

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA

Nowe wyzwania i trendy w inżynierii materiałowej

**Redakcja naukowa
Józef Iwaszko
Ewa Staniewska**

Częstochowa 2024

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA

Nowe wyzwania i trendy w inżynierii materiałowej

Monografia

redakcja naukowa

Józef Iwaszko

Ewa Staniewska



Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej

Częstochowa 2024

Recenzent

dr hab. inż. Mirosław Bramowicz, prof. UMW

Redakcja

Anita Ganoun

Redakcja techniczna

Dorota Boratyńska

Projekt okładki

Dorota Boratyńska

e-ISBN 978-83-7193-999-0

DOI: 10.17512/CUT/9788371939990

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2024

© Copyright by Józef Iwaszko i Ewa Staniewska, Częstochowa 2024



Publikacja udostępniona na licencji Creative Commons Uznanie autorstwa –
Użycie niekomercyjne 4.0 Międzynarodowa (CC BY-NC 4.0)
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode>

Spis treści

Wstęp	5
-------------	---

I. Technologie i systemy w zarządzaniu i inżynierii produkcji

Rozdział 1. Wpływ kalcynowanych nanorurek haloizytowych na strukturę i właściwości kompozytów PVC/HDPE z mączką drzewną Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska, Jacek Mirowski Izabela Klapiszewska	8
Rozdział 2. Modyfikacja plastyfikowanego PVC mączką drzewną Piotr Altmajer, Krzysztof Lewandowski, Jacek Mirowski	18
Rozdział 3. Liście ostrokrzewu paragwajskiego jako napelniacz nieplastyfikowanego poli(chlorku winylu) Piotr Altmajer, Zuzanna Borkowska, Jolanta Tomaszewska, Krzysztof Lewandowski, Sławomir Wilczewski	25
Rozdział 4. Badania nad eliminacją/inhibicją rekrytalizacji surowców w bezwodnym fluidzie kosmetycznym Olga Góral, Anna Krztoń-Maziopa	31
Rozdział 5. Luminescencyjne właściwości kompleksów europu z ligandami z grupy diketonów Dobromiła Gruszkowska	43
Rozdział 6. Opracowanie modelu otrzymywania poli(bursztynianu gliceryny) Mikołaj Nowicki, Paweł Ruśkowski, Agnieszka Gadomska-Gajadhur	61
Rozdział 7. Aqueous Biphasic Systems – Application in a Liquid-Liquid Extraction and a Correlation between Their Chemical Composition and Interfacial Potential Kacper Michał Naumowicz	69
Rozdział 8. Nowe materiały elastomerowe o zwiększonej hydrofobowości Aleksandra Smejda-Krzewicka, Konrad Mrozowski, Krzysztof Strzelec	78
Rozdział 9. Nanocząstki ZnO w urządzeniach fotowoltaicznych Barbara Pacyna, Wojciech Kłós, Michał Wełna, Krzysztof Matus Katarzyna Wojtasik	85
Rozdział 10. Badanie zjawisk korozyjnych w materiałach ołowianych Jacek Kowalczyk, Maciej Siekierski, Piotr Moszczyński	94
Rozdział 11. Popioły lotne ze spalania węgla kamiennego jako napelniacz w kompozytach HDPE Szymon Drózdź, Renata Caban	106

Rozdział 12. Analiza właściwości i mikrostruktury kompozytów na osnowie polipropylenu z dodatkiem popiołów lotnych ze spalania biomasy	
Anna Gredka, Renata Caban	116
Rozdział 13. Anodowanie tytanu – wpływ parametrów procesu na odporność korozyjną w roztworze Tyrode’a	
Dawid Smorąg, Jakub Socha, Karina Jagielska-Wiaderk	124
Rozdział 14. Analiza mikrostruktury i właściwości mechanicznych stali narzędziowych do pracy na gorąco	
Jakub Długosz, Adrian Bednarczyk, Aneta Łukaszek-Sołek, Grzegorz Ficak	130
Rozdział 15. Odporność korozyjna materiałów metalicznych w środowisku przemysłowym	
Dawid Smorąg, Jakub Socha, Karina Jagielska-Wiaderk	144
Rozdział 16. Wpływ szkła recyklingowego na właściwości niskoklinkierowych zapraw	
Filip Fijałkowski, Monika Jaworska-Wędzińska	151
Rozdział 17. Wpływ próby zniszczenia warstwy ścieralnej substancjami ropopochodnymi na właściwości nawierzchni asfaltowej – studium przypadku	
Maciej Lis	162

II. Metody i technologie wytwarzania

Rozdział 18. Projektowanie mieszanki betonowej do druku 3D – analiza literatury	
Kamila Koszela, Adrian Chajec	176
Rozdział 19. Wodne, fotoutwardzalne pasty ceramiczne do zastosowania w druku 3D metodą UV-DIW – optymalizacja składu	
Blanka Seredyńska, Anna Więclaw-Midor, Paulina Wiecińska	190
Rozdział 20. Metody i ograniczenia podczas badań wykonywanych metodą przyrostową	
Daniel Bieniek, Adrian Chajec	198
Rozdział 21. Wpływ temperatury wstępnej i międzyściegowej na czas wykonania doczołowego złącza stali S960QL	
Marcin Kłos, Paweł Zmorkowski, Dariusz Perkowski	207

III. Metody badania materiałów

Rozdział 22. Zastosowanie modelu diagnostycznego wykorzystującego sygnały drganiowe w ocenie stanu warstwy wierzchniej łożysk tocznych	
Paweł Zmorkowski, Marcin Kłos, Dariusz Perkowski	220
Rozdział 23. Metody pomiaru chropowatości powierzchni	
Anna Bujarska, Piotr Fudalewski, Tadeusz Przygoda, Rafał Sońta	227
Rozdział 24. Analiza wykonania kostki Rubika	
Paweł Woszek, Katarzyna Czech-Dudek	238

Wstęp

Wyzwania cywilizacyjne i rosnące wymagania konsumentów mobilizują świat nauki do nieustannego reagowania na dokonujące się zmiany i wychodzenia na przeciw aktualnym trendom i oczekiwaniom. Wymiernym tego efektem są m.in. nowe rozwiązania technologiczne i materiałowe oraz udoskonalone metody badawcze. Jedną z form weryfikacji i oceny nowo opracowywanych rozwiązań czy poprawności przyjętych strategii badawczych są konferencje naukowe. Umożliwiają one nie tylko przedstawienie naukowcom swoich dokonań naukowych i poddanie ich krytycznej ocenie przez innych uczestników konferencji, ale stanowią też platformę wymiany doświadczeń i sposób na nawiązanie kontaktów naukowych czy rozpoczęcie współpracy z innymi zespołami badawczymi. Ta forma prezentacji wyników badań i bezpośredniego kontaktu z innymi naukowcami jest szczególnie ważna w przypadku osób, które dopiero zaczynają swoją karierę naukową lub które wiążą swoją przyszłość z pracą naukową. Studencka Konferencja Naukowa „Potencjał innowacyjny w inżynierii materiałowej i zarządzaniu produkcją” organizowana cyklicznie przez Politechnikę Częstochowską jest miejscem, gdzie młodzi adepci nauki mogą skonfrontować swoje wyniki badań z rezultatami innych zespołów badawczych, zdobyć nowe doświadczenia, wiedzę i kompetencje, a także zobaczyć, jakie są aktualne trendy w nauce i wyzwania badawcze. W dniu 23 maja 2024 roku odbyła się na Wydziale Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów Politechniki Częstochowskiej już 45. edycja tej konferencji, a jej efektem jest niniejsze opracowanie monograficzne. Prace ujęte w monografii dotyczą aspektów materiałowych, rozwiązań technologicznych oraz metodyki badań, a ich wspólnym mianownikiem jest lokowanie się w dyscyplinie naukowej „inżynieria materiałowa”. Problematyka badawcza dotyczy m.in. najbardziej perspektywicznej grupy materiałów inżynierskich, tj. kompozytów. Materiały kompozytowe, a zwłaszcza nanokompozyty, są synonimem nowoczesności, a ich potencjał aplikacyjny dynamicznie rośnie i jest jednym z największych atutów tej szczególnej grupy materiałów inżynierskich. Ważny wątek badawczy w monografii dotyczy także nowoczesnych metod formowania wyrobów. Technologie przyrostowe, bo między innymi o nich tu mowa, zostały opracowane z myślą o szybkim i tanim wytwarzaniu prototypów, jednak ewolucja, jaka nastąpiła i której świadkami cały czas jesteśmy, sprawiły, że technologie przyrostowe z sukcesem wykorzystuje się obecnie do wytwarzania produktów finalnych, w tym także takich wyrobów, które do niedawna wydawały się niemożliwe do wytworzenia tą metodą, np. infrastruktury budowlanej czy budynków

mieszkalnych. Najbardziej obszerny wątek badawczy w monografii dotyczy aspektów materiałowych, niezawodności eksploatacyjnej materiałów w różnych środowiskach, właściwości i możliwości ich kształtowania bądź nadawania im nowych funkcjonalności i cech poprzez modyfikację składu chemicznego lub fazowego czy wykonanie dedykowanej obróbki. Ważny wątek w monografii dotyczy także metod badawczych, kryteriów ich doboru, możliwości oraz ograniczeń, jakie wiążą się z ich stosowaniem. Narzędzia diagnostyczne i metody badawcze są kluczem do kompleksowego poznania i „zrozumienia” materiału, a tym samym do kontroli zmian, jakie w tym materiale chcemy wywołać bądź które następują w trakcie jego eksploatacji.

Szeroki wachlarz problematyki badawczej prezentowanej w niniejszym opracowaniu pozwala każdemu znaleźć coś interesującego i inspirującego, co może skłonić nie tylko do zadawania pytań, ale także do wykonania własnych badań czy spojrzenia na dany problem badawczy z innej perspektywy. Zdobywanie nowych doświadczeń i kompetencji, a także umiejętności efektywnego prezentowania wyników swoich badań jest z założenia jednym z głównych celów konferencji naukowych kierowanych do młodych adeptów nauki. W przypadku konferencji, której efektem jest niniejsza monografia, jest to także forma popularyzacji dyscypliny naukowej, jaką jest inżynieria materiałowa.

Niniejsza monografia jest opracowaniem wielowątkowym, ale przez to może trafić do odbiorców z różnych branż i o różnych zainteresowaniach naukowych. Ponadto zamieszczone w niej prace studentów i doktorantów świadczą o tym, że inżynieria materiałowa jest kierunkiem perspektywnym, umożliwiającym nowym pokoleniom naukowców rozwijać swoje zainteresowania i pasje naukowe.

I

Materiały i ich właściwości

Rozdział 1

Wpływ kalcynowanych nanorurek haloizytowych na strukturę i właściwości kompozytów PVC/HDPE z mączką drzewną

Martina Wieczorek¹, Jolanta Tomaszewska¹
Jacek Mirowski¹, Izabela Kłapiszewska²

¹ Politechnika Bydgoska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

² Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Transportu

Streszczenie: Do przygotowania hybrydowych kompozytów wykorzystano mieszaninę polimerową o różnym udziale poli(chlorku winylu) i polietylenu wysokiej gęstości (PVC/HDPE) oraz kalcynowany haloizyt (HNT) i mączkę drzewną (WF) jako napełniacze. Mieszanki przetwarzano w komorze plastografometru Brabendera metodą mieszania w stanie stopionym. Przeprowadzono obserwację powierzchni przełomów kompozytów za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej, badania właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu (moduł sprężystości i wytrzymałość na rozciąganie) i termicznych (stabilność termiczna metodą TGA). Stwierdzono, że zastosowanie mączki drzewnej w mieszaninie pozwala na uzyskanie korzystnej dyspersji haloizytu w kompozytach. Dodatek 5% wagowych napełniacza mineralnego z udziałem WF, niezależnie od składu osnowy, powoduje poprawę sztywności kompozytów o ok. 11% i wytrzymałości o ok. 5%. Oprócz poprawy właściwości mechanicznych odnotowano również wzrost temperatury ubytku masy $T_{1\%}$, $T_{5\%}$ i $T_{50\%}$ kompozytów na osnowie PVC, HDPE i PVC-HDPE (90:10).

Słowa kluczowe: haloizyt, kompozyty hybrydowe, mączka drzewna, mieszanina PVC/HDPE

Wprowadzenie

Zarówno poli(chlorek winylu) (PVC), jak i polietylen wysokiej gęstości (HDPE) należą do grupy wielkotonażowych polimerów termoplastycznych. Światowa produkcja tych polimerów w 2022 roku stanowiła 24,9% z 400,3 mln ton wyprodukowanych tworzyw polimerowych i szacuje się, że do 2050 roku nastąpi dynamiczny jej wzrost (Plastics Europe 2023; Karali, Khanna, Shah 2024). Poli(chlorek winylu) znalazł zastosowanie w branży budowlanej, gdzie wykorzystuje się go m.in. na rury, przewody, otuliny, rynny i stolarkę okienną,

w przemyśle motoryzacyjnym, kablowym i w wielu innych. W branży medycznej wykorzystywany jest jako materiał do produkcji m.in. protez kończyn, aparatów słuchowych, folii ochronnych, strzykawek. Jego popularność wynika z dużej odporności na warunki atmosferyczne, niskiej ceny, wysokiej odporności na uszkodzenia mechaniczne, przezroczystości oraz łatwości sterylizacji (De Martins, Freire, Hemadipour 2009; Chiellini i in. 2013). Z kolei polietylen wysokiej gęstości zyskał uznanie z uwagi na wysoką uduchność, odporność na ujemne temperatury i agresywne związki chemiczne. Jest stosowany m.in. do produkcji rur do transportu wody pitnej, ścieków, chemikaliów oraz butelek wykorzystywanych w przemyśle spożywczym czy branży kosmetycznej. Z uwagi na odporność na wilgoć i zapachy służy jako materiał do produkcji opakowań do transportu i długotrwałego przechowywania żywności (Sajwan, Aggarwal, Singh 2008; Abeysinghe i in. 2021).

Powszechnie stosowanym napełniaczem tworzyw sztucznych jest mączka drzewna, która powoduje poprawę właściwości mechanicznych, szczególnie modułu sprężystości, kompozytów polimerowych wytworzonych z jej udziałem. Jest to tani i powszechnie dostępny materiał odpadowy z obróbki drewna, który wymaga jedynie wysuszenia przed wprowadzeniem do osnowy polimerowej. W celu uzyskania korzystnych oddziaływań pomiędzy osnową a mączką drzewną stosuje się powszechnie kompatybilizatory i środki sprzęgające (Kumar, Tyagi, Sinha 2011; Yu i in. 2021).

Haloizyt jest minerałem z grupy glinokrzemianów, który może występować w postaci nanorurek, struktur płaskich i sferoidalnych. Zainteresowanie tym materiałem jest duże z uwagi na jego właściwości, szczególnie wysokie zdolności sorpcyjne i biokompatybilność. Do wielu zastosowań, w tym jako napełniacz tworzyw polimerowych, haloizyt jest modyfikowany metodami chemicznymi i fizycznymi. Jedną z metod modyfikacji fizycznej jest kalcynacja polegająca na wygrzewaniu materiału w celu zwiększenia jego powierzchni właściwej, a także objętości i rozmiarów porów (Joussein i in. 2005; Zhang i in. 2020).

Pomimo że wpływ mączki drzewnej na właściwości kompozytów na osnowie PVC (Joshi, Marathe 2010; Bai i in. 2011; Fang i in. 2012) i HDPE (Stark, Matuana 2004; Taib i in. 2010; Krehula i in. 2014) oraz wpływ haloizytu na właściwości kompozytów na osnowie PVC (Liu i in. 2011; Liu i in. 2012; Thomas 2023) i HDPE (Singh i in. 2016; Kadlec, Polansky 2018; Cecílio i in. 2023) zostały opisane w kilku publikacjach, to w dostępnej literaturze nie ma opisu jedoczesnego wpływu mączki drzewnej i kalcynowanego haloizytu na właściwości strukturalne, mechaniczne i termiczne kompozytów na osnowie mieszaniny PVC/HDPE, jak zaproponowano w ramach niniejszego rozdziału. Do badań zastosowano zdefiniowane materiały polimerowe, jednak mieszaniny o zaproponowanym składzie mogą występować w warunkach przemysłowych w mieszaninach odpadów.

Część doświadczalna

Materialy

Do przygotowania kompozytów użyto następujących surowców:

- HDPE Hostalen ACP 5831 D (Basell Orlen Polyolefins) o gęstości $0,958 \text{ g/cm}^3$ i współczynnika płynięcia $\text{MFR}_{(190^\circ\text{C}, 21,6\text{kg})} = 22 \text{ g/10 min}$;
- mieszanka poli(chloroku winylu) (PVC) (Spolana Anwil Group, Neratovice, Czech Republic) o składzie: suspensyjny PVC Neralit 601 (100 phr), stabilizator Patstab (Patcham) (4 phr), smar Naftolube FTP (Naftosafe) (1 phr);
- haloizyt w formie nanorurek o wzorze sumarycznym $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ i masie molowej $294,19 \text{ g/mol}$ (Sigma-Aldrich CAS number 1332-58-7);
- mączka drzewna Lignocel C120 (J. Rettenmaier and Söhne GmbH + Co. KG, Germany) o wielkości cząstek w zakresie od 70 do $150 \mu\text{m}$.

Przygotowanie próbek do badań

W pierwszym etapie przeprowadzono kalcynację haloizytu w suszarce firmy Binder w temperaturze 800°C przez 2 h. Mączkę drzewną i kalcynowany haloizyt suszono przez 6 h w temperaturze 105°C .

Tabela 1.1. Skład i oznaczenia kompozytów

Oznaczenia próbek	Osnowa polimerowa	WF [% wag.]	HNT [% wag.]
PVC 30WF	poli(chlorek winylu)	30	0
PVC 30WF 1HNT			1
PVC 30WF 3HNT			3
PVC 30WF 5HNT			5
PVC-HDPE 90:10 30WF	poli(chlorek winylu) – polietylen wysokiej gęstości (90:10)		0
PVC-HDPE 90:10 30WF 1HNT			1
PVC-HDPE 90:10 30WF 3HNT			3
PVC-HDPE 90:10 30WF 5HNT			5
HDPE 30WF	polietylen wysokiej gęstości		0
HDPE 30WF 1HNT			1
HDPE 30WF 3HNT			3
HDPE 30WF 5HNT			5
PVC-HDPE 10:90 30WF	poli(chlorek winylu) – polietylen wysokiej gęstości (10:90)	0	
PVC-HDPE 10:90 30WF 1HNT		1	
PVC-HDPE 10:90 30WF 3HNT		3	
PVC-HDPE 10:90 30WF 5HNT		5	

Źródło: Opracowanie własne

Mieszaniny PVC i HDPE o różnym stosunku wagowym obu składników (90:10 i 10:90) wraz z mączką drzewną i kalcynowanym haloizytem mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego, a następnie przetwarzano metodą mieszania w stanie stopionym w komorze plastografometru Brabendera typu FDO 234H o temperaturze ścianek komory 185°C, stosując prędkość obrotową 30 m⁻¹, przy frykcji 1:1,5. Czas ugniatania wynosił 10 min. Skład i oznaczenia stosowane w niniejszym rozdziale zestawiono w tabeli 1.1.

Uplastycznione materiały kompozytowe po ochłodzeniu zostały zmielone, a otrzymany przemiał sprasowano w temperaturze 190°C pod ciśnieniem 15 MPa za pomocą prasy hydraulicznej. Część przemiału wykorzystano do badań termogravimetrycznych. Z otrzymanych wyprasek o wymiarach 100 x 100 mm i grubości 2 mm wycięto za pomocą plotera frezującego Seron 6090 (Seron, Polska) kształtki do badań mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Część przygotowanych kształtek zamrożono w ciekłym azocie i wykonano przełomy do obserwacji struktury metodą mikroskopii elektronowej (SEM).

Metody badań

Ocenę powierzchni przełomów kompozytów bez haloizytu i z udziałem 5% wag. napełniacza wykonano z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) firmy Tescan VEGA3 (Tescan Orsay Holding a.s., Brno, Republika Czeska).

Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu zbadano, wykorzystując maszynę wytrzymałościową Zwick Roell Z010 (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Niemcy) zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1. Przygotowano próbki typu 1BA. Prędkość badania wynosiła 1 mm/min do momentu wyznaczenia modułu sprężystości, a następnie 30 mm/min. Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Moduł sprężystości i wytrzymałość na rozciąganie wyznaczono dla 10 próbek każdego analizowanego materiału.

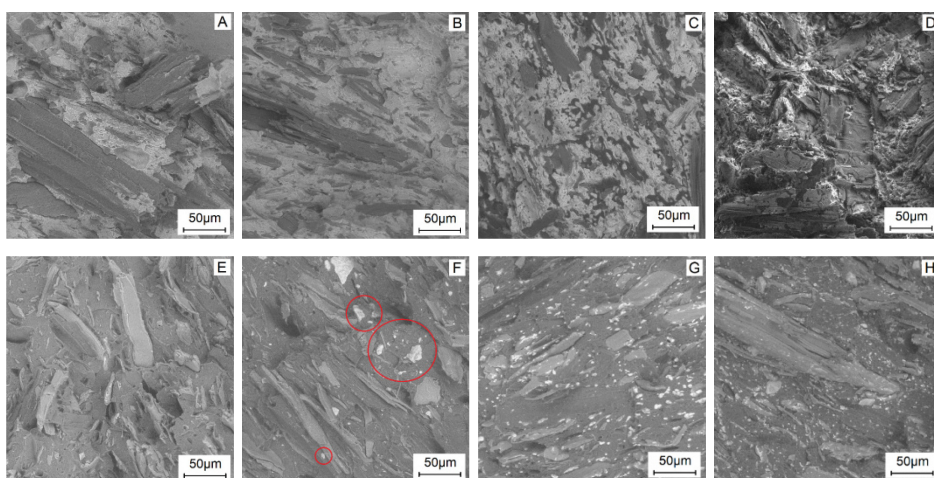
Analiza termogravimetryczna (TGA) została wykorzystana do oznaczenia stabilności termicznej kompozytów. Badanie przeprowadzono na aparacie TG 209 F3 Tarsus (Netzsch) z szybkością grzania 10°C/min w otwartym tyglu ceramicznym w atmosferze azotu, w zakresie temperatur 20-700°C. Każdy materiał analizowano trzykrotnie.

Wyniki badań

Morfologię kompozytów bez udziału i z udziałem 5% wag. HNT oceniono na podstawie obrazów SEM (rys. 1.1. A-H). Na obrazach kompozytów z osnową PVC-HDPE widoczne są wtrącenia cząstek polimeru o mniejszym udziale, które są jednorodnie rozproszone w fazie ciągłej polimeru o udziale dominującym (rys. 1.1. C, G). Obserwacje są zgodne z opisanymi w naszej wcześniejszej pracy dotyczącej badań właściwości mechanicznych i strukturalnych kompozytów na osnowie przemiałów PVC-HDPE z mączką drzewną, która wpłynęła na poprawę jednorodności tych niemieszalnych polimerów (Tomaszewska, Zajchowski

2013). Na powierzchni przelomów kompozytów na osnowie PVC i PVC-HDPE (90:10) widoczne są zatopione w osnowie cząstki drewna; nie zaobserwowano miejsc wyrwania napełniacza roślinnego z osnowy, co świadczy o dobrej adhezji polimer – napełniacz (rys. 1.1. A-D). Oddziaływania między napełniaczem drzewnym a osnową w postaci HDPE i PVC-HDPE (10:90) są słabsze, widoczne są puste miejsca po wyrwanej cząstce drewna (rys. 1.1. E-H).

Na obrazach kompozytów z 5% zawartości kalcynowanego haloizytu nie zaobserwowano aglomeratów tego napełniacza w przypadku, gdy jako osnowę zastosowano PVC i mieszaninę PVC-HDPE. Można przypuszczać, że efekt ten jest wynikiem większych naprężeń ścinających w materiale zawierającym jednocześnie PVC i mączkę drzewną, a w konsekwencji większym tarciem prowadzącym do równomiernego rozproszania cząstek haloizytu. Aglomeraty HNT o średnicy ok. 10 μm widoczne są natomiast na powierzchni przelomu kompozytu HDPE 30WF 5HNT. Obecność aglomeratów napełniacza w osnowie może wpływać niekorzystnie na właściwości termiczne i mechaniczne badanych materiałów.

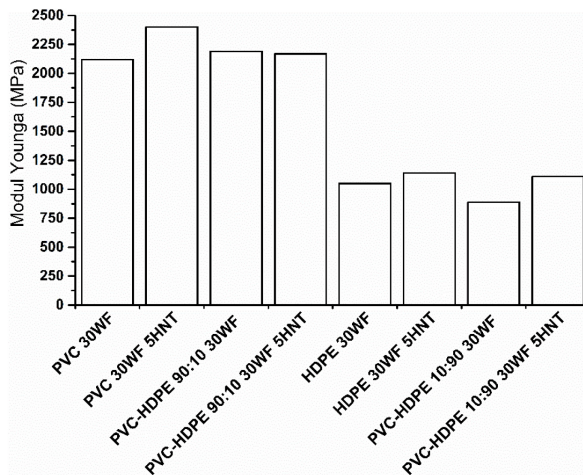


Rysunek 1.1. Obrazy SEM powierzchni przelomów próbek: A) PVC 30WF, B) PVC 30WF 5HNT, C) PVC-HDPE 90:10 30WF, D) PVC-HDPE 90:10 30WF 5HNT, E) HDPE 30WF, F) HDPE 30WF 5HNT, G) PVC-HDPE 10:90 30WF, H) PVC-HDPE 10:90 30WF 5HNT

Źródło: Opracowanie własne

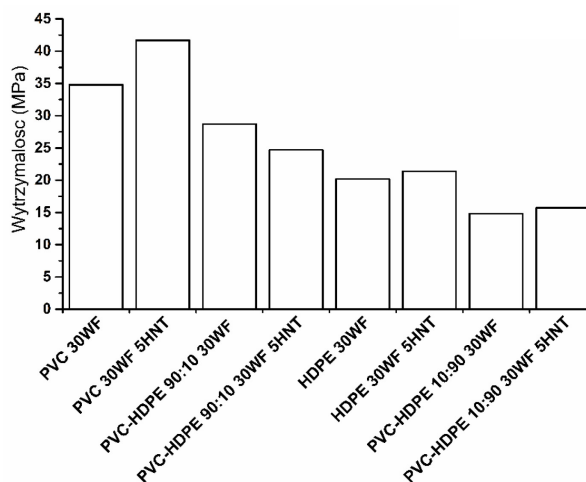
Na rysunku 1.2 przedstawiono wartości modułu Younga wybranych kompozytów. Próbkki kompozytów na osnowie PVC i PVC-HDPE (90:10) charakteryzowały się wyższymi o ponad 1000 MPa wartościami modułu w porównaniu do kompozytów na osnowie HDPE i PVC-HDPE (10:90), niezależnie od wprowadzonych do osnowy układów napełniaczy. Podkreślić należy, że zastosowanie mieszanin polimerowych PVC-HDPE nie wpłynęło zasadniczo na obniżenie sztywności kompozytów w porównaniu do czystych polimerów PVC i HDPE.

Stwierdzono korzystny wpływ napełniacza mineralnego, wzrost sztywności kompozytów z udziałem 5% wag. haloizytu ma miejsce w przypadku kompozytów na osnowie PVC, HDPE i PVC-HDPE (10:90) w porównaniu do kompozytów zawierających jedynie mączkę drzewną. Sztywność kompozytów PVC-HDPE (90:10) bez udziału i z udziałem 5% wag. napełniacza była porównywalna. Najwyższy wzrost sztywności o ok. 22% odnotowano w przypadku kompozytu PVC-HDPE 10:90 30WF 5HNT w porównaniu do kompozytu bez udziału HNT.



Rysunek 1.2. Moduł Younga wybranych kompozytów polimerowych

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 1.3. Wytrzymałość na rozciąganie wybranych kompozytów polimerowych

Źródło: Opracowanie własne

Wytrzymałość kompozytów na osnowie PVC, HDPE i PVC-HDPE (10:90) jest większa odpowiednio o 15%, 6% i 6% po wprowadzeniu 5% wag. HNT (rys. 1.3). Jedynie w przypadku kompozytu PVC-HDPE 90:10 30WF 5HNT odnotowano spadek wartości wytrzymałości o 15% w stosunku do kompozytu z mączką drzewną. Najwyższą wytrzymałością (ok. 42 MPa) charakteryzował się kompozyt PVC 30WF 5HNT, jednak już niewielki dodatek HDPE w mieszaninie skutkuje znacznym zmniejszeniem tej wartości.

Należy zauważyć, że pomimo obecności aglomeratów HNT w kompozycie HDPE 30WF 5HNT (rys. 1.1. F) odnotowano wzrost jego sztywności o 8% i wytrzymałości o 6% w porównaniu do kompozytu HDPE 30WF. Do podobnych wniosków doszli inni autorzy (Jiang i in. 2020), którzy odnotowali wzrost sztywności i wytrzymałości po wprowadzeniu hybrydowych nanocząstek krzemionki i montmorylonitu do osnowy HDPE z mączką drzewną. Wyniki analizy termogravimetrycznej wszystkich materiałów kompozytowych przedstawiono w tabeli 1.2.

Tabela 1.2. Wyniki analizy TGA badanych materiałów

Próbka	T1%	T5%	T50%	Masa resztkowa w temperaturze 700°C
PVC 30WF	117,1	249,9	328,3	20,9
PVC 30WF 1HNT	119,1	252,7	332,6	21,8
PVC 30WF 3HNT	150,8	253,5	333,3	21,2
PVC 30WF 5HNT	147,3	250,0	331,8	28,3
PVC-HDPE 90:10 30WF	115,9	254,9	342,1	20,8
PVC-HDPE 90:10 30WF 1HNT	147,7	258,1	344,3	23,1
PVC-HDPE 90:10 30WF 3HNT	150,8	258,3	347,6	22,8
PVC-HDPE 90:10 30WF 5HNT	144,6	259,0	351,1	26,8
HDPE 30WF	101,5	295,5	488,3	5,1
HDPE 30WF 1HNT	113,7	292,4	487,1	5,2
HDPE 30WF 3HNT	126,9	309,8	487,6	6,3
HDPE 30WF 5HNT	121,7	304,2	489,0	9,5
PVC-HDPE 10:90 30WF	102,5	270,9	486,4	7,9
PVC-HDPE 10:90 30WF 1HNT	96,9	273,3	480,8	13,5
PVC-HDPE 10:90 30WF 3HNT	97,0	270,1	482,9	13,5
PVC-HDPE 10:90 30WF 5HNT	78,0	267,7	485,0	14,9

Źródło: Opracowanie własne

Wprowadzenie do osnowy polimerowej PVC, HDPE i PVC-HDPE (90:10) haloizytu przyczynia się do wzrostu temperatury ubytku masy $T_{1\%}$, $T_{5\%}$ i $T_{50\%}$. Wyraźny wzrost temperatury odnotowano w przypadku ubytku 1% masy ($T_{1\%}$) omawianych materiałów, gdzie wprowadzenie 5% wag. haloizytu do osnowy skutkowało wzrostem temperatury o ok. 20°C (HDPE) i 30°C (PVC i PVC-HDPE 90:10) w porównaniu do kompozytów zawierających jedynie mączkę drzewną. W przypadku kompozytów na osnowie PVC-HDPE (10:90) haloizyt, niezależnie od stężenia, wpływa na obniżenie temperatury ubytku masy $T_{1\%}$, $T_{5\%}$ i $T_{50\%}$; dodatek 5% HNT obniża wartości tych temperatur odpowiednio o 25, 3 i 1°C. Wzrost temperatury ubytku masy kompozytów z udziałem naturalnych napełniaczy stwierdzono dla kompozytów na osnowie PVC ze zmodyfikowanymi fizycznie i chemicznie napełniaczami w postaci mączki drzewnej i chitozanu (Xu i in. 2014).

Poprawa właściwości mechanicznych, tj. wzrost sztywności i wytrzymałości na rozciąganie kompozytów z udziałem haloizytu w porównaniu do kompozytów z udziałem mączki drzewnej może świadczyć o efekcie wzmocnienia matrycy kompozytowej. Należy podkreślić, że korzystne właściwości mechaniczne kompozytów uzyskano bez zastosowania kompatybilizatorów i innych środków pomocniczych.

Podsumowanie

Możliwe jest wytworzenie kompozytów na osnowie dwóch niemieszalnych polimerów PVC i HDPE, metodą mieszania w stanie stopionym, zawierających jako aktywne napełniacze kalcynowany haloizyt i mączkę drzewną. Obrazy SEM potwierdziły jednorodną strukturę kompozytów, która może być efektem zwiększonych naprężeń ścinających w mieszaninie podczas przetwórstwa na skutek obecności obu napełniaczy. Ponadto obecność mączki drzewnej sprzyja korzystnemu zdyspergowaniu kalcynowanych nanorurek haloizytu w matrycy polimerowej. Jedynie w przypadku kompozytów na osnowie HDPE odnotowano obecność aglomeratów HNT.

Poprawa właściwości mechanicznych, tj. wzrost sztywności i wytrzymałości na rozciąganie kompozytów z udziałem haloizytu w porównaniu do kompozytów z udziałem mączki drzewnej może świadczyć o efekcie wzmocnienia matrycy kompozytowej. Należy podkreślić, że korzystne właściwości mechaniczne kompozytów uzyskano bez zastosowania kompatybilizatorów i innych środków pomocniczych.

Zastosowanie kalcynowanego haloizytu przyczynia się do wzrostu temperatury ubytku masy $T_{1\%}$, $T_{5\%}$ i $T_{50\%}$ w przypadku, gdy jako osnowę kompozytów zastosowano PVC, HDPE i PVC-HDPE (90:10). Wysoki stopień rozproszenia nanorurek haloizytowych w osnowie polimerowej prowadzi do uzyskania efektu barierowego, co związane jest z poprawą stabilności termicznej kompozytów. Opóźnienie procesów degradacyjnych jest korzystne w aspekcie bezpiecznego przetwórstwa materiałów o składzie proponowanym w rozdziale.

Celowa jest kontynuacja badań związanych z dalszą analizą właściwości przetwórczych, mechanicznych i termicznych kompozytów z udziałem kalcynowanych nanorurek haloizytowych i mączki drzewnej na osnowie PVC/HDPE.

