należy lekceważyć, ponieważ ma to bezpośredni wpływ na koszt produktu. Poniższy Rys.4 przedstawia ścieżki konwersji glicerolu przez drobnoustroje (Radziemska i in. 2009; Melcer i in. 2011; Lipińska i in. 2010).

Przemysłowa fermentacja glicerolu znalazła swoje zastosowanie w otrzymywaniu dihydroksyaceton. Obecnie, dihydroksyaceton jest składnikiem sztucznych garbników. Bakteriami zdolnymi do metabolizowania glicerolu do DHA (dihydroksyaceton) to *Acetobacter*. Wykazują one wysoką selektywność do tego związku. Jednak fermentacja jest dość uciążliwa ze względu na cykliczne dozowanie biokatalizatorów w ciągłej fermentacji.

Jak dotąd uzyskano szereg produktów potrzebnych w wielu technologiach. Frakcje gliceryny z produkcji biodiesla wykazują doskonałe właściwości antykorozyjne i przeciwutleniające. Wykorzystuje się te właściwości w produkcji smarów. Podczas estryfikacji, większość utleniaczy zawartych naturalnie w olejach przechodzi (z racji swoich hydrofobowych właściwości) do fazy

glicerynowej. Otwiera to nowe możliwości wykorzystania frakcji glicerynowej bez kosztownego procesu oczyszczania.



Rys. 4. Podstawowe szlaki metaboliczne mikroorganizmów biokonwersji glicerolu.

4. Podsumowanie

Zastosowania dla odpadu glicerynowego ciągle się rozrastają. Powyższe przykłady pokazują cenne produkty, możliwe do otrzymania w tym procesie. Jest to nadal temat do badań, który w dużej mierze pozostaje niewykorzystany. Dodatkowym aspektem jest rozwój coraz to powszechniejszej biotechnologii białej. W ramach tej dziedziny nauki stosowane są mikroorganizmy biorące udział w tworzeniu wielu cennych produktów chemicznych. Metody biotechnologiczne w dużej mierze przeważają nad chemicznymi. Podstawą jest możliwość ominięcia niedogodności wynikających z zastosowania katalizatorów, czy oczyszczania i przygotowania surowca. Obniża to znacznie koszty technologii a także przyczynia się do świadomej gospodarki odpadami.

5. Literatura

- Johnson D T, Taconi K A (2007) The glycerin glut: options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production: *Environmental Progress* 26 (4) 338-348.
- Kong P S i in. (2016) Catalytic role of solid acid catalysts in glycerol acetylation for the production of bio-additives: a review: *RSC Adv.* 6: 68885-68905.
- Lipińska E i in. (2010) Koncepcja wykorzystania gliceryny odpadowej z produkcji biodiesla jako źródła węgla dla drożdży *Candida utilis* w kulturze mieszanej bakteriami octowymi: *Acta Sci. Pol., Biotechnologia* 9 (3): 3-14.
- Melcer A, Klugmann-Radziemska E, Ciunel K (2011) Zagospodarowanie fazy glicerynowej z produkcji biopaliw: *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska* 13(1): 1-20.
- Pagliari M, Rossi M, (2010) *The Future of Glycerol: 2nd Edition*, RSC Green Chemistry No.8.
- Radziemska E. i in. (2009) Biopaliwa z rzepaku. Przygotowanie surowca do otrzymywania biodiesla w warunkach gospodarstwa rolnego oraz pilotowe metanolizy: *Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia* 14 (1-2): 79-84.

21. Modyfikowane materiały warstwowe jako katalizatory selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu

Modified layered materials as catalysts for selective catalytic reduction of nitrogen oxides

Szymaszek Agnieszka, Samojedan Bogdan, Motak Monika

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Katedra Technologii Paliw, Zespół Procesów Katalitycznych i Adsorpcyjnych w Energetyce i Ochronie Środowiska, Al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
Opiekun naukowy: dr hab. Monika Motak

Motak Monika: motakm@agh.edu.pl

Słowa kluczowe: glinokrzemiany, montmorylonit, wermikulit, DeNO_x, aktywacja kwasowa, interkalacja

Streszczenie

Materiały warstwowe, takie jak glinokrzemiany (smektyty, wermikulity) dzięki swoim specyficznym właściwościom katalitycznym, mogą stanowić potencjalne rozwiązanie problemu emisji tlenków azotu (NO_x). Coraz bardziej restrykcyjne normy europejskie, limitujące emisję tych gazów wymusiły opracowanie efektywnej i ekonomicznej technologii obniżenia ich zawartości w spalinach. Skutecznym rozwiązaniem problemu emisji NO_x okazało się zastosowanie selektywnej redukcji katalitycznej NO (SCR). Najczęściej czynnikiem redukującym jest tutaj amoniak, wprowadzany do strumienia gorących gazów spalinowych w formie mocznika, natomiast produkty reakcji stanowią cząsteczkowy azot oraz para wodna. Materiały warstwowe są atrakcyjnym surowcem wykorzystywanym do syntez katalizatorów, głównie z uwagi na ich dużą dostępność oraz łatwość modyfikacji w kierunku pożądaných właściwości. Stosując odpowiednią metodę preparatyki, możliwe jest otrzymanie materiału o określonej aktywności katalitycznej, selektywności, właściwościach kwasowo-zasadowych oraz pożądanej teksturze. Operacje takie jak aktywacja kwasowa czy interkalacja, prowadzą do wzrostu powierzchni właściwej oraz zwiększenia stabilności termicznej. Kolejną zaletę stanowią właściwości jonowymiennie materiałów warstwowych, które ułatwiają wbudowanie materiału aktywnego do układu katalitycznego. Celem niniejszej pracy jest opis sposobów modyfikacji i właściwości glinokrzemianów warstwowych umożliwiających ich zastosowanie jako efektywnych katalizatorów procesu selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu.

1. Wstęp

Z uwagi na postępujący rozwój procesów przemysłowych i transportu, obserwuje się zwiększoną emisję szkodliwych substancji zatrujących środowisko. Wymaga się zatem opracowania nowych, efektywnych technologii zapobiegania powstawaniu tych związków oraz eliminacji już obecnych. Spalanie paliw w elektrowniach i elektrociepłowniach, transport i produkcja chemikaliów, tj. amoniak, kwas azotowy, nawozy, leki przyczyniają się do nadmiernej emisji tlenków azotu (NO_x). Należą do nich między innymi NO (zwykle około 95-97%) oraz NO₂ (około 3-5%). Związki te mają bardzo negatywny wpływ na jakość środowiska, powodując niszczenie warstwy ozonowej, przyczyniając się do powstawania kwaśnych deszczy, a także w wyniku reakcji z węglowodorami lotnymi, pod wpływem promieniowania słonecznego, tworząc smog fotochemiczny. Z uwagi na to, związki te są niebezpieczne dla zdrowia i życia człowieka (Motak i in. 2015; Sarbak 2004).

Sposoby zmniejszenia emisji NO_x dzieli się na dwie grupy oparte na metodach pierwotnych (źródłowych) oraz wtórnych. Ograniczenie powstawania poprzez metody źródłowe odbywa się poprzez wstępne odazotowanie paliwa, recyrkulację spalin bądź obniżenie temperatury płomienia. Metody wtórne oparte są na eliminacji już obecnych tlenków azotu poprzez procesy adsorpcyjne, absorpcyjne oraz katalityczne. Z uwagi na wysoką efektywność, te ostatnie cieszą się największą popularnością (Skalska i in. 2010; Sarbak 2004).

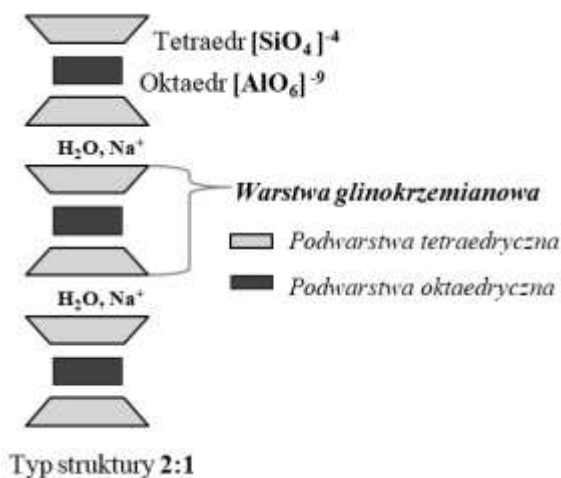
Obecnie, za najefektywniejszą technologię usuwania tlenków azotu uznaje się selektywną redukcję katalityczną (SCR). Jest to proces oparty na reakcji NO_x z czynnikiem redukującym (np. amoniak w formie mocznika, węglowodory), przebiegający na powierzchni katalizatora, z wytworzeniem mieszaniny azotu oraz pary wodnej. Pożądane produkty reakcji otrzymywane są w zakresie temperatury 200-300°C. Od 150°C dochodzi do powstawania azotanu amonu, natomiast powyżej 320°C, oprócz konwersji tlenków azotu, zachodzi niepożądana reakcja utleniania amoniaku do NO (Wachs i in. 1996). Katalizatorem stosowanym komercyjnie jest V_2O_5 na nośniku TiO_2 w formie anatazu, promowany WO_3 lub MoO_3 . Pomimo osiągnięcia stosunkowo wysokich stopni konwersji, katalizator ten posiada pewne ograniczenia. Do najważniejszych z nich należą wysoki koszt oraz fakt, iż związki wanadu są szkodliwe dla środowiska, co stwarza problem utylizacji zużytego katalizatora. Kolejną wadą jest niekorzystne okno temperaturowe (300-450°C), wymuszające podgrzanie spalin, co powoduje dodatkowe nakłady energetyczne. Alternatywnym rozwiązaniem jest opracowanie katalizatora, który działa efektywnie w niskich temperaturach (Liu i in. 2015; Motak 2008).