Literatura

1. Abeysinghe S., Gunasekara Ch., Bandara Ch., Nguyen K., Dissanayake R., Mendis P. (2021), *Engineering Performance of Concrete Incorporated with Recycled High-Density Polyethylene (HDPE) – A Systematic Review*, „Polymers”, 13(11), 1885.
2. Bai X.Y., Wang Q., Sui S.-J., Zhang Ch.-S. (2011), *The Effects of Wood-Flour on Combustion and Thermal Degradation Behaviors of PVC in Wood-Flour/Poly(Vinyl Chloride) Composites*, „Journal of Analytical and Applied Pyrolysis”, 91(1), s. 34-39.
3. Cecilio D.M., Cerrada M.L., Pérez E., Fernandes A., Lourenço J.P., McKenna T.F.L., Ribeiro M.R. (2023), *A Novel Approach for Preparation of Nanocomposites with an Excellent Rigidity/Deformability Balance Based on Reinforced HDPE with Halloysite*, „European Polymer Journal”, 184, 111765.
4. Chiellini F., Ferri M., Morelli A., Dipaola L., Latini G. (2013), *Perspectives on Alternatives to Phthalate Plasticized Poly(Vinyl Chloride) in Medical Devices Applications*, „Progress in Polymer Science”, 38(7), s. 1067-1088.
5. Fang Y., Wang Q., Bai X., Wang W., Cooper P.A. (2012), *Thermal and Burning Properties of Wood Flour-Poly(Vinyl Chloride) Composite*, „Journal of Thermal Analysis and Calorimetry”, 109(3), s. 1577-1585
6. Jiang J., Mei Ch., Pan M., Cao J. (2020), *Improved Mechanical Properties and Hydrophobicity on Wood Flour Reinforced Composites: Incorporation of Silica/Montmorillonite Nanoparticles in Polymers*, „Polymer Composites”, 41(3), s. 1090-1099.
7. Joshi P.S., Marathe D.S. (2010), *Mechanical Properties of Highly Filled PVC/Wood-Flour Composites*, „Journal of Reinforced Plastics and Composites”, 29(16), s. 2522-2533.
8. Joussein E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B. (2005), *Halloysite Clay Minerals – A Review*, „Clay Minerals”, 40(4), s. 383-426.
9. Kadlec P., Polansky R. (2018), *Effect of Different Type of Polyethylene Matrix on the Properties of PE/HNT Composites*, 2018 IEEE 2nd International Conference on Dielectrics (ICD).
10. Karali N., Khanna N., Shah N. (2024), *Climate Impact of Primary Plastic Production*, raport, <https://escholarship.org/uc/item/12s624vf> (dostęp: 12.04.2024).
11. Krehula L.K., Katančić Z., Siročić A.P., Hrnjak-Murgić Z. (2014), *Weathering of High-Density Polyethylene-Wood Plastic Composites*, „Journal of Wood Chemistry and Technology”, 34(1), s. 39-54.
12. Kumar V., Tyagi L., Sinha S. (2011), *Wood Flour-Reinforced Plastic Composites: A Review*, „Reviews in Chemical Engineering”, 27, s. 253-264.
13. Liu C., Luo Y., Jia Z., Li S., Guo B., Jia D. (2011), *Structure and Properties of Poly(Vinyl Chloride)/Halloysite Nanotubes Nanocomposites*, „Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics”, 51(5), s. 968-981.
14. Liu C., Luo Y., Jia Z., Zhong B., Li S., Guo B., Jia D. (2012), *Thermal Degradation Behaviors of Poly(Vinyl Chloride)/Halloysite Nanotubes Nanocomposites*, „International Journal of Polymeric Materials”, 62(3), s. 128-132.
15. De Martins J.N., Freire E., Hemadipour H. (2009), *Applications and Market of PVC for Piping Industry*, „Polimeros”, 19(1), s. 58-62.

16. Plastics Europe (2023), *Plastics – The Fast Facts 2023*, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2023/> (dostęp: 12.04.2024).
17. Sajwan M., Aggarwal S., Singh R.B. (2008), *Forensic Characterization of HDPE Pipes by DSC*, „Forensic Science International”, 175(2-3), s. 130-133.
18. Singh V.P., Vimal K.K., Kapur G.S., Sharma S., V. Choudhary (2016), *High-Density Polyethylene/Halloysite Nanocomposites: Morphology and Rheological Behaviour under Extensional and Shear Flow*, „Journal of Polymer Research”, 23(3), s. 1-17.
19. Stark N.M., Matuana L.M. (2004), *Surface Chemistry Changes of Weathered HDPE/Wood-Flour Composites Studied by XPS and FTIR Spectroscopy*, „Polymer Degradation and Stability”, 86(1), s. 1-9.
20. Taib R.M., Zauzi N.S.A., Ishak Z., Rozman H. (2010), *Effects of Photo-Stabilizers on the Properties of Recycled High-Density Polyethylene (HDPE)/ Wood Flour (WF) Composites Exposed to Natural Weathering*, „PRIM Malaysia Polymer Journal”, 5(2), s. 193-203.
21. Thomas S.P. (2024), *Polyvinyl Chloride (PVC)/ Halloysite (HNT) Nanocomposites: Thermal Stability and Structural Characterization Studies*, „Journal of King Saud University – Engineering Sciences”, 36(2), s. 98-104.
22. Tomaszewska J., Zajchowski S. (2013), *Właściwości mechaniczne i struktura mieszanin recyklatów polietylenu i poli(chloroku winylu) napelnionych mączką drzewną*, „Polimery”, 58(2), s. 106-113.
23. Xu K., Li K., Tu D., Zhong T., Xie Ch. (2014), *Reinforcement on the Mechanical-, Thermal-, and Water-Resistance Properties of the Wood Flour/Chitosan/Poly(Vinyl Chloride) Composites by Physical and Chemical Modification*, „Journal of Applied Polymer Science”, 131(18), s. 9185-9191.
24. Yu Q., Wang Y., Ye H., Sheng Y., Shi Y., Zhang M., Fan W., Yang R., Xia Ch., Ge S. (2021), *Preparation and Properties of Wood Plastic Composites with Desirable Features Using Poplar and Five Recyclable Plastic Wastes*, „Applied Sciences”, 11(15), 6838.
25. Zhang B., Guo H., Yuan P., Li Y., Wang Q., L. Deng, Liu D. (2020), *Geopolymerization of Halloysite Via Alkali-Activation: Dependence of Microstructures on Precalcination*, „Applied Clay Science”, 185, 105375.

Effect of Calcined Halloysite Nanotubes on the Structure and Properties of PVC/HDPE Composites with Wood Flour

Abstract: A polymer blend of poly(vinyl chloride)/high-density polyethylene (PVC/HDPE) and calcined halloysite (HNT) and wood flour (WF) were used to prepare the hybrid composites. The mixtures were processed in the molten state in the Brabender mixer chamber. The structure and properties of composites were investigated by scanning electron microscopy, mechanical (tensile strength) and thermal test (thermal stability by thermogravimetric analysis). Addition of wood flour allows the favorable dispersion of halloysite in the composites. The addition of 5% HNT to composites with wood flour, contributes to an improvement in stiffness 11% and strength 5%. In addition to the improvement in mechanical properties, an increase in the T_{1%}, T_{5%} and T_{50%} weight loss temperature values for PVC, HDPE and PVC-HDPE composites (90:10) was also noted. The introduction of 5% of calcined halloysite into the polymer matrix, regardless of the type, results in a reduction of weight loss at temperatures corresponding to the range of polymer processing (170-220°C).

Keywords: hybrid composites, halloysite, wood flour, PVC/HDPE blends

Rozdział 2

Modyfikacja plastyfikowanego PVC mączką drzewną

Piotr Altmajer, Krzysztof Lewandowski, Jacek Mirowski

Politechnika Bydgoska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Streszczenie: W rozdziale przedstawiono wyniki badań mechanicznych oraz fizykochemicznych kompozytu o osnowie plastyfikowanego poli(chloroku winylu) (PVC) z mączką drzewną (WF) o określonej wielkości cząstek. Udział plastyfikatora w mieszance PVC wynosił 40 phr, a WF w kompozycie 10 phr, 30 phr, 50 phr. Dla otrzymanych kompozytów wyznaczono moduł sprężystości, naprężenie przy zerwaniu oraz masy i objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia. Określono również zdolność kompozytów do chłonności wody.

Słowa kluczowe: kompozyty polimerowo-drzewne, plastyfikowany PVC, WPC

Wprowadzenie

Poli(chlorek winylu) (PVC) należy do grupy wielkotonażowych tworzyw polimerowych, a jego światowa produkcja w 2022 roku wynosiła 50 mln ton (Plastic Europe 2024). Ze względu na wiele korzystnych właściwości oraz podatność na modyfikację jest materiałem wykorzystywanym w wielu dziedzinach gospodarki (Obłój-Muzaj, Świerz-Motysia, Szablowska 1997).

Ciągle rosnące zapotrzebowanie na materiały o specyficznych właściwościach oraz skończone zasoby materiałów tradycyjnych powodują wzrost zainteresowania kompozytami polimerowymi. W ostatnich latach obserwuje się coraz większe zainteresowanie kompozytami polimerowo-drzewnymi (WPC) (Ramesh i in. 2022). Jest to przyczyną zarówno wzrostu liczby producentów granulatów, jak i poszerzenia się gamy wyrobów gotowych. Materiały te charakteryzują się stosunkowo niską ceną, pożądanymi właściwościami oraz zdolnością do recyklingu (Pieliowski, Puszyński 2004). Wykorzystywanie drewna do modyfikacji polimerów pozwala na otrzymanie materiałów posiadających jednocześnie korzystne właściwości osnowy oraz drewna pełniącego rolę napelnacza (Klyosov 2007).

W niniejszym rozdziale przedstawiono badania wpływu mączki drzewnej na właściwości fizyczne i mechaniczne kompozytów WPC na osnowie plastyfikowanego poli(chloroku winylu).

Metodyka badań

Jako osnowę kompozytów wykorzystano mieszanekę *dry-blend* poli(chloru winyłu). Jako plastyfikator użyto ester di(7-metylooktylo) kwasu benzeno-1,2-dikarboksylowego (DINP, ftalan diizononylu). Napełniacz stanowiła mączka drzewna ARBOCEL C320 (WF) firmy J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co. o rozkładzie wielkości cząstek 200-500 µm oraz ciężarze nasypowym 160-240 g/l.

Składniki *dry-blend* zgodnie ze składem zamieszczonym w tabeli 2.1 (bez WF) mieszano w mieszalniku firmy Battagion w temperaturze 90°C przez 20 min. Następnie bezpośrednio przed wytłaczaniem dodano uprzednio wysuszoną (100°C, 3 h) mączkę drzewną w ilości 10 phr, 30 phr lub 50 phr i mieszano za pomocą mieszadła kubelkowego przez 1 min.

Tabela 2.1. Zestawienie składu poszczególnych układów

Składnik	Zawartość w phr			
	PVC-P	PVC/10WF	PVC/30WF	PVC/50WF
Suspensyjny PVC Neralit 601	100	100	100	100
Patstab (Patcham)	4	4	4	4
Naftolube FTP (Naftosafe)	1	1	1	1
Ftalan diizononylu (DINP)	40	40	40	40
ARBOCEL C320	-	10	30	50

Źródło: Opracowanie własne

Do wytłoczenia kompozytów wykorzystano równoległą wytłaczarkę dwuślimakową firmy Zamack Mercator EPH 2 x 24, w której średnica ślimaków wynosiła 2 x 24 mm przy L/D = 40. Temperaturę procesu regulowano za pomocą 9 stref grzewczych, strefę głowicy oraz łącznika (tab. 2.2). Prędkość obrotu ślimaków wynosiła 50 obr./min w trybie współbieżnym.

Tabela 2.2. Zestawienie temperatur stref wytłaczarki

Strefa	Łącznik	Głowica	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Temperatura [°C]	165	155	170	170	155	145	140	130	120	100	90

Źródło: Opracowanie własne

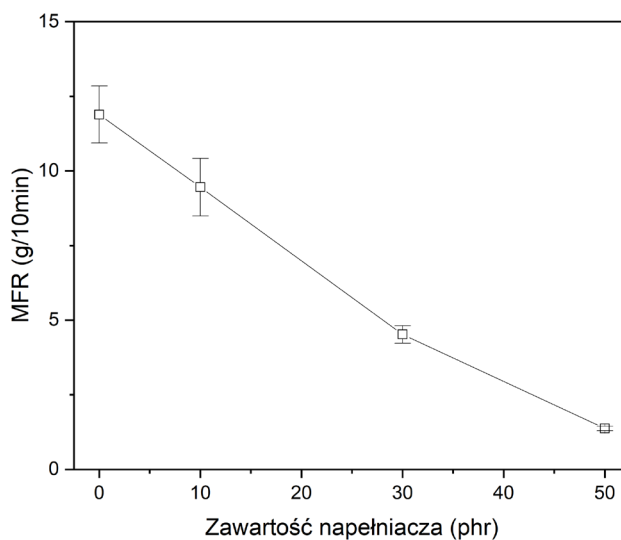
Wytłoczyny kompozytów w postaci żyłki, wychodzące z głowicy wytłaczarskiej, były kierowane do zbiornika z zimną wodą płynącą przeciwwądo w celu ochłodzenia, a następnie do granulowania. Część otrzymanego granulatu przeznaczono do badań masowego i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR, MVR). Badanie przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 1133, z wykorzystaniem plastometru obciążnikowego firmy Dynisco, przy obciążeniu 10 kg, w temperaturze 170°C. Wytworzono próbki do badań zgodnie z normą PN-EN ISO 527 o wymiarach 1A, metodą wtryskiwania. Wykorzystano w tym celu wtryskarkę Engel Victory 120. Proces wtryskiwania przeprowadzono przy następujących parametrach: prędkość dozowania 0,2 m/s, specyficzne ciśnienie spiętrzania 100 bar, objętość dozowania 37,93 cm³, czas chłodzenia 10,31 s, czas dozowania 6,05 s, ciśnienie docisku 600 bar, czas docisku 20 s, średnica ślimaka 40 mm. Tak otrzymane próbki przeznaczono do badania właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu, zgodnie z normą PN-EN ISO 527, z użyciem maszyny wytrzymałościowej firmy Zwick/Roell. Prędkość badania modułu rozciągania wyniosła 1 mm/min, prędkość badania 50 mm/min, a naprężenie wstępne 0,1 MPa. Badanie chłonności wody prowadzono, zanurzając uprzednio zważone kształtki w wodzie destylowanej, które po czasie 24 h, 72 h, 168 h, 336 h, 504 h, 672 h oraz 840 h wyjmowano z wody, wycierano, a następnie ponownie ważono. Chłonność wody wyznaczono na podstawie procentowej różnicy mas.

Omówienie wyników

Na rysunku 2.1 przedstawiono wyniki masowego wskaźnika szybkości płynięcia. Wzrost WF w układzie wpływa na zmniejszenie się wartości MFR. Dla PVC niezawierającego mączki drzewnej wyniósł on 11,9 g/10 min, a przy udziale WF 50 phr, wartość ta zmniejszyła się do 1,4 g/10 min, co stanowi spadek o 88%.

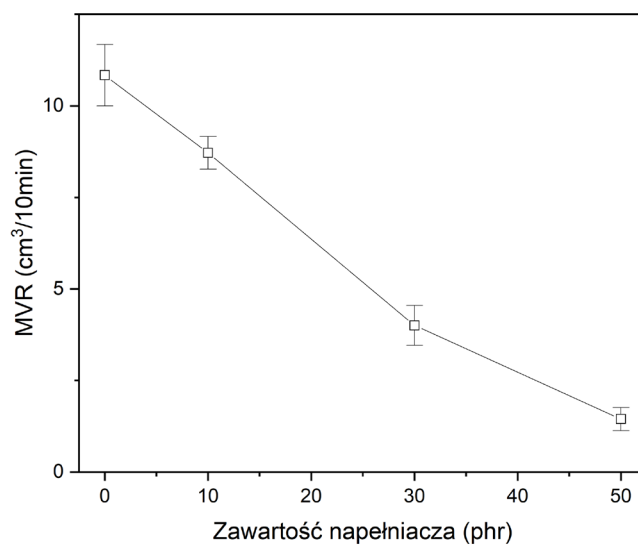
Na rysunku 2.2 przedstawiono wyniki objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia. Pomiar MVR przedstawiają tożsame zależności do wartości MFR. Zmiana udziału mączki drzewnej wpływa na badane wartości w analogiczny sposób. Wartość MVR dla PVC o zawartości plastyfikatora 40 phr wynosi 10,9 cm³/10 min, podczas gdy materiał po dodaniu 50 phr mączki drzewnej wykazuje MVR w wartości 1,5 cm³/10 min, co stanowi spadek na poziomie 87%.

Na rysunku 2.3 przedstawiono wyniki pomiaru modułu sprężystości badanych kompozytów. Stwierdzono, że wzrost udziału WF w kompozycie wpływa na bardzo duże zwiększenie modułu sprężystości. Wartość modułu sprężystości dla PVC o zawartości plastyfikatora 40 phr wynosi 18,3 MPa, a dla kompozytu zawierającego 50 phr WF 274 MPa. Stanowi to prawie 15-krotny wzrost tej właściwości w porównaniu do PVC-P. Wzrost modułu sprężystości wraz ze wzrostem udziału napełniacza związany jest z występowaniem oddziaływań pomiędzy napełniaczem a osnową polimerową. W takim przypadku naprężenia przenoszone są z osnowy polimerowej na napełniacz o większej sztywności (Basalp i in. 2020).



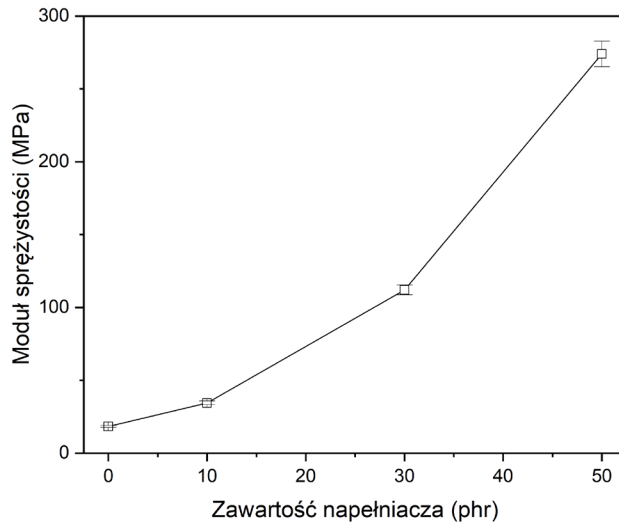
Rysunek 2.1. Zależność MFR od zawartości napelnacza dla badanych materiałów

Źródło: Opracowanie własne



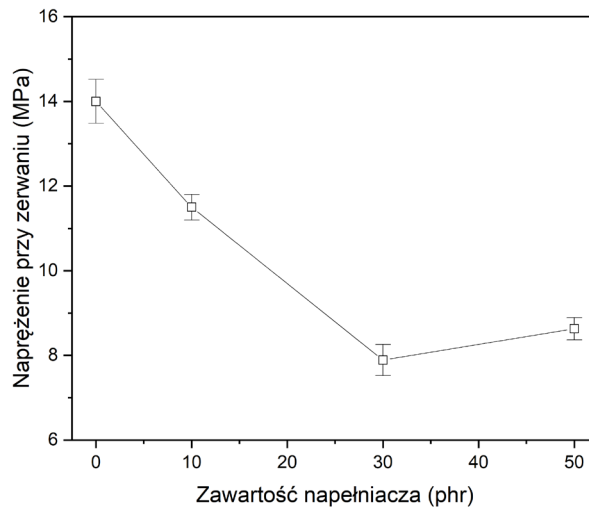
Rysunek 2.2. Zależność MVR od zawartości napelnacza dla badanych materiałów

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 2.3. Zależność modułu sprężystości od zawartości napelnacza dla badanych materiałów

Źródło: Opracowanie własne

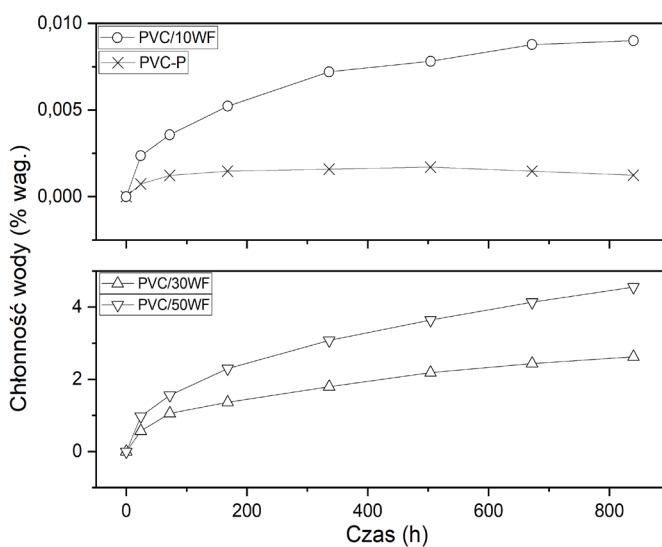


Rysunek 2.4. Zależność napięcia przy zerwaniu od zawartości napelnacza dla badanych materiałów

Źródło: Opracowanie własne

Na rysunku 2.4 przedstawiono wyniki wartości naprężenia przy zerwaniu dla kompozytów zawierających różny udział WF w PVC-P. Opierając się na pozytywnych wynikach, stwierdzono, że wartość naprężenia przy zerwaniu zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości mączki drzewnej w kompozycie do 30 phr. Zwiększenie udziału WF do 50 phr nie wpływa na dalsze obniżenie omawianej właściwości. Kompozyty PVC/50WF, biorąc pod uwagę odchylenie standardowe, charakteryzują się zbliżoną wartością do PVC/30WF. Jest to związane ze zmianą występujących odkształceń próbki podczas badania. Kompozyty do zawartości 30 phr WF nie wykazują granicy plastyczności w przeciwieństwie do materiałów z 50 phr WF.

Na rysunku 2.5 przedstawiono zależność chłonności wody od czasu immersji. Bazując na uzyskanych wynikach badań, można stwierdzić, że wzrost udziału WF w kompozycie wpływa na wzrost nasiąkliwości. Plastyfikowany PVC oraz kompozyt o zawartości WF 10 phr posiadają bardzo małą nasiąkliwość, która nie przekracza 0,01% wag. po 35 dniach. Analogicznie dla kompozytów o dużej zawartości WF wartość ta wynosi już kilka procent. Największą ilość wody wchłania kompozyt o zawartości WF 50 phr – wchłania on 4,5% wag. wody w ciągu 5 tygodni. Wynika to z dużej nasiąkliwości drewna, które stanowi w tym przypadku napełniacz (Guo, Finkenstadt, Nimmagadda 2019, s. 690-700).



Rysunek 2.5. Zależność chłonności wody od czasu zanurzenia dla badanych materiałów

Źródło: Opracowanie własne

Podsumowanie

Przeprowadzone badania ukazują możliwość stosowania plastyfikowanego PVC do wytwarzania materiałów WPC. Zawartość mączki drzewnej w badanych kompozytach ma duży wpływ na wartości właściwości fizycznych oraz mechanicznych. Wzrost udziału mączki drzewnej wpływa na zmniejszenie wartości masowego oraz objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia, a także na zwiększenie wartości modułu sprężystości oraz nasiąkliwości.

Literatura

1. Basalp D., Tihminlioglu F., Sofuoglu S.C., Inal F., Sofuglu A. (2020), *Utilization of Municipal Plastic and Wood Waste in Industrial Manufacturing of Wood Plastic Composites*, „Waste Biomass Valorization”, 11(1), s. 5419-5430
2. Guo G., Finkenstadt V.L., Nimmagadda Y. (2019), *Mechanical Properties and Water Absorption Behavior of Injection-Molded Wood Fiber/Carbon Fiber High-Density Polyethylene Hybrid Composites*, „Advanced Composites and Hybrid Materials”, 2, s. 690-700.
3. Klyosov A.A. (2007), *Wood-Plastic Composites*, John Wiley & Sons, New Jersey.
4. Oblój-Muzaj M., Świerż-Motysia B., Szablowska B. (1997), *Polichlorek winylu*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
5. Pielichowski J., Puszyński A. (2004), *Chemia polimerów*, WNT Teza, Kraków.
6. Plastics Europe (2024), *Tworzywa – Fakty 2023 w pigulce*, <https://plasticseurope.org/pl/wp-content/uploads/sites/7/2023/10/fakty2023.pdf> (dostęp: 01.05.2024).
7. Ramesh M., Rajeshkumar L., Sasikala G., Balaji D., Saravanakumar A., Bhuvanawari V., Bhoopathi R. (2022), *A Critical Review on Wood-Based Polymer Composites: Processing, Properties, and Prospects*, „Polymers”, 14(3), 589.

Modification of Plasticized PVC by Wood Flour

Abstract: This chapter presents the results of mechanical and physicochemical tests of composites of plasticized poly(vinyl chloride) (PVC) with wood flour (WF) of a certain particle size. The share of plasticizer in the PVC mixture was 40 phr, and WF in the composite was 10 phr, 30 phr, 50 phr. The elastic modulus, stress at break, and mass and volume melt flow rate were determined for the obtained composites. The water absorption capacity of the composites was also determined.

Keywords: plasticized PVC, WPC, polymer-wood composites

Rozdział 3

Liście ostrokrzewu paragwajskiego jako napełniacz nieplastyfikowanego poli(chlorku winylu)

Piotr Altmajer, Zuzanna Borkowska, Jolanta Tomaszewska
Krzysztof Lewandowski, Sławomir Wilczewski

Politechnika Bydgoska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Streszczenie: W rozdziale przedstawiono wyniki badań mechanicznych oraz fizykochemicznych kompozytu o osnowie nieplastyfikowanego poli(chlorku winylu) (PVC) z liśćmi ostrokrzewu paragwajskiego (YM) o określonym zakresie wielkości cząstek. Udział YM w kompozycie wynosił 10 phr, 20 phr, 30 phr. Dla otrzymanych kompozytów wyznaczono moduł sprężystości, udarność oraz twardość Shore'a D. Zbadano również gęstość kompozytów.

Słowa kluczowe: kompozyty polimerowo-drzewne, nieplastyfikowany PVC, ostrokrzew paragwajski, WPC

Wprowadzenie

Poli(chlorek winylu) (PVC) należy do grupy powszechnie stosowanych polimerów termoplastycznych. Ze względu na korzystne właściwości mechaniczne i fizyczne, możliwość modyfikacji oraz niski koszt produkcji wykorzystuje się go w wielu dziedzinach przemysłu (Oblój-Muzaj, Świerz-Motysia, Szablowska 1997).

Ostrokrzew paragwajski jest rośliną pochodzącą z Ameryki Południowej. Napar z gałęzi i liści tej rośliny jest bardzo popularny w wielu krajach na świecie, zawiera bowiem szereg związków o charakterze przeciwutleniającym, np. flawonoidy oraz polifenole (Valerga, Shorthose, Lanari 2013, s. 513-525). Liście ostrokrzewu paragwajskiego, z uwagi na ich strukturę, można klasyfikować jako materiał drewnopochodny.

W ostatnich latach, z powodu coraz większego zapotrzebowania na materiały o nowych, specyficznych właściwościach, znacznie wzrosło zainteresowanie kompozytami o osnowie polimerowej. Kompozyty polimerowo-drzewne (WPC) na osnowie polimerów termoplastycznych należą do materiałów, na których popyt dynamicznie rośnie ze względu na możliwość wykorzystania do ich produkcji

materiałów odpadowych oraz recyklingu odpadów technologicznych i użytkowych (Ramesh i in. 2022).

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań wstępnych nad możliwością zastosowania liści ostrokrzewu paragwajskiego (YM) jako napełniacza kompozytu WPC na osnowie nieplastifikowanego PVC. Zaprezentowano także wpływ napełniacza na właściwości mechaniczne i fizyczne wytworzonych kompozytów WPC.

Metodyka badań

Jako osnowę kompozytów wykorzystano mieszanę *dry-blend* poli(chloru winylu) (PVC-U), zawierającą układ stabilizatorów i modyfikatorów materiałów polimerowych (Lewandowski i in. 2011, s. 329-336; Lewandowski i in. 2013, s. 213-216). Napełniacz stanowiły rozdrobnione liście ostrokrzewu paragwajskiego firmy Planteon o wielkości cząstek 125-800 μm .

Przygotowano cztery układy kompozytowe, których skład przedstawiono w tabeli 3.1. Przygotowane mieszaniny wytłoczono za pomocą wytłaczarki jednoślیمakowej Brabender ($d = 14 \text{ mm}$, $L/D = 14$). Temperatura wytłaczania na głowicy i cylindrze wynosiła 185°C . Prędkość obrotów ślimaka wynosiła 20 obr./min. Otrzymane wytłoczyny poddano granulacji. Granulat poddano badaniom gęstości za pomocą piknomietru helowego w temperaturze 20°C . Granulat również sprasowano na prasie hydraulicznej w temperaturze 185°C i o maksymalnym docisku prasy 40 kN. Wykonano dwa rodzaje płytek dla każdego układu, o wymiarach 120 mm x 120 mm x 2 mm oraz 100 mm x 100 mm x 4 mm. Czas prasowania wyniósł odpowiednio 6 i 12 min. Z płytek o grubości 2 mm, zgodnie z normą PN-EN ISO 527, wycięto kształtki o wymiarach 1BA, do badań właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Badanie wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 527, z użyciem maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell. Prędkość badania modułu rozciągania wyniosła 1 mm/min, prędkość badania 50 mm/min, a naprężenie wstępne 0,1 MPa. Z płytek o grubości 4 mm wycięto belki o wymiarach 80 mm x 10 mm x 4 mm, zgodnych z normą PN-EN ISO 179 do badania udarności. Udarność Charpy'ego zbadano za pomocą maszyny firmy Zwick/Roell. Płytki poddano również badaniu twardości Shore'a na podstawie normy PN-EN ISO 868. W tym celu użyto twardościomierza typu D firmy Zwick/Roell o sile nacisku 50 N.

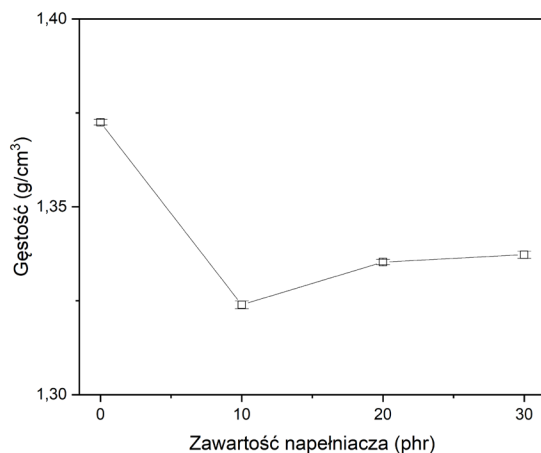
Tabela 3.1. Zestawienie składu poszczególnych układów

Składnik	Zawartość w phr			
	PVC-U	PVC/10YM	PVC/20YM	PVC/30YM
PVC	107,4	107,4	107,4	107,4
Liście ostrokrzewu paragwajskiego (YM)	-	10	20	30

Źródło: Opracowanie własne

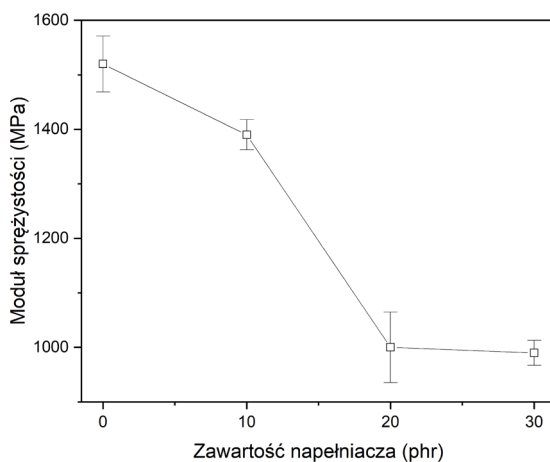
Omówienie wyników

Na rysunku 3.1 przedstawiono wyniki pomiaru gęstości. Stwierdzono, że gęstość kompozytów jest mniejsza niż gęstość nienapelnionego PVC. Kompozyty PVC/20YM oraz PVC/30YM charakteryzują się większą gęstością w porównaniu do PVC/10YM. Wartość gęstości dla PVC wynosi $1,37 \text{ g/cm}^3$, a dla kompozytu o zawartości 10 phr YM $1,32 \text{ g/cm}^3$, co jest równoznaczne ze spadkiem wartości gęstości o około 3%.



Rysunek 3.1. Zależność gęstości od zawartości napelniacza dla badanych materiałów

Źródło: Opracowanie własne



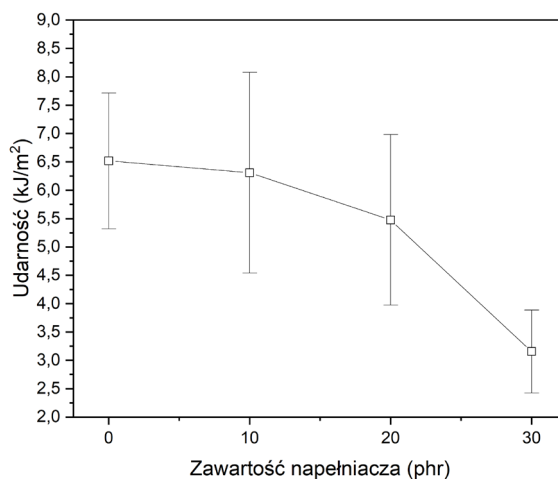
Rysunek 3.2. Zależność modułu sprężystości od zawartości napelniacza dla badanych materiałów

Źródło: Opracowanie własne

Na rysunku 3.2 przedstawiono wyniki pomiaru modułu sprężystości badanych kompozytów. Stwierdzono, że przy małej ilości napelniacza moduł sprężystości nieznacznie się zmniejsza. Przy zawartości 20 phr, wartość ta jest znacząco mniejsza, jednakże wzrost ilości napelniacza do 30 phr nie wykazuje znacznej zmiany wartości modułu sprężystości. Dla nienapełnionego kompozytu wartość modułu wynosi 1520 MPa, a dla kompozytu zawierającego 30 phr YM 990 MPa, co stanowi 65% wartości kompozytu bez udziału YM. Zgodnie z danymi literaturowymi zwiększenie udziału napelniacza drzewnego zwiększa sztywność materiału (Chmielnicki, Konieczny, Flisiak 2017, s. 172-184). W przypadku YM zmniejszanie się tej wartości może być związane ze związkami zawartymi w składzie, które mogą wpływać na spienianie się materiału (Burris i in. 2012, s. 268-274).

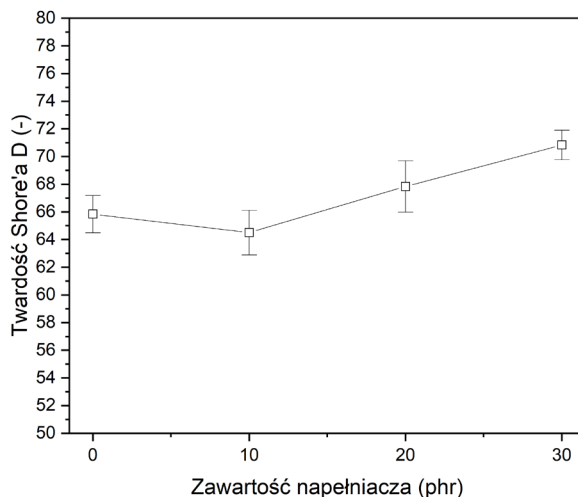
Na rysunku 3.3 przedstawiono zestawienie wyników wartości udarności Charpy'ego dla kompozytów zawierających różny udział YM. Na podstawie pozyskanych wyników stwierdzono, że wartość udarności maleje wraz ze wzrostem udziału napelniacza. Dla nienapełnionego PVC wartość udarności wynosi 6,52 kJ/m². W kompozytach z udziałem YM do 20 phr występują niewielkie zmiany wartości udarności. Dla kompozytu PVC/30YM zmiany te są bardziej zauważalne i wynoszą około 50%. Może to być związane z hydrofilowością napelniacza i niekompatybilnością z osnową polimerową (Burris i in. 2012, s. 268-274; Chmielnicki, Konieczny, Flisiak 2017, s. 172-184).

Na rysunku 3.4 przedstawiono zestawienie wyników wartości twardości w skali Shore'a D dla kompozytów o różnym udziale napelniacza. W kompozytach o udziale YM do 20 phr w stosunku do PVC-U różnica wartości twardości wynosi nie więcej niż 2°ShD. Dopiero przy zawartości 30 phr YM różnica wynosi około 9°.



Rysunek 3.3. Zależność udarności od zawartości napelniacza dla badanych materiałów

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 3.4. Zależność twardości Shore'a D od zawartości napelniacza dla badanych materiałów

Źródło: Opracowanie własne

Podsumowanie

Przeprowadzone badania ukazują możliwość zastosowania liści ostrokrzewu paragwajskiego jako napelniacza nieplastyfikowanego PVC. Napelnienie PVC małą zawartością YM powoduje zmniejszenie wartości gęstości oraz modułu sprężystości, co może być związane z uwalnianiem związków zawartych w napelniaczu. Zależności udarności i twardości Shore'a od ilości napelniacza są charakterystyczne dla kompozytów WPC z innymi napelniaczami roślinnymi. W kolejnych etapach prac nad możliwością stosowania YM jako napelniacza warto rozważyć ekstrakcję związków wpływających na niektóre właściwości kompozytów i/lub ewentualną modyfikację z wykorzystaniem związków sprzęgających.