Atrakcyjnym surowcem do syntezy katalizatorów DeNO_x są glinokrzemiany warstwowe. Z uwagi na bardzo łatwą dostępność, niską cenę oraz ogromną różnorodność składu chemicznego, stanowią one doskonale prekursorzy do syntezy katalizatorów SCR. Dodatkową zaletą glinokrzemianów warstwowych jest ich stosunkowo łatwa modyfikacja pierwotnej struktury. Dotychczas, najwięcej uwagi poświęcono procesom aktywacji kwasowej oraz interkalacji. Wpływają one na zwiększenie powierzchniowej kwasowości tych materiałów, wzrost powierzchni właściwej, porowatości oraz odporności termicznej (Grzybek 2007).

2. Opis zagadnienia

2.1 Cechy struktury glinokrzemianów warstwowych

Glinokrzemiany warstwowe oprócz krzemu, zawierają w swojej budowie głównie glin oraz magnez. Ich podstawową jednostką strukturalną są tetraedry $[\text{SiO}_4]^{4-}$, łączące się ze sobą za pośrednictwem atomu tlenu w złożone układy dwu- oraz trójwymiarowe. Charakterystyczną cechą glinokrzemianów jest izomorficzna wymiana kationów Si^{4+} na kationy Al^{3+} . W przypadku montmorylonitu, Al występuje w koordynacji oktaedrycznej $[\text{AlO}_6]^{9-}$. Budowa warstwowa montmorylonitu określana jest jako struktura typu 2:1, czyli na każdą warstwę glinokrzemianową składają się jedna oktaedryczna warstwa metalo-tleno-wodorotlenowa umieszczona pomiędzy dwoma tetraedrycznymi warstwami krzemio-tlenowymi. Ułożone równolegle zespoły warstw tetra- i oktaedrycznych łączą się w zespoły zwane pakietami (Gil i in. 2010). Rys. 1 przedstawia schematyczną budowę glinokrzemianów warstwowych o strukturze typu 2:1.



Rys. 1. Schematyczna struktura glinokrzemianów warstwowych na przykładzie montmorylonitu.

2.2 Modyfikacje glinokrzemianów warstwowych

Najbardziej interesującą cechą glinokrzemianów warstwowych jest łatwość modyfikacji ich właściwości, dzięki występowaniu kationów w pozycjach jonowymiennych. Częściowe obsadzenie jonów Al^{3+} w warstwach oktaedrycznych jonami Mg^{2+} skutkuje pojawieniem się nadmiarowego ładunku ujemnego w warstwach minerału. Kompensację tego ładunku zapewniają inne kationy, np. Na^+ , Ca^{2+} obecne w przestrzeniach międzywarstwowych wraz z cząsteczkami wody. Za pomocą wymiany jonowej, kationy te mogą być łatwo podstawiane przez inne, przy założeniu podobnego promienia jonowego i ładunku. Najpopularniejszymi metodami modyfikacji glinokrzemianów warstwowych opartych na wymianie jonowej jest interkalacja oraz aktywacja kwasowa (Santos i in. 2014; Chmielarz i in. 2013; Sarbak 2000).

2.2.1 Interkalacja tlenkami metali

Interkalacja glinokrzemianów warstwowych za pomocą podpórek tlenków metali polega na wymianie kationów międzywarstwowych na duże hydroksykationy (Al, Ti, Zr, Fe, Cr), o średnicach większych niż pierwotny kation. Materiałami wyjściowymi do przeprowadzenia interkalacji najczęściej są glinokrzemiany zawierające Na^+ w przestrzeni międzywarstwowej. Po wprowadzeniu materiału do wodnego roztworu oligokationów i kilkunastogodzinnym mieszanii otrzymanej zawiesiny, oddzielony od roztworu materiał poddaje się suszeniu i kalcynacji w zakresie temperatury 350-450°C. Wysoka temperatura wpływa na rozkład oligokationów i wytworzenie stabilnych termicznie podpórek tlenkowych zwiększających odległości międzywarstwowe i udostępniające przestrzeń dla cząsteczek reagentów, które biorą udział w reakcji katalitycznej. Interkalacja prowadzi do otrzymania materiałów mikroporowatych o znacznie zwiększonej powierzchni właściwej. Dodatkowo, podpórki tlenkowe zwiększają kwasowość powierzchni oraz potencjał jonowymienny, umożliwiając łatwe wprowadzenie katalitycznie aktywnych kationów o wysokim stopniu dyspersji w przestrzenie międzypakietowe (Gil i in. 2010; Chmielarz i in. 2009; Macias i in. 2006).

2.2.2 Aktywacja kwasowa

Aktywacja kwasowa jest jedną z najefektywniejszych i najtańszych metod modyfikacji glinokrzemianów warstwowych. W zależności od warunków procesu, może dochodzić do zastąpienia kationów jonowymiennych kationem wodorowym (krótki czas aktywacji słabym kwasem), bądź do całkowitej degradacji warstwowej struktury, czyli tzw. delaminacji układu (długi czas aktywacji mocnym kwasem). Efekt modyfikacji kwasowej zdeterminowany jest rodzajem stosowanego kwasu oraz jego stężeniem oraz czasem i temperaturą. Modyfikacja ta skutkuje zwiększeniem powierzchni właściwej, ilości i objętości porów, a także do polepszeniem właściwości adsorpcyjnych i kwasowości powierzchni, co jest szczególnie ważne dla zastosowań w katalizie (Santos i in. 2014). Jednym z najważniejszych skutków aktywacji kwasami jest częściowe wyługowanie kationów obecnych w warstwach oktaedrycznych na powierzchnię warstw tetraedrycznych. W wyniku tego wytworzone zostają centra aktywne w formie izolowanych kationów bądź agregatów tlenków metali, łatwo dostępnych dla reagentów reakcji katalitycznych. Wyługowane z warstw oktaedrycznych kationy mogą również lokować się w przestrzeniach międzywarstwowych materiału, jest to zjawisko tzw. pseudopilaringu (Chmielarz i in. 2012; Gil i in. 2010).

3. Przegląd literatury

Modyfikacje glinokrzemianów warstwowych stały się przedmiotem wielu badań. Przeprowadzono szereg analiz nad modyfikacją tych materiałów poprzez interkalację i aktywację kwasową w celu wykorzystania jako katalizatorów NH_3 -SCR.

Badano przydatność montmorylonitów interkalowanych tlenkiem cyrkonu, glinu oraz tytanu i modyfikowanych miedzią (Chmielarz i in. 2004). Próbkę montmorylonitu w formie sodowej (Mt-Na) wprowadzane były do odpowiedniej ilości wody destylowanej tak, aby tworzyły zawiesinę zawierającą 1-2% wag. glinokrzemianu. Następnie, określona ilość roztworu podpierającego zawierającego oligokationy Al, Zr lub Ti wkraplana był do zawiesiny. Otrzymane roztwory starzone były przez 24 godziny w temperaturze pokojowej (Al i Ti) oraz przez 72 godziny w 50°C (Zr). Po zakończeniu podpierania, materiały poddano wymianie jonowej w celu wprowadzenia miedzi jako