Literatura

1. Burris K.P., Harte F.M., Davidson P.M., Steward Jr. C.N., Zivanovic S. (2017), *Composition and Bioactive Properties of Yerba Mate (Ilex Paraguariensis A. St.-Hil.): A Review*, „Chilean Journal of Agricultural Research”, 72(2), s. 268-274.
2. Chmielnicki B., Konieczny J., Flisiak J. (2017), *Kompozyty WPC – wytwarzanie, przetwórstwo i możliwości zastosowania*, „Przetwórstwo Tworzyw”, 23(3), s. 172-184.
3. Lewandowski K., Zajchowski S., Mirowski J., Kościuszko A. (2011), *Ocena właściwości przetwórczych kompozytów polimerowo-drzewnych na osnowie poli(chloroku winylu)*, „Chemik”, 65(4), s. 329-336.
4. Lewandowski K., Tomaszewska J., Zajchowski S., Mirowski J. (2013), *Ocena właściwości przetwórczych i mechanicznych kompozytów PVC/mączka drzewna/nanokrzemionka przetwarzalnych metodą wytłaczania*, „Przetwórstwo Tworzyw”, 3, s. 213-216.
5. Obłój-Muzaj M., Świerż-Motysia B., Szablowska B. (1997), *Polichlorek winylu*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.

6. Ramesh M., Rajeshkumar L., Sasikala G., Balaji D., Saravanakumar A., Bhuvanewari V., Bhoopathi R. (2022), *A Critical Review on Wood-Based Polymer Composites: Processing, Properties, and Prospects*, „Polymers”, 14(3), 589.
7. Valerga J., Shorthose R., Lanari M. (2013), *Antioxidant Activity of Yerba Mate Extracts: Interactions between the Individual Polyphenols*, „European Journal of Lipid Science and Technology”, 115(5), s. 513-525.

Leaves of Paraguayan Holly as a Filler for Unplasticized Poly(Vinyl Chloride)

Abstract: This chapter presents the results of mechanical and physicochemical tests of composites of unplasticized poly(vinyl chloride) (PVC) with paraguayan holly leaves (YM) with a certain range of particle sizes. The proportion of YM in the composite was 10 phr, 20 phr, 30 phr. The elastic modulus, Charpy impact strength and Shore D hardness were determined for the obtained composites. The density of the composites was also investigated.

Keywords: paraguayan holly, polymer-wood composites, unplasticized PVC, WPC

Rozdział 4

Badania nad eliminacją/inhibicją rekrystalizacji surowców w bezwodnym fluidzie kosmetycznym

Olga Góral, Anna Krztoń-Maziopa

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny

Streszczenie: Projektowanie nowych kosmetyków to praca nad odpowiednim doborem i proporcjami surowców w celu zapewnienia jakości, stabilności, bezpieczeństwa użytkowania oraz realizacji oczekiwań klientów. Kosmetyki to złożone układy składników, w których podczas testów i badań przeprowadzanych przed wprowadzeniem produktu na rynek mogą wystąpić różnego rodzaju destabilizacje (odbarwienie, wytrącenia, rozdział faz – odciek itd.). Ważne jest rozpoznanie przyczyn powodujących niestabilności oraz określenie niekompatybilności surowców lub niepoprawnego ich użycia. Następnie należy zastosować odpowiednie modyfikacje w recepturach, aby uniknąć wdrożenia produktu mogącego wykazywać takie cechy w przyszłości oraz dostarczyć użytkownikowi produkt stabilny i atrakcyjny. W rozdziale przedstawiono analizę wytrąceń pojawiających się w masie bezwodnego fluidu podczas testów starzeniowych (3-miesięczne, w odpowiednich warunkach temperaturowych), a także zidentyfikowano czynniki wpływające na niekontrolowaną krystalizację. Wyizolowane wytrącenia poddano badaniom za pomocą spektroskopii Ramana, dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Dodatkowo przeprowadzono badania reologiczne mas świeżych, poddanych starzeniu, a także zmodyfikowanych, które umożliwiły ocenę wpływu warunków starzenia na konsystencję badanych układów oraz powiązania ich z właściwościami aplikacyjnymi. Stwierdzono, że dla fluidu bezwodnego następowała krystalizacja filtrów organicznych z innymi surowcami formułacji. Podjęto próby eliminacji tego problemu poprzez modyfikację receptury.

Słowa kluczowe: badania reologiczne, masy kosmetyczne, rekrystalizacja surowców

Wprowadzenie

Rynek kosmetyków jest bardzo dynamiczny. Nowe technologie, innowacyjne surowce, wymagania konsumentów czy wymogi środowiskowe stawiają producentom nowe wyzwania. Ostatnio popularne są kosmetyki wielofunkcyjne (hybrydowe), czyli takie, które łączą kilka funkcji, m.in.: właściwości przeciwstarzeniowe, nawilżające, ochronę przeciwsłoneczną czy inne wpływające na poprawę wyglądu/stanu skóry (Baki, Alexander 2015). Trend ten obejmuje również kosmetyki do makijażu, które oprócz funkcji dekoracyjnej/kamuflującej, będą

zawierały składniki nadające im dodatkowe właściwości, jak np. ochrona przed szkodliwym promieniowaniem słonecznym. Nie zastąpią one typowych produktów przeciwsłonecznych (kremy, mleczka, balsamy, olejki itp.), ale mogą być dodatkowym rozwiązaniem. Wyzwaniem dotyczącym kosmetyków do makijażu jest przygotowanie receptur tak, aby można było dodać do ich składu filtry chemiczne/fizyczne w ilości zapewniającej odpowiedni poziom ochrony SPF (*Sun Protection Factor*), bez negatywnego wpływu na walory użytkowe kosmetyku i jego stabilności w czasie.

Kosmetyki są układami wieloskładnikowymi. Dodatek surowców aktywnych, filtrów przeciwsłonecznych może wpływać na obciążenie formułacji, przyczyniając się do wystąpienia destabilizacji w produkcie. Ważne jest poznanie przyczyn destabilizacji, co daje możliwość modyfikacji w recepturze i uniknięcia wdrożenia produktu, który mógłby wykazywać takie cechy w przyszłości. Do badań niestabilności mogą posłużyć różne techniki badawcze, jak np. FT-IR, XRD, SEM, spektroskopia Ramana. Modyfikacje w recepturze bazowej wpływają na parametry i właściwości produktu, dlatego ważne jest określenie jego charakterystyki. Porównanie materiału/lub grupy materiałów o podobnych właściwościach umożliwia badania reologiczne. Mogą one być użyteczne w metodach kontroli jakości, m.in. poprzez określenie norm i znormalizowanych metod badawczych dla określonych typów materiałów (Malkin, Isayev 2012).

Przedmiotem rozważań w niniejszym rozdziale była analiza wytrąceń pojawiających się w masie bezwodnego fluidu kosmetycznego, zawierającego filtry przeciwsłoneczne, w czasie testów starzeniowych (3-miesięczne, w odpowiednich warunkach temperaturowych), modyfikacja formułacji w celu uzyskania stabilnego produktu oraz określenie charakterystyki reologicznej mas kosmetycznych opartych na zmodyfikowanych recepturach.

Materiały, metodyka badań

W bezwodnym fluidzie kosmetycznym, będącym mieszaniną wosków i emolientów z pigmentami, wypełniaczami i składnikami aktywnymi, takimi jak organiczne filtry UV (homosalate, ethylhexyl salicylate, awobenzon, bemotrizinol) oraz filtry nieorganiczne (powlekane: tlenek cynku i tlenek tytanu (w formie pigmentu)) (tab. 4.1), w czasie testów stabilności (w określonych warunkach temperaturowych i czasie) po około 2-3 miesiącach na powierzchni i objętości produktu pojawiły się wytrącenia (rys. 4.1). Masy i wyizolowane z nich wytrącenia zostały poddane analizie.

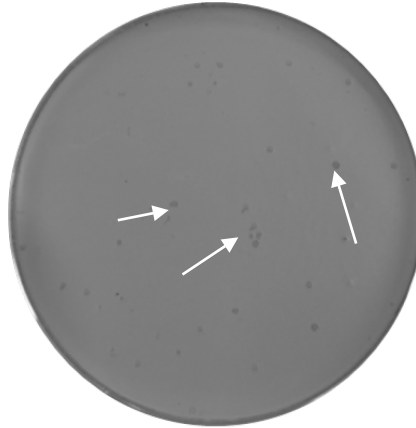
Tabela 4.1. Skład receptury bazowej (PR.1 = PR.1.1)

Nazwa handlowa	Nazwa INCI (International Nomenclature of Cosmetic Ingredients)	Zawartość procentowa [% masowy]	Funkcja surowca
SF 1550	PHENYL TRIMETHICONE	13,69	Emolient
DUB ISIP	ISOPROPYL ISOSTEARATE	9,43	Emolient

Nazwa handlowa	Nazwa INCI (International Nomenclature of Cosmetic Ingredients)	Zawartość procentowa [% masowy]	Funkcja surowca
PHYTOSQUALAN	SQUALANE	4,43	Emolient
JEECIDE NUCO	CAPRYLYL GLYCOL, PHENOXYETHANOL, HEXYLENE GLYCOL	0,50	Konserwant
KAHLWAX 2442L	COPERNICIA CERIFERA CERA	1,89	Wosk
CANDELILLA WAX NF SP-75	EUPHORBIA CERIFERA CERA	7,48	Wosk
SYNCROWAX HRC-PA-(MH)	TRIBEHENIN	5,15	Wosk, modyfika- tor reologii
DERMOFEEL TOCO 70 NON-GMO [ECO]	TOCOPHEROL, HELIANTHUS ANNUUS SEED OIL	0,30	Emolient, przeci- wutleniacz
DOWSIL ES-5600 SILICONE GLYCEROL EMULSIFIER	CETYL DIGLYCERYL TRIS(TRI- METHYLSILOXY)SILYLETHYL DIMETHICONE, TOCOPHEROL	2,22	Emulgator
B. UNIPURE WHITE LC 981 AS-EM	CI 77891 (TiO ₂), TRIETHOXY- CAPRYLYLSILANE (otoczka)	18,69	Pigment
B. UNIPURE BLACK LC 989 AS-EM	CI 77499 (Fe ₃ O ₄), TRIETHOXY- CAPRYLYLSILANE (otoczka), ALUMINA, MAGNESIUM OXIDE	0,14	Pigment
B. UNIPURE YELLOW LC 182 AS-EM	CI 77492 (α-Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O), TRIETHOXYCAPRYLYLSILANE (otoczka)	1,03	Pigment
B. UNIPURE RED LC 381 AS-EM	CI 77491 (Fe ₂ O ₃), CI 77499, TRIETHOXYCAPRYLYLSILANE (otoczka)	0,83	Pigment
EUSOLEX HMS	HOMOSALATE	8,76	Filtr UV
EUSOLEX OS	ETHYLHEXYL SALICYLATE	4,98	Filtr UV
SABODERM DBA	DIBUTYL ADIPATE	5,59	Rozpuszczalnik/ emolient
PARSOL 1789	BUTYL METHOXYDIBENZOYL- METHANE (nazwa zwyczajowa – awobenzon)	2,99	Filtr UV
TINOSORB S	BIS-ETHYLHEXYLOXYPHENOL METHOXYPHENYL TRIAZINE (nazwa zwyczajowa – bemotrizinol)	0,50	Filtr UV
TALK EP7	TALC	5,15	Wypełniacz
ZANO 10 PLUS	ZINC OXIDE, TRIETHOXYCA- PRYLYLSILANE (otoczka)	6,23	Wypełniacz
	Suma	100	

W tekście używano nazw INCI (*International Nomenclature of Cosmetic Ingredients*) lub zwyczajowych

Źródło: (Góral 2023)



Rysunek 4.1. Fotografia badanej masy fluidowej. Strzałkami zaznaczono krystaliczne wytrącenia na powierzchni. Produkt wylany do stalowej miski o średnicy 59 mm i głębokości 4 mm

Źródło: (Góral 2023)

Do wytrąceń krystalicznych wyizolowanych z mas zostały użyte:

- Skaningowy mikroskop elektronowy PRISMA E (Thermo Fisher Scientific) z mikroanalizatorem rentgenowskim EDS (spektrometr dyspersji energii wtórnego promieniowania X). Aby zapobiec w trakcie pomiaru ładowaniu się powierzchni, na próbki krystalitów naporowywano cienką warstwę złota. Pomiar przeprowadzano w trybie detekcji elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) oraz detekcji elektronów wtórnych (SE).
- Spektrometr Ramana Nicolet Almega (laser o długości fali 532 nm).
- Dyfraktometr BRUKER D8 ADVANCE (geometria Bragga-Brentano, lampa miedziowa o długości fali Cu K α 1,5406 Å, o napięciu 40 kV, wielkość kroku 0,02 i czas zliczania 1 s na krok), oprócz badań dyfrakcyjnych kryształów rejestrowano również dyfraktogramy dla mas fluidowych.

Na podstawie wykonanych analiz wytypowano składniki receptury, które mogły sprzyjać krystalizacji filtrów organicznych, i dokonano modyfikacji receptury bazowej w celu jej opóźnienia/eliminacji. Wykonano wiele prób i w niniejszym rozdziale przedstawiono jedną z nich. W zmodyfikowanej formulacji zmieniono proporcje składników, wymieniono emolient (fenyl trimethicone na C12-15 alkyl benzoate) i dodano składnik aktywny (ascorbyl palmitate) (tab. 4.2).

Aby ocenić wpływ modyfikacji na właściwości reologiczne, masy fluidowe badano za pomocą reometru Physica MCR 301 firmy Anton-Paar, układ pomiarowy płytka – płytka PP25/TG (kontrola rzeczywistej szerokości szczeliny pomiarowej (funkcja TrueGap)). Badania wykonywano w temp. 33°C (zblizonej do temp. skóry człowieka), przy szerokości szczeliny 1 mm.

Tabela 4.2. Skład receptury zmodyfikowanej PR.95

SUROWIEC	% masowy
DUB B1215	15,15
DUB ISIP	10,63
PHYTOSQUALAN	4,43
JEECIDE NUCO	0,50
KAHLWAX 2442L	1,89
CANDELILLA WAX NF SP-75	7,48
SYNCROWAX HRC-PA-(MH)	5,15
DERMOFEEL TOCO 70 NON-GMO [ECO]	0,30
DOWSIL ES-5600 SILICONE GLYCEROL EMULSIFIER	2,22
DERMOFEEL AP MB [ECO] [RSPO MB]	0,50
B. UNIPURE WHITE LC 981 AS-EM	18,69
B. UNIPURE BLACK LC 989 AS-EM	0,14
B. UNIPURE YELLOW LC 182 AS-EM	1,03
B. UNIPURE RED LC 381 AS-EM	0,83
EUSOLEX HMS	8,76
EUSOLEX OS	4,97
SABODERM DBA	5,59
PARSOL 1789	2,99
TINOSORB S	0,50
TALK EP7	2,00
ZANO 10 PLUS	6,23
SUMA	100

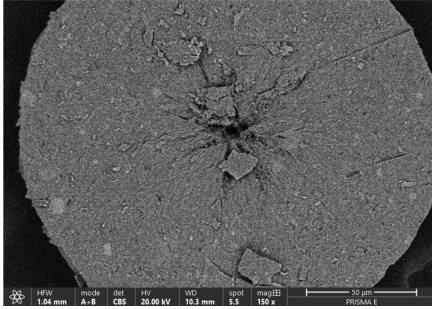
Źródło: (Góral 2023)

Wyniki i dyskusja

Wyizolowany z masy kosmetycznej krystalit, widoczny na mikrofotografii SEM, ma kształt kulisty o rozmiarze około 200 μm (mikrometrów) (rys. 4.2). Na rysunku 4.3 przedstawiono mikrofotografię SEM w powiększeniu 500 x; zauważono, że rekrytalizacja surowca zachodzi sferolitycznie od zarodka.

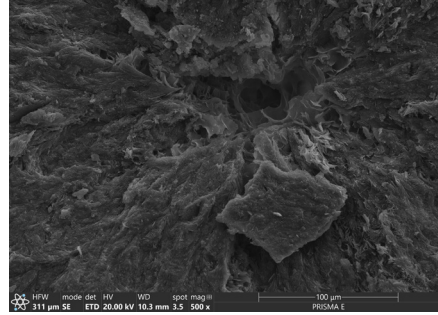
Dzięki mapowaniu EDS zaobserwowano, że wytrącenie składa się głównie z węgla (powyżej 60% atomowych) i tlenu (powyżej 20% atomowych). Występują także niewielkie ilości cynku, krzemu, żelaza i tytanu, które pochodzą z nieorganicznych dodatków, takich jak pigmenty (tlenki żelaza, tlenek tytanu), nieorganiczny filtr przeciwsłoneczny (tlenek cynku) czy talk (rys. 4.4).

Aby uzyskać informację o składzie fazowym badanych mas, kryształów i surowców, wykonano badania dyfrakcji rentgenowskiej.



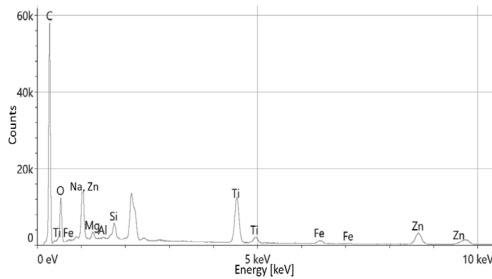
Rysunek 4.2. Mikrofotografia SEM, przekrój kryształitu K PR.1.1, powiększenie 150 x

Źródło: (Góral 2023)



Rysunek 4.3. Mikrofotografia SEM, przekrój kryształitu K PR.1.1, powiększenie 500 x

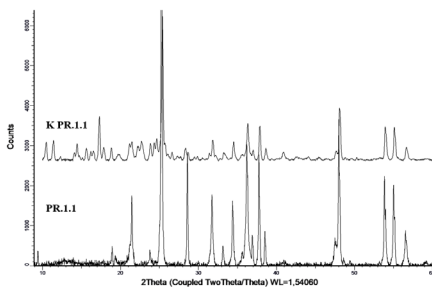
Źródło: (Góral 2023)



Pierwiastek	Procent atomowy [%]	Błąd oznaczenia [%]
C	62,2	0,1
O	21,5	0,1
Na	6,7	0,0
Mg	0,5	0,0
Al	0,1	0,0
Si	1,2	0,0
Ti	4,0	0,0
Fe	0,4	0,0
Zn	3,4	0,0
SUMA	100	0,2

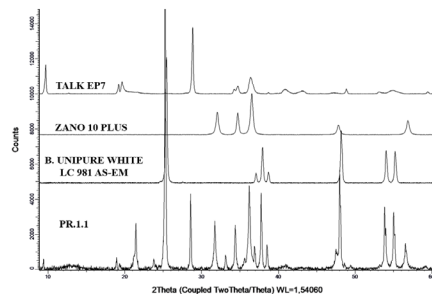
Rysunek 4.4. Widmo EDS i skład pierwiastkowy obliczony na podstawie mapy rozkładu stężeń pierwiastków zebranej z przekroju kryształitu K PR.1.1

Źródło: (Góral 2023)



Rysunek 4.5. Dyfraktogramy dla masy PR.1.1 i kryształów (K PR.1.1) z niej wyizolowanych

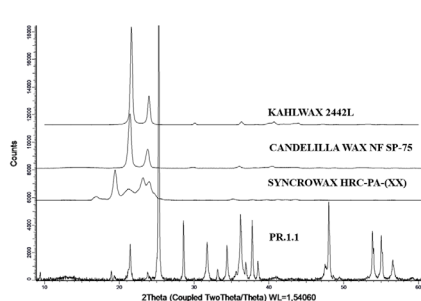
Źródło: (Góral 2023)



Rysunek 4.6. Dyfraktogramy dla masy PR.1.1 i surowców (TALK EP7, ZANO 10 PLUS, B. UNIPURE WHITE LC 981 AS-EM)

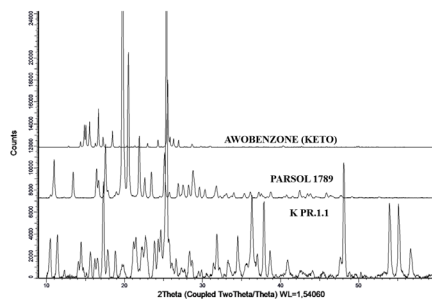
Źródło: (Góral 2023)

Porównując dyfraktogramy dla masy kosmetycznej i wyizolowanego z niej kryształu, można zaobserwować wspólne refleksy powyżej kąta $2\Theta = 20^\circ$ (rys. 4.5). Pochodzą one od takich składników, jak: talk (TALK EP7), tlenek cynku (ZANO 10 PLUS), tlenek tytanu (B. UNIPURE WHITE LC 981 AS-EM) (rys. 4.6), w mniejszym stopniu od wosków (rys. 4.7). W przypadku kryształu w obszarze poniżej $2\Theta = 20^\circ$ pojawiają się dodatkowe refleksy, które można przypisać obecności nowej fazy. W celu identyfikacji dodatkowej fazy porównano dyfraktogramy wytrącenia z krystalicznym filtrem organicznym (awobenzon), który do masy był dodawany w formie rozpuszczonej. Refleksy na dyfraktogramie dla kryształu i awobenzonu (rys. 4.8), występującego w dwóch formach tautomerycznych (enolowa i ketonowa), nie nakładają się idealnie, może to być prawdopodobnie związane z jednoczesną krystalizacją obu form awobenzonu oraz wspólną krystalizacją tego surowca z pozostałymi składnikami receptury. Potwierdzają to wyniki badań kryształów wyizolowanych z wadliwej masy kosmetycznej, wykonane za pomocą spektroskopii Ramana.



Rysunek 4.7. Dyfraktogramy dla masy PR.1.1 i wosków (KAHLWAX 2442L, CANDELILLA WAX NF SP-75, SYNCROWAX HRC-PA-(MH))

Źródło: (Góral 2023)

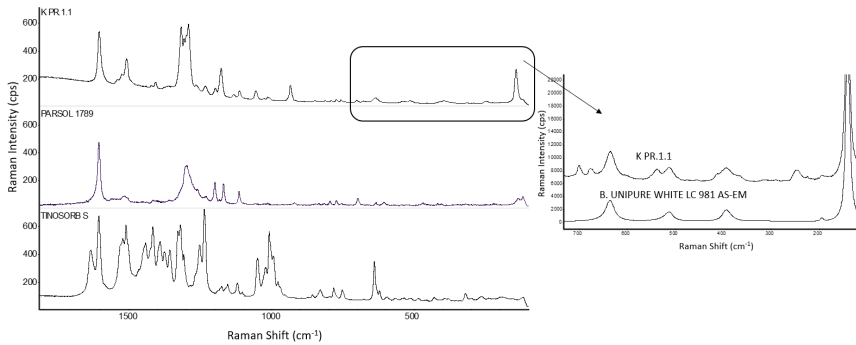


Rysunek 4.8. Dyfraktogramy dla kryształu K PR.1.1, awobenzon forma enolowa (PARSOL 1789), awobenzon forma ketonowa (AWOBENZON (KETO))

Źródło: (d'Agostino i in. 2020; Góral 2023)

Na rysunku 4.9 przedstawiono widma ramanowskie dla kryształu i filtrów organicznych, a także dla powlekanego TiO_2 (B. UNIPURE WHITE LC 981 AS-EM). Charakterystycznym sygnałem pojawiającym się dla wyizolowanych wytrąceń są drgania pochodzące od drgań grupy karbonylowej (1604 cm^{-1}) i pierścienia aromatycznego ($1550\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$). Na widmach można zauważyć wspólne sygnały dla kryształu i awobenzonu. Dodatkowo na widmach Ramana dla liczb faliowych poniżej 650 cm^{-1} zaobserwowano wspólne sygnały kryształu z anatazem.

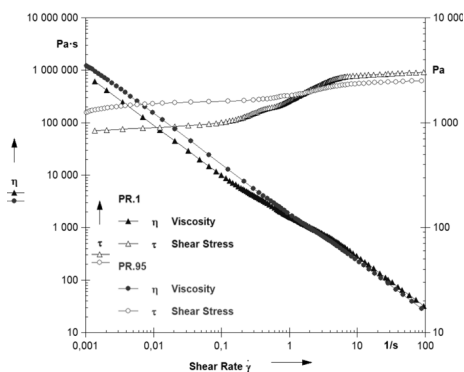
Aby sprawdzić, jak zastosowane zmiany w recepturze wpływają na konsystencję masy i jej właściwości aplikacyjne podczas rozprowadzania na skórze, przeprowadzono testy reologiczne.



Rysunek 4.9. Widma ramanowskie dla kryształu (K PR.1.1), surowców PARSOL 1789 (awobenzon), TINOSORB S (bemotrizinol) oraz po prawej stronie dla kryształu (K PR.1.1) i B. UNIPURE WHITE LC 981 AS-EM (powlekany tlenek tytanu w formie anatazu)

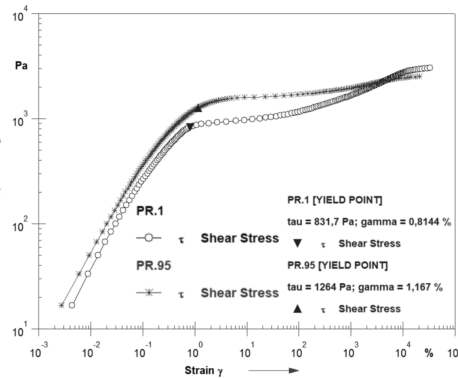
Źródło: (Góral 2023)

Dla fluidowych mas kosmetycznych ważnymi parametrami reologicznymi są: lepkość, granica płynięcia, trwałość mikrostruktury i szybkość jej odbudowywania. Granica płynięcia jest związana z siłą, jaką należy przyłożyć, aby materiał zaczął płynąć (Mezger 2020). W przypadku niskiej granicy płynięcia kosmetyk może łatwo się rozprzodaczać, ale także wylewać z opakowania bądź rozlewać na dłoniach (Sato, Sugihara, Takahashi 2021). Zbyt wysoka granica płynięcia może natomiast powodować trudność w aplikacji produktu lub nieprzyjemne odczucia na skórze (Sato, Sugihara, Takahashi 2021).



Rysunek 4.10. Krzywe płynięcia i lepkości dla masy o recepturze bazowej (PR.1) oraz zmodyfikowanej (PR.95)

Źródło: (Góral 2023)



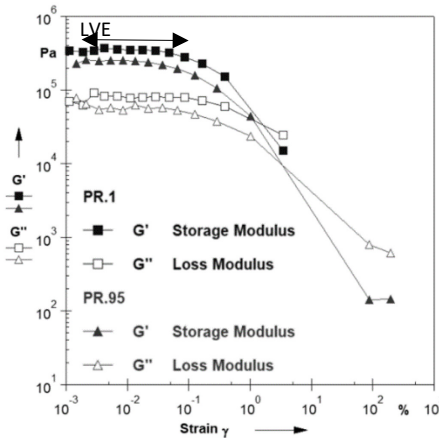
Rysunek 4.11. Zależność naprężenia ścinającego od odkształcenia dla masy o recepturze bazowej (PR.1) oraz zmodyfikowanej (PR.95)

Źródło: (Góral 2023)

Badany produkt jest płynem rozrzedzającym się przy ścinaniu (rys. 4.10), jego lepkość maleje wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Dzięki takiej właściwości produkt będzie łatwo rozsmarowywał się na skórze. Możemy zauważyć, że dla PR.95 lepkość jest nieco wyższa (przy szybkości ścinania poniżej 1 s^{-1}), może to być spowodowane wolniejszym porządkowaniem cząstek stałych (pigmenty, filtry nieorganiczne) w kierunku ścinania, ze względu na wyższą lepkość masy spowodowaną dodatkiem antyoksydantu (ascorbyl palmitate). Masa fluidowa PR.95 charakteryzuje się również wyższą granicą płynięcia (1264Pa, dla PR.1. 831,7Pa) (rys. 4.11). Może to wynikać z silniejszego oddziaływania fazy rozproszonej z emolientem, który wykazuje większe powinowactwo do wosków oraz otoczek (triethoxycaprylylsilane) pigmentów i tlenku cynku. Emolient posiada w swojej budowie alifatyczny lipofilowy łańcuch i ugrupowania estrowe (C12-15 alkyl benzoate), które oddziałują z pozostałymi składnikami receptury i w ten sposób prawdopodobnie tworzą, np. razem z woskami, trwalszą warstwę na powierzchni cząstek stałych. Może to wpływać na silniejsze oddziaływania między nimi, utrudniając ich uporządkowanie w objętości masy, bądź powodować ich większą agregację, przyczyniając się do zwiększenia lepkości, a także granicy płynięcia.

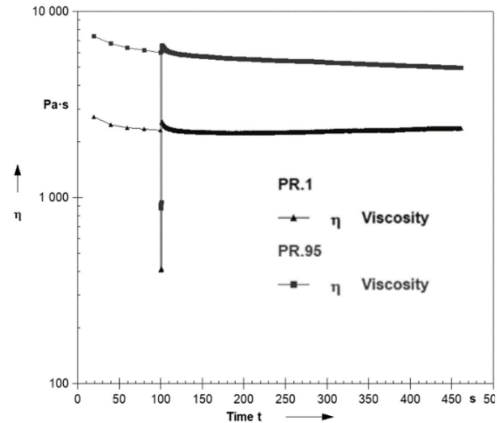
W celu oceny mikrostruktury kosmetyku przeprowadzono badanie oscylacyjne. Przy stałej częstotliwości i zmiennej amplitudzie naprężenia ścinającego badano zależność modułu sprężystości postaciowej G' (odpowiadającego za właściwości sprężyste) oraz modułu strat G'' (odpowiadającego za właściwości lepkie) (Galdorfini i in. 2012). Obserwowana dla badanych materiałów przewaga wartości modułu G' nad wartościami modułu G'' wskazuje, iż materiał zachowuje się jak płyn lepkosprężysty, co oznacza, że w obszarze lepkosprężystości liniowej (LVE) wykazuje stabilność/niewielkie odwracalne odkształcenia mikrostruktury na nakładane niskie naprężenia ścinające (Galdorfini i in. 2012). Dla obu prób obserwuje się zależność $G' > G''$, dodatkowo obszar liniowej lepkosprężystości jest porównywalny, a więc obie masy wykazują podobną odpowiedź na przykładane naprężenia ścinające (rys. 4.12). W przypadku PR.1 zauważono wyższe wartości modułów, co może sugerować wyższą sztywność postaciową próbki. Można to powiązać z większą zawartością cząstek stałych w recepturze oraz obecnością emolientu (phenyl trimethicone), który ze względu na brak w swojej budowie alifatycznych łańcuchów czy grup estrowych może w mniejszym stopniu oddziaływać ze składnikami receptury, umożliwiając tym samym silniejsze/trwalsze oddziaływania/przyciąganie między cząstkami fazy stałej. Podobnym wartościom naprężeń, jak te stosowane podczas opisywanego wyżej badania, będzie podlegał produkt naniesiony na skórę (ruchy mimiczne). Stąd ważne jest formowanie stabilnej mikrostruktury i uzyskanie możliwie szerokiego obszaru LVE, aby warstwa produktu na skórze szybko odbudowywała się po aplikacji i utrzymywała na niej przez kilka godzin po nałożeniu. Mimo odnotowanych dla badanych materiałów różnic w wartościach granicy płynięcia i lepkości, zmodyfikowana próba wykazuje szybką odbudowę struktury po ścinaniu. Stwierdzono, że po 80 s

odbudowa struktury wynosi powyżej 90%, podobnie jak dla próbki bazowej, a więc po aplikacji produkt będzie odbudowywał się na skórze w odpowiednim czasie (rys. 4.13).



Rysunek 4.12. Moduły G' i G'' w funkcji odkształcenia dla masy o recepturze bazowej (PR.1) oraz zmodyfikowanej (PR.95)

Źródło: (Góral 2023)



Rysunek 4.13. Wykresy stopnia odbudowy struktury dla masy o recepturze bazowej (PR.1) oraz zmodyfikowanej (PR.95)

Źródło: (Góral 2023)

Podsumowanie

Zbadane wytrącenia pojawiające się w masach kosmetycznych charakteryzują się obecnością zarówno składników nieorganicznych, jak i organicznych. Krystalizującą substancją jest filtr przeciwsłoneczny awobenzon, który najprawdopodobniej krystalizuje na cząstkach nieorganicznych, narastając warstwowo wokół zarodka wraz z innymi surowcami (np. woski).

Zaproponowane zmiany w recepturze umożliwiają opóźnienie rekryształizacji filtra organicznego (awobenzon) w badanej masie kosmetycznej. Można to powiązać z korzystnym wpływem wymienionego emolientu, który stanowi dodatkowy rozpuszczalnik dla filtra. Ponadto na opóźnienie rekryształizacji awobenzonu pozytywnie wpływa dodatek palmitynianu ascorbylu, który prawdopodobnie poprzez tworzenie wiązań wodorowych tworzy addukt z awobenzonem, blokując ugrupowania enolowe i diketonowe awobenzonu i utrudniając w ten sposób tworzenie kompleksów z jonami metali, natomiast przez obecność łańcucha lipofilowego zwiększa powinowactwo adduktu do pozostałych składników receptury (hipoteza wymaga dalszych badań).

Badania reologiczne pokazały, że modyfikacje wpływają na zachowanie produktu pod wpływem sił ścinających czy przykładanych naprężeń stycznych. Zmiany spowodowały wzrost granicy płynięcia i lepkości, stąd produkt może wydawać się cięższy i trudniejszy w aplikacji. Jednak w badaniach amplitudowych wykazywał się on niższą sztywnością. W porównaniu do próby niezmodyfikowanej zachowuje podobną odpowiedź w obszarze liniowej lepkością i szybkości odbudowy struktury po ścinaniu. Te niewielkie różnice w parametrach reologicznych nie są na tyle znaczące, żeby uznać zmodyfikowany produkt za nieprzyjemny w aplikacji, co oznacza, że zmiany w recepturze nie powodują obniżenia jego walorów użytkowych. Dzięki takim badaniom reologicznym, jak te przedstawione w niniejszym rozdziale, można stworzyć bazę charakterystyk tego typu produktów i wyznaczyć zakresy parametrów umożliwiające śródprocesową i poprocesową kontrolę jakości.

Literatura

1. Baki G., Alexander K.S. (2015), *Introduction to Cosmetic Formulation and Technology*, John Wiley & Sons, Hoboken.
2. d'Agostino S. i in. (2020), *Environmentally Friendly Sunscreens: Mechanochemical Synthesis and Characterization of β -CD Inclusion Complexes of Avobenzone and Octinoxate with Improved Photostability*, „ACS Sustainable Chemistry & Engineering”, 8(35), s. 13215-13225, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02735> (dostęp: 20.03.2024).
3. Galdorfini B. i in. (2012), *Cosmetics' Quality Control*, [w:] *Latest Research into Quality Control*, <https://doi.org/10.5772/51846> (dostęp: 20.03.2024).
4. Góral O. (2023), *Identyfikacja czynników wpływających na niekontrolowaną krystalizację chemicznych filtrów/stabilizatorów UV w formułacjach kosmetycznych oraz opracowanie inhibitorów dla wybranych układów*, rozprawa doktorska, Warszawa.
5. Malkin A.Y., Isayev A.I. (2012), *Rheology Concepts, Methods, and Applications*, Elsevier, <https://doi.org/10.1016/C2011-0-04626-4> (dostęp: 20.03.2024).
6. Mezger T. (2020), *The Rheology Handbook*, Vincentz Network, <https://doi.org/10.1515/9783748603702> (dostęp: 20.03.2024).
7. Sato Y., Sugihara Y., Takahashi T. (2021), *Flow and Yield Characteristics of Yield Stress Fluids Using Hysteresis Loop Test Below Slip Yield Point*, „Applied Rheology”, 31(1), s. 10-23, <https://doi.org/10.1515/arh-2020-0115> (dostęp: 20.03.2024).

Research on the Elimination/Inhibition of Recrystallization of Raw Materials in Anhydrous Cosmetic Fluid

Abstract: Designing new cosmetics means working on the appropriate selection and proportions of raw materials to ensure quality, stability, safety of use, and to meet customer expectations. Cosmetics are complex systems, and during tests and research carried out before the product is introduced to the market, various types of destabilization may occur (discoloration, precipitations, phase separation – etc.). It is important to identify the causes of instability, determine the incompatibility of raw materials or their incorrect use, and then apply appropriate modifications to the recipes in order to avoid the implementation of a product that may exhibit such features in the future and to provide a stable and attractive product for the user. The subject of the work is the analysis of

precipitations appearing in the mass of anhydrous fluid during aging tests (3 months, under appropriate temperature conditions), as well as the identification of factors influencing uncontrolled crystallization. The isolated precipitates were examined using Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). Additionally, rheological tests were carried out on fresh, aged and modified masses, enabling the assessment of the impact of aging conditions on the consistency of the tested systems and their relationship with the application properties. It was found that for the anhydrous fluid, crystallization of organic filters with other formulation raw materials occurred, and attempts were made to eliminate this problem by modifying the base recipe of the product.

Keywords: cosmetic masses, rheological tests, recrystallization of raw materials

Rozdział 5

Luminescencyjne właściwości kompleksów europu z ligandami z grupy diketonów

Dobromiła Gruszkowska

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny

Streszczenie: Właściwości luminescencyjne organicznych kompleksów jonów lantanowców są szeroko wykorzystywane w obszarze optoelektroniki. W rozdziale szczególną uwagę poświęcano użyciu związków z grupy β -diketonów jako ligandów. W ramach przeprowadzonych badań zostały przygotowane kompleksy jonu Eu^{3+} z różnymi β -diketonami i fenantroliną. Otrzymano widma emisji i wzbudzenia podanych związków, a przez analizę otrzymanych pików określono ogólną budowę i charakterystykę kompleksów. Przeanalizowano wpływ grup funkcyjnych obecnych w ligandach na luminescencję związków w celu określenia stosowalności ligandów o różnej budowie do wytworzenia kompleksów możliwych do zastosowania w cienkiej polimerowej warstwie fotoluminescencyjnej, której właściwości luminescencyjne byłyby modyfikowane przez podłoże, na którym się znajduje. Zweryfikowano wpływ niektórych szczegółów procedury syntetycznej badanych związków oraz wyróżniono ligandy najlepiej nadające się do dalszych badań.

Słowa kluczowe: β -diketony, europ, fenantrolina, lantanowce, luminescencja

Wprowadzenie

Kompleksy jonu europu są często wykorzystywane jako źródła światła (np. komponenty organicznych diod elektroluminescencyjnych), urządzenia optoelektroniczne, a w analizie biomedycznej jako fluorescencyjne „sondy”. Badana jest również możliwość otrzymywania materiałów luminescencyjnych odpornych mechanicznie przez stosowanie matryc polimerowych (Dalal i in. 2023, s. 24). Wykorzystywanie jonów lantanowców w tych dziedzinach jest możliwe dzięki ich wyjątkowo korzystnym właściwościom luminescencyjnym, takim jak wysokie przekroje czynne na absorpcję i emisję, długie czasy życia stanów wzbudzonych czy niewielka szerokość spektralna linii widmowych. Cechy te pozwalają na emisję quasi-monochromatycznego światła oraz uzyskanie wysokiej wydajności kwantowej luminescencji w tworzonych przez nie kompleksach (Dalal i in. 2023, s. 2).

Przejścia elektronowe w jonach europu, które skutkują emisją promieniowania elektromagnetycznego w zakresie światła widzialnego, zachodzą w obrębie niecałkowicie wypełnionej podpowłoki 4f, która jest osłonięta od środowiska cząsteczki przez wypełnione orbitale 5s i 5p. Sprawia to, że przejścia promieniste i w rezultacie właściwości luminescencyjne ośrodka są mniej podatne na wpływ warunków zewnętrznych, zapewniając wysoką stabilność długości emitowanej fali (Binnemans 2015, s. 11).

Związki zawierające jedynie jon Eu^{3+} wykazują niższą intensywność luminescencji ze względu na niską wartość molowego współczynnika absorpcji. Zwiększenie intensywności i wydajności kwantowej luminescencji europu jest możliwe przez tzw. uczulanie, czyli tworzenie kompleksów jonów Eu^{3+} z chromoforowymi ligandami organicznymi, które są zdolne do absorpcji większej ilości promieniowania, osłabiają symetrię otoczenia koordynacyjnego jonu aktywnego i w niektórych przypadkach usztywniają strukturę kompleksu, co zmniejsza prawdopodobieństwo zachodzenia przejść bezpromienistych (Binnemans 2015, s. 59-62; Huang i in. 2022, s. 3896, 3910). Stosowane są m.in. związki polikarbonylowe i heterocykliczne związki zawierające azot, które tworzą wiązania koordynacyjne z jonom przez atomy tlenu lub azotu będące donorami elektronów.

Do jonu Eu^{3+} w kompleksach mogą się dołączać również cząsteczki polarnego rozpuszczalnika. Bezpośrednie przyłączenie cząsteczek wody do jonu aktywnego powoduje zmniejszenie intensywności luminescencji, czemu zapobiega się przez zastosowanie rozpuszczalnika mającego mniejszy wpływ wygaszający na luminescencję kompleksu lub wprowadzenie w jego miejsce w sferę koordynacyjną innego ligandu o charakterze chromoforowym (Dalal i in. 2023, s. 3).

Kompleks jest wzbudzany promieniowaniem świetlnym absorbowanym przez ligandy, po czym na skutek transferu energii obsadzone są wysokoenergetyczne poziomy jonu aktywnego, który promieniście relaksuje do niższych stanów energetycznych. Po absorpcji energii następuje wzbudzenie z singletowego poziomu podstawowego ligandu S0 do jego poziomu wzbudzonego S1, następnie zachodzi relaksacja do najniższego poziomu w stanie S1 na skutek procesów bezpromienistych. Z tego poziomu może zająć dezaktywacja cząsteczki na skutek fluorescencji lub przejście międzysystemowe do stanu trypletowego T1, który może ulec dezaktywacji na skutek fosforescencji lub przekazać energię do poziomu energetycznego jonu Eu^{3+} przez wewnątrzcząsteczkowy transfer energii. Transfer energii z ligandu jest możliwy w przypadku, kiedy trypletowy poziom ligandu (donorowy) ma zbliżoną, ale wyższą energię niż poziom akceptorowy Eu^{3+} (Binnemans 2015, s. 60-61).

Widmo emisji i wzbudzenia związków Eu^{3+}

Widmo emisji pokazuje zależność natężenia luminescencji od długości fali emitowanego promieniowania, przy konkretnej długości fali promieniowania

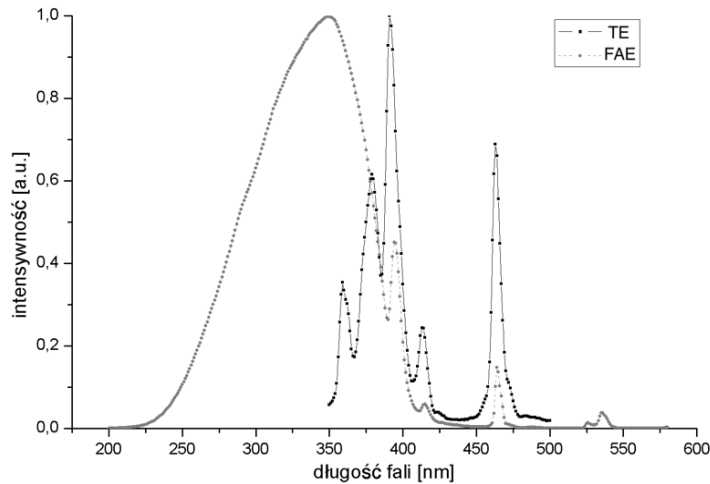
wzbudzającego, którą zwykle dobiera się na podstawie analizy widm absorpcyjnych lub wzbudzeniowych.

Jony Eu^{3+} wykazują silną luminescencję w zakresie światła czerwonego odpowiadającą przejściom elektronowym między poziomami wzbudzonymi 5D_0 i podstawowym poziomem 7F_J ($J = 0-4$). Pik emisji związany z przejściem $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_1$ występujący w zakresie 585-600 nm jest praktycznie zupełnie niezależny od środowiska, ponieważ w przeciwieństwie do innych przejść jest to przejście powiązane ze zmianą magnetycznego momentu dipolowego (MD). Przez porównanie natężeń linii widmowych dla przejść magnetycznych i elektrycznych, powiązanych ze zmianą indukowanego elektrycznie momentu dipolowego (ED), które są zależne od środowiska jonu, można obiektywnie określić zmiany w strukturze kompleksu (Binnemans 2015, s. 40).

W związku z regułą wyboru parzystości Laporte'a w symetrycznym układzie przejścia ED nie są dozwolone. W mniej symetrycznych układach, w związku z rozszczepieniem poziomów energetycznych, mogą zachodzić indukowane przejścia ED, co pozwala na określenie symetrii kompleksu na podstawie ilości pików obecnych w widmie związku Eu^{3+} . Przejście o najwyższej intensywności $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$ w zakresie 610-630 nm to tzw. przejście nadwrażliwe (*hypersensitive transition*), silnie zależne od otoczenia jonu europu. Intensywność pików zależy więc od grup funkcyjnych ligandów i zwiększa się w niecentrosymetrycznych kompleksach (Binnemans 2015, s. 45-49).

Intensywność emisji kompleksów europu jest więc zależna zarówno od ilości absorbowanego promieniowania i wydajności transferu energii w kompleksie, jak i prawdopodobieństwa przejść promienistych i niepromienistych w jonie Eu^{3+} (Han, Li 2011, s. 398).

Widmo wzbudzenia pokazuje zależność natężenia luminescencji od długości fali światła wzbudzającego, przy detekcji konkretnej długości fali promieniowania emitowanego dla jonu europu odpowiadającej zazwyczaj maksimum sygnału dla przejścia nadwrażliwego. Przede wszystkim jest stosowane w celu wybrania optymalnej długości fali wzbudzenia do wykonywania widma emisji. W widmie wzbudzenia kompleksu Eu^{3+} można wyróżnić szerokie pasmo odpowiadające wzbudzeniu ligandów oraz wąskie linie związane z bezpośrednim pobudzeniem jonów Eu^{3+} z poziomu podstawowego 7F_0 oraz 7F_1 do wyższych stanów energetycznych w podpowłoce $4f$, z czego najbardziej zauważalne są piki w zakresach 390-405 nm, 460-470 nm i 530-540 nm. Dzięki analizie widma wzbudzenia można także określić, czy dany ligand, o znanym pasmie absorpcji, bierze udział w procesie luminescencji (Binnemans 2015, s. 85-89). Widmo wzbudzenia ilustrujące długości fal promieniowania absorbowanego przez europ w związku nieorganicznym zostały przedstawione na podstawie tlenku europu (III) (rys. 5.1).



Rysunek 5.1. Porównanie widm wzbudzenia tlenku europu (III) oraz kompleksu europu (III) z fenantroliną, mierzona $\lambda_{emisji} = 613 \text{ nm}$

Źródło: Opracowanie własne

Przegląd literaturowy

Organiczne kompleksy europu są w literaturze obszernie opisane, dostępne są dane na temat ich właściwości luminescencyjnych, stałych trwałości oraz sposobów ich analizy. Perspektywy otrzymywania związków europu w postaci polimerowych warstw również zaczynają być przedmiotem badań. I tak przykładowo:

1. W pracy K. Binnemansa (2015) bardzo dokładnie opisano właściwości jonu Eu^{3+} , m.in. struktury poziomów energetycznych, natężenia i charakterystyki przejść elektronowych f-f, istotne przy wyborze substancji do tworzenia luminescencyjnych związków europu. Obszernie przedstawiono sposoby interpretacji widm absorpcji i luminescencji w celu szczegółowej analizy budowy i symetrii otrzymywanych kompleksów.
2. J. Han i J. Li przedstawili w swoim artykule (2011) wyniki badań nad wpływem obecności jonu Tb^{3+} w kompleksie Eu^{3+} z 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)-1,3-butanodionem (D5) i fenantroliną lub 2,2'-dipirydylem w matrycy polimerowej PMMA (polimetakrylanu metylu) oraz wpływ proporcji między ilością dodawanego monomerycznego MMA i kompleksu europu na natężenie luminescencji. Roztwory zawierające kompleksy metali oraz MMA były suszone i poddawane pomiarom w formie proszku. Na podstawie otrzymanych danych zilustrowano wzmacnianie intensywności luminescencji kompleksów europu przez obecność 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)-1,3-butanodionu, fenantroliny i jonów Tb^{3+} oraz zasugerowano bezpośrednie oddziaływanie jonów Eu^{3+} z grupą karbonylową monomerów matrycy polimerowej.

3. N.S. Eremina i in. (2011) podali dane dotyczące właściwości foto- i elektroluminescencyjnych kompleksów Eu^{3+} i Tb^{3+} z 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)-1,3-butanodionem (D5) i fenantroliną lub tlenkiem trifenylfosfiny w cienkich warstwach polimerowych z N-winylo karbazolu (PVC). Właściwości fotoluminescencyjne kompleksów zostały porównane w formie proszku i w warstwie polimerowej. Otrzymane wyniki były zbliżone, sugerując możliwość wnioskowania o właściwościach luminescencyjnych warstw polimerowych kompleksów europu na podstawie badań związków zawierających jedynie kompleksy.
4. Natomiast Dalal i in. (2023) przedstawili niektóre metody syntezy kompleksów jonów Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} z β -diketonami i fenantroliną, 2,2'-dipirydyną i ich pochodnymi. Opisali techniki charakteryzacji otrzymywanych związków, mechanizmy luminescencji w kompleksach oraz podali dane o właściwościach optoelektrycznych, fotofizycznych i zastosowaniach, zebrane z literatury dotyczącej tematu. Metody syntezy były modyfikowane w celu analizy wpływu procesu otrzymywania kompleksów na intensywność luminescencji. Wstępne pomiary dotyczące luminescencji zostały wykonane z wykorzystaniem spektrofluorymetrii, a rentgenografia strukturalna była wytypowana do przyszłej charakteryzacji struktury powstających kryształów.
5. Praca M.A. Lutoshkina (2023) zawiera dane na temat stałych trwałości kompleksów metali ziem rzadkich z β -diketonami zawierającymi grupę trifluorometylową oraz heterocykliczne pierścienie z atomem tlenowca lub aromatyczny pierścień. Zastosowano roztwory wodne o pH 3-5,4 utrzymywanym przez wykorzystywanie buforów octanowych, wykazano brak wpływu obecności anionów octanowych na stałe trwałości kompleksów w danych warunkach, zazwyczaj jednak nie są one stosowane przy syntezie kompleksów europu. Większe wartości stałych trwałości różnych metali zostały powiązane z rosnącym potencjałem jonowym atomu, co może być brane pod uwagę przy rozważaniu stosowalności innych kationów w tworzonych związkach. Występuje również określony wpływ charakteru grup funkcyjnych ligandów na trwałość kompleksów, znaczenie ma elektroujemność i nukleofilowość heteroatomu w heterocyklicznych pierścieniach, obecność dodatkowych atomów fluoru oraz ilość i podstawienie pierścieni aromatycznych.
6. W swojej pracy N. Filipescu, W.F. Sager i F.A. Serafin (1964) opisują wpływ podstawników w ligandach organicznych na luminescencję kompleksów Eu^{3+} i Tb^{3+} . Znaczenie rodzaju, pozycji i konfiguracji podstawników na absorpcję promieniowania, transfer energii w kompleksie, intensywność i widmo luminescencji są szczegółowo przedstawione, umożliwiając dobór odpowiednich ligandów do tworzenia związków.

Informacje zawarte w źródłach (Filipescu, Sager, Serafin 1964; Binnemans 2015) zostały wykorzystane do opisu procesu luminescencji w związkach europu oraz doboru odpowiedniego sposobu przetwarzania i analizy otrzymywanych danych.

B-diketony jako ligandy kompleksów Eu^{3+}

Kompleksy europu z β -diketonami są bardzo dobrze zbadaną i scharakteryzowaną grupą związków. Pozwalają na otrzymanie bardzo intensywnego piku odpowiadającego przejściu nadwrażliwemu, mają wysokie współczynniki absorpcji (Binnemans 2015, s. 45) i szerokie możliwości modyfikacji ich właściwości, co zostało przedstawione w omówieniu literatury dotyczącej tematu. Można znacząco zmieniać m.in. zakres absorbowanego światła, trwałość powstających kompleksów, natężenie luminescencji oraz zachodzące w europie przejścia elektronowe odpowiadające za emisję promieniowania o danej długości fali.

Kompleksy zawierające jedynie β -diketony alifatyczne, jak acetyloaceton, wykazują dużo słabszą intensywność promieniowania. Jest to spowodowane obecnością mniejszej liczbie ugrupowań odpowiadających za absorpcję światła (wiązań wielokrotnych π i wolnych par elektronowych). Podstawienie jednej z grup końcowych cząsteczki przez ugrupowanie aromatyczne zwiększa intensywność absorpcji, zmienia poziom T, co umożliwia bardziej efektywny transfer energii do jonu Eu^{3+} i zwiększa asymetrię środowiska jonu. Obecność większej liczby pierścieni w podstawniku, szczególnie w skondensowanej postaci jak m.in. naftalen, jest związana z większym stopniem delokalizacji elektronów w ligandzie przez bardziej sprzężony układ wiązań π . Zachodzi zwiększenie wydajności kwantowej fluorescencji oraz przesunięcie maksimum pasma absorpcji w kierunku fal dłuższych, pozwalając na wywoływanie fluorescencji przy zastosowaniu mniejszej energii (Filipescu, Sager, Serafin 1964, s. 3326).

W stosowanych β -diketonach często zastępuje się grupę metylową przez grupę trifluorometylową charakteryzującą się niższą energią przejść oscylacyjnych, co zapewnia ograniczenie degradacji energii na skutek przejść bezpromienistych w ligandzie (Varaksina 2018, s. 161). Następuje też obniżenie energii stanu trypletowego cząsteczki liganda do bardziej zbliżonej do energii stanu 5D jonu Eu^{3+} , zwiększając efektywność transferu energii (Filipescu, Sager, Serafin 1964, s. 3329-3330).

Metodyka

Przygotowanie próbek

Tlenek europu (III) o czystości 99,9% został zakupiony z firmy Thermo Fisher Scientific. Substrat w postaci proszku został roztworzony w stężonym HCl w temperaturze pokojowej i odparowany na łaźni, tak by pH roztworu powstałego w ten sposób chlorku europu wynosiło ok. 4,5.

Kompleksy europu z fenantroliną były tworzone przez mieszanie wodnego roztworu EuCl_3 o pH 4,5 oraz wodnego lub alkoholowego roztworu fenantroliny w proporcjach 1:2. Kompleksy europu z β -diketonami i fenantroliną były tworzone przez mieszanie roztworu EuCl_3 , wodnego roztworu fenantroliny, a następnie roztworu β -diketonu w metanolu w proporcjach 1:2:3, z wyjątkiem związku

DFE22, w którym roztwór β -diketonu został dodany przed roztworem fenantroliny.

Po zmieszaniu roztworów dodawano roztwór wodny amoniaku do momentu osiągnięcia pH 8.

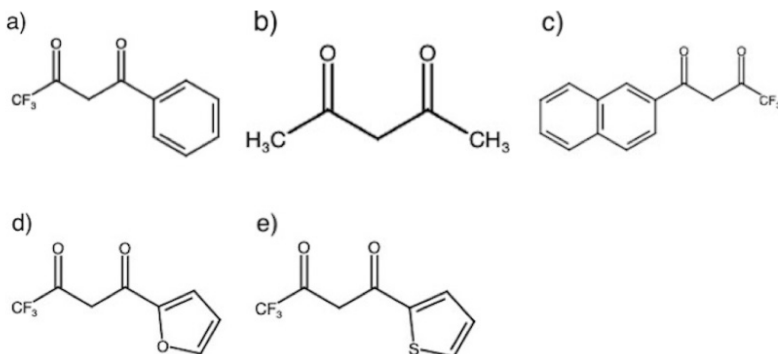
Związki FAE, FWE, z serii DE, z serii DFE były przygotowywane przez bezpośrednie nakładanie roztworów na szkiełko podstawowe i pozostawienie do wyschnięcia w temperaturze pokojowej i krystalizacji. Związki FE1, FE2, DFE21, DFE22 były przygotowywane przez mieszanie roztworów w ampułce, a następnie nakładane na szkiełko podstawowe.

Oznaczenia literowe związków (tab. 5.1) oraz β -diketony stosowane w syntezie kompleksów są przedstawione na rysunku 5.2).

Tabela 5.1. Stosowane w rozdziale oznaczenia związków

Oznaczenie literowe w rozdziale	Skład związku
TE	Eu_2O_3
FE1	$\text{EuCl}_3 + \text{Phen}_{\text{aq}}$
FE2, FWE	$\text{EuCl}_3 + \text{Phen}_{\text{aq}} + \text{NH}_3$
FAE	$\text{EuCl}_3 + \text{alkoholowy roztwór Phen} + \text{NH}_3$
DFE21, DFE22	$\text{EuCl}_3 + \text{Phen}_{\text{aq}} + \text{AcAc} + \text{NH}_3$
Seria DE	$\text{EuCl}_3 + \beta\text{-diketon} + \text{NH}_3$
Seria DFE	$\text{EuCl}_3 + \text{Phen}_{\text{aq}} + \beta\text{-diketon} + \text{NH}_3$

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 5.2. Wzory, nazwy i oznaczenia stosowanych β -diketonów, a) 4,4,4-trifluoro-1-fenyl-1,3-butanodion (D1), b) acetyloaceton (D2), c) 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)-1,3-butanodion (D3), d) 4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)-1,3-butanodion (D4), e) 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)-1,3-butanodion (D5)

Źródło: Opracowanie własne

Pomiary luminescencji

Pomiary luminescencji zostały wykonane na spektrofluorymetrze Photon Technology International, Inc., przy wzbudzeniu lampą ksenonową z monochromatorem i detekcji fotopowielaczem.

Analiza danych

W celu otrzymania obrazu budowy otrzymanych kompleksów i wpływu grup funkcyjnych obecnych w ligandach otrzymane widma zostały zinterpretowane przez analizę profili widm wzbudzenia oraz porównanie pól pod pikami odpowiadającymi przejściu „magnetycznemu”, czyli niezależnemu od otoczenia koordynacyjnego (zakres 585-600 nm) i przejściu nadwrażliwemu (zakres 610-630 nm). Było to szczególnie istotne z uwagi na sposób przygotowywania próbek, który nie zapewniał stałej gęstości optycznej wewnątrz próbki i pomiędzy kolejnymi z nich, co utrudniało bezpośrednie ilościowe porównanie intensywności zaobserwowanych sygnałów.

W celu przejrzystego przedstawienia i porównania stosunków pików emisji oraz profilów wzbudzenia związków zostały wykonane wykresy widm na podstawie danych znormalizowanych przez podzielenie danego zestawu wyników przez jego maksimum globalne.

Z uwagi na wrażliwość spektrofluorymetrii na zmiany w warunkach pomiarów różnice w wartościach intensywności luminescencji między porównywanymi próbkami były uznawane za istotne w przypadku przynajmniej 2-3-krotnej różnicy wyników.

Wyniki

Znaczenie regulacji pH w procesie tworzenia kompleksów

Istotność tego parametru środowiska reakcyjnego dla charakterystyki spektrofluorymetrycznej otrzymywanych związków kompleksowych jest jedynie fragmentarycznie opisywana w literaturze przedmiotu.

Zaobserwowano, że przy tworzeniu kompleksów europu z organicznymi ligandami korzystne jest, gdy utrzymuje się pH w zakresie 6-8, na przykład przez dodawanie roztworów $\text{NH}_{3\text{aq}}$, NaOH lub KOH (Dalal i in. 2023, s. 6-7). Z kolei przez C. Pereira i in. (2013, s. 3759-3760) przedstawili wykorzystywanie bardziej zasadowego rozpuszczalnika powiązane z większą intensywnością pików odpowiadających przejściom ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ oraz ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ w kompleksach europu z D3 i przeciwnonem tetraalkilofosfoniowym, przez zmianę geometrii otoczenia jonu Eu^{3+} w związku z jego oddziaływaniem z cząsteczkami rozpuszczalnika oraz słabsze oddziaływania ligandu z rozpuszczalnikiem.

W konsekwencji dla eksperymentalnej weryfikacji tych zależności zostały wykonane dwie próbki zawierające kompleksy europu i fenantroliny, różniące się obecnością $\text{NH}_{3\text{aq}}$. Wyniki pomiarów intensywności luminescencji oraz porównania stosunków pól powierzchni pików przedstawiono w tabelach 5.2 i 5.3. Intensywności luminescencji w obu przypadkach są porównywalne, ale stosunki powierzchni pików emisji mają wyższe wartości przy obecności NH_3 zarówno przy wykonywaniu pomiaru przy pobudzeniu bezpośrednim, jak i w przypadku ekscytacji światłem o długości fali odpowiadającej maksimum pasma absorpcji fenantroliny (rys. 5.3). Jest też w tym przypadku widoczna różnica w stosunkach powierzchni pików w zależności od stosowanej długości fali promieniowania wzbudzającego związku, zauważalna również w próbkach zawierających $\text{NH}_{3\text{aq}}$ przy innym składzie kompleksów.

Tabela 5.2. Długości fal maksimum oraz pól powierzchni porównywanych pików, stosunek pól powierzchni pików w widmie emisji kompleksów europu z fenantroliną

Próbka	Długość fali wzbudzenia	$\lambda_{\text{max}1}$ [nm]	Pole 1	$\lambda_{\text{max}2}$ [nm]	Pole 2	P2/P1
FE1	393	591	3,53E + 05	618	1,10E + 06	3,10
FE1	350	591	2,36E + 06	618	7,40E + 06	3,13
FE2	393	591	1,27E + 05	614	7,26E + 05	5,74
FE2	350	591	2,59E + 06	615	1,19E + 07	4,58

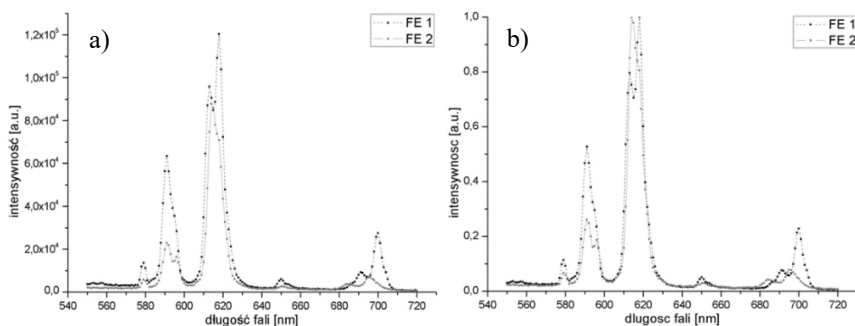
Źródło: Opracowanie własne

Tabela 5.3. Porównanie stosunków pól powierzchni pików emisji w zależności od obecności NH_3

Długość fali wzbudzenia	Stosunek pól powierzchni pików FE2/FE1
393	1,85
350	1,46

Źródło: Opracowanie własne

Stosowanie zasadowego roztworu w procesie tworzenia kompleksów wyraźnie wpływa na proces luminescencji, skutkując większą intensywnością pików ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, szczególnie w przypadku pobudzenia bezpośredniego, prawdopodobnie wpływając na geometrię otoczenia koordynacyjnego europu i efektywność transferu energii z ligandów.



Rysunek 5.3. a) Widma emisji kompleksów europu i fenantroliny, różniące się obecnością amoniaku, $\lambda_{wzb} = 393$, b) Znormalizowane widma emisji kompleksów europu i fenantroliny, $\lambda_{wzb} = 393$

Źródło: Opracowanie własne

Znaczenie rodzaju dodawanego roztworu fenantroliny

W metodach syntezy kompleksów europu stosowany jest zwykle alkoholowy roztwór fenantroliny (Dalal i in. 2023, s. 6-7), w którym występuje ona w postaci wolnej aminy. W celu określenia potencjalnego wpływu zmiany formy dodawanej fenantroliny na powstające kompleksy zostały przygotowane dwie próbki zawierające kompleksy europu i fenantroliny z $\text{NH}_{3\text{aq}}$ z fenantroliną dodaną jako roztwór alkoholowy lub wodny. Stosowany roztwór wodny fenantroliny ma odczyn kwaśny z uwagi na obecność HCl, amina występuje w postaci soli i atomy azotu są związane z atomami wodoru.

Wyniki pomiarów intensywności luminescencji oraz porównania stosunków pól powierzchni pików zostały przedstawione w tabelach 5.4 i 5.5. Mierzone wartości intensywności luminescencji są porównywalne. W przypadku pobudzenia bezpośredniego stosunek pól powierzchni pików nie różni się, natomiast przy pobudzeniu światłem odpowiadającym maksimum pasma absorpcji fenantroliny stosunek ten jest nieznacznie większy w przypadku roztworu wodnego. W obu przypadkach jest obecna różnica w stosunkach powierzchni pików w zależności od stosowanej długości fali promieniowania wzbudzającego, większa w próbce z alkoholową fenantroliną.

Tabela 5.4. Długości fal maksimum oraz pól powierzchni porównywanych pików, stosunek pól powierzchni pików w widmie emisji kompleksów europu i fenantroliny

Próbka	Długość fali wzbudzenia	λ_{max1} [nm]	Pole 1	λ_{max2} [nm]	Pole 2	P2/P1
FAE	393	592	8,20E + 06	616	3,73E + 07	4,55
FAE	350	592	3,04E + 07	616	9,02E + 07	2,97
FWE	393	592	6,16E + 06	616	2,93E + 07	4,75
FWE	350	591	1,14E + 07	615	4,33E + 07	3,78

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 5.5. Porównanie stosunków pól powierzchni pików emisji w zależności od rodzaju dodawanego roztworu fenantroliny

Długość fali wzbudzenia	stosunek pól powierzchni pików FWE/ FAE
393	1,04
350	1,27

Źródło: Opracowanie własne

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że występowanie fenantroliny w postaci soli lub wolnej aminy nie skutkuje znaczącą zmianą właściwości fotoluminescencyjnych kompleksów europu.

Znaczenie kolejności dodawania fenantroliny i β -diketonów przy tworzeniu kompleksów

Z danych zawartych w literaturze przedmiotu nie można wnioskować o tym, że kolejność dodawania odczynników kompleksujących ma istotne znaczenie w metodach syntezy kompleksów β -diketonów z europem i ligandami innego rodzaju. W celu weryfikacji tej wnioskowanej nie wprost tezy zostały wykonane próbki, w których fenantrolina została dodana przed lub po acetyloacetonie, w celu oceny wpływu takiej modyfikacji syntetycznej na struktury tworzących się kompleksów.

Wyniki pomiarów intensywności luminescencji oraz porównania stosunków pól powierzchni pików zostały przedstawione w tabelach 5.6 i 5.7. Wartości stosunków pól powierzchni pików emisji, profil widma emisji oraz stosunki pól powierzchni pików zależnie od długości wzbudzającej fali światła są w obu przypadkach praktycznie identyczne (rys. 5.4).

Profil widm wzbudzenia jest w obu przypadkach zbliżony, lecz w przypadku próbki z β -diketonem dodawanym wcześniej maksimum pasma absorpcji jest przesunięte w kierunku fal krótszych, pasmo jest szersze, z bardziej widocznymi „garbami” w obszarze około 320 nm oraz 375 nm. Wyniki pomiarów intensywności luminescencji przedstawiono na rysunku 5.5.

Tabela 5.6. Długości fal maksimum oraz pól powierzchni porównywanych pików, stosunek pól powierzchni pików w widmie emisji kompleksów europu z fenantroliną i acetyloacetonem

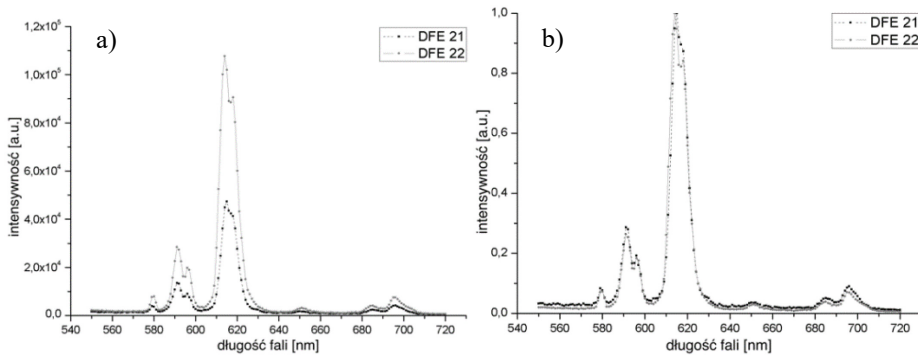
Próbka	Długość fali wzbudzenia	λ_{max1} [nm]	Pole 1	λ_{max2} [nm]	Pole 2	P2/P1
DFE 21	393	591	8,55E + 04	615	3,94E + 05	4,61
DFE 21	350	591	9,15E + 05	615	4,91E + 06	5,37
DFE 22	393	591	1,92E + 05	614	9,53E + 05	4,98
DFE 22	350	591	5,59E + 05	615	3,04E + 06	5,44

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 5.7. Porównanie stosunków pól powierzchni pików emisji w zależności od kolejności dodawania roztworów ligandów

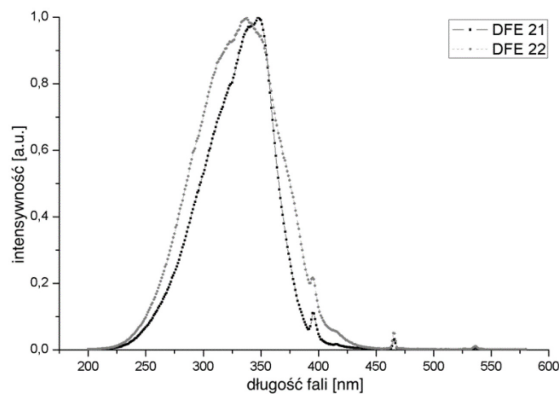
Długość fali wzbudzenia	Stosunek pól powierzchni pików DFE22/DFE21
393	1,08
350	1,01

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 5.4. a) Widma emisji kompleksów europu, fenantroliny i acetyloacetonu, różniące się kolejnością dodawanych ligandów $\lambda_{vzb} = 393$, b) Znormalizowane widma emisji kompleksów europu, fenantroliny i acetyloacetonu, $\lambda_{vzb} = 393$

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 5.5. Porównanie widm wzbudzenia kompleksów europu, fenantroliny i acetyloacetonu, mierzona $\lambda_{emisji} = 613$ nm

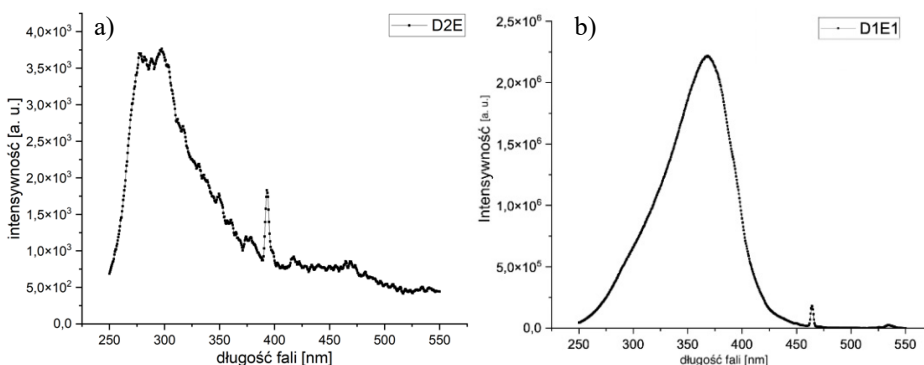
Źródło: Opracowanie własne

Mogłoby to sugerować większy udział ligandów acetyloacetonu, mającego maksimum pasma absorpcji zbliżone do 300 nm, w absorpcji promieniowania, charakteryzującego się jednak mniej wydajnym transferem energii do jonu Eu^{3+} .

Znaczenie grup funkcyjnych obecnych w ligandach β -diketonowych dla luminescencji kompleksów

W celu weryfikacji opisywanego w literaturze wpływu grup funkcyjnych ligandów w kompleksach europu na ich luminescencję zostały zsyntetyzowane kompleksy różnych β -diketonów zawierające grupę trifluorometylową. Otrzymane wartości pomiarów ich luminescencji zostały porównane z wynikami kompleksu europu i acetyloacetonu.