fazy aktywnej w SCR do przestrzeni międzywarstwowej. Za pomocą badania XRD analizowano strukturę podpieranych montmorylonitów. Zaobserwowano, że refleks charakterystyczny dla Mt-Na, (0 0 1) dla podpieranych próbek przesunięty został w kierunku niższych wartości kąta 2θ , co potwierdza sukcesywne wprowadzenie podpórek tlenkowych. Oszacowano, że w przypadku materiałów podpieranych ZrO_2 i Al_2O_3 doszło do zwiększenia odległości międzywarstwowej od 0,64 do 0,87 nm, a w montmorylonicie podpieranym TiO_2 zaszło zjawisko delaminacji struktury, czyli uzyskano nierównoległe ułożenie warstw. Analiza S_{BET} wykazała znaczny wzrost powierzchni właściwej wszystkich interkalowanych próbek, od $38\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ dla niemodyfikowanej do $242\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ dla ZrO_2 , $254\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ dla Al_2O_3 i $279\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ dla TiO_2 . Wprowadzenie miedzi skutkowało spadkiem powierzchni właściwej materiałów podpieranych za pomocą Al_2O_3 i ZrO_2 , co tłumaczone jest formowaniem się klasterów tlenku miedzi blokujących pory podpieranych materiałów. Efekt ten nie został zaobserwowany w przypadku materiałów z podpórkami TiO_2 . Podpierane i modyfikowane miedzią montmorylonity zostały przetestowane jako katalizatory NH_3 -SCR. Na wynik testów katalitycznych silnie wpłynął rodzaj prekursora podpórek tlenkowych. W przypadku materiałów podpieranych Al_2O_3 , konwersja NO rozpoczęła się w 100°C , a w 470°C osiągnęła poziom 75%. Dodatek miedzi skutkowało wzrostem aktywności katalizatora w zakresie wysokich temperatur ($> 300^\circ\text{C}$), jakkolwiek w tym przypadku zauważono również znaczny spadek selektywności do azotu. Dla materiałów podpieranych TiO_2 , konwersja NO rozpoczęła się w temperaturze 100°C , aczkolwiek w 450°C ponad 96% gazu uległo redukcji. W przypadku modyfikacji miedzią, w temperaturze 240 - 400°C , całkowita ilość NO uległa rozkładowi. Testy katalityczne wykazały dla tych materiałów wyraźnie zwiększoną selektywność do N_2 . Montmorylonity interkalowane ZrO_2 wykazały najniższą aktywność katalityczną spośród badanych materiałów. Redukcja NO w tym przypadku rozpoczęła się w temperaturze 150°C , osiągając 55% w 470°C . Wprowadzenie miedzi zwiększyło stopień konwersji do 93% w zakresie wysokich temperatur oraz wpłynęło na wzrost selektywności do azotu. Wzrost aktywności katalitycznej podpieranych materiałów po wbudowaniu do przestrzeni międzywarstwowej miedzi wynika z wprowadzenia dodatkowych centrów aktywnych redoks.

Zbadano także materiały interkalowane podpórkami opisanych uprzednio metali z naniesionym srebrem (Chmielarz i in. 2004). Srebro wprowadzane było poprzez wymianę jonową z roztworu wodnego $AgNO_3$. Następnie materiały suszono i poddano kalcynacji. Badanie XRD wykazało rezultaty interkalacji analogiczne jak w przypadku materiałów modyfikowanych miedzią. Wprowadzenie kationów srebra skutkowało ich depozycją w przestrzeniach międzywarstwowych w formie izolowanych kationów i klasterów tlenku srebra, natomiast w wyniku kalcynacji formy te zostały zredukowane do metalicznego srebra. Potwierdzeniem obecności Ag jest pojawienie się na dyfraktogramie refleksu $2\theta = 38^\circ$. Podobnie, jak w przypadku modyfikacji z miedzią, materiały zawierające srebro wykazały obniżenie S_{BET} w porównaniu do niezawierających srebra. Największy spadek, wynoszący 40% odnotowano dla montmorylonitu podpieranego Al_2O_3 . Zjawisko to związane było z tworzeniem się agregatów kryształków srebra blokujących pory materiału. Testy katalityczne wykazały bardzo wysoką aktywność materiałów zawierających srebro w NH_3 -SCR. Najwyższy stopień konwersji osiągnięty został dla montmorylonitu podpieranego przez TiO_2 , dla którego w zakresie temperatury 280 - 400°C ponad 90% NO uległo rozkładowi. W zakresie wysokiej temperatury zaobserwowano zmniejszoną aktywność spowodowaną zajęciem konkurencyjnej reakcji utleniania amoniaku. Zjawisko to nie miało miejsca w przypadku materiałów interkalowanych przez Al_2O_3 i ZrO_2 . Dla wszystkich materiałów selektywność do azotu przekraczała 95% w całym zakresie temperatury. W Tab. 1 przedstawiono porównanie wielkości powierzchni właściwej otrzymanej w wyniku interkalacji montmorylonitu oraz wpływu modyfikacji miedzią i srebrem na wielkość S_{BET} . Dodatkowo, przedstawiono temperatury konwersji 50% tlenku azotu (T_{50}) dla każdego z materiałów.

Wpływ aktywacji kwasowej na właściwości fizykochemiczne i katalityczne glinokrzemianów warstwowych analizowany był w wielu pracach badawczych. Chmielarz i in. (Chmielarz i in. 2012) badali efekt aktywacji kwasowej wermikulitu z wykorzystaniem HCl oraz H_2SO_4 , natomiast Santos i in. (Santos i in. 2014) analizowali wpływ aktywacji tego materiału za pomocą HNO_3 . Materiały aktywowane kwasem chlorowodorowym i kwasem siarkowym (VI) testowane były w roli katalizatorów SCR. Stosunek masy wermikulitu do objętości aktywującego kwasu był taki sam dla wszystkich próbek i wynosił 1 g glinokrzemianu na 10 cm^3 kwasu.

W przypadku wermikulitu aktywowanego HNO₃, materiał rozpuszczono w roztworach o różnym stężeniu kwasu (0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 2,0; 3,0 oraz 4,0 M). Aktywację prowadzono przez 4 godziny w temperaturze 80°C. Aktywacja za pomocą HCl o stężeniu 0,8 M i H₂SO₄ o stężeniu 0,4 M prowadzona była w przez 2, 8 lub 24 godziny w temperaturze 95°C. Analiza składu chemicznego aktywowanych materiałów wykazała obecność charakterystycznej fazy wermikulitu. Wraz ze wzrastającym stężeniem HNO₃ odnotowano wzrost ilości kationów Mg²⁺, Fe²⁺ i Al³⁺ wylugowanych z pozycji oktaedrycznych do pozycji tetraedrycznych. Badanie XRD wykazało, że w wyniku aktywacji kwasowej doszło do znacznych zmian w strukturze wermikulitu. Niemodyfikowany materiał wykazuje charakterystyczne refleksy dla 2θ = 6,13° odpowiadające obecności magnezu w obrębie warstw oraz 7,19° i 8,60° pochodzące odpowiednio od kationów Mg²⁺ i K⁺ obecnych w przestrzeni międzywarstwowej. W przypadku każdego kwasu, w wyniku aktywacji doszło do zaniku wymienionych refleksów i pojawienia się nowego w pozycji 8,84° pochodzącego od jonów hydroniowych wchodzących na pozycję wylugowanych kationów. Dodatkowo, dla aktywowanych materiałów odnotowano obecność refleksu w pozycji 2θ = 26,8° pochodzącego od amorficznej krzemionki. Badanie niskotemperaturowej sorpcji azotu wykazało, że aktywacja kwasowa znacznie wpływa na zwiększenie powierzchni właściwej oraz objętości porów. Otrzymane izotermie adsorpcji/desorpcji N₂ wskazują na równoczesną obecność mikro- i mezoporów. Zarówno ze wzrastającym czasem aktywacji, jak i ze wzrostem stężenia kwasu, zwiększa się powierzchnia właściwa modyfikowanych materiałów. Porównując wyniki analiz S_{BET} dla różnych kwasów, stwierdzono, że aktywacja za pomocą HCl wpływa korzystniej na parametry strukturalne i teksturalne, niż H₂SO₄. Odrębne badanie wpływu stężenia HNO₃ na powierzchnię właściwą i objętość porów wermikulitu wykazało, że S_{BET} znacznie wzrasta wraz ze zwiększającym się stężeniem kwasu. W Tab 2. przedstawiono wyniki niskotemperaturowej sorpcji N₂ przeprowadzonej na opisywanych materiałach.

Tab. 1. Zestawienie wyników S_{BET} i temperatury 50% konwersji NO dla materiałów podpieranych i modyfikowanych Cu lub Ag.

| Material | S _{BET} [m ² g ⁻¹] | Temperatura T ₅₀ [°C] |
|-------------------------|--|----------------------------------|
| Mt-Na (niemodyfikowany) | 38 | - |
| Mt-Al | 254 | 300 |
| Material | S _{BET} [m ² g ⁻¹] | Temperatura T ₅₀ [°C] |
| Mt-Al-Ag | 151 | 250 |
| Mt-Al-Cu | 138 | 300 |
| Mt-Ti | 279 | 330 |
| Mt-Ti-Ag | 210 | 245 |
| Mt-Ti-Cu | 286 | 175 |
| Mt-Zr | 242 | 440 |
| Mt-Zr-Ag | 156 | 350 |
| Mt-Zr-Cu | 198 | 275 |

Badanie UV-vis-DR przeprowadzone zostało w celu analizy wpływu aktywacji kwasowej na dystrybucję żelaza w wermikulicie. Porównując wyniki otrzymane dla niemodyfikowanej i aktywowanej w HCl lub H₂SO₄ próbki, stwierdzono znaczne zmiany w umiejscowieniu różnych form żelaza. Widmo otrzymane dla surowego wermikulitu wykazało obecność izolowanych kationów Fe³⁺ w koordynacji oktaedrycznej, potwierdzonej pasmem w okolicy 260 nm oraz nieznaczne ilości tych kationów w koordynacji tetraedrycznej. Badania próbek aktywowanych kwasami wykazały znacznie mniejszą intensywność pasm odpowiadających za kationy żelaza w pozycjach oktaedrycznych, a także pojawienie się pasm potwierdzających obecność oligomerycznych form tlenku żelaza. Efekt ten może mieć znaczący wpływ na aktywność katalityczną materiałów. Surowy i aktywowany kwasami wermikulit zostały przetestowane jako katalizatory selektywnej redukcji katalitycznej NO. Zaobserwowano znaczny wzrost aktywności dla materiałów poddanych działaniu

kwasów. Pierwotny materiał wykazał bardzo niską aktywność sięgającą niespełna 10%. W zakresie niskich temperatur ($T < 300^{\circ}\text{C}$) dla próbek aktywowanych w HCl zaobserwowano wzrost aktywności katalitycznej wraz ze wzrastającym czasem aktywacji, natomiast w przypadku H_2SO_4 , aktywność katalityczna ze wzrastającą temperatura rosła odpowiednio dla czasu aktywacji $2 \text{ h} < 24 \text{ h} < 8 \text{ h}$. W zakresie wysokich temperatur zaobserwowano spadek aktywności spowodowany konkurencyjną reakcją utleniania amoniaku, katalizowaną przez klaster tlenku żelaza. Dla obydwu serii próbek selektywność do N_2 utrzymywała się w zakresie 80-98% i spadała wraz ze wzrastającą temperaturą procesu.