Maxima pasm absorpcji widoczne na widmach wzbudzenia (rys. 5.6) związków wyraźnie są zależne od struktury ligandu, znajdujące się przy ok. 275-300 nm dla acetyloacetonu, i w zakresie 370-400nm dla kompleksów ligandów zawierających ugrupowania aromatyczne. W widmie wzbudzenia 4,4,4-trifluoro-1-fenyl-1,3-butanodionu (D1) oprócz maximum pasma dla 375 nm, jest również wyraźny wzrost intensywności luminescencji przy długości fali wzbudzającej 393.



Rysunek 5.6. a) Widmo wzbudzenia kompleksów europu i acetyloacetonu, mierzone przy $\lambda_{emisji} = 613$ nm b) Widmo wzbudzenia kompleksów europu, acetyloacetonu i 4,4,4-trifluoro-1-fenyl-1,3-butanodionu, mierzone przy $\lambda_{emisji} = 613$ nm

Źródło: Opracowanie własne

Intensywność luminescencji kompleksów z acetyloacetonem jest ponad 100 krotnie mniejsza w porównaniu z pozostałymi próbkami, a stosunki pól powierzchni pików są 2-5 krotnie niższe. Ze względu na budowę ligandu pochłanianie on znacznie mniej energii, która może być przekazywana na jon europu oraz ma mniejszy wpływ na zaburzenie symetrii otoczenia jonu (rys. 5.7)

W pracy (Filipescu, Sager, Serafin 1964, s. 3334-3338) są przedstawione wartości intensywności luminescencji kompleksów zawierających badane w niniejszym artykule ligandy. Wyniki pomiarów intensywności luminescencji (Tabela 8) oraz porównywane stosunki pól powierzchni pików (tab. 5.9) zostały przedstawione poniżej. Zgodnie z przedstawionymi w artykule danymi 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)-1,3-butanodion (D3) oraz 4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)-1,3-butanodion (D4) wykazywały największy wpływ na wartości intensywności,

z kolei w wykonanych próbkach wpływ związku D5 był mocniejszy niż związku D1 w przypadku wzbudzenia promieniowaniem o długości fali odpowiadającej maximum pasma absorpcji. Widmo emisji dla 4,4,4-trifluoro-1-fenyl-1,3-butanodionu (D1) zostało więc również wykonane przy długości fali wzbudzającej 393, co skutkowało otrzymaniem większego stosunku pól powierzchni w przypadku tej próbki.

Tabela 5.8. Długości fal maksimum oraz pól powierzchni porównywanych pików, stosunek pól powierzchni pików w widmie emisji kompleksów europu β -diketonami

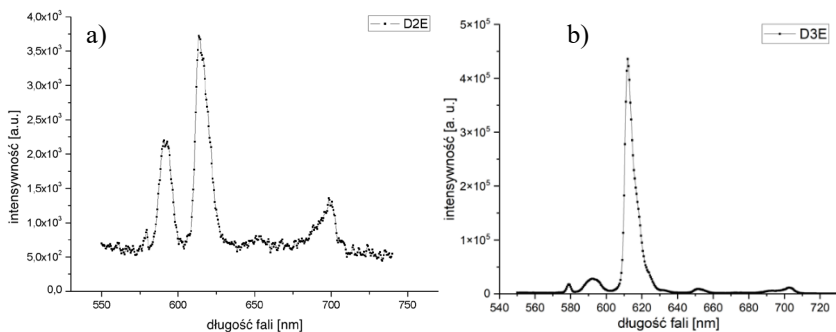
Próbka	Długość fali wzbudzenia	λ_{max1} [nm]	Pole 1	λ_{max2} [nm]	Pole 2	P2/P1
D1E	360	593	2,73E + 06	612,5	1,98E + 07	7,25
D1E	393	593	1,57E + 06	612,5	1,28E + 07	8,15
D2E	300	592,5	1,17E + 04	614	3,26E + 04	2,79
D3E	395	592	2,04E + 05	612	3,02E + 06	14,80
D4E	375	592	1,22E + 06	613	1,07E + 07	8,77
D5E	380	592,5	1,05E + 06	613	8,44E + 06	8,04

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 5.9. Porównanie stosunków pól powierzchni pików emisji kompleksów europu i różnych β -diketonów z kompleksem europu i acetyloacetonu

Próbka	stosunek pól powierzchni pików próbka/ D2E
D1E	2,60
D3E	5,30
D4E	3,14
D5E	2,88

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 5.7. (a) Widmo emisji kompleksów europu i acetyloacetonu, $\lambda_{wzb} = 300$, (b) Widmo emisji kompleksów europu i 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)-1,3-butanodionu, $\lambda_{wzb} = 395$

Źródło: Opracowanie własne

Kompleksy z 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)-1,3-butanodionem wykazują się największym stosunkiem pól powierzchni pików, 1,68 krotnie większy od wartości dla kompleksu 4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)-1,3-butanodionu.

Wzbudzenie kompleksów zawierających ugrupowania aromatyczne promieniowaniem pochłanianym przez nie skutkuje przekazaniem większej ilości energii na jon europu. Porównanie wartości intensywności emisji 4,4,4-trifluoro-1-fenilo-1,3-butanodionu ilustruje znaczenie etapu absorpcji ligandów i transferu energii w procesie luminescencji przez porównanie układu, w którym symetrii środowiska jonu jest w takim samym stopniu zaburzona.

Znaczenie obecności fenantroliny w kompleksach β -diketonów i europu

Możliwość powstawania kompleksów z dwoma rodzajami ligandów i wpływ obecności fenantroliny na intensywność luminescencji zostały zbadane przez wykonanie pomiarów emisji dla próbek jej kompleksów z europem i beta-diketonami.

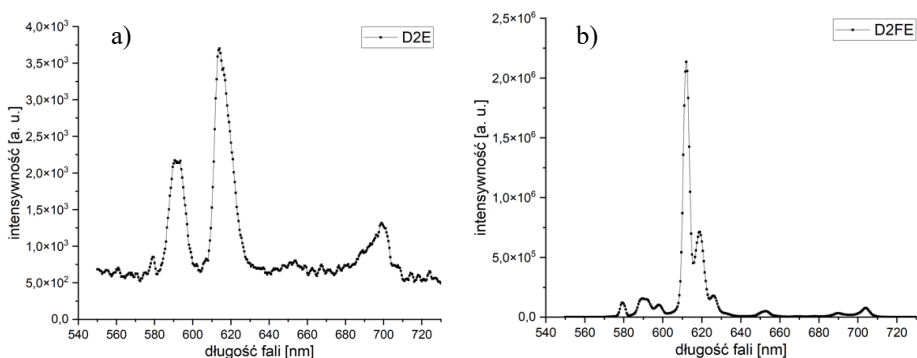
Powstawanie kompleksów z beta-diketonami i fenantroliną było stwierdzane na podstawie porównania widm wzbudzenia (rys. 5.10 i 5.11) oraz intensywności luminescencji kompleksów beta-diketonów. Stosunki pól powierzchni pików w próbkach zawierających jedynie fenantrolinę są znacząco mniejsze od wszystkich przedstawionych poniżej, sugerując obecność beta-diketonowych ligandów we wszystkich próbkach. Wyniki pomiarów intensywności luminescencji zostały przedstawione w tabeli 5.10.

W przypadku acetyloacetonu (rys. 5.8) jest widoczne wyraźne przesunięcie maksimum pasma absorpcji do 350 nm i 4-krotny wzrost stosunku pól powierzchni pików oraz znaczący wzrost intensywności. Z kolei w przypadku ligandów D1, D4 i D5 maksimum pasma jest lekko przesunięte oraz widoczny jest lekki garb na widmie w pobliżu długości fali wzbudzającej 350 nm. Stosunki pól powierzchni pików są 1- 2-krotnie większe przy dodaniu fenantroliny. Natomiast w przypadku ligandu D3 (rys. 5.9) dodatek fenantroliny skutkowało wystąpieniem maksimum pasma absorpcji w zakresie 380-395 nm oraz spadkiem wartości pól powierzchni pików, możliwe spowodowany zastąpieniem ligandów z grupą naftyłową przez fenantrolinę, słabiej wpływającą na luminescencję europu.

Tabela 5.10. Długości fal maksimum oraz pól powierzchni porównywanych pików, stosunek pól powierzchni pików w widmie emisji kompleksów europu beta-diketonami i fenantroliną

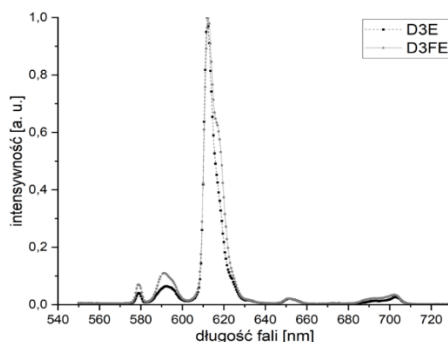
Próbka	Długość fali wzbudzenia	λ_{max1} [nm]	Pole 1	λ_{max2} [nm]	Pole 2	P2/P1
D1FE	360	591	4,79E + 06	612,5	5,16E + 07	10,77
D2FE	346	589,5	1,05E + 06	612	1,24E + 07	11,81
D3FE	393	591	2,08E + 06	612,5	2,08E + 07	10,00
D4FE	380	591	1,73E + 06	613	2,03E + 07	11,73
D5FE	392	590,5	6,66E + 06	612,5	5,63E + 07	8,45

Źródło: Opracowanie własne



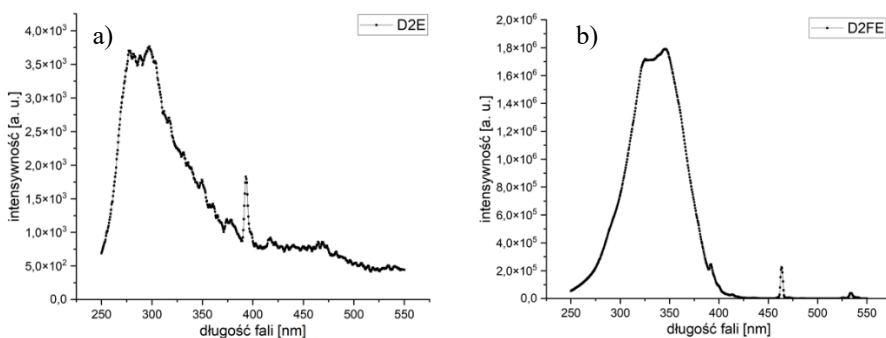
Rysunek 5.8. a) Widmo emisji kompleksów europu i acetyloacetonu, $\lambda_{wzb} = 300$ nm
b) Widmo emisji kompleksów europu, acetyloacetonu i fenantrolin, $\lambda_{wzb} = 346$ nm

Źródło: Opracowanie własne



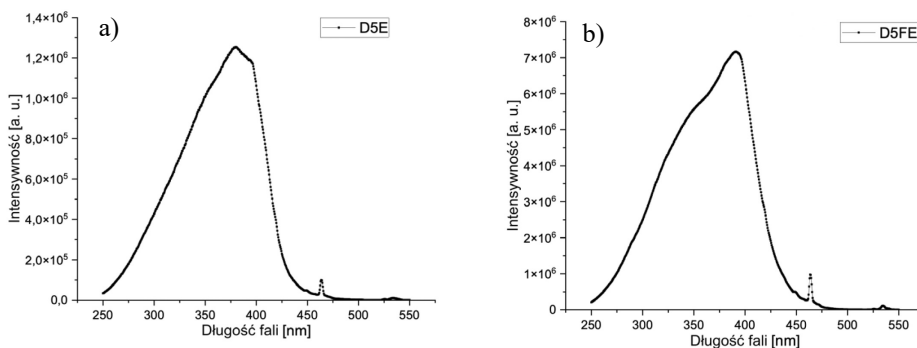
Rysunek 5.9. Znormalizowane widma emisji kompleksów europu i 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)-1,3-butanodion, różnice się obecnością fenantroliny, $\lambda_{wzb} = 395$ nm

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 5.10. a) Widmo wzbudzenia kompleksów europu i acetyloacetonu, mierzona $\lambda_{emisji} = 613$ nm, b) Widmo wzbudzenia kompleksów europu, acetyloacetonu i fenantroliny, mierzona $\lambda_{emisji} = 613$ nm

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 5.11. a) Widmo wzbudzenia kompleksów europu i 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)-1,3-butanodionu, mierzona $\lambda_{emisji}=613$ nm, b) Widmo wzbudzenia kompleksów europu, 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)-1,3-butanodionu i fenantroliny, mierzona $\lambda_{emisji} = 613$ nm

Źródło: Opracowanie własne

Podsumowanie

Po analizie otrzymanych wyników został potwierdzony pozytywny wpływ prowadzenia reakcji kompleksowania europu w pH 8 na intensywność luminescencji kompleksów, natomiast stosowanie fenantroliny w formie roztworu alkoholowego lub wodnego oraz kolejność jej dodawania ma na nią nieznaczny wpływ.

Został potwierdzony malejący wpływ grup końcowych beta-ketonowych ligandów na intensywność luminescencji w szeregu grup: naftyłowa > furanowa > fenyłowa > tienyłowa, przy pobudzeniu promieniowaniem o długości fali światła absorbowanej przez dane struktury aromatyczne.

Do otrzymania bardziej precyzyjnych wniosków jest konieczne wykonanie badań powstających kryształów, na przykład rentgenografia strukturalna, oraz wykorzystanie metod pozwalających na otrzymywanie warstw o bardziej jednolitej gęstości optycznej.

Literatura

1. Dalal A., Nehra K., Hooda A., Singh D., Kumar P., Kumar S., Singh Malik R., Rath B. (2023), *Luminous Lanthanide Diketonates: Review on Synthesis and Optoelectronic Characterizations*, „Inorganica Chimica Acta”, 550, 121406.
2. Binnemans K. (2015), *Interpretation of Europium(III) Spectra*, „Coordination Chemistry Reviews”, 295, s. 1-45.
3. Eremina N.S., Degtyarenko K.M., Gadirov R.M., Kopylova T.N., Mayer G.V., Samsonova L.G., Meshkova S.B., Topilova Z.M. (2011), *Photo- and electroluminescence of Eu(III) and Tb(III) Coordination Compounds in Thin Polyvinylcarbazole Films*, „Russian Physics Journal”, 53(12), s. 1223-1228.

4. Filipescu N., Sager W.F., Serafin F.A. (1964), *Substituent Effects on Intramolecular Energy Transfer. II. Fluorescence Spectra of Europium and Terbium β -Diketone Chelates*, „The Journal of Physical Chemistry”, 68(11), s. 3324-3346.
5. Han J., Li J. (2011), *Sensitization and Intra-Molecular Energy Transfer of Eu^{3+} by Tb^{3+} in Eu-Tb Binuclear Complexes/PMMA*, „Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition” 26, s. 398-402.
6. Huang Z., Wang Y., Huang L., Li B., Yan X., Wang Y., Kipper M.J., Tang J. (2022), *A Review of Lanthanide-Based Fluorescent Nanofiber Membranes by Electrospinning and Their Applications*, „Journal of Materials Science”, 57, s. 3892-3922.
7. Lutoshkin M.A. (2023), *Revision and Analysis of the Formation Constants of Rare Earth Diketonates*, „The Journal of Physical Chemistry”, 127, 40, s. 8383-8391.
8. Pereira Cláudia C. L., Dias S., Coutinho I., Leal J. P., Branco Luís C., Laia César A.T. (2013), *Europium(III) Tetrakis(β -diketonate) Complex as an Ionic Liquid: A Calorimetric and Spectroscopic Study*, „Inorganic Chemistry”, 52(7), s. 3755-3764.
9. Varaksina E.A., Taydakov I.V., Ambrozovich S.A., Selyukov A.S., Lyssenko K.A., Jesus L.T., Freire R.O. (2018), *Influence of Fluorinated Chain Length on Luminescent Properties of Eu^{3+} β -diketonate Complexes*, „Journal of Luminescence”, 196, s. 161-168.

Luminescent Properties of Europium Diketone Complexes

Abstract: Luminescent properties of organic lanthanide ion complexes are widely utilized in the field of optoelectronics, with a particular focus on the use of β -diketone compounds as ligands. Eu^{3+} complexes with several β -diketones and phenanthroline were synthesized. Excitation and emission spectra of the investigated complexes were obtained and the general structure and characteristics were described on the basis of peak analysis. The effect of the organic ligands' substituents on luminescence of the compounds was analyzed in order to assess the applicability of differently structured ligands for synthesizing complexes suitable for use in thin polymeric photoluminescent films, which properties could be modified through interactions with a layer, on which the film is situated. The significance of certain technicalities in the synthesis process of investigated compounds and the most suitable ligands for further research were identified.

Keywords: β -diketones, europium, lanthanides, luminescence, phenanthroline

Rozdział 6

Opracowanie modelu otrzymywania poli(bursztynianu gliceryny)

Mikołaj Nowicki, Paweł Ruśkowski, Agnieszka Gadomska-Gajadhur

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny

Streszczenie: Rozwój biomateriałów oraz inżynierii tkankowej cały czas postępuje. Poszukiwane są nowe materiały, które można zastosować do celów biomedycznych. Zainteresowano się polimerami silnie rozgałęzionymi na bazie gliceryny oraz kwasów dikarboksylowych, których przykładem jest poli(bursztynian gliceryny). Jest to materiał jeszcze słabo poznany, w literaturze opisano jego podstawowe właściwości. Jego syntezę przeprowadzić można m.in. na drodze polikondensacji gliceryny oraz kwasu bursztynowego. Celem rozdziału było zbadanie wpływu czasu i temperatury poli(bursztynianu gliceryny) na zawartość frakcji nierozpuszczalnej zawartej w próbce podczas procesu sieciowania termicznego. Otrzymano materiały o zawartości wspomianej frakcji od 50% do 90%. Dzięki zastosowaniu matematycznych metod planowania eksperymentów otrzymano model matematyczny procesu. Na podstawie analizy wykresów Pareto stwierdzono, że interakcja zmiennych nie jest statystycznie istotna w badanym procesie. Model dobrze opisuje proces, ponieważ różnice pomiędzy wartościami uzyskanymi na drodze eksperymentalnej oraz wartościami estymowanymi są małe. Następnie model wykorzystano do wyznaczenia warunków procesowych umożliwiających otrzymanie folii polimerowych o zawartości frakcji nierozpuszczalnej równej 70%. Na podstawie badań wytypowano optymalne warunki sieciowania do uzyskania założonego celu: czas sieciowania równy 66 minut oraz temperatura równa 148°C.

Słowa kluczowe: matematyczne metody planowania eksperymentów, poli(bursztynian gliceryny), polikondensacja, sieciowanie termiczne, zawartość frakcji żelowej

Wprowadzenie

Rozwój biomateriałów jest ważnym tematem w obecnych czasach. Pociąga on za sobą rozwój inżynierii tkankowej angażującej coraz to nowsze obszary wiedzy i wymuszającej interdyscyplinarne działania badaczy (Kruk, Gadomska-Gajadhur, Ruśkowski 2015, s. 91-102). W 2002 roku Y. Wang i inni podali biomedyczne zastosowanie polimeru opartego na glicerynie oraz kwasie sebacynowym (Wang i in. 2002, s. 602-606). Od tamtego czasu temat poliestrów gliceryny jest intensywnie badany (Valerio, Misra, Mohanty 2018, s. 5681-5693). Omawiane

polimery są przedstawicielami makrocząsteczek silnie rozgałęzionych. Interesującą właściwością tych polimerów jest to, że jeśli synteza poprowadzona będzie w odpowiedni sposób, będą powstawać kowalencyjnie związane trójwymiarowe sieci. Proces sieciowania może doprowadzić do powstawania żelu – frakcji nierozpuszczalnej. Pozostała część powstałej mieszaniny to zol, stanowi on frakcję rozpuszczalną, można więc ją wyekstrahować z próbki (Nicholson 2010, s. 47). Przedmiotem badań w tej pracy był poli(bursztynian gliceryny). W literaturze odnaleźć można przykład wykorzystania tego polimeru jako wkręty kostne (Cai i in. 2019, s. 1-10). Brak jest publikacji, które badają wpływ czasu oraz temperatury sieciowania na zawartość fazy nierozpuszczalnej. Była to przesłanka do wykonania badań mających na celu zbadanie tego zagadnienia.

W niniejszym rozdziale stosowano matematyczne metody planowania eksperymentów. Pomimo tego, że opracowanie matematycznych metod planowania eksperymentów sięga lat 30. XX, dla większości może być to zagadnienie nowe. Celem stosowania wielu takich metod jest odkrycie, w jaki sposób zmienne wejściowe wpływają na zmienne wyjściowe (Pietraszek 2004, s. 179-186). Często wykonuje się eksperymenty zmieniając więcej niż jedną zmienną, ponieważ wykonywanie operacji po jednej zmiennej jest kosztowne oraz prowadzić może do błędnych interpretacji oraz ryzyka braku wykrycia współdziałania zmiennych (Gadomska-Gajadur i in. 2020, s. 13). Ponadto, jak podaje G. Harańczyk, planowanie doświadczeń może prowadzić do innowacyjności oraz ulepszania posiadanej technologii bez konieczności ponoszenia wysokich kosztów (Harańczyk 2009, s. 1-10).

Część eksperymentalna i metodologia badań

Synteza poli(bursztynianu gliceryny)

Wykonano syntezę poli(bursztynianu gliceryny) w skali wielkolaboratoryjnej. Optymalizacja warunków syntezy była przedmiotem wcześniejszych badań w zespole badawczym. W szklanym reaktorze o pojemności 2 l zaopatrzonym w płaszcz grzewczo-chłodzący oraz mieszadło mechaniczne umieszczono glicerynę oraz kwas bursztynowy w stosunku molowym 5,2:7,8. Synteza podzielona była na dwa etapy. Pierwszy z nich prowadzono w temperaturze 120°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Drugi etap rozpoczęto dodatkiem katalizatora (kwas *p*-toluenosulfonowy w roztworze metanolu). Prowadzono go w temperaturze 140°C i pod ciśnieniem 100 mbar. Otrzymano produkt w postaci przezroczystej żywicy, która wykazywała wysoką adhezję.

Sieciowanie termiczne

Przeprowadzono sieciowanie termiczne wcześniej otrzymanego poli(bursztynianu gliceryny), stosując centralny plan kompozycyjny z punktami gwiazdnymi. Sieciowania prowadzono w zakresie 26-154 min oraz 117-173°C, w zakresie mas 5,0-5,5 g. Wykonanych zostało 13 eksperymentów. Proces prowadzono

w suszarce laboratoryjnej z wymuszonym obiegiem powietrza. Następnie prowadzono wytrząsanie otrzymanych produktów z metanolem, wymywając fazę rozpuszczalną. Wyznaczono zawartość frakcji nierozpuszczalnej otrzymanych folii polimerowych. Z każdego punktu wykonano 3 powtórzenia wymywania próbek. Jako miarę niepewności wyznaczono odchylenie standardowe otrzymanych wyników.

Wykorzystanie otrzymanego modelu

Otrzymany model wykorzystano do wyznaczenia parametrów procesowych umożliwiających otrzymanie próbek o zawartości frakcji nierozpuszczalnej wynoszącej około 70%.

Wyniki i dyskusja

Produkt syntezy charakteryzowano metodami spektroskopii magnetycznego rezonansu jądowego, spektroskopii w podczerwieni oraz metodami miareczkowymi. Wykazano, że posiadał on nieprzereagowane grupy karboksylowe zdolne do dalszej reakcji, co jest niezbędne dla dalszego procesu polikondensacji oraz sieciowania.



Rysunek 6.1. Przedstawienie procesu sieciowania poli(bursztynianu gliceryny) w postaci „czarnej skrzynki”

Źródło: Opracowanie własne

W następnym etapie prowadzono sieciowania termiczne poli(bursztynianu gliceryny). Zbadano wpływ dwóch zmiennych wejściowych czasu (x_1) oraz temperatury (x_2) na proces sieciowania. Zmienną wyjściową była zawartość żelu (y_1), czyli frakcji nierozpuszczalnej w próbce. Proces przedstawiono w postaci tzw. „czarnej skrzynki” (rys. 6.1). Wykonano dwuczynnikowy plan centralny kompozycyjny z punktami gwiazdnymi (ramię gwiazdne, $\alpha = 1,41$). Obszar eksperymentu przedstawiono w tabeli 6.1.

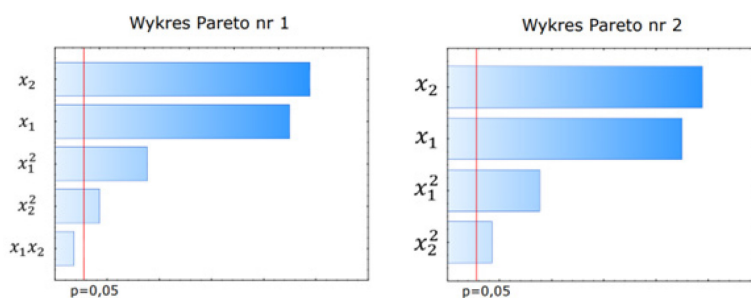
Tabela 6.1. Obszar eksperymentu (środek, jądro i ramiona gwiazdne planu)

Zmienna	Obszar eksperymentu				
	(-1,41)	(-1)	(0)	(1)	(1,41)
Czas, min	26,36	45,00	90,00	135,00	153,64
Temperatura, °C	116,7	125,0	145,0	165,0	173,3

Źródło: Opracowanie własne

Produkty sieciowania po ochłodzeniu do temperatury pokojowej oraz wydobyciu z foremek zostały ocenione ze względu na ich wygląd. Większość z nich miała defekty folii powstałe w wyniku wydzielania się małowcząsteczkowego produktu w postaci pary wodnej. W wyniku sieciowania otrzymano produkty o zawartości żeluz w zakresie 50-90%. Próbkz sieciowane w wyższych temperaturach charakteryzowały się większą liczbą i większym rozmiarem defektów, a także różniły się barwą – były żółte.

Następnie został opracowany matematyczny model procesu z wykorzystaniem oprogramowania Statistica (wersja 13.3). Na podstawie analizy wykresów Pareto (rys. 6.2) stwierdzono, że interakcja zmiennych nie jest w procesie statystycznie istotna. Z tego powodu pominięto iloczyn zmiennych w równaniu regresji. Otrzymano model o dobrym dopasowaniu, gdyż różnice pomiędzy wynikami eksperymentalnymi obliczonymi są małe.



Rysunek 6.2. Wykresy Pareto

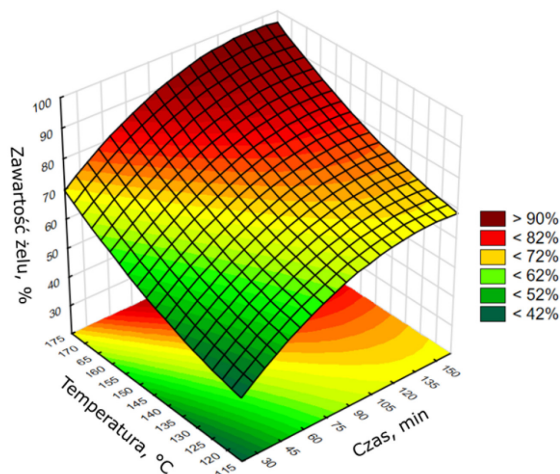
Źródło: Opracowanie własne za pomocą programu Statistica (wersja 13.3)

Równanie regresji w zmiennych kodowanych wyraża się wzorem (1). Przedstawiono interpretację graficzną modelu (rys. 6.3).

$$\hat{y}_1 = 73,8 + 8,58x_1 - 3,62x_1^2 + 9,33x_2 + 1,75x_2^2 \quad (1)$$

Wartości współczynników otrzymanego wielomianu pozwalają na ocenę efektów. Zauważyć należy, że człon równania o największej istotności statystycznej działa z największą mocą na badany proces, w tym przypadku jest to zmienna x_2 , czyli temperatura. Drugim w kolejności istotności statystycznej oraz wielkości efektu jest czas, zmienna x_1 . Efekty pochodzące od kwadratowych członów równania są mniejsze niż od członów liniowych. Na podstawie analizy wartości współczynników stwierdzono, że przy zmianie zmiennej wejściowej kodowanej x_2 z wartości równej -1 na 1 , co odpowiada zmianie temperatury sieciowania ze 125°C na 165°C , spodziewać się należy podwyższenia zawartości frakcji żelowej o około 19 punktów procentowych. Podobnie przy zmianie zmiennej wejściowej kodowanej x_1 z -1 na 1 , co odpowiada przejściu z wartości równej 45 min do wartości 135 min, spodziewać się należy podwyższenia zawartości frakcji nierozpuszczalnej o kolejne 17 punktów procentowych. Wartość wyrazu wolnego

wynosi około 73,8, co jest wartością zbliżoną do wyników uzyskanych w centrum planu. Jest to więc przesłanka do tego, aby sądzić, że na proces nie wpływają inne czynniki.



Rysunek 6.3. Powierzchnia odpowiedzi otrzymanego modelu

Źródło: Opracowanie własne za pomocą programu Statistica (wersja 13.3)

Następnie wybrano 3 punkty o różnych parametrach procesowych, aby dokonać porównania efektów sieciowań (tab. 6.2). Inne prace zespołu badawczego pozwalały otrzymywać próbki polimerów o zawartości żelu na poziomie równym około 70%. Podjęto więc próbę określenia warunków procesu, które umożliwią pozyskanie materiału o takich właściwościach. Nazwano je O.1, O.2 oraz O.3.

Tabela 6.2. Zmienne kodowane, zmienne naturalne oraz wyniki badań zawartości frakcji nierozpuszczalnej (wartości średnie) wraz z odchyleniem standardowym dla punktów O.1-O.3

L.p.	x_1		x_2		$\bar{y}_1, \%$	$S(y_1), \%$
	ZK	ZN, min	ZK	ZN, °C		
O.1	-0,533	66,00	0,150	148,0	70,45	0,40
O.2	0	90,00	-0,500	135,0	69,63	0,77
O.3	1,178	143,00	-1,250	120,0	69,0	1,4

Źródło: Opracowanie własne

Sieciowania wykonano, stosując taką samą metodologię jak w przypadku wykonanego planu eksperymentów. Wszystkie otrzymane produkty wykazały podobieństwo kolorystyczne oraz morfologiczne. Tak jak poprzednio w każdym

przypadku zaobserwowano powstające defekty. Wszystkie otrzymane próbki, uwzględniając odchylenie standardowe, pozwoliły osiągnąć zamierzony cel, czyli otrzymać materiał o zawartości żeluz około 70%. Najniższym odchyleniem standardowym charakteryzowały się próbki pochodzące z punktu O.1. Otrzymany na drodze eksperymentalnej udział fazy nierozpuszczalnej wynoszący $70,45 \pm 0,40\%$ jest satysfakcjonujący. Ten punkt wybrano jako punkt optymalny prowadzenia procesu. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu malało odchylenie standardowe otrzymanych wyników. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń wytypowano warunki pozwalające otrzymać folie polimerowe o zawartości żeluz równej 70%: czas sieciowania – 66 minut oraz temperatura sieciowania – 148°C .

Jako dodatkowe eksperymenty badawcze podjęto próbę otrzymania folii bez defektów, o których wcześniej wspomiano. Zmniejszono grubość dna naczynia do sieciowania, aby zintensyfikować proces wymiany ciepła. Wykorzystano do tego teflonową tackę o grubości 0,3 mm. Wykonano kolejne sieciowania. Próbki oznaczono sygnaturami od T.1 do T.3. Warunki sieciowania próbek T.1, T.2 i T.3 były takie same jak odpowiednio O.1, O.2 i O.3. Wyniki zebrano w tabeli 6.3.

Tabela 6.3. Zmienne kodowane, zmienne naturalne oraz wyniki badań zawartości frakcji nierozpuszczalnej (wartości średnie) wraz z odchyleniem standardowym dla punktów T.1-T.3

L.p.	x_1		x_2		$\bar{y}_1, \%$	$S(y_1), \%$
	ZK	ZN, min	ZK	ZN, $^{\circ}\text{C}$		
T.1	-0,533	66,00	0,150	148,0	69,9	1,1
T.2	0	90,00	-0,500	135,0	75,54	0,33
T.3	1,178	143,00	-1,250	120,0	73,2	1,5

Źródło: Opracowanie własne

Uzyskane wyniki cechują się większymi różnicami pomiędzy sobą niż wyniki z punktów O.1-O.3. Tylko w punkcie T.1 udało się uzyskać wynik na poziomie 70%, jednakże defektów nie udało się wyeliminować.

Podsumowanie

Interesującą właściwością poli(bursztynianu gliceryny) jest zdolność do sieciowania pod wpływem temperatury na drodze polikondensacji. Takie sieciowanie polimeru doprowadzić może do powstawania żeluz – fazy nierozpuszczalnej.

Potrzebny materiał do dalszego sieciowania pozyskano na drodze reakcji gliceryny z kwasem bursztynowym w stosunku molowym wynoszącym odpowiednio 5,2:7,8. Synteza poli(bursztynianu gliceryny) w przeprowadzonej skali wielkolaboratoryjnej była prowadzona w podwyższonej temperaturze

(> 100°C). Skorzystano z wcześniejszych wyników badań, które miały na celu optymalizację czasu trwania reakcji oraz temperatury.

Scharakteryzowanie produktu metodami spektroskopowymi potwierdziło otrzymanie poli(bursztynianu gliceryny). Wyznaczona liczba kwasowa potwierdziła, że obecne są grupy karboksylowe zdolne do dalszej reakcji.

Stosując matematyczne metody planowania eksperymentów, zbadano wpływ temperatury i czasu sieciowania termicznego i otrzymano produkty zawartości żelu w zakresie od 50% do 90%. Opracowano model matematyczny badanego procesu. Na podstawie analizy statystycznej określono, że na zawartość fazy żelowej w próbce najbardziej wpływa temperatura sieciowania, a następnie czas jego trwania. Prowadzenie procesu przez dłuższy czas i w wyższej temperaturze pozwala otrzymać polimer o wyższej zawartości fazy nierozpuszczalnej.

Wykorzystano model do odszukania warunków sieciowania pozwalających na otrzymanie próbek usieciowanych w 70%. Wytypowano optymalne warunki sieciowania do uzyskania założonego celu: czas sieciowania 66 min oraz temperatura 148°C.

W większości przypadków otrzymano polimerowe folie, które wykazywały defekty. Podjęto próby pozbycia się ich poprzez intensyfikację wymiany ciepła, zmieniając grubość dna naczynka do sieciowania. Próby zakończyły się niepowodzeniem.

Nie badano powiększenia skali sieciowania termicznego. Na badany proces mają wpływ takie zjawiska jak dyfuzja i wymiana ciepła. Technologicznie można sklasyfikować go jako proces związany z suszeniem, który jest jednym z trudniejszych do powiększania skali (Synoradzki, Wisiański 2019, s. 40) Podstawą do dalszych badań byłoby wprowadzenie trzeciej zmiennej wejściowej, np. ciśnienia, i sprawdzenie jego wpływu na proces sieciowania. Możliwe, że takie rozwiązanie pozwoliłoby na uzyskanie litych folii. Innym rozwiązaniem mogłoby być użycie prasy, która zapewniłaby podobny rozkład temperaturowy całej sieciowanej próbce.

Podziękowania

Przeprowadzone badania były finansowane w ramach działalności statutowej Politechniki Warszawskiej. Wyrazy podziękowania kierowane są do dr. inż. Michała Wrzecionka za wkład w niniejsze badania.

Literatura

1. Cai M., Liu H., Jiang Y., Wang J., Zhang S. (2019), *A High-Strength Biodegradable Thermoset Polymer For Internal fixation Bone Screws: Preparation, In Vitro and In Vivo Evaluation*, „Colloids and Surfaces B: Biointerfaces”, 183, 110445.
2. Gadomska-Gajadur A., Jańczewski D., Różycki C., Synoradzki L. (2020), *Projektowanie procesów technologicznych. Matematyczne metody planowania eksperymentów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.

3. Harańczyk G. (2009), *Planowanie doświadczeń jako droga do innowacyjności*, StatSoft Polska, https://media.statsoft.pl/_old_dnn/downloads/planowanie_doswiadczen.pdf (dostęp: 01.04.2024).
4. Kruk A., Gadomska-Gajadur A., Ruśkowski P. (2015), *Zastosowanie bioresorbowalnych rusztowań w inżynierii tkankowej*, [w:] Olszówka M., Maciąg K. (red.), *Nowoczesne trendy w medycynie*, s. 91-102, Fundacja Tygiel, Lublin.
5. Nicholson J.W. (2010), *Chemia polimerów*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
6. Pietraszek J. (2004), *Planowanie doświadczeń – możliwość czy konieczność*, StatSoft Polska, s. 179-186.
7. Synoradzki L., Wisiański J. (red.) (2019), *Projektowanie procesów technologicznych. Od laboratorium do instalacji przemysłowej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
8. Valerio O. Misra M., Mohanty A.K. (2018), *Poly(glycerol-co-diacids) Polyesters: From Glycerol Biorefinery to Sustainable Engineering Applications. A Review*, „ACS Sustainable Chemistry & Engineering”, 6(5), s. 5681-5693.
9. Wang Y., Ameer G.A., Sheppard B., Langer R. (2002), *A Tough Biodegradable Elastomer*, „Nature Biotechnology”, 20(6), s. 602-606.

Development of a Model for Obtaining Poly(Glycerol Succinate)

Abstract: The development of biomaterials and tissue engineering is constantly advancing. The search is on for new materials that can be used for biomedical purposes. There has been interest in hyperbranched polymers based on glycerol and dicarboxylic acids, an example of which is poly(glycerol succinate). This material is still poorly understood and its basic properties have been described in the literature. It can be synthesised by polycondensation of glycerol and succinic acid. The aim of this chapter was to investigate the influence of time and temperature in the process of thermal cross-linking of poly(glycerol succinate) on the content of the insoluble fraction contained in the sample. Materials were obtained with the content of this fraction ranging from 50% to 90%. A mathematical model of the process was obtained by using mathematical methods for experimental design. Based on the analysis of Pareto charts, it was found that the interaction of variables in the studied process is not statistically significant. The model describes the process well because the differences between the experimental values and the estimated values are small. The model was then used to determine the process conditions that would allow the production of polymer films with gel content of 70%. On the basis of the investigation, optimal cross-linking conditions were selected to achieve the desired objective: a cross-linking time of 66 minutes and a temperature of 148°C.

Keywords: design of experiments, gel content, polycondensation, poly(glycerol succinate), thermal crosslinking

Rozdział 7

Aqueous Biphasic Systems – Application in a Liquid-Liquid Extraction and a Correlation between Their Chemical Composition and Interfacial Potential

Kacper Michał Naumowicz

University of Białystok, Faculty of Chemistry

Abstract: Aqueous biphasic systems (ABSs) have become a topic of interest mainly due to their possible use in liquid-liquid extractions, replacing hazardous organic solvents. ABS might be formed by mixing a pair of solutes, which, under carefully selected conditions, can form two immiscible aqueous phases, each of them rich in one of the solutes. Frequently, ABSs are composed of ionic liquids (ILs), which, characterized by high chemical and thermal stability, improve their range of applicability. For this research, the representative IL – tributyl(tetradecyl)phosphonium chloride (P₄₄₄₁₄Cl) was chosen. The main focus of this work is to investigate metal ion extraction at ABS by studying the interfacial potential of the IL-based ABS. To achieve that, systems based on P₄₄₄₁₄Cl and NaCl with different relative mass composition were formed. Subsequently, aforementioned potential was investigated by placing miniaturised Ag/AgCl reference electrodes in each phase and measuring the interfacial open circuit potential. With the potential difference being an indication of unevenly distributed ions between two established phases, the chemical composition of each phase was examined, determining the concentration of sodium using ICP-MS and the concentration of phosphorus – by UV-Vis spectroscopy. Ultimately, the dependence of the potential on the ratio of anions' concentrations in both phases was determined.

Keywords: aqueous biphasic systems, ionic liquids, interfacial potential measurements

Introduction

Application of aqueous biphasic systems (ABSs) in liquid-liquid extraction techniques, serving as a possible replacement for commonly used volatile organic solvents, has been first mentioned in 1958, when dr. Per-Åke Albertsson noted their efficiency in the partition process of various biologically active compounds, e.g., proteins (Albertsson 1958, pp. 709-711). ABS might be obtained by mixing a pair of solutes (salt-salt, polymer-salt or polymer-polymer) in water, which despite both being water miscible, in carefully selected conditions like concentration and temperature, separate into two immiscible aqueous phases each of them rich in one of the solutes (Freire et al. 2012, pp. 4966-4967). Due to non-volatile

character of all of the used components, ABSs are considered to be more environmentally benign alternative to highly hazardous and volatile organic solvents, commonly used in extraction processes. Becoming a topic of scientific research, various ways of increasing the functionality of ABSs were examined, aiming to deal with the narrow polarity difference between the two phases. It was in 2003 when Rogers (Gutowski et al. 2003, pp. 6632-6633), along with his colleagues proposed composing ABS with a use of ionic liquids (ILs), which led to an extensive examination of IL-ABS systems for the recycling ionic liquids from aqueous solutions and as new separation techniques.

Ionic liquids

Ionic liquids are usually described as organic salts, comprised entirely of ions (often with an organic cation), defined by their melting point at around 100°C (Freire 2016, pp. 2-4). In regards to their ability to interchange their corresponding cationic/anionic moieties it is believed that there is almost no ceiling in the number of possible existing different ionic liquids, with it being estimated to exceed 10^{18} . Moreover, their ionic nature leads to ILs displaying outstanding properties, such as both thermal and chemical stabilities, non-flammability and a wide liquid temperature range (Ho et al. 2013, p. 263). Having in mind its applicability in forming ABS however, their ability to modify their polarities and affinities by manipulating their combinations and ionic design is crucial, overcoming the issue of narrow polarity difference in standard systems. Moreover, replacing polymers by ionic liquids in the formation of ABS resolves an issue of slow phase separation noted for highly viscous polymer-based aqueous biphasic systems. Phosphonium-based ionic liquid phases are reported to be significantly less viscous (4-11 mPa s) than common polymer-rich ones (± 40 mPa s) for similar mass fraction compositions (Louros et al. 2010, pp. 1785-1786). Said lower viscosity might be crucial in terms of a mass transfer during the extraction process and simplify it while working with bigger systems volume-wise.

Given these compounds are synthesised during complex procedures and are often claimed to also be highly toxic and not well-biodegradable, their use is seen by some as controversial and not in particular a “green” replacement for the organic solvents. However, their non-volatile nature character should always be put into consideration as a key advantage in comparison to aforementioned volatile and often toxic solvents currently in used in the industry.

Background to the research

The objective set for this chapter¹ was to study the interfacial potential of the IL-ABS system in order to investigate metal ion extraction at ABS. The representative

¹ This work has been inspired by the research of PhD Grégoire Herzog of *French National Centre for Scientific Research | CNRS·LCPME* and supported by Erasmus+ Student Mobility for Traineeships programme (SMT)

ionic liquid chosen for this study was tributyl(tetradecyl)phosphonium chloride $P_{44414}Cl$, a salt consisting of quaternary phosphonium bonded with four alkyl chains, which structure is presented on figure 7.1.

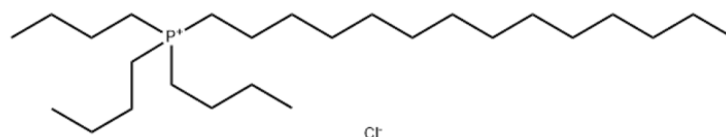


Figure 7.1. Tributyl(tetradecyl)phosphonium chloride($P_{44414}Cl$) molecular structure

Source: Own elaboration

For the sake of previously mentioned measurements, a series of aqueous biphasic systems were created, with the volume ratios of $P_{44414}Cl$ (1 M) : NaCl (4 M) being: 2:1, 7:5, 13:11, 1:1, 1:2 and 1:3, summing up to 9 ml total for one system. Then, samples were left alone for some time (not more than a couple of hours) for the phases to form. Acquired phases varied in volume from the proportions initially used, the similar volumes both before and after the formation of the ABS was noted only for 7:5 $P_{44414}Cl$ (1 M) : NaCl (4 M) ratio. A diagram reflecting the formation of an aqueous two-phase system based on IL is presented in figure 7.2:

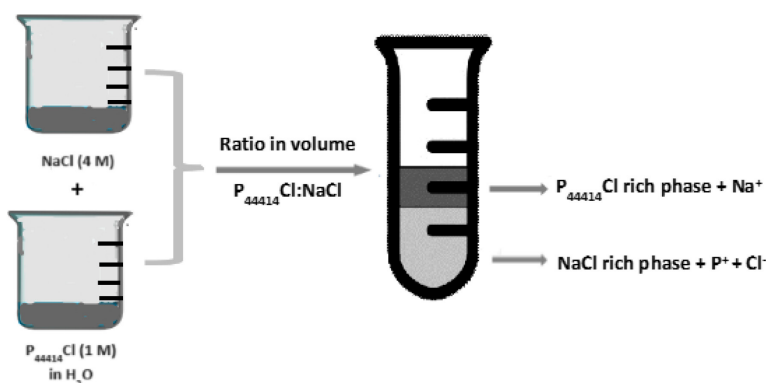


Figure 7.2. Formation of IL-based aqueous biphasic system

Source: Own elaboration

Afterwards, measurements were carried out to correlate the interfacial potential difference with the chemical composition and the activity coefficients of both phases for a better understanding of the role of potential in metal ion extractions at ABS. A potential difference noted between the two phases of achieved system is an indication of unevenly distributed cations and anions between two established phases and is described by the following equation:

$$\Delta_o^w \Phi = \Delta_o^w \Phi_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^o}{a_i^w}$$

in which:

$\Delta_o^w \Phi$ – Galvani potential difference;

$\Delta_o^w \Phi_i^0$ – standard transfer potential of the ion i ;

z_i – charge of ion i ;

a_i^o – ion activity in the organic phase;

a_i^w – ion activity in the aqueous phase;

R – the gas constant;

T – the temperature;

F – the Faraday constant,

I – the ionic strength.

Measuring the potential

The interfacial potential of the IL-ABS system was examined in order to investigate metal ion extraction at ABS. The formation of aqueous biphasic system based on $P_{44414}Cl$ and $NaCl$ was investigated for different relative mass composition. Potential values (fig. 7.3A) were obtained using two miniaturised silver/silver chloride reference electrodes in the ABS, one in each phase (fig. 7.3B), which measured the interfacial open circuit potential (ΔE).

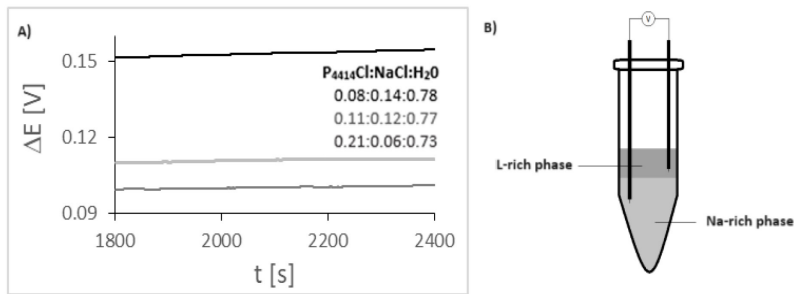


Figure 7.3. (A) Schematic representation of the experimental set-up; (B) Interfacial open circuit potential of aqueous biphasic systems for various initial relative mass composition of the ternary system $P_{44414}Cl : NaCl : H_2O$

Source: Own elaboration

Measurements were performed until obtaining a stable value under controlled, constant temperature of $30^\circ C$. In order to maximise the effectiveness of the measurements of a potential difference between the two phases, leakless, bipolar reference electrodes were constructed with their properties tested to ensure their functionality and durability. With both gold and silver wires being damaged by a phosphorus rich phase in the biphasic system, platinum was chosen for further

experiments. To prepare the electrode, aforementioned platinum wire was sealed in a capillary tube filled with 1 M KCl solution and covered from the top with a copper cap. That way miniaturised reference electrodes were created, which also ensure a lack of leakage of the reference electrode's filling solution to the sample since there is no direct contact between these two phases.

Defining the system composition

Microwave digestion

To determine the composition of an achieved ABS system, a sample underwent the microwave digestion. This method was applied in order to improve the recoveries for phosphorus on the analysis by ICP-MS, since the initial measurements indicated only about 2% of expected phosphorus concentration. Having that in mind, an assumption was made that poor recoveries are a result of an unwanted interaction between $P_{44414}Cl$ with the plasma or ion optics, hence, breaking the surfactant's alkyl chains by thermal decomposition came as a solution.

To perform the microwave digestion in an acidic environment, 0,5 ml of one of the investigated ABS's phases was mixed with 1 mL H_2O and 6 mL of 65% nitric acid. These low volumes of analysed ABS prevented the solution from overheating and overpressure.

Composition measurements

Quantity of Na^+ ion was determined by ICP-MS, acquiring a calibration curve with a coefficient of 0,998 (fig. 7.4), which served as a confirmation of the usefulness of the method.

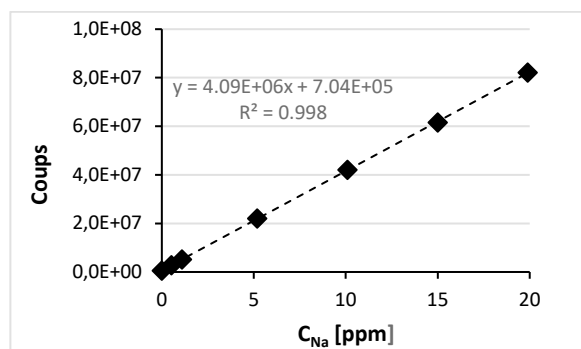


Figure 7.4. Sodium ICP-MS calibration curve

Source: Own elaboration

The number of moles of sodium determined for each phase in the examined aqueous biphasic systems has been displayed on figure 7.5.

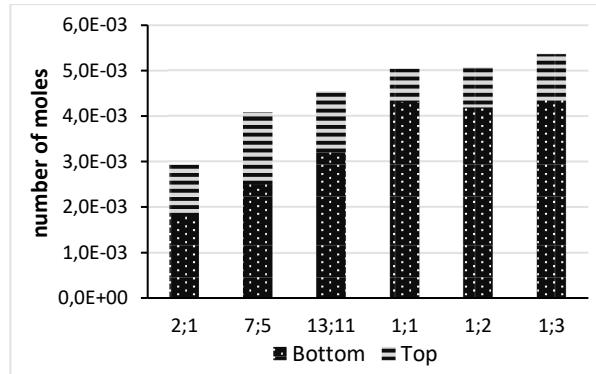


Figure 7.5. Number of moles of sodium in aqueous biphasic systems with different volume ratios

Source: Own elaboration

Initially, quantity of phosphorus ion was also determined by ICP-MS. However, despite improving the recovery of P^+ ions, the values were still far from satisfactory in the top phase of each system. Hence, the concentration of phosphorus was measured using UV-Vis spectroscopy. Along with achieving optimal recoveries of phosphorus for both phases, a calibration curve with a coefficient of 0,983 was obtained. Again, both the calibration curve and the number of moles of phosphorus measured for each phase in the examined ABS has been portrayed on the figure – figure 7.6 and figure 7.7, respectively. As expected, majority of sodium cations has been located in the bottom phase of each system, with phosphorus ions being a main component of top parts. However, these measurements also served as an explanation of noted volume difference for each phase before and after forming an ABS. Obtained results also confirm the uneven distribution of ions between the two phases, hence the previously examined interfacial potential difference.

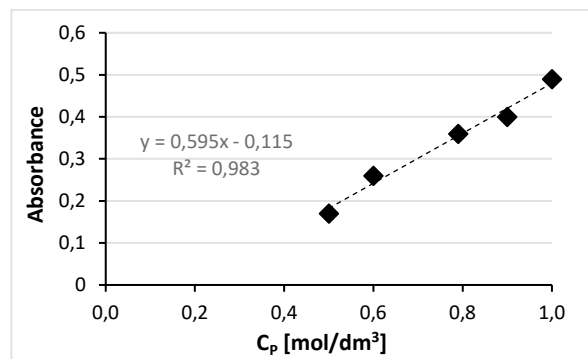


Figure 7.6. Phosphorus UV-Vis calibration curve

Source: Own elaboration

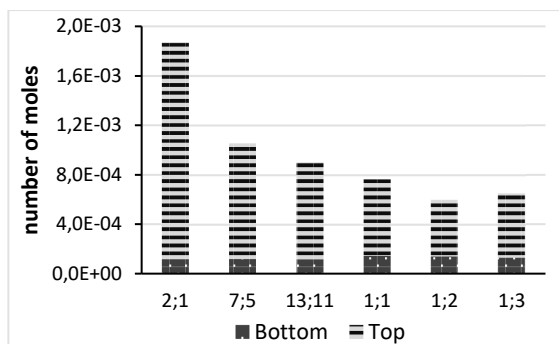


Figure 7.7. Number of moles of phosphorus in aqueous biphasic systems with different volume ratios

Source: Own elaboration

Correlating chemical composition and interfacial potential difference

After gathering the necessary data concerning both the potential and the composition of analyzed system, the dependence of the potential on the ratio of phosphorus/sodium anions concentrations in both phases was determined and presented on figure 7.8.

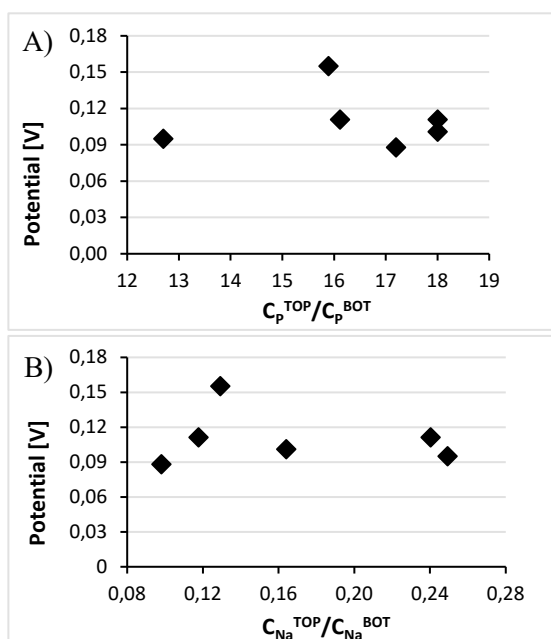


Figure 7.8. The dependence of the potential on the ratio of (A) phosphorus (B) sodium ions concentrations in both phases

Source: Own elaboration

Apart from the assumed correlation between the previously described parameters, acquired results do not clearly indicate said connection. The potential values seem not to vary too much as a result of shifting the ratio of phosphorus/sodium anions concentrations in both phases, with the values ranging from 0,088 V to 0,155 V with no defined trend. This might be caused by several difficulties that needed to have been overcome during the stage of collecting data, e.g., struggles with keeping the stable temperature conditions measuring the potential. Therefore, the experiment requires further investigation to achieve more meaningful outcome.

Summary

Aqueous biphasic systems have become a topic of interest for researchers all over the world mostly because they are a possible alternative to highly hazardous organic solvents involved in liquid-liquid extractions. The goal of this study was to examine the interfacial potential of the ABS and correlate it with the composition of each phase in order to investigate metal extraction at ABS. To achieve that, a stable electrode indestructible by ion present in the solution has been constructed. Then, stable potential values over a long period of time were obtained. Due to the potential difference being an indication of unevenly distributed cations and anions between two established phases the chemical composition of each phase was examined with the concentration of sodium being obtained using ICP MS and the concentration of phosphorus by UV-Vis spectroscopy. After calculating the concentration of anions, the dependence of the potential on the ratio of anions concentrations in both phases was determined. However, to achieve more meaningful data, the experimental protocol needs to be updated and investigated further.

Literature

1. Albertsson P.A. (1958), *Partition of Proteins in Liquid Polymer – Polymer Two-Phase Systems*, “Nature”, 182(4637), pp. 709-711.
2. Freire M.G., Cláudio A.F.M., Araújo J.M.M., Coutinho J.A.P., Marrucho I.M., Lopes J.N.C., Rebelo L.P.N. (2012), *Aqueous Biphasic Systems: A Boost Brought about by Using Ionic Liquids*, “Chemical Society Reviews”, 41(14), pp.4966-4995.
3. Gutowski K.E., Broker G.A., Willauer H.D., Huddleston J.G., Swatloski R.P., Holbrey J.D., Rogers R.D. (2003), *Controlling the Aqueous Miscibility of Ionic Liquids: Aqueous Biphasic Systems of Water – Miscible Ionic Liquids and Water – Structuring Salts for Recycle, Metathesis, and Separations*, “Journal of the American Chemical Society”, 125(22), pp. 6632-6633.
4. Freire M.G. (2016), *Introduction to Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems (ABS)*, [in:] Freire M.G. (ed.), *Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems*, pp. 1-25, Springer Berlin, Heidelberg.
5. Ho T.D., Zhang C., Hantao L.W., Anderson J.L. (2013), *Ionic Liquids in Analytical Chemistry: Fundamentals, Advances, and Perspectives*, “Analytical Chemistry”, 86(1), pp. 262-285.

6. Louros C.L.S., Cláudio A.F.M., Neves C.M.S.S., Freire M.G., Marrucho I.M., Pauly J., Coutinho J.A.P. (2010), *Extraction of Biomolecules Using Phosphonium-Based Ionic Liquids + K_3PO_4 Aqueous Biphasic Systems*, "International Journal of Molecular Sciences", 11(4), pp. 1777-1791.

Wodne układy dwufazowe – zastosowanie w ekstrakcji ciecz – ciecz i związek pomiędzy ich składem chemicznym a potencjałem międzyfazowym

Streszczenie: Wodne układy dwufazowe (ABSs) stały się przedmiotem zainteresowania głównie ze względu na możliwość ich zastosowania w ekstrakcjach ciecz – ciecz, zastępując nieprzyjazne dla środowiska rozpuszczalniki organiczne. ABS może być tworzony przez zmieszanie pary substancji rozpuszczonych, które w starannie dobranych warunkach mogą utworzyć dwie niemieszające się fazy wodne, przy czym każda bogata będzie w jedną z substancji rozpuszczonych. ABSs często składają się z cieczy jonowych (ILs), które, charakteryzując się dużą stabilnością chemiczną i termiczną, mogą poprawiać zakres ich stosowalności. Do badań wybrano reprezentatywny IL – chlorek tributylu(tetradecylo)fosfoniowy ($P_{44414}Cl$). Głównym celem tej pracy jest zbadanie ekstrakcji jonów metali w ABS poprzez określenie potencjału międzyfazowego ABS na bazie IL. W tym celu stworzono układy na bazie $P_{44414}Cl$ i $NaCl$ o różnym względnym składzie masowym. Następnie zbadano powyższy potencjał, umieszczając zminiaturyzowane elektrody odniesienia $Ag/AgCl$ w każdej fazie i mierząc międzyfazowy potencjał obwodu otwartego. W związku z tym, że uzyskana różnica potencjałów świadczy o nierównomiernym rozmieszczeniu jonów pomiędzy dwiema ustalonymi fazami, zbadano skład chemiczny każdej fazy, określając stężenie sodu metodą ICP-MS, a stężenie fosforu – metodą spektroskopii UV-Vis. Ostatecznie określono zależność potencjału od stosunku stężeń anionów w obu fazach.

Słowa kluczowe: ciecze jonowe, pomiary potencjału międzyfazowego, wodne układy dwufazowe

Rozdział 8

Nowe materiały elastomerowe o zwiększonej hydrofobowości

Aleksandra Smejda-Krzewicka, Konrad Mrozowski, Krzysztof Strzelec

Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny

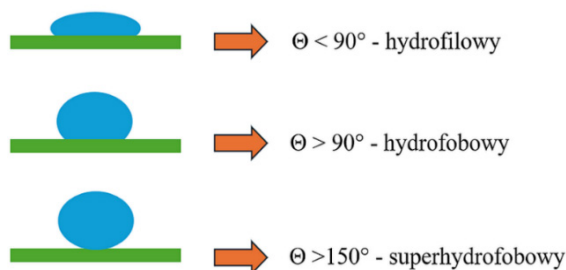
Streszczenie: W rozdziale przedstawiono charakterystykę nowych kompozycji elastomerowych odznaczających się zwiększoną hydrofobowością. Zaprezentowane materiały elastomerowe zawierały trzy kauczuki: butadienowo-styrenowy (SBR), etylenowo-propylenowo-dienowy (EPDM) lub silikonowy (MVQ), do sieciowania których zastosowano nadtlenek dikumylu (DCP). Jako napelniacze użyto krzemionkę pirogeniczną (Aerosil 380) oraz ziemię krzemionkową Neuburg (Sillitin V-88). Wyniki badań wykazały, iż kompozycja kauczuku butadienowo-styrenowego napełnionego Aerosilem uzyskała największy stopień usieciowania oraz najlepszą wytrzymałość mechaniczną. Ponadto wulkanizaty kauczuku EPDM cechowały się największą odpornością na starzenie termooksydacyjne. Wszystkie kompozycje elastomerowe okazały się hydrofobowe, przy czym napełnienie dualistyczne (Aerosil, Sillitin) poprawiło właściwości hydrofobowe w porównaniu do kompozycji bez napełniaczy. Ścieranie mechaniczne znacznie zmniejszyło kąty zwilżania wodą ze względu na chropowatość powierzchni. Starzenie termooksydacyjne zwiększyło kąt zwilżania wodą, wskazując, że materiały te zachowują hydrofobowość nawet pod wpływem czynników środowiskowych, dzięki czemu nadają się do wykorzystania w różnych warunkach.

Słowa kluczowe: elastomery, hydrofobowość, kąt zwilżania, krzemionka pirogeniczna

Wprowadzenie

Termin „hydrofobowość” odnosi się do zdolności materiału do odpychania wody. Cecha ta jest pożądana w takich zastosowaniach jak membrany, uszczelki, izolacje oraz powłoki samoczyszczące lub antyoblodzeniowe (Wang 2015, s. 6260-6272.). Aby ocenić hydrofobowość materiałów elastomerowych, najczęściej używa się kąta zwilżania powierzchni (θ) (Liber-Kneć, Łagan 2014, s. 29-37), rozumianego jako kąt, który tworzy styczna do powierzchni kropli na powierzchni ciała stałego. Jeśli miara tego kąta jest stosunkowo niewielka (mniejsza niż 90°), mówi się o dużej zwilżalności powierzchni i o hydrofilowości produktu. Natomiast jeśli kąt przyjmuje wartości większe niż 90° , określa się wtedy taką powierzchnię jako hydrofobową o małej zwilżalności. Ponadto gdy $\theta > 150^\circ$,

uznaje się wtedy powierzchnię za superhydrofobową. Na rysunku 8.1 przedstawiono schematycznie profile kropli przy określonym kącie zwilżania (Yuan, Lee 2013, s. 3-34).



Rysunek 8.1. Kąty zwilżania dla wybranych powierzchni

Źródło: (Yuan, Lee 2013, s. 4)

Materiały hydrofobowe znajdują szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach. Ze względu na ich biokompatybilność i odporność na płyny są używane jako uszczelki, rurki i przewody w aparaturze medycznej (Pearce, O'Reilly 2021, s. 4466-4467). W elektronice pełnią rolę ochronną przed wilgocią i czynnikami środowiskowymi dla komponentów i urządzeń elektronicznych. W motoryzacji stosuje się je jako o-ringi, aby zapobiec wnikaniu wody i zwiększyć żywotność komponentów. Ponadto elastomery hydrofobowe wykorzystuje się do tworzenia wodoodpornych i oddychających materiałów do odzieży sportowej (Ahmad, Kan 2016, s.17-26).

Metodyka badań

Obiektem badań były kauczuki: EPDM (kauczuk etylenowo-propylenowodienowy) o nazwie handlowej Keltan 314, wyprodukowany przez firmę Royal DSM, MVQ (kauczuk silikonowy) o zawartości grup winylowych 0,07%, wyprodukowany przez firmę Zakład Chemiczny „Silikony Polskie” Sp. z o.o, Nowa Sarzyna, Polska, oraz SBR (kauczuk butadienowo-styrenowy) marki KER 1500 firmy Synthos SA, zawierający około 23,5% związanego styrenu. Do sieciowania użyto DCP (nadtlenek dikumylu) o stopniu czystości 99%, wyprodukowany przez firmę Sigma Aldrich. Dodatkowo elastomery napełniono krzemionką pirogeniczną (Aerosil 380) o powierzchni właściwej (BET) 380 m²/g i rozmiarze cząstek 0,07 μm oraz pH = 3,7-4,5, wyprodukowaną przez firmę Evonik Corporation, USA, oraz ziemię krzemionkową Neuburg (Sillitin V-88) o powierzchni właściwej (BET) 8 m²/g, rozmiarze cząstek 18 μm i pH = 8,5, wyprodukowaną przez firmę Hoffmann Mineral, Niemcy. W tabeli 8.1 zestawiono składy mieszanek.

Za pomocą walcarki laboratoryjnej o wymiarach walców: średnica 200 mm, długość 450 mm, przy temperaturze walców równej 20-25°C, zostały sporządzone mieszanki kauczukowe. Najpierw kauczuk został uplastyczniony, następnie

wprowadzono napełniacze, a na końcu nadtlenek dikumylu jako środek sieciujący. Całkowity czas sporządzania mieszanek wynosił około 10 min. Kolejno mieszanek zebrano i kondycjonowano w temperaturze pokojowej. W celu przeprowadzenia sieciowania zbadano właściwości wulkametryczne badanych kompozycji elastomerowych za pomocą reometru ALPHA MDR 2000, według normy ASTM D5289-17 w temperaturze 160°C.

Tabela 8.1. Składy mieszanek i czasy wulkanizacji

Składnik	Części wagowe								
	SBR	100	100	100	-	-	-	-	-
EPDM	-	-	-	100	100	100	-	-	-
MVQ	-	-	-	-	-	-	100	100	100
DCP	1,35								
Aerosil	-	30	15	-	30	15	-	30	15
Sillitin	-	-	15	-	-	15	-	-	15
Symbol	SBR	SBR/A	SBR/AS	EPDM	EPDM/A	EPDM/AS	MVQ	MVQ/A	MVQ/AS
t _w [min]	20	20	20	20	8	8	3	3	3

SBR – kauczuk butadienowo-styrenowy; EPDM – kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy); MVQ – kauczuk silikonowy; DCP– nadtlenek dikumylu; t_w – czas sieciowania

Źródło: Opracowanie własne

Sieciowanie mieszanek zostało przeprowadzone poprzez umieszczenie próbek w stalowych formach między półkami prasy, które były ogrzewane elektrycznie w temperaturze 160°C oraz pod ciśnieniem 200 bar. Czasy sieciowania zestawiono w tabeli 8.1. Następnie oznaczono pęcznienie równowagowego w toluenie (ASTM D 471), wytrzymałość na rozciąganie przed i po starzeniu w 70°C przez 7 dni (Zwick1435/Roell 246 GmbH & Co. KG, Ulm, Niemcy). Ponadto oznaczono kąt zwilżania powierzchni elastomerowych. Pomiar wykonano za pomocą goniometru firmy DataPhysics Instruments GmbH OCA 15EC (Filderstadt, Niemcy), a kąt zwilżania wyliczono za pomocą programu SCA 20 (Filderstadt, Niemcy). Pomiary wykonano dla trzech rodzajów próbek: niemodyfikowanych, poddanych ścieraniu mechanicznemu oraz poddanych starzeniu termooksydacyjnemu.

Wyniki badań i dyskusja

Stopień usieciowania badanych mieszanek elastomerowych

Charakterystykę kinetyki sieciowania wykonuje się w celu zbadania czasu niezbędnego do usieciowania mieszanek kauczukowej. W tabeli 8.2 zestawiono wyniki tego badania. Analizując rezultaty, należy odnotować, iż kauczuk silikonowy usieciowany DCP ma najkrótszy czas wulkanizacji (t₉₀ = 1,87 min), jednakże wprowadzanie do niego napełniaczy powoduje wydłużenie się czasu sieciowania. Zależność ta związana jest z ograniczeniem dyfuzji środków

sieciujących i ograniczenia dostępnych miejsc reakcji. Efekt ten prowadzi do zmniejszenia szybkości wulkanizacji (Song i in. 2016). Natomiast dla wulkanizatów EPDM wprowadzenie napełniaczy spowodowało skrócenie czasu sieciowania. Największy maksymalny moment skrętny uzyskała próbka SBR/A (49,07 dNm), co świadczy o wysokim stopniu usieciowania tej kompozycji. W celu potwierdzenia stopnia usieciowania badanych wulkanizatów przeprowadzono badanie pęcznienia równowagowego. Największy stopień usieciowania ($\alpha_c = 0,318$) uzyskała próbka SBR/A. Należy zauważyć, że wprowadzenie napełniaczy do kompozycji EPDM spowodowało zmniejszenie α_c . W przypadku pozostałych produktów napełniacze nie wpływały znacząco na stopień usieciowania.

Tabela 8.2. Właściwości wulkametryczne i stopień usieciowania badanych kompozycji

Wulkanizaty	t_{02} [min]	t_{90} [min]	M_{max} [dNm]	Q_v [ml/ml]	α_c [-]
SBR	1,34	17,59	12,79	$3,53 \pm 0,15$	$0,284 \pm 0,013$
SBR/A	0,65	17,34	49,07	$3,31 \pm 0,86$	$0,318 \pm 0,003$
SBR/AS	0,67	14,33	26,81	$3,43 \pm 0,06$	$0,291 \pm 0,004$
EPDM	1,95	21,92	13,37	$3,70 \pm 0,11$	$0,270 \pm 0,003$
EPDM/A	0,43	4,18	8,36	$15,0 \pm 0,7$	$0,070 \pm 0,004$
EPDM/AS	2,57	7,39	6,70	$22,5 \pm 1,5$	$0,043 \pm 0,002$
MVQ	1,15	1,87	3,06	$5,61 \pm 0,08$	$0,178 \pm 0,002$
MVQ/A	0,57	2,82	18,84	$3,91 \pm 0,05$	$0,256 \pm 0,003$
MVQ/AS	0,68	12,40	11,43	$5,10 \pm 0,18$	$0,196 \pm 0,007$

t_{02} – czas podwulkanizacji, t_{90} – czas wulkanizacji, M_{max} – maksymalna wartość momentu skrętnego, Q_v – pęcznienie równowagowe, α_c – stopień usieciowania

Źródło: Opracowanie własne

Właściwości wytrzymałościowe przed i po starzeniu termooksydacyjnym wulkanizatów

Badanie wytrzymałości na rozciąganie jest metodą, która pozwala ocenić potencjalne zastosowania produktów gumowych. W tabeli 8.3 przedstawiono wyniki badania wytrzymałości na rozciąganie. W przypadku wulkanizatów SBR i MVQ dodanie napełniaczy znacznie zwiększyło wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu (dla MVQ z 0,32 MPa do 4,70 MPa). Próbkę napełnioną dualistycznie wykazywały jednak mniejszą wytrzymałość na rozciąganie w porównaniu do wulkanizatów zawierających tylko krzemionkę. Największą wytrzymałość na rozciąganie (6,35 MPa) osiągnęła próbka SBR/A. Ponadto kompozycje MVQ/AS i MVQ/A wykazały największe wydłużenie względne przy zerwaniu, odpowiednio 1282% i 808%, a włączenie Aerosilu i Sillitinu do kauczuku EPDM zwiększyło względne wydłużenie wulkanizatu do 330%.