Tab. 2. Porównanie wyników S_{BET} dla materiałów aktywowanych za pomocą HCl, H_2SO_4 lub HNO_3 - wpływ rodzaju kwasu, stężenia kwasu oraz czasu aktywacji.

| Material | Stężenie kwasu [mol dm ⁻³] | Czas aktywacji [h] | S_{BET} [m ² g ⁻¹] |
|-------------------------------|---|-----------------------|--|
| Wermikulit niemodyfikowany | - | - | 8 |
| HCl | 0,8 | 2 | 191 |
| | | 8 | 287 |
| | | 24 | 276 |
| Material | Stężenie kwasu [mol dm ⁻³] | Czas aktywacji [h] | S_{BET} [m ² g ⁻¹] |
| H_2SO_4 | 0,4 | 2 | 171 |
| | | 8 | 237 |
| | | 24 | 249 |
| HNO_3 | 0,3 | 4 | 31 |
| | 0,5 | | 94 |
| | 0,8 | | 134 |
| | 1,0 | | 141 |

W literaturze specjalistycznej opisano również zastosowanie interkalowanego i aktywowanego kwasowo montmorylonitu zawierającego depozyt węglowy jako potencjalnego katalizatora SCR (Grzybek i in. 2004). Próbki montmorylonitu w formie sodowej aktywowano w 20% HCl przez 30, 60 i 90 minut, a następnie poddano interkalacji za pomocą Al_2O_3 i wprowadzono na próbki depozyt węglowy, po czym kalcynowano przez 30 minut w 500°C . Badanie XRD wykazało, że aktywacja kwasowa nie miała wpływu na pozycję charakterystycznego dla montmorylonitu refleksu (0 0 1), natomiast wielkość powierzchni właściwej wzrastała wraz ze wzrostem czasu aktywacji próbek od $41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dla surowego materiału do $209 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dla montmorylonitu aktywowanego najdłużej. W przypadku próbek interkalowanych zaobserwowano wzrost odległości między warstwami, potwierdzony zmianą pozycji refleksu (0 0 1) na dyfraktogramie. Obecność depozytu węglowego nie wpłynęła na odległości międzypłaszczyznowe, aczkolwiek, powierzchnia właściwa materiałów modyfikowanych zawierających depozyt węglowy jest większa niż w przypadku niemodyfikowanych. Badania tekstury przeprowadzono poprzez sorpcję cząsteczek różnej wielkości (Ar , C_6H_6 , CCl_4). Stwierdzono, że w przypadku próbek niemodyfikowanych, wprowadzenie depozytu węglowego skutkuje zmniejszeniem wielkości zarówno małych jak i większych porów. W przypadku próbek modyfikowanych, wpływ depozytu węglowego na teksturę materiałów zdeteminowany jest czasem aktywacji kwasowej, jednak nie zauważono korelacji pomiędzy długością czasu trwania procesu a wpływem depozytu. W przypadku aktywacji kwasowej trwającej 30 minut, depozyt węglowy obecny jest w formie większych skupisk, mniej wpływających na blokowanie porów, w przeciwieństwie do materiałów aktywowanych przez dłuższy czas, gdzie w wyniku większej kwasowości próbek, depozyt występuje w formie mniejszych cząstek, które mają łatwiejszy dostęp do porów materiału. Analiza NH_3 -TPD wykazała, że formacja znacznej części centrów kwasowych miała miejsce w przypadku najdłuższego czasu aktywacji kwasowej.

Interkalowane materiały wykazały zwiększoną ilość centrów kwasowych w porównaniu do niezawierających podpórek tlenkowych. Wprowadzenie depozytu węglowego skutkowało zmniejszoną ilością zaadsorbowanego amoniaku w przeliczeniu na 1 g próbki, aczkolwiek kwasowość w przeliczeniu na m² materiału wzrosła. Z uwagi na to, stwierdzono, że pewna ilość amoniaku, niezbędna do procesu SCR lokuje się w mikroporach. Pory te są niedostępne dla większych cząsteczek, np. SO₂, które mogą zatruwać katalizator. Najprawdopodobniej z uwagi na to, w przypadku katalizatorów opartych na modyfikowanych glinokrzemianach zawierających depozyt węglowy, obserwuje się nieznaczny wpływ obecności tych gazów na zmniejszenie aktywności katalitycznej (Chmielarz i in. 2001).

4. Podsumowanie i wnioski

Emisja tlenków azotu ze źródeł stacjonarnych i mobilnych stanowi poważny problem środowiskowy. Najefektywniejszą znaną technologią ograniczenia tego zjawiska, stosowaną na skalę przemysłową jest selektywna redukcja katalityczna amoniakiem. Z uwagi na ograniczenia komercyjnego katalizatora, wymaga się opracowania nowych, efektywnych rozwiązań z wykorzystaniem łatwo dostępnych materiałów. Glinokrzemiany warstwowe, ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne, mogą być rozważane jako potencjalne prekursorzy katalizatorów NH₃-SCR. Modyfikacje tych materiałów, takie jak aktywacja kwasowa i interkalacja zmieniają ich właściwości, prowadząc do zwiększenia powierzchni właściwej, potencjału jonowymiennego oraz ilości kwasowych centrów aktywnych. Przedstawione badania obejmujące wymienione modyfikacje ukazują, że na przykładzie interkalacji montmorylonitu, znaczny wpływ na efekt procesu ma rodzaj prekursorów stosowanych podpórek tlenkowych. Przeprowadzono również testy katalityczne dla modyfikowanych materiałów zawierających miedź oraz srebro. W przypadku stosowania Cu jako fazy aktywnej, osiągnięto wyższą aktywność katalityczną i mniejszy spadek powierzchni właściwej. Analizy prowadzone nad efektem aktywacji kwasowej glinokrzemianów wykazały, że kluczową rolę odgrywa rodzaj i stężenie kwasu oraz czas trwania procesu aktywacji. Na przykładzie wermikulitu, najbardziej optymalne wyniki aktywacji, zapewniające wysoki stopień konwersji materiału w reakcji NH₃-SCR otrzymano dla próbek aktywowanych kwasem chlorowodorowym oraz azotowym. Efekt ten jest skutkiem wylugowania kationów żelaza obecnych w pozycjach oktaedrycznych, niedostępnych dla gazów reakcyjnych na powierzchniową warstwę i ich depozycją w formie izolowanych kationów oraz agregatów tlenków metali. Jednoczesna interkalacja i aktywacja kwasowa skutkują otrzymaniem materiału o wysokiej powierzchni właściwej, optymalnym rozkładzie porów oraz zwiększonej ilości kwasowych centrów aktywnych pożądanym w przypadku procesu selektywnej redukcji katalitycznej NO_x.

5. Literatura

- Chmielarz L, Kuśtrowski P, Zbroja M i in. (2004) Selective reduction of NO with NH₃ over pillared clays modified with transition metals. *Catalysis Today* 90: 43-49.
- Chmielarz L, Zbroja M, Kuśtrowski P i in. (2004) Pillared montmorillonites modified with silver. Temperature programmed desorption studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 77: 115-123.
- Chmielarz L, Kuśtrowski P, Piwowska Z i in. (2009) Montmorillonite, vermiculite and saponite based porous clay heterostructures modified with transition metals as catalysts for the DeNO_x process. *Applied Catalysis B: Environmental* 88: 331-340.
- Chmielarz L, Wojciechowska M, Rutkowska M, i in. (2012) Acid-activated vermiculites as catalysts of the DeNO_x process. *Catalysis Today* 191: 25-31.
- Chmielarz L, Kowalczyk A, Wojciechowska M i in. (2013) Montmorillonite intercalated with SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ or SiO₂-TiO₂ pillars by surfactant-directed method as catalytic supports for DeNO_x process. *Chemical Papers* 68: 1219-1227.
- Gil A, Korili S. A, Trujillano R i in. (2010) *Pillared Clays and Related Catalysts*, London, Springer Science+Business Media.