Tabela 8.3. Właściwości mechaniczne badanych wulkanizatów

Oznaczenie wulkanizatów	TS _b [MPa]	E _b [%]	TS _b * [MPa]	E _b * [%]	K [-]
SBR	1,22 ± 0,11	112 ± 10	1,61 ± 0,14	115 ± 3	1,35
SBR/A	6,35 ± 0,45	171 ± 14	7,11 ± 0,53	149 ± 13	0,98
SBR/AS	3,34 ± 0,29	142 ± 13	4,31 ± 0,26	153 ± 27	1,39
EPDM	1,22 ± 0,15	174 ± 15	1,80 ± 0,03	273 ± 22	2,31
EPDM/A	1,12 ± 0,07	60 ± 6	1,38 ± 0,05	27 ± 1	0,55
EPDM/AS	1,00 ± 0,11	330 ± 30	1,11 ± 0,08	207 ± 19	0,70
MVQ	0,32 ± 0,02	95 ± 5	0,39 ± 0,01	88 ± 5	1,13
MVQ/A	4,70 ± 0,45	808 ± 60	4,35 ± 0,34	726 ± 60	0,83
MVQ/AS	3,56 ± 0,30	1282 ± 34	3,26 ± 0,24	687 ± 35	0,49

TS_b – wytrzymałość na rozciąganie przed starzeniem, E_b – wydłużenie względne przed starzeniem, TS_b* – wytrzymałość na rozciąganie po starzeniu, E_b* – wydłużenie względne po starzeniu, K – współczynnik starzenia

Źródło: Opracowanie własne

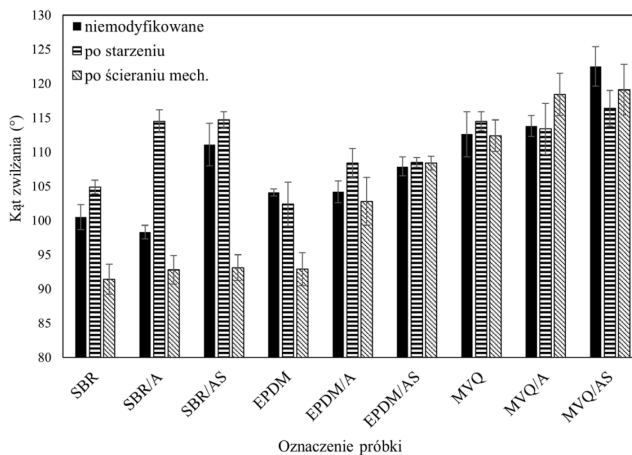
Po starzeniu termooksydacyjnym badanych wulkanizatów wytrzymałość na rozciąganie uległa poprawie, co może być wynikiem dosieciowania układu, prowadzącego do większej liczby wiązań poprzecznych i zwiększonej wytrzymałości. Wulkanizat kauczuku butadienowo-styrenowego napełniony krzemionką miał największą wytrzymałość na rozciąganie po starzeniu (7,11 MPa). Największe wydłużenie względne po starzeniu zaobserwowano dla wulkanizatu MVQ/A (726%), a najmniejsze dla EPDM/A (27%). W przypadku kompozycji MVQ/AS zaobserwowano znaczne pogorszenie wydłużenia względnego (z ponad 1200% na 687%). Wulkanizat EPDM wykazał się najlepszą odpornością na starzenie (K = 2,31).

Kąt zwilżania oraz hydrofobowość wulkanizatów

Ze względu na różne warunki, w jakich pracują materiały gumowe, ważne jest, aby charakter powierzchni nie ulegał zmianie, zwłaszcza dla takich produktów jak uszczelki, uszczelnienia, powłoki lub membrany. Na rysunku 8.2 zestawiono wyniki kąta zwilżania dla badanych wulkanizatów.

Próbki różniły się pod względem wartości kąta zwilżania wodą, przy czym wulkanizat MVQ/AS wykazał największy kąt zwilżania (122,5°) dzięki obecności licznych wiązań siloksanowych i interakcji polimer – napełniacz. Reasumując, kompozycje z kauczuku silikonowego były najbardziej hydrofobowe, a napełnione próbki w większości były bardziej hydrofobowe niż próbki referencyjne. Wulkanizaty dualistycznie napełnione wykazywały większe wartości kąta zwilżania niż materiały z samą krzemionką. Ścieranie spowodowało zmniejszenie kątów zwilżania głównie poprzez osłabienie interakcji elastomer – napełniacz

i migrację napełniacza na powierzchnię. Starzenie termooksydacyjne nie miało negatywnego wpływu na hydrofobowość próbek.



Rysunek 8.2. Kąt zwilżania wulkanizatów SBR, EPDM i MVQ: niemodyfikowanych, poddanych starzeniu, poddanych ścieraniu mechanicznemu
Źródło: Opracowanie własne

Podsumowanie

Badane kompozycje zachowały swój hydrofobowy charakter nawet po ekspozycji na starzenie termooksydacyjne i ścieranie mechaniczne, a w niektórych przypadkach ich hydrofobowość wzrosła. Kauczuk MVQ wykazywał największe wartości kąta zwilżania, prawdopodobnie ze względu na liczne wiązania siloksanowe (Si-O-Si) i silne interakcje napełniacz – elastomer. Kompozycja SBR/A wykazywała najlepsze właściwości mechaniczne. Napełnienie dualistyczne poprawiło właściwości mechaniczne, ale w mniejszym stopniu niż zastosowanie samej krzemionki. Wytrzymałość na rozciąganie wzrosła dla wszystkich wulkanizatów po starzeniu termooksydacyjnym, przy czym EPDM wykazał najwyższą odporność na starzenie. Dobre właściwości hydrofobowe rysują perspektywy na zastosowanie tych materiałów jako membrany, uszczelki lub powłoki.

Literatura

1. Ahmad I., Kan C. (2016), *A Review on Development and Applications of Bio-Inspired Superhydrophobic Textiles*, „Materials”, 9(11), s. 17-26.
2. Liber-Kneć A., Łagan S. (2014), *The Use of Contact Angle and the Structure Free Energy as the Surface Characteristics of the Polymers Used in Medicine*, „Polimery Medyczne”, 44(1), s. 29-37.
3. Pearce A.K., O'Reilly R.K. (2021), *Polymers for Biomedical Applications: The Importance of Hydrophobicity in Directing Biological Interactions and Application Efficacy*, „Biomacromolecules”, 22(11), s. 4459-4467.

4. Song L., Li Z., Chen L., Zhou H., Lu A., Li L. (2016), *The Effect of Bound Rubber on Vulcanization Kinetics in Silica Filled Silicone Rubber*, „RSC Advances”, 6(103), 101475.
5. Wang N., Xiong D., Deng Y., Shi Y., Wang K. (2015), *Mechanically Robust Superhydrophobic Steel Surface with Anti-Icing, UV-Durability, and Corrosion Resistance Properties*, „ACS Applied Materials and Interfaces”, 7(11), s. 6260-6272.
6. Yuan Y., Lee T.R. (2013), *Contact Angle and Wetting Properties*, [w:] Bracco G., Holst B. (red.), *Surface Science Techniques*, s. 3-34, Springer Berlin, Heidelberg.

Novel Elastomeric Materials with Enhanced Hydrophobicity

Abstract: The chapter investigated new hydrophobic elastomer compositions comprising three types of rubber (styrene-butadiene – SBR, ethylene-propylene-diene – EPDM, and silicone – MVQ) cured with dicumyl peroxide and two fillers (Aerosil and Sillitin). The results showed that the composition of styrene-butadiene rubber filled with Aerosil obtained the highest degree of cross-linking and the best mechanical strength. Moreover, the vulcanizates of EPDM rubber had the highest resistance to thermo-oxidative aging. The hydrophobicity of the compositions was assessed via water contact angle measurement in three scenarios. All compositions were hydrophobic, with the dualistic fillers enhancing hydrophobicity compared to unfilled compositions. Thermo-oxidative aging increased water wetting angles, indicating sustained hydrophobicity even under environmental exposure, making them suitable for diverse conditions.

Keywords: contact angle, elastomers, hydrophobicity, pyrogenic silica

Rozdział 9

Nanocząstki ZnO w urządzeniach fotowoltaicznych

Barbara Pacyna¹, Wojciech Kłos¹, Michał Wełna¹, Krzysztof Matus²
Katarzyna Wojtasik¹

¹ Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki, Koło Naukowe NANowo

² Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Badania Materiałów

Streszczenie: W rozdziale przedstawiono wyniki badań struktur typu rdzeń-otoczka, w których rdzeń stanowi tlenek cynku, natomiast otoczką jest tlenek krzemu (IV). Zaprezentowano metodę wytwarzania, w której zmieniano ilość wodorotlenku potasu. Wytworzonym strukturom wyznaczono średnicę hydrodynamiczną cząstek w dyspersji wodnej i etanolowej. Wykonano pomiar absorpcji i fotoluminescencji oraz obrazowano przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej. Uzyskane wyniki wskazują na wpływ ilości dodanego wodorotlenku potasu na wielkość struktur. Pomiary absorpcji w zakresie UV-Vis ujawniły charakterystyczny pik absorpcji dla wszystkich struktur, którego położenie zależne jest od rozmiaru nanocząstek. Widma fotoluminescencji zarejestrowano w zielonym zakresie widma widzialnego promieniowania elektromagnetycznego dla wszystkich próbek. Obrazowanie mikroskopem pokazało obecność struktur sferycznych, zaglomerowanych. Przedstawiona w rozdziale metoda syntezy struktur ZnO@SiO₂ może być wykorzystana do wytwarzania materiałów do zastosowań w fotowoltaice.

Słowa kluczowe: core-shell, nanocząstki, tlenek cynku, urządzenia fotowoltaiczne

Wprowadzenie

Współczesny świat boryka się z wieloma problemami ekologicznymi. Z tego powodu coraz większy nacisk kładzie się na wykorzystanie odnawialnych źródeł energii (OZE), czyli takich, które uzupełniają się w sposób naturalny. Jednym z OZE jest energia słoneczna, którą można przekształcić bezpośrednio m.in. na energię elektryczną, stosując do tego ogniwa słoneczne. Obecnie ogniwa fotowoltaiczne dzieli się na cztery generacje. I generacja to ogniwa krzemowe. Są one najbardziej powszechne i skomercjalizowane, można je zauważyć często na dachach budynków prywatnych oraz instytucji publicznych. Mają one efektywność sięgającą 27% (NREL 2024). W obrębie ogniw krzemowych wyróżnia się ogniwa monokrystaliczne i ogniwa polikrystaliczne. II generacja to ogniwa cienkowarstwowe. Zalicza się do nich ogniwa CIGS (*Copper Indium Gallium and Selene* –

miedź, ind, gal i selen), ogniwa z tellurku kadmu (CdTe), ogniwa arsenku galu (GaAs) oraz ogniwa z krzemu amorficznego. Mają one niższą wydajność – na poziomie około 23% w warunkach laboratoryjnych (NREL 2024). III generację ogniwi fotowoltaicznych stanowią technologie w fazie badań i zalicza się do nich ogniwa barwnikowe z kropkami kwantowymi oraz organiczne. Niektóre źródła wyszczególniają również IV generację ogniwi, do których zalicza się ogniwa hybrydowe, stanowiące połączenie dwóch lub więcej ogniwi różnego typu i ogniwa perowskitowe.

Tlenek cynku (ZnO), jako półprzewodnik typu n, znajduje zastosowanie w różnych typach ogniwi słonecznych, np. w organicznych ogniwach słonecznych (*Organic Solar Cells*, OSC) oraz w tzw. hybrydowych ogniwach słonecznych (*Hybrid Solar Cells*, HSC), wykorzystujących połączenie materiałów organicznych i nieorganicznych (Huang, Yinb, Zheng 2011). Może on pełnić funkcję akceptora elektronów w postaci m.in. struktur typu BHJ, nanodrutów lub warstwy podwójnej (Apostoluk i in. 2012). Tlenek cynku może być także użyty jako warstwa buforowa lub jako przezroczysta elektroda. W każdym z tych zastosowań kluczowe znaczenie ma morfologia powierzchni i cechy strukturalne zastosowanego ZnO, przy czym szczególnie interesujące są układy o wymiarach nanometrycznych (nanocząstki lub nanodruły). Zastosowanie nanostruktur ZnO typu core-shell może mieć znaczący wpływ na parametry optyczne i w konsekwencji wydajność ogniwi OSC i HSC, co pokazują wyniki licznych badań prowadzonych z użyciem różnych konfiguracji core-shell, m.in. ZnO@SiO₂ (Li i in. 2019), ZnO@TiO₂ (Ahmadi i in. 2015), ZnO@CuO (Mahajan, Singh, Arya 2019) i wiele innych.

Nanocząstki ZnO zastosowali Y. Zhu i inni jako dodatkową warstwę luminescencyjną, konwertującą fotony o wyższej energii na fotony o niższej energii (tzw. down-shifting). Warstwa ZnO umiejscowiona na przedniej stronie ogniwa krzemowego przyczyniła się do generowania dodatkowych par elektron-dziura i w ten sposób do wzrostu wydajności krzemowego ogniwa słonecznego (Zhu i in. 2013). Ten sam efekt badali A. Flores-Pacheco i inni w cienkich warstwach kropek kwantowych ZnO zawieszonych w matrycy polimerowej PMMA (poli(metakrylan metylu)). Naukowcy uzyskali znaczną poprawę wydajności ogniwa (maksymalna średnia poprawa PCE wynosząca 19,22%) dzięki efektowi downshiftingu ZnO i antyrefleksyjnemu matrycy polimerowej (Flores-Pacheco i in. 2022). Badania wykazujące wzrost wydajności ogniwi perowskitowych, posiadających warstwę nanocząstek ZnO, przedstawiono w pracy G.S. Han i inni (Han i in. 2017). Warstwy ZnO wykorzystano jako tzw. warstwę transportującą elektrony (*Electron Transport Layer* (ETL)). Wykazano, iż rozmiar nanocząstek ZnO ma wpływ na efektywność takich ogniwi – wraz ze zmniejszeniem średnicy nanocząstek wzrasta efektywność. Jednak w tym przypadku pojawia się inny problem – perowskit (CH₃NH₃PbI₃) nie był stabilny i pod wpływem ciepła (podczas wygrzewania ogniwa) ulegał częściowemu rozkładowi. W swoim artykule G.S. Han i inni pokazali, że zsyntezowanie nanocząstek ZnO poprzez hydrolizę prowadziło do dużych pozostałości grup hydroksylowych, które negatywnie

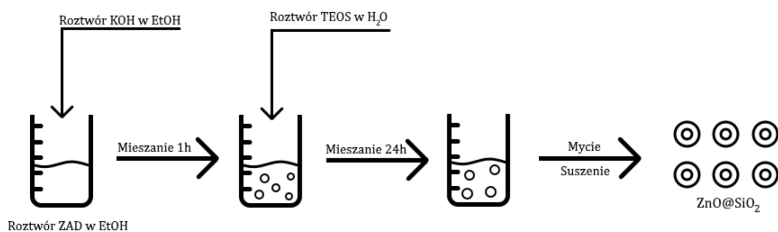
wpłynęły na stabilność termiczną perowskitu, w wyniku czego podczas ogrzewania ulegał on rozpadowi do CH_3NH_3 (gaz). Dlatego też rozpoczęto badania nad możliwością stworzenia otoczki wokół nanocząstek ZnO w celu stabilizacji i wydłużenia czasu użytkowania ogniw perowskitowych. Takie badania przeprowadzono już ze zredukowanym tlenkiem grafenu (Tavakoli i in. 2016) oraz tlenkiem cyny (Li i in. 2019). Celem naszych badań jest opracowanie prostej i ekonomicznej syntezy nanocząstek ZnO o rozmiarach mniejszych niż 10 nm oraz struktur core-shell ZnO@SiO_2 jako potencjalnych materiałów do zastosowania w organicznych lub perowskitowych ogniwach fotowoltaicznych.

Materiały i metody

Wszystkie rozpuszczalniki i reagenty, które zostały wykorzystane w procesie syntezy nanocząstek tlenku cynku, były użyte bez wcześniejszego oczyszczenia. Octan cynku dihydrat cz.d.a. (ZAD), który był jednym z ważniejszych składników, zakupiono w firmie Chempur (Piekary Śląskie, Polska). Wodorotlenek potasu cz.d.a. (KOH) nabyto w firmie Avantor Performance Materials (Gliwice, Polska); z tej samej firmy pochodził również alkohol etylowy bezwodny cz.d.a. o stężeniu 99,8% (EtOH). Używano również ortokrzemianu tetraetylu $\geq 99,0\%$ (TEOS) firmy Sigma-Aldrich (Steinheim, Niemcy) oraz wodę destylowaną. Syntezę przeprowadzono na mieszadzie magnetycznym z funkcją grzania.

Otrzymane nanocząstki ZnO i ZnO@SiO_2 scharakteryzowano metodą dynamicznego rozpraszania światła laserowego (DLS) oraz metodą spektrofotometryczną. Zdjęcia próbek zostały wykonane z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). DLS to metoda pomiaru średnicy hydrodynamicznej cząstek dyspergowanych w cieczy (w tych badaniach: bezwodny etanol i woda destylowana). Pomiary wykonano przy użyciu Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Worcestershire, Wielka Brytania) w jednorazowych kuwetach PMMA. Średnice hydrodynamiczne obliczono z funkcji korelacji przy użyciu oprogramowania Malvern Nanosizer. Spektrofotometria polega na przepuszczaniu światła przez próbkę, które to światło po przejściu przez nią pada na detektor. Widma absorpcji oraz fotoluminescencji w zakresie UV-Vis rejestrowano dla roztworów nanocząstek w etanolu bezwodnym. W pomiarach tych użyto spektrofotometer Perkin Elmer model Lambda 900 (UV-Vis) oraz Ocean Optics (fotoluminescencja). Skaningowy mikroskop elektronowy wykorzystuje skoncentrowaną wiązkę elektronów, która wchodzi w interakcje z powierzchnią próbki, a powstałe/rozproszone elektrony trafiają do detektorów, tworząc mapę powierzchni. Obrazowanie SEM nanocząstek wykonano przy użyciu aparatu SEM Supra 35 (Zeiss, Oberkochen, Niemcy).

Nanocząstki ZnO@SiO_2 zsyntezowano metodą zol-żel wg zmodyfikowanej metody, którą opisali M.K. Patra i in. (2009). Poglądowy schemat procesu wytwarzania przedstawiono na rysunku 9.1.



Rysunek 9.1. Schemat metody wytwarzania nanocząstek ZnO@SiO₂

Źródło: Opracowanie własne

Pierwszym krokiem było przygotowanie roztworów: 1 mmol ZAD w 10 ml EtOH i 1 M KOH w EtOH. ZAD rozpuszczano w podniesionej temperaturze (~50°C). Po uzyskaniu klarownego roztworu wyłączono funkcję grzania i powoli wkraplano roztwór wodorotlenku potasu. Zmiany w postępowaniu syntezy obserwowano po naświetlaniu naczyń reakcyjnych lampą UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$). Następnie roztwór mieszało się na mieszadło magnetyczne przez 1 h w temperaturze pokojowej. Po tym czasie dodano 0,66 ml mieszaniny H₂O:TEOS (1:2) i roztwór pozostawiono na mieszadło magnetyczne (500 rpm) na 24 h w temperaturze pokojowej. Strącone nanocząstki rozdzielano i płukano EtOH przy pomocy wirówki (5800 rpm, 5 min) trzykrotnie. Część z każdej próbki płukano wodą destylowaną (5800 rpm, 5 min) trzykrotnie. W ten sposób uzyskano nanocząstki w EtOH (X1) oraz nanocząstki w wodzie (X2, gdzie X to oznaczenie kolejnej próby A, B, C i D). Dodatkowo z próby D pobrano do badania mieszaninę reakcyjną przed dodaniem roztworu TEOS-u (D). Wszystkim próbkom wykonano pomiary metodą DLS. Następnie próbki suszono w temperaturze 50°C przez 3 h, uzyskując w każdym przypadku biały proszek, a następnie wygrzewano w temperaturze 485°C przez 1 h w atmosferze powietrza.

Tabela 9.1. Parametry technologiczne przeprowadzonych prób wyniki pomiarów DLS i spektrofotometrycznych

Numer próbki	KOH [mol]	d_h [nm]	λ_{Abs} [nm]	λ_F [nm]
A1	0,0031	295	339	543
A2	0,0031	1110	-	-
B1	0,0080	295	340	540
B2	0,0080	255	-	-
C1	0,0070	615	346	545
C2	0,0070	164	-	-
D1	0,0015	1720	332	538
D2	0,0015	342	-	-
D	0,0015	13,5	-	-

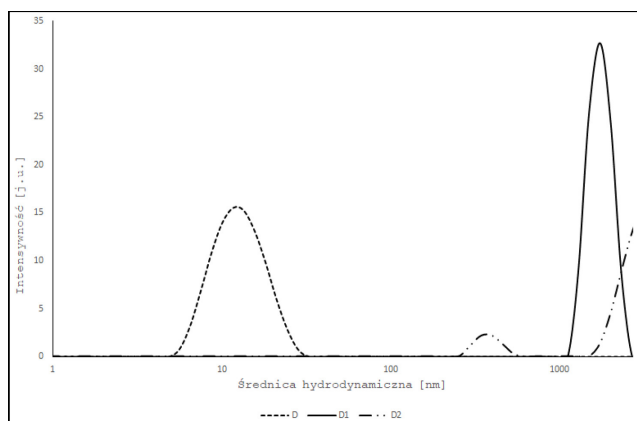
gdzie: d_h – średnica hydrodynamiczna cząstek z pomiaru DLS, λ_{Abs} – położenie maksimum pików na widmie absorpcji, λ_F – położenie maksimum pików na widmie fotoluminescencji

Źródło: Opracowanie własne

W tabeli 9.1 zebrano parametry technologiczne przeprowadzonych prób, wartości średnicy hydrodynamicznej uzyskanych z pomiarów DLS oraz położenia maksimum pików absorbancji i fotoluminescencji.

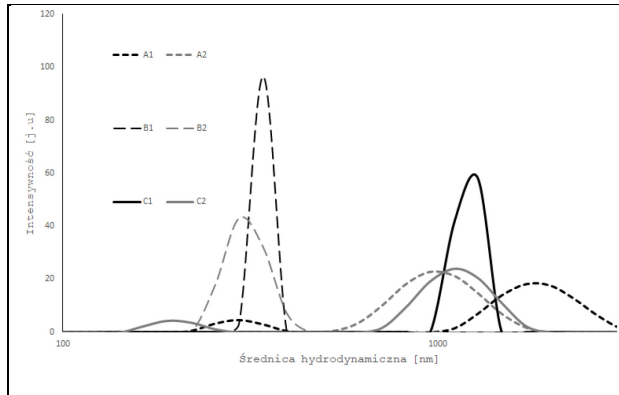
Wyniki

Wartości średnicy hydrodynamicznej cząstek otrzymane z pomiaru DLS zebrano w tabeli 9.1, a także na rysunku 9.2 i rysunku 9.3. Na rysunku 9.2 przedstawiono zależność średnicy hydrodynamicznej cząstek od intensywności dla próbek D1, D2 i D. Sygnał przy najniższych wartościach średnicy hydrodynamicznej (13,5 nm) zarejestrowano dla próbki D, którą pobrano z mieszaniny reakcyjnej przed dodaniem roztworu TEOSu, czyli są to rozmiary nanocząstek samego ZnO. Wynik ten wskazuje na skuteczność metody syntezy nanocząstek ZnO. Dla próbki D1 uzyskano największą wartość średnicy hydrodynamicznej. Przepuszczalnie świadczy to o utworzeniu struktur ZnO@SiO₂ oraz dużej ich skłonności do aglomeracji. Na rysunku 9.3 przedstawiono zależność średnicy hydrodynamicznej cząstek od intensywności dla pozostałych próbek. Porównując próbki rozdyspergowane w etanolu (A1, B1, C1), można zauważyć, że średnica hydrodynamiczna w dwóch pierwszych próbkach jest jednakowa, natomiast cząstki w trzeciej próbce mają zdecydowanie większe średnice. W przypadku próbek, które zostały rozdyspergowane w wodzie (A2, B2, C2), największą średnicę hydrodynamiczną wykazały cząstki w próbce A2, natomiast najmniejszą w C2. Na podstawie powyższych danych można stwierdzić, że próbki rozdyspergowane w wodzie wykazały mniejsze średnice hydrodynamiczne prawie w każdym przypadku (poza próbką A), co może świadczyć o mniejszej skłonności do aglomeracji struktur ZnO@SiO₂ w medium wodnym. Najniższe średnice hydrodynamiczne zarejestrowano dla próbek z największą ilością KOH w syntezie (C2 i B2).



Rysunek 9.2. Średnica hydrodynamiczna cząstek dla próbek D, D1, D2, rozkład po intensywności

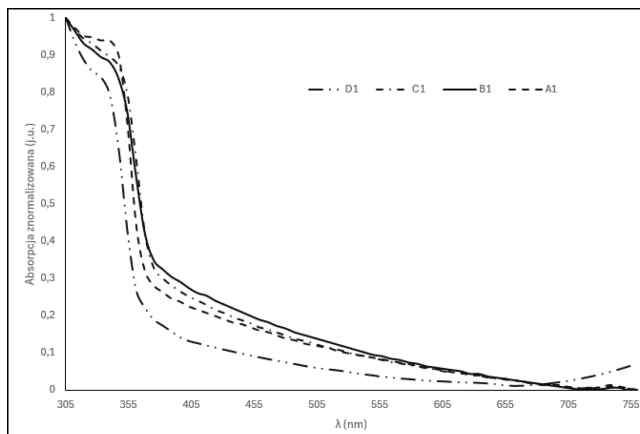
Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 9.3. Średnica hydrodynamiczna cząstek dla próbek A1, A2, B1, B2, C1, C2, rozkład po intensywności

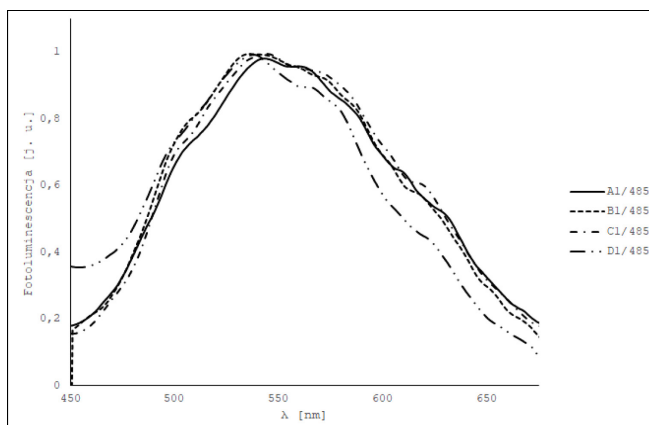
Źródło: Opracowanie własne

Uzyskanym próbkom A1, B1, C1 i D1 wykonano pomiary absorpcji i fotoluminescencji w roztworach etanolowych. Na rysunku 5.4 przedstawiono wyniki pomiarów absorbancji, a na rysunku 5.5 – wyniki pomiarów fotoluminescencji. Na rysunku 5.4 widoczne są załamania pasm absorpcji w zakresie około 345 nm, co obserwowane jest dla nanocząstek ZnO (Raevskaya i in. 2014). Różnice w położeniu punktu załamania widma świadczą o różnicach w wielkości struktur ZnO@SiO₂ (A1: 340 nm, B1: 339 nm; C1: 346 nm; D1: 332 nm) (Raevskaya i in. 2014). Z kolei pasma emisji (rys. 9.5) z pomiarów fotoluminescencji dla badanych próbek zarejestrowano w zielonym zakresie widma widzialnego (538-545 nm). Każda badana próbka wykazała przesunięcie Stokesa o około 100 nm. Potwierdza to możliwość zastosowania nanocząstek tlenku cynku w procesie downshiftingu.



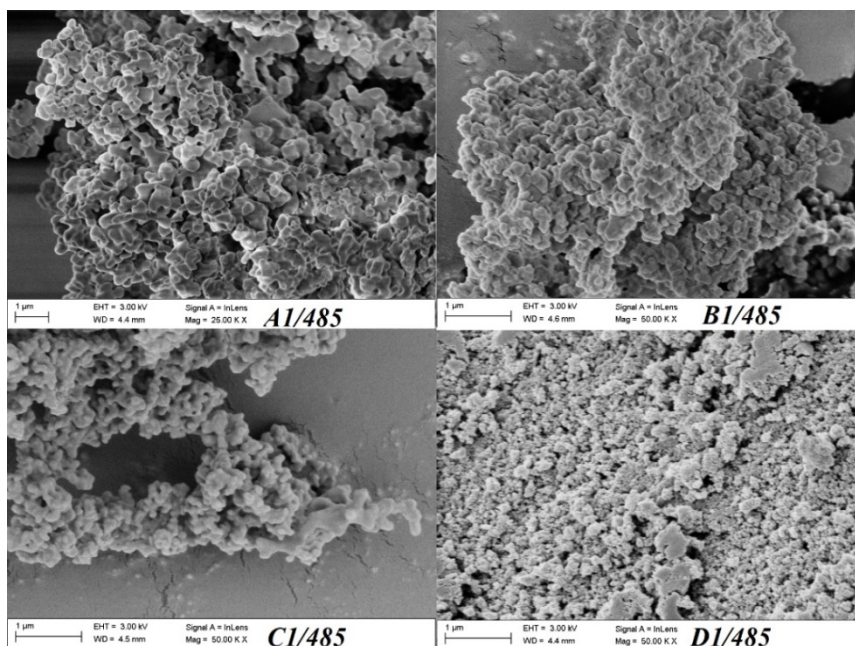
Rysunek 9.4. Widmo absorpcyjne próbek A1, B1, C1, D1

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 9.5. Fotoluminescencja dla próbek A1, B1, C1, D1 wygrzewanych w 485°C

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 9.6. Obrazy z mikroskopii SEM dla A1, B1, C1, D1 wygrzewanych w 485°C

Źródło: Opracowanie własne

Na rysunku 9.6 przedstawiono obrazy zarejestrowane przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego. Z uzyskanych obrazów wynika, że nanocząstki ZnO@SiO₂ w każdej badanej próbce charakteryzują się w dużym stopniu homogenicznymi, sferycznymi kształtami i tworzą aglomeraty.

Podsumowanie

Opisano wytwarzanie nanocząstek tlenku cynku metodą strącania, a następnie struktur typu core-shell: ZnO@SiO₂. Dla struktur (A, B, C i D) wykonano pomiary DLS (w EtOH i wodzie) oraz zarejestrowano widma absorpcji i fotoluminescencji w roztworach etanolowych. Wykonano także obrazy mikroskopem SEM. Na podstawie uzyskanych wyników z pomiarów DLS stwierdzono, że ilość KOH wpływa na rozmiar otrzymanych nanocząstek. Nanocząstki samego ZnO wykazały w pomiarach DLS wartość średnicy hydrodynamicznej równą 13,5 nm (próbka D), która po dodaniu roztworu TEOSu wzrosła do wartości 342 nm w dyspersji wodnej. Widma absorpcji dla wszystkich struktur charakteryzowały się pikiem przy około 345 nm, który jest charakterystyczny dla tego typu struktur. Dla wszystkich próbek zarejestrowano widma emisji w obszarze zielonym zakresu widzialnego promieniowania elektromagnetycznego. Na podstawie obrazów SEM badanych struktur stwierdzono, że wszystkie próbki cechują się sferycznymi kształtami i wykazują dużą tendencję do aglomeracji. Uzyskane wyniki pokazują, że struktury ZnO@SiO₂ o pożądanych właściwościach fotofizycznych można otrzymać prostą metodą strącania.

Literatura

1. Ahmadi K., Ziabari A.A., Mirabbaszadeh K., Ahadpour Shal A. (2015), *Synthesis and Characterization of ZnO/TiO₂ Composite Core/Shell Nanorod Arrays by Sol-Gel Method for Organic Solar Cell Applications*, „Bulletin of Materials Science”, 38(3), s. 617-623.
2. Apostoluk A., Masenelli B., Tupin E., Canut B., Hapiuk D., Mélinon P., Delaunay J.-J. (2012), *Efficient Ultraviolet Light Frequency Down-Shifting by a Thin Film of ZnO Nanoparticles*, „International Journal of Nanoscience”, 11(4), 1240022.
3. Flores-Pacheco A., Montes-Bojórquez J.R., Álvarez-Ramos M.E., Ayón A.A. (2022), *Down-Shifting and Antireflective Effects of ZnO/PMMA Thin Films and Their Influence on Silicon Solar Cells Performance*, „Micro and Nano Engineering”, 15, 100128.
4. Han G.S., Shi H.-W., Lee S., Duff M.L., Lee J.-K. (2017), *Low-Temperature Modification of ZnO Nanoparticles Film for Electron-Transport Layers in Perovskite Solar Cells*, „ChemSusChem”, 10(11), s. 2425-2430.
5. Huang J., Yinb Z., Zheng Q. (2011), *Applications of ZnO in Organic and Hybrid Solar Cells*, „Energy & Environmental Science”, 4(10), s. 3861-3877.
6. Li Z., Wang R., Xue J., Xing X., Yu Ch., Huang T., Chu J., Wang K.-L., Dong Ch., Wei Z., Zhao Y., Wang Z.-K., Y. Yang (2019), *Core-Shell ZnO@SnO₂ Nanoparticles for Efficient Inorganic Perovskite Solar Cells*, „Journal of the American Chemical Society”, 141, s. 17610-17616.
7. Mahajan P., Singh A., Arya S. (2019), *Improved Performance of Solution Processed Organic Solar Cells with an Additive Layer of Sol-Gel Synthesized ZnO/CuO Core/Shell Nanoparticles*, „Journal of Alloys and Compounds”, 814, 152292.
8. NREL (2024), *Best Research-Cell Efficiency Chart*, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (dostęp: 19.04.2024).
9. Patra M.K., Manoth M., Singh V.K., Siddaramana Gowd G., Choudhry V.S., Vadera S.R., Kumar N. (2009), *Synthesis of Stable Dispersion of ZnO Quantum Dots in Aqueous Medium Showing Visible Emission from Bluish Green to Yellow*, „Journal of Luminescence”, 129(3), s. 320-324.

10. Raevskaia O.E., Panasiuk Ya.V., Stroyuk O.L., Kuchmiy S.Ya., Dzhagan V.M., Milekhin A.G., Yeryukov N.A., Sveshnikova L.A., Rodyakina E.E., Plyusnin V.F., Zahn D.R.T. (2014), *Spectral and Luminescent Properties of ZnO-SiO₂ Core-Shell Nanoparticles with Size-Selected ZnO Cores*, „RSC Advances”, 4, s. 63393-63401.
11. Tavakoli M.M., Tavakoli R., Nourbakhsh Z., Waleed A., Virk U.S., Fan Z. (2016), *High Efficiency and Stable Perovskite Solar Cell Using ZnO/rGO QDs as an Electron Transfer Layer*, „Advanced Materials Interfaces”, 3, 1500790, <https://eezfan.home.ece.ust.hk/Papers/paper108.pdf> (dostęp: 30.03.2024).
12. Zhu Y., Apostoluk A., Masenelli B., Melinon P. (2013), *Zinc Oxide Nanoparticles as Luminescent Down-Shifting Layer for Solar Cells*, https://spie.org/news/4585-zinc-oxide-nanoparticles-as-luminescent-down-shifting-layer-for-solar-cells#_=_ (dostęp: 30.03.2024).

ZnO Nanoparticles in Photovoltaic Devices

Abstract: The chapter contains the results of research regarding core-shell type structures consisting of a zinc oxide core and a silica (silicon dioxide) shell. A synthesis method, which utilized a variable amount of potassium hydroxide, is presented. The hydrodynamic diameter of the obtained structures was determined in ethanol and water dispersions. Absorption and photoluminescence were measured, and images of the samples were acquired using scanning electron microscopy. The obtained results suggest that the amount of potassium hydroxide used during synthesis affects the size of the resulting structures. UV-Vis absorption data shows a characteristic absorption peak for all analysed structures, with the position of the peak dependent on the size of the nanoparticles. All samples showed photoluminescence spectra in the green region of the visible spectrum. SEM imaging revealed the presence of spherical, agglomerated structures. The presented synthesis method of ZnO@SiO₂ structures may be utilized in the production of materials with applications in photovoltaics.