- Grzybek T, Motak M, Papp H (2004) The structure of prospective denox catalysts based on carbon-montmorillonite nanocomposites. *Catalysts Today* 90: 69-76.
- Grzybek T (2007) Layered clays as SCR deNO_x catalysts. *Catalysis Today* 119: 125-132.
- Liu Y, Liu Z, Mnichowicz M, i in. (2015) Chemical deactivation of commercial vanadium SCR catalysts in diesel emission control application. *Chemical Engineering Journal* 287: 680-690.
- Macias O, Largo J, Pesquera C i in. (2006) Characterization and catalytic properties of montmorillonite pillared with aluminum/lanthanum. *Applied Catalysis A: General* 314: 23-31.
- Motak M (2008) Montmorillonites modified with polymer and promoted with copper as DeNO_x catalysts. *Catalysis Today* 137: 247-252.
- Motak M, Kuterasiński Ł, Da Costa P i in. (2015) Catalytic activity of layered aluminosilicates for VOC oxidation in the presence of NO_x. *Comptes Rendus Chimie* 18: 1106-1113.
- Santos S. S. G, Silva H. R. M, de Souza A. G i in. (2015) Acid-leached mixed vermiculites obtained by treatment with nitric acid. *Applied Clay Science* 104: 286-294.
- Sarbak Z (2000) Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie, Poznań, Wydawnictwo Naukowe UAM.
- Sarbak Z (2004) Kataliza w ochronie środowiska, Poznań, Wydawnictwo Naukowe UAM.
- Skalska K, Miller J.S, Ledakowicz S (2010) Trends in NO_x abatement. A review. *Science of the Total Environment* 408: 3976-3989.
- Wachs I.E, Deo G, Weckhuysen B. M (1996) Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Supported Vanadia Catalysts. *Journal of Catalysis* 161: 211-221.
- Zastosowanie materiałów pochodzenia hydrotalkitowego w wybranych procesach katalitycznych

22. Hydrotalcite-derived materials - applications in selected catalytic systems

Szymaszek Agnieszka, Samojedan Bogdan, Motak Monika

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Katedra Technologii Paliw, Zespół Procesów Katalitycznych i Adsorpcyjnych w Energetyce i Ochronie Środowiska, Al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Opiekun naukowy: Monika Motak

Motak Monika: motakm@agh.edu.pl

Szymaszek Agnieszka: agnszym@agh.edu.pl

Słowa kluczowe: hydrotalkit, selektywna redukcja katalityczna, NO_x, suchy reforming metanu, CO₂

Streszczenie

Rozwój procesów przemysłowych oraz spalanie paliw kopalnych przyczynia się do degradacji środowiska. Jednym z największych problemów jest emisja gazów cieplarnianych, np. ditlenku węgla. Kolejną grupą szkodliwych związków są tlenki azotu (NO_x), które skutkują powstawaniem kwaśnych deszczy oraz smogu fotochemicznego. W związku z wymienionymi zagrożeniami, poszukiwane są rozwiązania umożliwiające redukcję ilości tych gazów w atmosferze. Obiecującą metodą umożliwiającą ograniczenie emisji CO₂ jest zastosowanie stosunkowo nowej koncepcji, jaką jest suchy reforming metanu (DRM). W przypadku redukcji NO_x, jedną z najefektywniejszych ze stosowanych obecnie technologii, jest selektywna redukcja katalityczna (SCR). Z uwagi na brak odpowiedniego katalizatora DRM oraz pewne ograniczenia związane z komercyjnym katalizatorem SCR, poszukuje się nowych, pro-ekologicznych materiałów zapewniających zadowalające stopnie konwersji szkodliwych gazów. Wymienione wymagania spełniają materiały pochodzenia hydrotalkitowego i ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne oraz łatwą modyfikację, są one rozpatrywane jako obiecujące katalizatory zarówno procesu DRM jak i SCR.

1. Wstęp

Na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat obserwuje się gwałtowny rozwój wszelakich gałęzi przemysłu oraz związane z nim rosnące ilości spalanych paliw kopalnych. Konsekwencją tych działań jest nadmierna emisja szkodliwych gazów, które wpływają na jakość środowiska naturalnego, a co za tym idzie na zdrowie i życie człowieka. Należą do nich między innymi CO₂, powodujący globalne ocieplenie klimatu oraz tlenki azotu (NO_x), skutkujące powstawaniem kwaśnych deszczy, tworzeniem się smogu fotochemicznego oraz niszczeniem warstwy ozonowej chroniącej Ziemię przed wpływem promieniowania UV (Samojedan 2017; Samojedan i Grzybek 2016; Motak i in. 2015).

Wyróżnia się trzy kierunki pozwalające na redukcję emisji wymienionych substancji. Pierwszy polega na dobieraniu odpowiedniej technologii w danym procesie przemysłowym, pozwalającej na ograniczenie powstawania szkodliwych związków. Alternatywną możliwością jest stosowanie katalizatorów zapewniających usuwanie niepożądanych substancji lub selektywność danej reakcji do konkretnego produktu. Trzecim sposobem jest utylizacja chemiczna gazów odpadowych, umożliwiającą ich wykorzystanie jako surowców do wytwarzania związków stosowanych w przemyśle (Wiedinmyer i in. 2014).

Ditlenek węgla pochodzący ze spalania paliw kopalnych, uznawany jest za jeden z gazów mających znaczny wkład w globalne ocieplenie klimatu. Szacuje się, że spalanie 1 t węgla zawartego w paliwie skutkuje emisją ponad 3,5 Mg CO₂. Z uwagi na postępujący wzrost stężenia tego gazu w atmosferze, ustanowione zostały nowe limity i do 2050 roku powinno ono wynosić mniej niż 450 ppm (Samojedan 2017). Jedną z atrakcyjnych metod zagospodarowania nadmiarowego ditlenku węgla jest suchy reforming metanu (DRM). Jest to wysoko endotermiczna reakcja CO₂ z CH₄, umożliwiającą równoczesne zagospodarowanie wymienionych gazów cieplarnianych. Produktem reakcji jest gaz syntezowy o korzystnym stosunku objętościowym, umożliwiającym skierowanie go do syntezy paliw ciekłych w procesie Fischera-Tropscha. Z uwagi na pewne problemy związane

z dobraniem odpowiedniego katalizatora, obniżającego wysoką energię aktywacji reakcji, DRM nie jest jeszcze stosowany na skalę przemysłową (Dębek i in. 2017).

Rozwój procesów przemysłowych oraz transportu przyczynił się również do nadmiernego stężenia tlenków azotu w atmosferze. NO_x -y mogą być emitowane zarówno ze źródeł stacjonarnych (elektrownie, elektrociepłownie, przemysł farmaceutyczny, produkcja nawozów), jak i mobilnych (spalanie paliw w silnikach wysokoprężnych). Wobec coraz bardziej restrykcyjnych norm europejskich dotyczących emisji tlenków azotu, wymagane jest stosowanie zaawansowanych technologii zapobiegawczych. Jedną z najpowszechniej stosowanych na skalę przemysłową metod jest proces selektywnej redukcji katalitycznej (SCR). Opiera się on na reakcji NO_x -ów z czynnikiem redukującym (np. amoniak, węglowodory) przebiegającej na powierzchni katalizatora z wytworzeniem N_2 oraz pary wodnej. Katalizatorem stosowanym komercyjnie jest V_2O_5 na nośniku TiO_2 , naniesiony na ceramiczny monolit, promowany WO_3 lub MoO_3 . Ograniczenia związane z eksploatacją tego katalizatora, tj. toksyczność związków wanadu, problem utylizacji zużytego materiału, oraz jego wąskie okno temperaturowe, wymuszają znalezienie nowego, opłacalnego rozwiązania pozwalającego na zachowanie wysokich stopni konwersji przy jednoczesnym minimalnym wpływie na jakość środowiska (Motak i in. 2015). W literaturze spotkać można wiele materiałów używanych jako katalizatory w SCR, np. węgle aktywne, modyfikowane glinokrzemiany warstwowe (Samojeden i Możdżeń 2017; Ziemiański i in. 2017; Samojeden i Grzybek 2016; Motak i in. 2015).

Obiecującym rozwiązaniem jest zastosowanie materiałów pochodzenia hydrotalkitowego (podwójnych warstwowych wodorotlenków) oraz otrzymany z nich mieszanych tlenków metali jako katalizatorów zarówno procesu DRM jak i DeNO_x (Dębek i in. 2017, Wierzbicki i in. 2015)

2. Opis zagadnienia

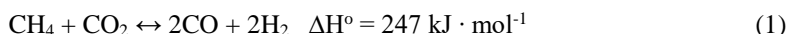
2.1 Hydrotalkity i materiały pochodzenia hydrotalkitowego

Hydrotalkit to występujący naturalnie materiał warstwowy o wzorze ogólnym $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Z punktu widzenia krystalografii, ten hydroksywęglan magnezu i glinu posiada trygonalną strukturę, charakterystyczną dla brucytu, np. $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Warstwy tworzące hydrotalkit zbudowane są z jednostek oktaedrycznych, które zawierają dwu- lub trójwartościowy atom centralny oraz sześć grup OH^- umiejscowionych w narożach oktaedrów. W zależności od ułożenia warstw, hydrotalkit może posiadać romboedryczną bądź heksagonalną symetrię. W obrębie warstw brucyto-podobnych hydrotalkitu dochodzi do izomorficznej wymiany kationów Mg^{2+} na kationy Al^{3+} , której konsekwencją jest wytworzenie się nadmiarowego ładunku dodatniego. Jest on kompensowany poprzez aniony CO_3^{2-} obecne z cząsteczkami wody w przestrzeni międzywarstwowej. Z uwagi na fakt, iż kationy wchodzące w skład hydrotalkitu mogą być wymieniane na inne, krótko po odkryciu naturalnego minerału, skupiono się na modyfikacji jego składu chemicznego. W ten sposób otrzymano szerokie spektrum materiałów nazywanych ogólnie podwójnymi warstwowymi wodorotlenkami bądź materiałami pochodzenia hydrotalkitowego (ang. *layered double hydroxides, hydrotalcite-derived materials*). Opisane są one wzorem ogólnym: $[\text{M}_{1-x}\text{M}_x\text{III}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, gdzie M^{2+} i M^{3+} to odpowiednio dwu- i trójwartościowe kationy metali, natomiast A^{n-} to aniony. Stosunek molowy kationów $\text{M}^{2+}/(\text{M}^{2+}+\text{M}^{3+})$, który wyrażony jest przez wartość x , zwykle waha się w zakresie 0,2 - 0,33 (Gil i in. 2010). W ten sposób, otrzymać można materiały o różnorodnej kompozycji chemicznej, ponieważ część kationów Mg^{2+} oraz Al^{3+} może być wymieniana na inne jony metali na drugim lub trzecim stopniu utlenienia, odpowiednio Co, Cu, Ni, Zn, oraz Cr, Ga, Mn, Fe, Co. Głównym warunkiem wymiany jonowej są zbliżony promień jonowy kationu wymienianego do wymienianego. Interesującą właściwością podwójnych warstwowych wodorotlenków jest ich zdolność do wymiany anionów z przestrzeni międzywarstwowej. Z uwagi na to, istnieje możliwość wprowadzenia jonów o ładunku ujemnym, zarówno nieorganicznych (np. azotanów, siarczanów, polianionów metali przejściowych, związków kompleksowych) jak i organicznych (np. anionów kwasów karboksylowych, aminokwasów, kompleksów metaloorganicznych). Warunkują one nie tylko skład chemiczny hydrotalkitu, ale również, z uwagi na zróżnicowany rozmiar, wpływają na wielkość odległości międzywarstwowej i dostępność powierzchni wewnętrznej materiału dla

reagentów, np. reakcji katalitycznej. Zarówno wymiana kationów, jak i anionów umożliwia efektywne wprowadzenie pożądanych komponentów do struktury hydrotalkitu (Rives i Ulibarri 1999). Oprócz zdolności jonowymiennych, materiały pochodzenia hydrotalkitowego charakteryzują się stabilnością w wysokich temperaturach, nawet w 400°C. Kalcynacja powyżej tej temperatury skutkuje rozkładem termicznym, czyli usuwaniu międzywarstwowych cząsteczek wody oraz anionów, degradacji warstwowej budowy i do formowania się mieszanych tlenków metali o wysokiej powierzchni właściwej. Budowa ta może zostać w prosty sposób odtworzona poprzez umieszczenie materiału w wodzie destylowanej bądź zawierającej aniony, lokujące się w pozycjach międzywarstwowych. Zjawisko odtwarzania pierwotnej struktury to "efekt pamięci" materiału (Mascolo i Mascolo 2015). Najpopularniejszą drogą syntezy podwójnych warstwowych wodorotlenków jest metoda współstrącania w stałym pH. Polega ona na jednoczesnym wkraplaniu roztworu o odczynie zasadowym (najczęściej NaOH) oraz roztworu anionów do mieszaniny zawierającej sole - prekursorów kationów M^{II} oraz M^{III} (Gil i in. 2010).

2.2 Suchy reforming metanu (DRM)

Suchy reforming metanu zyskał ogromną popularność w ostatnich latach, głównie z uwagi na zagospodarowanie dwóch gazów cieplarnianych. Reakcja DRM wyrażona jest równaniem (1) (Dębek i in. 2017):



Jak wynika z równania (1), w opisywanym procesie otrzymywana jest równomolowa mieszanina tlenku węgla oraz wodoru, będące komponentami gazu syntezowego kierowanego do syntezy paliw ciekłych. DRM może być też stosowany jako ogniwo cyklu egzotermicznych-endotermicznych reakcji, w których odbywa się transport i magazynowanie odpadowego ciepła pochodzącego ze źródeł odnawialnych lub elektrowni jądrowych (McCrary i in. 1982). Pomimo licznych zalet, stosowanie DRM na skalę przemysłową nadal jest ograniczone. Głównym powodem jest silną endotermiczność reakcji (800-1000°C). Energia aktywacji procesu może zostać nieco obniżona przy zastosowaniu odpowiedniego katalizatora. Efektywnymi materiałami opisanymi w literaturze specjalistycznej okazują się metale szlachetne oraz metale bloku d, ze względów ekonomicznych te drugie są najczęściej brane pod uwagę. Spośród rozpatrywanych metali, najbardziej interesującym okazał się nikiel, z uwagi na swoją powszechną dostępność oraz stosunkowo niską cenę. Głównym problemem związanym z zastosowaniem katalizatora niklowego jest tworzenie się depozytu węglowego, powstającego na dużych kryształitach niklu i blokującego centra aktywne. Dodatkowym ograniczeniem jest spiekanie się materiału aktywnego oraz utlenianie centrów aktywnych w wysokiej temperaturze, niezbędnej dla efektywnego przebiegu procesu. Wymienione problemy próbuje się rozwiązać na wiele sposobów, m.in. kontrolowanie rozmiaru kryształitów niklu w czasie syntezy, promowanie katalizatora metalami szlachetnymi, usprawniającymi transport reagentów do centrów aktywnych i zapobiegającymi tworzeniu się koksu katalitycznego, czy też dodawanie metali ziem rzadkich, tj. Ce lub La w celu zwiększenia selektywności DRM do pożądanych produktów (Dębek i in. 2017; Radlik i in. 2015). Najbardziej efektywnym i tanim sposobem jest nanoszenie Ni na nośnik, co pozwala na osiągnięcie stabilnego katalizatora z centrami aktywnymi o wysokim stopniu dyspersji. Do potencjalnych nośników katalizatora DRM należą tlenki metali, np. Al_2O_3 oraz MgO . Głównymi zaletami tlenku glinu są jego relatywnie niska cena, duża powierzchnia właściwa oraz zasadowy charakter. Z drugiej strony, tlenek magnezu, ze względu na dużą ilość centrów zasadowych Lewisa, wspomaga proces adsorpcji CO_2 . Dodatkowo, nikiel wraz z MgO mogą tworzyć stały roztwór NiO-MgO , co zwiększa oddziaływanie metal-nośnik, zapobiegając tym samym spiekaniu katalizatora, a w rezultacie jego deaktywacji (Dębek i in. 2017). Wobec powyższego, uznaje się, że hydrotalkity, będąc prekursorami mieszanych tlenków $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ mogą stanowić nośnik katalizatora DRM.

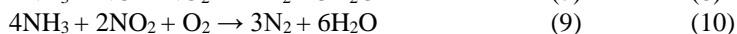
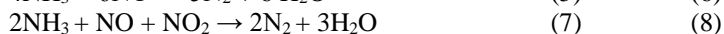
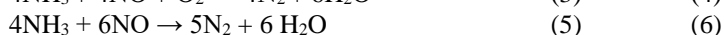
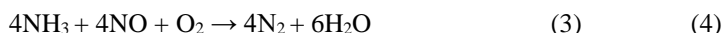
2.3 Selektywna redukcja katalityczna tlenków azotu amoniakiem (NH_3 -SCR)

Najefektywniejszą znaną metodą ograniczenia emisji NO_x do atmosfery jest selektywna redukcja katalityczna (SCR). W wyniku reakcji tlenków azotu z czynnikiem redukującym, w zależności od zakresu temperatury, otrzymuje się różne produkty

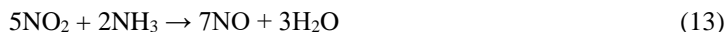
Od 150°C zachodzi reakcja (2) (Iwasaki i Shinjoh 2010):



Pomiędzy 200 a 320°C otrzymywana jest mieszanina azotu oraz pary wodnej (3-7):



Natomiast powyżej 320°C zachodzi niepożądana reakcja utleniania amoniaku (8):



Wspomniany wcześniej komercyjny katalizator, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ wykazuje wysoką aktywność jedynie w wąskim zakresie temperatury, od 300 do 400°C. W zastosowaniach przemysłowych zwykle umiejscowiony jest on przed filtrem cząstek stałych, gdzie temperatura gazów odlotowych osiąga te wartości. Z uwagi na dużą zawartość pyłów oraz ubocznych produktów spalania, katalizator jest podatny na deaktywację. Rozwiązaniem tego problemu może być umieszczenie go za odpylaczem, jednak w takiej sytuacji zachodzi konieczność podgrzewania gazów, związane z dodatkowymi nakładami energetycznymi. Można także opracować katalizator zapewniający wysokie stopnie konwersji w zakresie tzw. niskiej temperatury (200-300°C) (Wierzbicki i in. 2015; Iwasaki i Shinjoh 2010).

Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat, opisanych zostało wiele układów katalitycznych, zastępujących komercyjny $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. Szczególną uwagę poświęcono tlenkom metali z naniesioną fazą aktywną, modyfikowanym glinokrzemianom warstwowym oraz zeolitom zawierającym kationy metali oraz węglom aktywnym promowanym metalami bloku d (Liu i in. 2018; Samojeden i Grzybek 2016). Do głównych problemów, które uniemożliwiają zastosowanie tych materiałów w procesach przemysłowych należy niska aktywność w zakresie niskiej temperatury oraz niska selektywność powyżej 400°C.

W badaniach nad katalizatorami procesu NH_3 -SCR wzięto pod uwagę materiały pochodzenia hydrotalkitowego. Dzięki zdolnościom jonowymiennym, istnieje możliwość wprowadzenia materiału aktywnego w postaci zarówno kationów jak i anionów. Mieszane tlenki metali, otrzymane poprzez kalcynację tych materiałów charakteryzują się dużą stabilnością oraz wysokorozwiniętą powierzchnią właściwą, umożliwiającą efektywny transport reagentów do centrów aktywnych układu.

3. Przegląd literatury

W celu przetestowania materiałów pochodzenia hydrotalkitowego w opisanych procesach, przeprowadzono szereg badań naukowych dotyczących optymalizacji ich składu oraz właściwości fizykochemicznych.

Dębek i in. (Dębek i in. 2016) analizowali wpływ zawartości niklu wbudowanego w hydrotalkit. Materiały syntezowane były poprzez współstrącanie w roztworze kationów Mg^{2+} , Al^{3+} oraz Ni^{2+} . Nikiel wprowadzany był poprzez podstawienie odpowiednio 5, 15, 25, 50, 75 oraz 100% magnezu z warstw brucytowych układu. Dodatkowo, zsyntezowano także materiał referencyjny, bez niklu. Przygotowane materiały kalcynowano w temperaturze 550°C przez 4 h, aby otrzymać mieszane tlenki metali, testowane jako katalizatory DRM. Wyniki analizy elementarnej materiałów wskazują, że ilość wprowadzonego niklu waha się od 2,79 do 58,66 % wag. i wraz ze wzrostem jego zawartości maleje zawartość Mg. Wynik ten wskazuje na fakt, że istnieje możliwość precyzyjnej kontroli składu materiału w czasie syntezy. Badanie S_{BET} wykazało, że wraz ze wzrastającą zawartością Ni powierzchnia właściwa maleje, dodatkowo, średni rozmiar porów zależy od ilości niklu w materiale. Analiza XRD niekalcynowanego hydrotalkitu wykazała obecność charakterystycznych refleksów w pozycji kąta 2θ około $11,5^\circ$, $23,5^\circ$ oraz 35° . Żadne dodatkowe fazy oprócz refleksu pochodzącego

od Ni^{2+} nie zostały zaobserwowane, co wskazuje na sukcesywną inkorporację tych kationów w warstwy brucytowe. Wyniki badania przeprowadzonego na mieszanych tlenkach metali wykazały obecność struktury peryklazu, pochodzącej od układu Ni-Mg-Al. Dodatkowo, wraz ze wzrostem zawartości Ni, rośnie wielkość krystalitów. Istotnym badaniem z punktu widzenia natury procesu DRM była analiza zasadowości powierzchni katalizatorów. Zasadowość wpływa nie tylko na efektywną adsorpcję CO_2 , ale także blokuje centra odpowiedzialne za formowanie się depozytu węglowego. Temperaturowo-programowana desorpcja CO_2 wykazała, że materiały pochodzenia hydrotalkitowego posiadają trzy typy centrów, pojawiające się na profilu TPD wraz ze wzrastającą temperaturą. Reprezentowane są one przez słabo zasadowe centra Brönsteda w postaci grup OH, oraz średnio i silnie zasadowe centra Lewisa będące odpowiednio wiązaniami metal-tlen oraz anionami tlenowymi. Testy katalityczne na badanych materiałach prowadzono w temperaturze 550°C . Analiza wykazała, że konwersja metanu rosła wraz ze wzrastającą zawartością niklu, natomiast próbka referencyjna nie wykazała aktywności w reakcji. Z drugiej strony, konwersja CO_2 malała wraz ze wzrastającą zawartością Ni, osiągając stałą wartość, wynoszącą 39-42% po około 115 min trwania reakcji. Efekt ten tłumaczony jest powstawaniem depozytu węglowego i częściowej deaktywacji katalizatora. Analiza katalizatorów po reakcji potwierdziła ten wniosek, wykazując obecność znacznej ilości depozytu węglowego, szczególnie dla próbek zawierających największą zawartość Ni.

Opisane badania kontynuowane były dla tych samych materiałów, zawierających cer lub lantan jako promotor katalizatorów (Dębek i in. 2016; Liu i in. 2016). W przypadku ceru, pomimo formacji silnie zasadowych centrów aktywnych, konwersja CO_2 i CH_4 była niższa. Promowanie katalizatorów 1-4% wag. lantanu, zwiększyło aktywność w procesie DRM. Zjawisko to tłumaczone jest obecnością łatwo redukowalnych centrów Ni^0 , potwierdzoną badaniem H_2 -TPR. Analiza CO_2 -TPD wykazała występowanie wymienionych wcześniej charakterystycznych centrów zasadowych dla wszystkich próbek, aczkolwiek modyfikacja lantanem zmieniła pozycję pików oraz wielkości powierzchni pod pikami na profilach TPD. Zaobserwowano również, że charakterystyczne temperatury desorpcji CO_2 są niższe w przypadku próbek modyfikowanych La, zatem zasadowe centra są w tym wypadku słabsze. Całkowita zasadowość obliczona jako powierzchnia pod pikiem desorpcyjnym okazała się być największa dla materiału zawierającego 2% wag. La. Testy katalityczne przeprowadzone zostały w wąskim zakresie temperatur (550 - 600°C). Wykazano ogólny wzrost konwersji metanu dla próbek promowanych lantanem w porównaniu do niemodyfikowanych. Dodatkowo, obecność La sprzyja dekompozycji depozytu węglowego w 550°C , jednak w tej samej temperaturze dochodzi także do promowania niepożądanego reakcji dekompozycji metanu.

Modyfikowane materiały hydrotalkitowe były rozpatrywane również jako katalizatory NH_3 -SCR. Według literatury, do najefektywniejszych należą układy zawierające miedź oraz mangan. (Basąg i in. 2017; Wierzbicki i in. 2015).

Przeprowadzono badania nad wpływem metody wbudowania Mn do struktury hydrotalkitów zawierających Co i Cu na aktywność w NH_3 -SCR. Mangan wprowadzano bezpośrednio podczas strącania lub wymianę jonową. Dodatkowo, analizowano wpływ działania wysokiej temperatury na strukturę materiałów, dlatego przed testami katalitycznymi materiały kalcynowano w 500°C przez 5 h. Analiza S_{BET} wykazała, że powierzchnia właściwa kalcynowanych materiałów wahała się w granicach 166 - $187 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, w zależności od składu chemicznego. Dla surowego hydrotalkitu wynosiła ona $52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, zatem stwierdza się znaczny wpływ kalcynacji na strukturę hydrotalkitów. Potwierdzony on został również badaniem XRD, które wykazało obecność charakterystycznych refleksów dla fazy hydrotalkitowej w pozycjach kąta $2\theta = 11^\circ, 24^\circ, 35^\circ$, odpowiadających płaszczyznom (003), (006), (009) i wskazujących na budowę warstwową. Dodatkowo, wszystkie materiały charakteryzują się symetrią romboedryczną. Po kalcynacji, na dyfraktogramie zaobserwowano refleksy charakterystyczne dla peryklazu, pochodzące od mieszanych tlenków metali. Zanik refleksów pochodzących od fazy hydrotalkitowej udowadnia zapadnięcie się warstwowej struktury w wyniku kalcynacji i formowanie się fazy nanotlenków. Przeprowadzono także termo-programowane badanie XRD, które wykazało przejście warstwowej struktury hydrotalkitu w amorficzną w około 200°C , w 300 - 600°C doszło do formowania się mieszanych tlenków metali, natomiast w 900°C powstały spinele MgAl_2O_4 . Testy katalityczne wykazały wysoką aktywność kalcynowanych hydrotalkitów w zakresie niskiej temperatury (250°C) pożądanego w SCR.

Dla materiałów zawierających Cu, Co oraz Mn, maksymalna aktywność konwersji NO została przesunięta w kierunku niższej temperatury w porównaniu do próbek jedynie z Mn. Z drugiej strony, wprowadzenie manganu do materiałów z Cu i Co zwiększyło konwersję NO z 92% do 97%. Zauważono, że sposób wprowadzenia Mn miał duży wpływ na aktywność katalizatorów. Dla próbek otrzymanych poprzez wymianę jonową maksymalna konwersja NO wynosiła tylko 58%, podczas gdy w tej samej temperaturze, materiały strącane osiągały 97% konwersji. Powyżej 300°C aktywność wszystkich katalizatorów spadła, co tłumaczone jest zajściem konkurencyjnej reakcji utleniania amoniaku, wskutek której obserwuje się powstawanie zwiększonej emisji N₂O. Wykazano, że na ilość powstającego N₂O wpływa głównie dystrybucja Mn. W przypadku wysokiego stopnia dyspersji fazy aktywnej, ilość N₂O jest mniejsza, niż dla materiałów zawierających agregaty MnO_x (Grzybek i in. 1999).

Basąg i in. (Basąg i in. 2017) badali wpływ obecności ceru jako promotora katalizatorów NH₃-SCR opartych na mieszanych tlenkach pochodzenia hydrotalkitowego, zawierających Cu. Mieszane tlenki Cu-Mg-Al otrzymane były poprzez kalcynację hydrotalkitów w 600°C, a następnie impregnowane cerem w ilości 0,5% oraz 3,0%. Porównanie wyników XRD dla surowych hydrotalkitów i mieszanych tlenków wykazało całkowitą dekompozycję warstwowej struktury. Po wprowadzeniu ceru, zaobserwowano pojawienie się na dyfraktogramie charakterystycznych refleksów CeO₂ w pozycji $2\theta = 29^\circ$, 47° oraz 56° . W celu analizy redukowalności centrów aktywnych katalizatorów, przeprowadzono badanie H₂-TPR. Dla próbek niezawierających ceru, jedyny pik pochodził od redukcji Cu²⁺ do Cu⁰ w 230°C. Wprowadzenie ceru skutkowało pojawieniem się na profilu TPR dwóch dodatkowych pików oraz zwiększeniem temperatury redukcji Cu²⁺ o około 10°. Pierwszy, w temperaturze 110°C, przypisano redukcji powierzchniowych kationów Ce⁴⁺ do Ce³⁺, podczas gdy drugi, w 740°C i 790°C odpowiadał za redukcję Ce⁴⁺ do Ce³⁺ w CeO₂. Wykazano, że największy wkład w ogólną redukowalność materiałów miały centra pochodzące od CeO₂. W przypadku mniejszych krystalitów CeO₂, temperatura redukcji była niższa, w porównaniu do dużych kryształów. Testy katalityczne wykazały, że dla materiałów niezawierających ceru, najwyższa aktywność katalityczna wynosząca 92% osiągnięta została w 310°C. Selektywność do N₂ przekraczała 90% w całym zakresie temperatury reakcji. Wprowadzenie ceru skutkowało obniżeniem temperatury maksymalnej konwersji o około 40°C. Niezależnie od ilości Ce, katalizatory wykazały 96% konwersji NO w temperaturze 275°C. Dla próbek zawierających cer, w około 300°C zachodzi reakcja uboczna utleniania amoniaku, przy czym w przypadku mniejszej zawartości promotora, przebiega ona mniej intensywnie.

4. Podsumowanie

Ograniczenie emisji szkodliwych gazów pochodzącej z procesów przemysłowych stanowi jedno z największych współczesnych wyzwań katalizy. Poszukuje się ekonomicznych, łatwo otrzymywanych układów działających w określonym dla danego procesu przedziale temperatury. Obiecującą metodą zapobiegania emisji CO₂ do atmosfery jest suchy reforming metanu, przyczyniający się też do ograniczenia ilości CH₄. Selektywna redukcja katalityczna pozwala na zmniejszenie stężenia tlenków azotu. Odpowiedzią na problem braku odpowiedniego katalizatora wymienionych procesów mogą być materiały pochodzenia hydrotalkitowego. Opisane w niniejszej pracy badania podkreślają ich specyficzne właściwości fizykochemiczne umożliwiające stosowanie w analizowanych procesach katalitycznych. W przypadku DRM, struktura hydrotalkitowa gwarantuje wysoki stopień dyspersji fazy aktywnej w postaci niklu, tym samym ograniczając powstawanie depozytu węglowego oraz spiekanie katalizatora. Stosowanie metali ziem rzadkich, np. La, Ce sprzyja formowaniu się dodatkowych centrów zasadowych usprawniając adsorpcję CO₂ na powierzchni katalizatora. Materiały pochodzenia hydrotalkitowego zawierające miedź oraz mangan rozpatrywane były jako efektywne katalizatory NH₃-SCR. Wykazano, że metoda wprowadzania manganu do struktury hydrotalkitowej wpływa na stopień dyspersji metalu, a co za tym idzie na aktywność katalityczną oraz na ilość emitowanego N₂O, będącego produktem ubocznej reakcji utleniania amoniaku. Zastosowanie ceru jako promotora mieszanych tlenków metali otrzymanych w wyniku kalcynacji hydrotalkitów skutkuje obniżeniem temperatury maksymalnej konwersji NO oraz

w zależności od ilości wprowadzonego promotora, zmniejszeniem intensywności zachodzenia reakcji ubocznej utleniania amoniaku.

5. Literatura

- Basąg S, Kocoł K, Piwowarska Z i in. (2017) Activating effect of cerium in hydrotalcite derived Cu-Mg-Al catalysts for selective ammonia oxidation and the selective reduction of NO with ammonia. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis* 121: 225-240.
- Dębek R, Motak M, Galvez-Parruca M.E, i in. (2017) Ceria promotion over Ni-containing hydrotalcite-derived catalysts for CO₂ methane reforming. *E3S Web of Conferences* 14, 02039.
- Dębek R, Motak M, Grzybek T i in. (2017) A Short Review on the Catalytic Activity of Hydrotalcite-Derived Materials for Dry Reforming of Methane. *Catalysts*: 7, 32.
- Dębek R, Motak M, Duraczyska D i in. (2016) Methane dry reforming over hydrotalcite-derived Ni-Mg-Al mixed oxides: The Influence of Ni content on catalytic activity, selectivity and stability. *Catalysis Science & Technology* 6: 6705-6715.
- Gil A, Korili S. A, Trujillano R i in. (2010) *Pillared Clays and Related Catalysts*, London, Springer Science+Business Media.
- Guo X, Zhang F, Evans D.G i in. (2010) Layered double hydroxide films: synthesis, properties and applications. *The Royal Society of Chemistry* 46: 5197-5210.
- Hu Y.H, Ruckenstein E (2004) *Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ Reforming*. Advances in Catalysis, Academic Press: Washington, DC, USA: 297-345.
- Iwasaki M, Shinjoh H (2010) A comparative study of "standard", "fast" and "NO₂" SCR reactions over Fe/zeolite catalyst. *Applied Catalysis A: General* 390: 71-77.
- Liu H, Wierzbicki D, Dębek R i in. (2016) La-promoted Ni-hydrotalcite-derived catalysts for dry reforming of methane at low temperatures. *Fuel* 182: 8-16.
- Mascolo G, Mascolo M.C. (2015) On the synthesis of layered double hydroxides (LDHs) by reconstruction method based on the "memory effect". *Microporous and Mesoporous Materials* 214: 246-248.
- McCrary J.H, McCrary G.E, Chubb T.A. i in. (1982) An experimental study of the CO₂ CH₄ reforming-methanation cycle as a mechanism for converting and transporting solar energy. *Solar Energy* 29: 141-151.
- Motak M, Kuterasiński Ł, Da Costa P i in. (2015) Catalytic activity of layered aluminosilicates for VOC oxidation in the presence of NO_x. *Comptes Rendus Chimie* 18: 1106-1113.
- Radlik M, Adamowska-Teyssier M, Krztoń A i in. (2015) Dry reforming of methane over Ni/Ce_{0.62}Zr_{0.38}O₂ catalysts: Effect of Ni loading on the catalytic activity and on H₂/CO production. *Comptes Rendus Chimie* 18: 1242-1249.
- Rives V, Ulibarri M.A. (1999) Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coordination Chemistry Reviews* 181: 61-120.
- Samojeden B (2017) The current and future trends in chemical CO₂ utilization. *Contemporary Problems of Power Engineering and Environmental Protection* 2017: 215-222.
- Samojeden B, Możdżeń M (2017) The influence of amount of copper of modified vermiculites on catalytic properties in SCR-NH₃. *E3S Web Conf.* 1, 02020.
- Samojeden B, Grzybek T (2016) The influence of the promotion of N-modified activated carbon with iron on NO removal by NH₃-SCR (Selective catalytic reduction). *Energy* 116: 1484-1491.
- Wiedinmyer C, Yokelson R.J, Gullett B.K. (2014) Global Emissions of Trace Gases, Particulate Matter, and Hazardous Air Pollutants from Open Burning of Domestic Waste. *Environmental Science & Technology* 48: 9523-9530.
- Wierzbicki D, Dębek R, Szczerowski J i in. (2015) Copper, cobalt and manganese: Modified hydrotalcite materials as catalysts for the selective catalytic reduction of NO with ammonia. The influence of manganese concentration. *Comptes Rendus Chimie* 18: 1074-1083.
- Ziemiański P, Kałahurska K, Samojeden B (2017) Selective catalytic reduction of NO with NH₃ on mixed alumina-iron (III) oxide pillared montmorillonite "Cheto" Arizona, modified with hexamminecobalt (III) chloride. *Adsorption Science & Technology* 35: 9-10.