Keywords: core-shell, nanoparticles, photovoltaic devices, zinc oxide

Rozdział 10

Badanie zjawisk korozyjnych w materiałach ołowianych

Jacek Kowalczyk¹, Maciej Siekierski¹, Piotr Moszczyński²

¹Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny

²Bater sp. z o.o., Warszawa

Streszczenie: Prowadzone badania miały na celu porównanie odporności korozyjnej ołowiu i jego stopów pod kątem zastosowania w akumulatorach kwasowo-ołowiowych. Podczas badań wykorzystano metodę elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, jak również woltamperometrię cykliczną, która posłużyła zarówno jako technika badawcza, jak i symulacja procesów, którym poddawany jest ołów w czasie działania akumulatora kwasowo-ołowiowego. Analiza zebranych widm wykazała znacznie wyższą odporność korozyjną ołowiu w porównaniu z jego stopami, jak również wysoki wpływ temperatury, stężenia kwasu i powierzchni elektrody na odporność korozyjną materiału. Temperatura około 30°C stwarza najlepsze warunki do pasywacji ołowiu, zapobiegającej jego korozji. Kwas siarkowy o stężeniu 3,5 M, co odpowiada warunkom w prawie całkowicie rozładowanym akumulatorze stwarza najbardziej korozyjne środowisko. Zarówno roztwory mniej, jak i bardziej stężone pozwalały na lepszą pasywację materiału.

Słowa kluczowe: antymon, CV, EIS, korozja, ołów, selen, stop

Wprowadzenie

Postępująca elektryfikacja świata przyczynia się do podejmowania przez badaczy prac związanych z rozwojem metod zarówno wytwarzania, jak i magazynowania energii. Rośnie zainteresowanie ogniwami litowo-jonowymi, jednak podnoszona jest dyskusja na temat metod ich recyklingu, które obecnie są wysoce nieefektywne, oraz ograniczonych złóż metali kluczowych przy ich konstrukcji. Z tego względu poszukiwane są alternatywne metody magazynowania energii, wśród których wymienić można magazyny wodorowe, sprzężone z ogniwami paliwowymi, ogniwa ery post-lithium, czy niklowo-wodorkowe. Dużym zainteresowaniem, szczególnie w zastosowaniach stacjonarnych, cieszą się również akumulatory kwasowo-ołowiowe. Składa się na to kilka czynników, wśród których wymienić można dobre wydajności podczas pracy zarówno w wysokiej, jak i niskiej temperaturze otoczenia, niski koszt produkcji w porównaniu do innych technologii bateryjnych czy wreszcie dalece rozwinięta technologia recyklingu,

pozwalającą na pełny odzysk użytego ołowiu. Jednak, jak każda konstrukcja, akumulatory kwasowo-ołowiowe stawiają przed producentami szereg wyzwań. Wymienić można tu zjawisko zasiarczenia powierzchni elektrod, polegające na niekontrolowanym wzroście kryształów siarczanu ołowiu, gazowanie, czyli rozkład wodnego elektrolitu na tlen i wodór, czy wreszcie korozję kratki ołowianej, na której zawieszony jest materiał elektrodowy. W rozdziale opisano badanie trzech materiałów używanych w produkcji wspomnianych kratek: czysty ołów, stop ołowiu z antymonem i stop ołowiu z selenem.

Akumulator kwasowo-ołowiowy

Akumulator kwasowo-ołowiowy to konstrukcja znana już ponad 170 lat. Zasadą jego działania podczas rozładowania jest synproporcjonacja gąbczastego ołowiu i tlenku ołowiu (IV), zawieszonych na kratce wykonanej z ołowiu bądź jego stopu, do siarczanu ołowiu. Podczas ładowania akumulatora zachodzi proces odwrotny – siarczan ołowiu dysproporcjonowany jest na powrót do ołowiu i tlenku ołowiu (IV). W kontekście korozji jest to szczególnie wrażliwy moment, gdyż wysoki potencjał przyłożony do płyty dodatniej w połączeniu z wydzielanym podczas ładowania tlenem i kwasem siarkowym obecnym w elektrolicie mogą prowadzić do reakcji nie tylko materiału elektrodowego, lecz również kratki, na której jest on zawieszony.

Korozja

Badając zjawiska korozyjne, należy uprzednio zdefiniować, czym jest korozja. Jest to każdy niepożądany wpływ środowiska na właściwości znajdującego się w nim materiału. W przypadku ołowiu w bateriach kwasowo-ołowiowych produktem korozji może być tlenek ołowiu (IV) lub siarczan ołowiu (II). Ich niepożądane powstawanie prowadzi do ubytków ołowiu w kratce elektrody, co może skutkować utratą jej integralności, a w następstwie doprowadzić do zwarć wewnątrz ogniwa. Ponadto zarówno siarczan, jak i dwutlenek ołowiu charakteryzują się wyższą objętością molową niż ołów, co w przypadku ich niekontrolowanego powstawania może spowodować pęknięcie obudowy akumulatora.

Użyte techniki

W trakcie badań zastosowano woltamperometrię cykliczną i elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną. Obydwie techniki znajdują liczne zastosowania w badaniach korozyjnych – hasło „cyclic voltammetry corrosion study” zwraca blisko 100 tys. wyników w bazie Google Scholar, hasło „EIS corrosion study” ponad 350 tys. Sprecyzowanie wyszukiwania o frazę „lead alloys” zmniejsza liczbę haseł do odpowiednio niecałych 32 tys. i blisko 66 tys. Brakuje jednak jakichkolwiek danych literaturowych na temat właściwości korozyjnych stopu

podwójnego ołów-selen. Fakt ten w połączeniu z istniejącymi wdrożeniami wspomnianego stopu w produkcji akumulatorów kwasowo-ołowiowych był motywacją do podjęcia badań skupionych na porównaniu jego odporności korozyjnej z układami lepiej opisanymi. W trakcie badań voltamperometria cykliczna użyta została w dwojakim celu – pozwala ona wstępnie oszacować odporność korozyjną i wyznaczyć potencjały, w których będą reakcje utleniania i redukcji ołowiu, a także zasymulować warunki pracy kratki ołowianej w akumulatorze, co poprzez kilkukrotne utlenianie i redukcję ołowiu prowadzi do rozdrobnienia krystalitów i rozwinięcia powierzchni elektrody z gładkiej na porowatą. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna została z kolei użyta w celu dokładnego wyznaczenia odporności korozyjnych badanych układów.

Układ badawczy

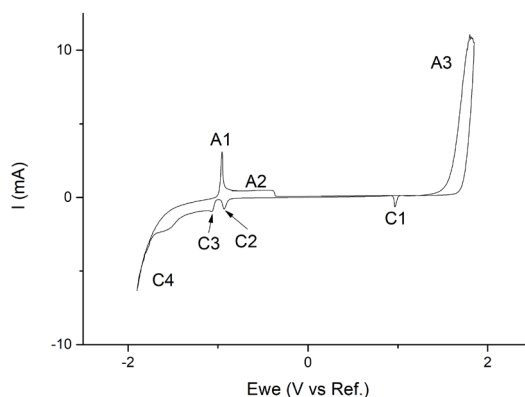
Pomiary prowadzono w układzie trójelektrodowym z modyfikowaną elektrodą referencyjną. Elektrodę pracującą stanowił badany materiał – ołów o czystości 99,99% bądź jego stop z antymonem lub selenem. Przeciwelektrodę stanowiła platynowa siatka, zaś jako elektroda referencyjna została użyta elektroda rtęciowo-siarczanowa. Modyfikacja elektrody referencyjnej polegała na przyłączeniu do niej poprzez kondensator platynowego drutu. Celem tego działania było zwiększenie wiarygodności otrzymanych widm impedancyjnych w wysokich zakresach częstotliwości. Elektrody pracujące uzyskano poprzez pocięcie kwarcowej rurki, zasklepienie jednego jej końca, a następnie napełnienie ołowiem. Do rurek wprowadzono miedziany przewód z gniazdem bananowym, a następnie zeszlifowano zasklepiony koniec w celu uzyskania powierzchni ołowianej.

Wyniki

CV

Wszystkie voltamperogramy zostały zarejestrowane w zakresie potencjałów od około -1,8 V vs Ref do około 1,8 V vs Ref. Na rysunku 10.1 zaobserwować możemy trzy piki anodowe i cztery piki katodowe.

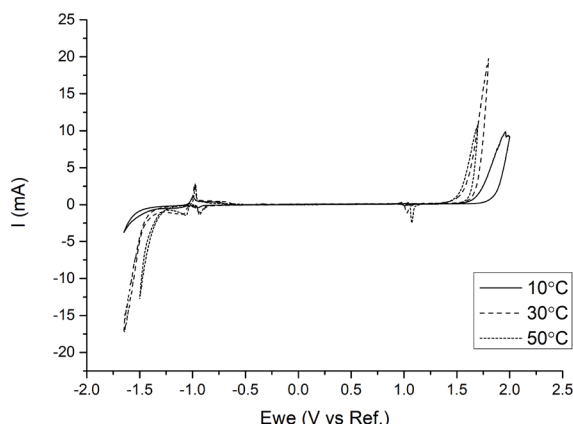
Zarówno pik opisany jako A1, jak i A2 odpowiadają utlenianiu ołowiu z postaci metalicznej do ołowiu Pb^{2+} . Pik występujący przy bardziej ujemnym potencjale związany jest z powstawaniem siarczanu ołowiu, zaś niższy, szeroki pik z powstawaniem tlenku ołowiu (II). Ostatni pik anodowy wiąże w sobie dwa zjawiska – dalsze utlenianie ołowiu do tlenku ołowiu (IV) i rozkład wody z wydzielaniem tlenu. Pik C1 związany jest z redukcją powstałego tlenku ołowiu (IV) do tlenku ołowiu (II) i siarczanu ołowiu. Piki C2 i C3 odpowiadają kolejno redukcji tlenku ołowiu (II) i siarczanu do metalicznego ołowiu. Pik C4 związany jest z wydzielaniem na elektrodzie pracującej wodoru. Zjawisko to ma miejsce już w potencjałach zbliżonych do piku C3, co uniemożliwia dokładne wyznaczenie ładunku związanego z redukcją siarczanu ołowiu.



Rysunek 10.1. Woltamperogram zarejestrowany na elektrodzie wykonanej z czystego ołowiu. Temperatura pomiaru 25°C, stężenie kwasu 3,5 M

Źródło: Opracowanie własne

Potencjały, przy których bieżą reakcje chemiczne, są zależne zarówno od temperatury układu, jak i stężenia kwasu. W celu zbadania tego wpływu wykonano badania w kwasie o stężeniu 5,0 M w temperaturach 10°C, 30°C i 50°C (rys. 10.2, tab. 10.1) i w temperaturze 25°C, w stężeniach od 3,0 M do 5,0 M co 0,5 M (tab. 10.2).



Rysunek 10.2. Woltamperogramy zarejestrowane na elektrodzie wykonanej z czystego ołowiu. Temperatura pomiaru 10°C (linia ciągła), 30°C (linia przerywana) 50°C (linia kropkowana), stężenie kwasu 5,0 M

Źródło: Opracowanie własne

Wraz ze wzrostem temperatury obserwowane jest przesunięcie pików A1, A2, C1, C2 i C3 w kierunku potencjałów bardziej dodatnich. Potencjały wydzielania tlenu zostały przesunięte w kierunku bardziej ujemnych, zaś wydzielania wodoru w kierunku wartości bardziej dodatnich. Potencjały pików przedstawiono w tabeli 10.1.

Tabela 10.1. Potencjały pików na voltamperogramach zarejestrowanych w 10°C, 30°C i 50°C. Materiał: czysty ołów. Stężenie kwasu 5,0 M

Pik	Potencjał w 10°C [mV vs Ref]	Potencjał w 30°C [mV vs Ref]	Potencjał w 50°C [mV vs Ref]
A1	-996	-979	-973
A2	od -960 do -676 (środek: -818)	od -958 do -620 (środek: -789)	od -940 do -500 (środek: -720)
A3 (dla prądu 7 mA)	1971	1735	1680
C1	1006	1025	1074
C2	-946	-936	-934
C3	około -1096 dokładne wyznaczenie jest niemożliwe przez współbieżny proces wydzielania wodoru	-1090	-1062
C4 (dla prądu 3 mA)	-1616	-1460	-1364

Źródło: Opracowanie własne

Porównując skrajne wartości temperatur przesunięcia pików związanych z reakcjami biegnącymi z udziałem wodoru, można zauważyć, że nie przekraczają 100 mV. Wyjątek stanowi pik A2, dla którego wyznaczenie położenia jest utrudnione ze względu na jego rozciągnięcie i stałą wysokość. Jeżeli za jego położenie uznać środek przedziału, w którym się znajduje, przesunięcie wpisuje się we wspomniany trend. Dla pików związanych z wydzielaniem gazu obserwowane przesunięcia są znacznie wyższe i wynoszą 252 mV i -291 mV odpowiednio dla wydzielania wodoru i tlenu. Wraz ze zmianą temperatury zmienia się również wysokość pików. Na podstawie pola powierzchni pików związanych z reakcjami ołowiu można szacować odporność korozyjną materiału, jednak jest to metoda obciążona dużym błędem. Pomiar metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej prowadzone były po osiągnięciu przez elektrodę stanu równowagi, zaś voltamperometria cykliczna z natury jest metodą, w której na elektrodzie biegną procesy chemiczne. Ponadto pomiary EIS prowadzone były w potencjale korozyjnym, który zbliżony był dla wszystkich eksperymentów, zaś na voltamperogramach zmianie ulegała nie tylko wysokość pików, lecz również ich kształt i położenie. Podczas analizy należałoby więc wziąć pod uwagę wpływ każdego z tych czynników na odporność korozyjną badanego materiału.

Wraz ze wzrostem stężenia kwasu potencjały pików A1 i C3 przesuwają się w kierunku potencjałów bardziej ujemnych. Dla pików A3 i C1 przesunięcie następuje w kierunku potencjałów bardziej dodatnich, zaś w pikach związanych z reakcją $\text{Pb} + \text{O}_{\text{ads.}} \leftrightarrow \text{PbO}$ i wydzielaniem wodoru brak jest monotoniczności. W tabeli 10.2 przedstawiono potencjały pików dla badanych stężeń.

Tabela 10.2. Potencjały pików na woltamperogramach zarejestrowanych w kwasie o stężeniach 3,0 M, 3,5 M, 4,0 M, 4,5 M, 5,0 M. Materiał: stop ołowiu z selenem. Temperatura pomiaru 25°C

-	Stężenie kwasu				
-	3,0 M	3,5 M	4,0 M	4,5 M	5,0 M
Pik	Potencjał pików [mV vs Ref]				
A1	-947	-957	-963	-965	-972
A2	od -919 do -801 (środek: -860)	od -940 do -832 (środek: -886)	od -944 do -820 (środek: -882)	od -950 do -720 (środek: -835)	od -956 do -696 (środek: -826)
A3 (dla prądu 7 mA)	1752	-1833	1837	1871	1889
C1	953	974	985	1011	1022
C2	-909	-910	-910	-906	-902
C3	-1047	-1051	-1055	-1058	-1068
C4 (dla prądu 3 mA)	-1464	-1511	-1511	-1442	-1486

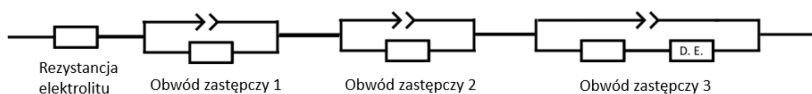
Źródło: Opracowanie własne

Brak monotoniczności pary pików A2/C2 sugeruje bardziej złożony wpływ stężenia kwasu siarkowego na powstawanie tlenku ołowiu (II). Piki związane z siarczanem ołowiu charakteryzują się monotonicznością – im wyższe stężenie kwasu, w tym niższym potencjale zaczyna biec reakcja utleniania/redukcji ołowiu.

Powyższe fakty skłaniają do przeprowadzenia dalszych badań nad strukturą warstwy pasywnej, uwzględniających np. wykonanie i analizę zdjęć powierzchni i przekrojów warstwy pasywnej z użyciem mikroskopii SEM.

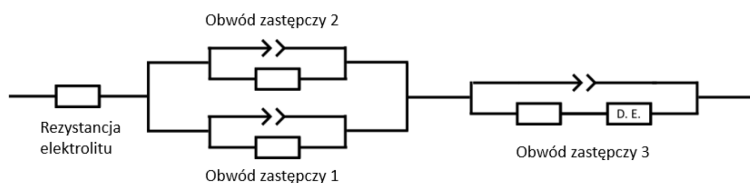
Obwód zastępczy

Przed przystąpieniem do właściwej analizy widm impedancyjnych należy wyznaczyć obwód zastępczy, stanowiący reprezentację elektrochemicznego układu pomiarowego za pomocą elementów elektrycznych, takich jak rezystory, cewki i kondensatory, elementów stałofazowych (o reprezentacji w obwodach elektrycznych przedstawionej na rysunku 10.6b, złożonych z nieskończenie wielu dwójników RC połączonych szeregowo (Domansky 2019, s. 1526) i elementów dyfuzyjnych, dla materiałów porowatych zwykle o strukturze linii transmisyjnej. Rysunki 10.3 i 10.4 przedstawiają dwa proponowane układy zastępcze o potencjale do zastosowań w badaniach układów z ołowiem w kwasie siarkowym.



Rysunek 10.3. Układ zastępczy z warstwową budową warstwy pasywnej

Źródło: Opracowanie własne



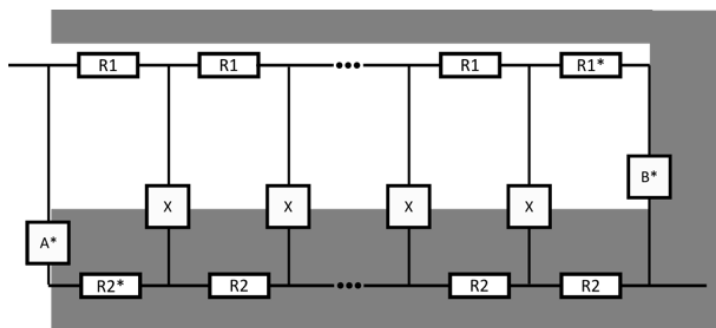
Rysunek 10.4. Układ zastępczy z domenową budową warstwy pasywnej

Źródło: Opracowanie własne

Obydwa proponowane układy zastępcze składają się z tych samych elementów. W pierwszym przypadku obwody zastępcze 1 i 2 odpowiadające istnieniu warstwy złożonej z tlenku ołowiu (II) i siarczanu ołowiu ułożone są szeregowo, zaś w drugim równoległe. Na podstawie badań literaturowych postulowany jest układ z budową warstwową, gdzie tlenek ołowiu (II) powstaje pod warstwą siarczanu ołowiu, utrudniającą dyfuzję jonów siarczanowych do powierzchni elektrody (Dawson 1979, s. 319; Burashnikova, Kazarinov, Zotova 2012, s. 24). Obwód zastępczy 3 składa się z oporu przeniesienia ładunku połączonego szeregowo z elementem dyfuzyjnym i równoległego do nich elementu stałofazowego odpowiedzialnego za pojemność warstwy podwójnej.

Element dyfuzyjny

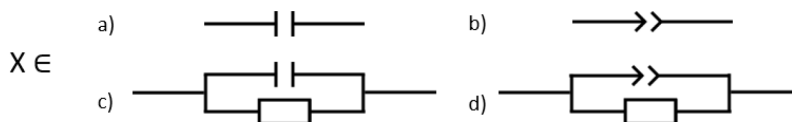
Element dyfuzyjny w porowatej elektrodzie zwykle przyjmuje formę linii transmisyjnej. Struktura pora została przedstawiona na rysunku 10.5.



Rysunek 10.5. Struktura pora

Źródło: Opracowanie własne na podstawie (Yavtushenko i in. 2022, s. 3; Kono i in. 2023, s. 3)

Dla materiałów przewodzących rezystancja oznaczona jako R_2 jest zwykle pomijana. Element dyfuzyjny składa się więc z rezystancji elektrolitu, zwieranej z pora poprzez kolejny układ. Na rysunku 10.6 przedstawiono typowe elementy stosowane jako odzwierciedlenie kontaktu pomiędzy elektrolitem a powierzchnią pora. W zależności od użytego elementu dyfuzyjnego elementy oznaczone gwiazdką mogą być pominięte, co zazwyczaj ma miejsce.



Rysunek 10.6. Proponowane elementy elektroniczne

Źródło: Opracowanie własne

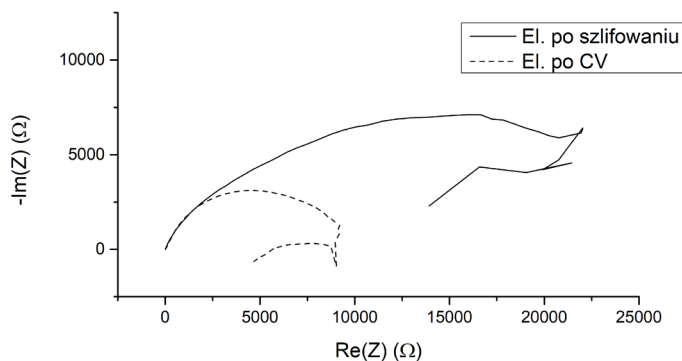
Najczęściej wysuwany w analizach układów z porowatym ołowiem elementem dyfuzyjnym jest element Warburg short, w którym elementy A^* , R_2^* , B^* , R_1^* i rezystancja elementu R_2 są pomijane, zaś w miejsce elementu oznaczonego X wstawiany jest kondensator.

EIS

W celu dokładnego porównania odporności korozyjnej badanych materiałów dokonano pomiarów z użyciem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Przed pomiarami elektroda pracująca była stabilizowana w roztworze przez 15 minut. Podczas tego okresu dokonywany był pomiar napięcia obwodu otwartego (*Open Circuit Voltage*, OCV) w celu potwierdzenia osiągnięcia stanu stacjonarnego. Potencjał elektrody pracującej stabilizował się w obszarze od około –600 do około –400 mV vs Ref.

Parametry zebranych widm w znacznym stopniu różniły się dla pomiarów wykonanych przed i po rozwinięciu pomiarach techniką CV, co zaobserwować można na rysunku 10.7.

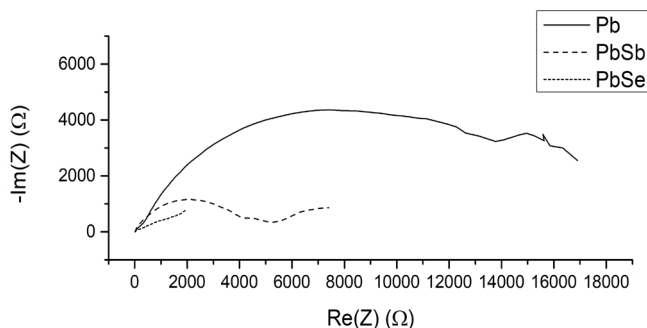
Rozwinięcie powierzchni właściwej elektrody skutkuje znacznym wzrostem powierzchni, na której odbywa się jej kontakt z elektrolitem. Prowadzi to do zwiększenia obserwowanych prądów. Jak wspomniano wyżej, zmianie ulega również rozmiar krystalitów, następstwem czego jest zwiększony udział granic ziaren w powierzchni elektrody i zmiana jej potencjału chemicznego. Obserwowany jest spadek rezystancji przeniesienia ładunku. Ze względu na bardziej stabilny potencjał elektrody porowatej, jak również fakt, iż w akumulatorze kwasowo-ołowio- wym kratka ma rozwiniętą powierzchnię w celu trwalszego osadzenia na niej materiału elektrodowego, w dalszych analizach porównywano widma zebrane dla elektrod po pomiarach woltamperometrycznych.



Rysunek 10.7. Widma impedancyjne zarejestrowane przed i po pomiarach z użyciem CV. Powierzchnia elektrody gładka, bezpośrednio po szlifowaniu (linia ciągła), lub porowata (linia przerywana). Temperatura pomiaru 25°C, stężenie kwasu 5,0 M

Źródło: Opracowanie własne

W pierwszej kolejności zbadano wpływ samego materiału, z którego wykonana została elektroda. Na rysunku 10.8 zostały przedstawione widma zebrane w jednakowych warunkach dla wszystkich badanych materiałów.

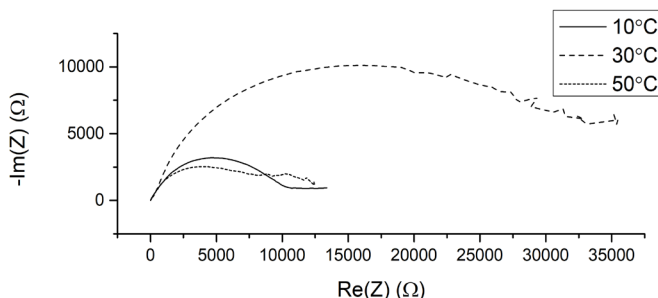


Rysunek 10.8. Widma impedancyjne porowatych elektrod wykonanych z czystego ołowiu (linia ciągła), stopu ołowiu z antymonem (linia przerywana) i stopu ołowiu z selenem (linia kropkowana). Temperatura pomiaru 25°C, stężenie kwasu 5,0 M

Źródło: Opracowanie własne

Badane materiały wykazują malejącą odporność korozyjną w szeregu ołów, stop ołów-antymon, stop ołów-selen.

Jak wspomniano podczas omawiania woltamperogramów, temperatura, w której dokonywany jest pomiar, ma znaczny wpływ na właściwości elektrochemiczne badanych stopów. Na rysunku 10.9 przedstawiono widma impedancyjne zebrane w temperaturach 10°C, 30°C i 50°C.

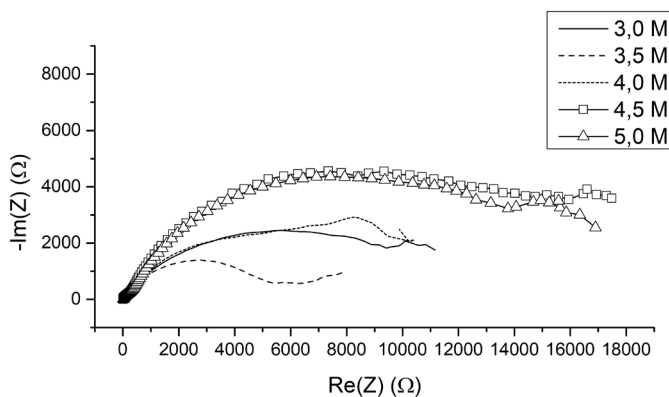


Rysunek 10.9. Widma impedancyjne porowatych elektrod wykonanych z czystego ołowiu w temperaturze 10°C (linia ciągła), 30°C (linia przerywana) i 50°C (linia kropkowana). Stężenie kwasu 5,0 M

Źródło: Opracowanie własne

Na wykresie zaobserwować można, iż w temperaturach 10°C i 50°C odporność korozyjna ołowiu jest zbliżona. W temperaturze 30°C impedancja badanego układu była znacznie wyższa. Sugeruje to powstawanie w tej temperaturze szczelnej warstwy pasywnej na powierzchni elektrody, która zarówno w wyższych, jak i niższych temperaturach charakteryzuje się gorszą jakością.

W celu wyznaczenia wpływu stężenia elektrolitu, jakim jest kwas siarkowy, na odporność korozyjną ołowiu, przygotowano roztwory o stężeniach od 3,0 M do 5,0 M co 0,5 M. Widma zebrane w różnych stężeniach kwasu przedstawiono na rysunku 10.10.



Rysunek 10.10. Widma impedancyjne porowatych elektrod wykonanych z czystego ołowiu w kwasie siarkowym o stężeniu: 3,0 M (linia ciągła), 3,5 M (linia przerywana), 4,0 M (linia kropkowana), 4,5 M (linia ciągła z kwadratami), 5,0 M (linia ciągła z trójkątami). Temperatura pomiaru 25°C

Źródło: Opracowanie własne

Na wykresie zaobserwować można trzy grupy widm. Widma zebrane w stężeniach 4,5 M i 5,0 M charakteryzują się największymi wartościami impedancji. Druga grupa składa się z widm zarejestrowanych w kwasie o stężeniu 3,0 M i 4,0 M. Ostatnie widmo, rejestrowane w 3,5 M kwasie charakteryzuje się najniższą wartością impedancji. Stężenie to odpowiada warunkom istniejącym w akumulatorze o niskim poziomie naładowania.

Podsumowanie

W trakcie badań wykazano, że czysty ołów charakteryzuje się najlepszą odpornością korozyjną. Można byłoby więc poddać w wątpliwość zasadność używania stopów, jednak dodatki stopowe mają na celu nie poprawę odporności korozyjnej, a właściwości mechanicznych.

Odporność korozyjna badanych materiałów osiągała najwyższą wartość w temperaturze 30°C. Jest to temperatura zbliżona do podawanej przez producentów akumulatorów jako optymalna temperatura robocza baterii. Również parametry takie jak pojemność czy żywotność akumulatora odnoszone są typowo do tej temperatury.

Kwas siarkowy o stężeniu 3,5 M stworzył najbardziej korozyjne środowisko z badanych. Odpowiada to akumulatorowi w dolnym przedziale dostępnej pojemności. Jednocześnie w trakcie typowego cyklu życia akumulator zarówno rozruchowy, jak również wdrożony w systemie UPS utrzymywany jest przez większość czasu na znacznie wyższych poziomach naładowania.

Literatura

1. Burashnikova M., Kazarinov I., Zotova I. (2012), *Nature of Contact Corrosion Layers on Lead Alloys: A Study by Impedance Spectroscopy*, „Journal of Power Sources”, 207, s. 19-29.
2. Dawson J.L. (1979), *Corrosion of Lead and Alloys in Sulphuric Acid: Introduction and Basic Principles*, [w:] Kuhn A.T. (red.), *The Electrochemistry of Lead*, Academic Press, Londyn.
3. Domansky O., Sotner R., Langhammer L., Jerabek J., Psychalinos C., Tsimokou G. (2019), *Practical Design of RC Approximants of Constant Phase Elements and Their Implementation in Fractional-Order PID Regulators Using CMOS Voltage Differencing Current Conveyors*, „Circuits, Systems, and Signal Processing”, 38(4), s. 1520-1546.
4. Kono A., Urushibata H., Fujita Y., Tominaga Y. (2023), *Reaction Kinetics Inside Pore Spaces in Lithium-Ion Battery Porous Electrodes: Coupling of Equivalent-Circuit Models and Electrochemical Reactions*, „Electrochimica Acta”, 42, 141916.
5. Yavtushenko I.O., Makhmud-Akhunov M.Y., Sibatov R.T., Kitsyuk E.P., Svetukhin V.V. (2022), *Temperature-Dependent Fractional Dynamics in Pseudo-Capacitors with Carbon Nanotube Array/Polyaniline Electrodes*, „Nanomaterials”, 12(5), 739.

Study on Corrosion Phenomena of Lead Alloys

Abstract: The conducted research aimed to compare the corrosion resistance of lead and its alloys for use in lead-acid batteries. During the research, the method of electrochemical impedance spectroscopy was used, as well as cyclic voltammetry, which served both as a research technique and as a simulation of the processes to which lead is subjected during the operation of a lead-acid battery. The analysis of the collected spectra showed a much higher corrosion resistance of lead compared to its alloys, as well as a high impact of temperature, acid concentration and electrode surface on the corrosion resistance of the material. A temperature of around 30°C creates the best conditions for lead passivation, preventing its corrosion. Sulfuric acid with a concentration of 3.5 M, which corresponds to the conditions in an almost completely discharged battery, creates the most corrosive environment. Both less and more concentrated solutions allowed for better passivation of the material.

Keywords: alloys, antimony, corrosion, CV, EIS, lead, selenium

Rozdział 11

Popioły lotne ze spalania węgla kamiennego jako napełniacz w kompozytach HDPE

Szymon Drózdź, Renata Caban

Politechnika Częstochowska
Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów

Streszczenie: W rozdziale dokonano analizy wpływu napełniacza w postaci popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennego na właściwości mechaniczne i strukturę kompozytów na osnowie polietylenu wysokiej gęstości. Aby ocenić właściwości mechaniczne, przeprowadzono trójpunktową próbę zginania oraz pomiar twardości. Do analizy mikrostruktury wykorzystano mikroskopię optyczną i skaningową mikroskopię elektronową. Przeanalizowano również skład chemiczny badanych materiałów. Wykorzystano w tym celu laserowy analizator składu chemicznego sprzężony z cyfrowym mikroskopem optycznym Keyence serii VHX-7000 oraz mikroanalizator EDS skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JSM-6610 LV. Dodatek popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego do polietylenu wysokiej gęstości nieznacznie zmienia wytrzymałość na zginanie oraz wpływa korzystnie na twardość badanych materiałów. Badania mikrostrukturalne pozwoliły określić kształt, rozmieszczenie oraz wielkość cząstek napełniacza. Analiza wykazała, że kształt cząstek napełniacza otrzymanych ze spalania węgla kamiennego jest kulisty (sferoidalny) lub zbliżony do kulistego. Różne zabarwienie cząstek napełniacza wynika z różnego udziału SiO_2 i Al_2O_3 , ale może też pochodzić od pierwiastków takich jak żelazo, potas, sód, magnez i tytan.

Słowa kluczowe: kompozyty HDPE, popiół lotny, mikrostruktura, właściwości mechaniczne

Wprowadzenie

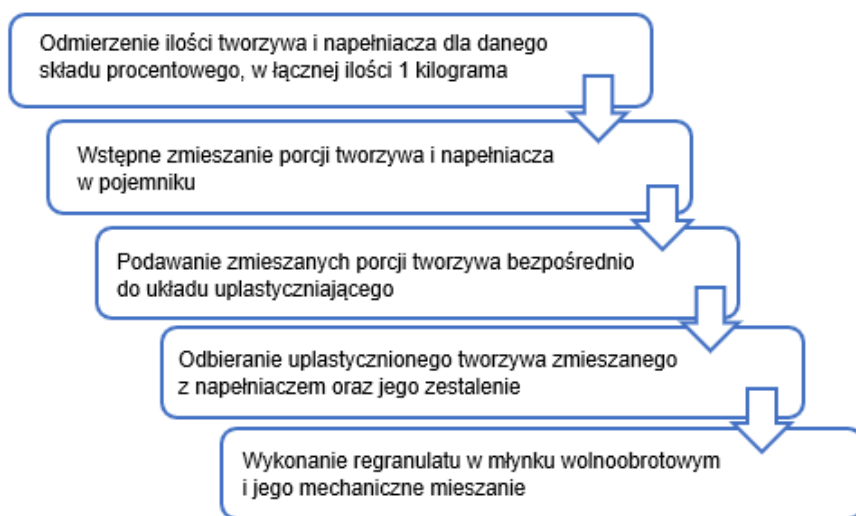
Polska energetyka oparta jest na przetwarzaniu paliw kopalnych, a w szczególności węgla kamiennego i brunatnego. Prowadzi to do powstawania w procesie produkcyjnym dużych ilości odpadów, które należy poddawać wtórnemu wykorzystaniu (Golewski 2019). W trakcie spalania węgla, a także biomasy powstają popioły lotne, które przez bardzo długi czas nosiły miano odpadów szkodliwych. Jednakże ich klasyfikacja uległa zmianie, obecnie uznawane są one za materiały glinokrzemianowe (Uliasz-Bocheńczyk, Pawluk, Sierka 2015). Taka zmiana przyczyniła się do poszukiwania nowych możliwości zagospodarowania

popiołów. Zróżnicowanie właściwości (fizyczne, chemiczne, mineralogiczne) wynikające z różnego typu materiału wyjściowego (rodzaj spalanego węgla) oraz rodzaju procesu wytwarzania (spalanie w kotle pyłowym, spalanie fluidalne) bezpośrednio wpływają na możliwości gospodarowania popiołami lotnymi (Wójcik, Stachowicz, Masłoń 2017). Popioły lotne są szeroko wykorzystywane w wielu dziedzinach życia codziennego: przemyśle budowlanym, drogownictwie, przemyśle ceramicznym, górnictwie, rolnictwie itd. (Skawińska i in. 2018, s. 114-121; Kojder, Śliwka 2020; Pierzyna 2022, s. 54-60). Bardzo obiecującym sposobem zagospodarowania cząstek z popiołów lotnych jest ich wykorzystanie jako lekkiego napełniacza w matrycach polimerowych, co jest bardzo korzystne z punktu widzenia perspektywy techniczno-ekonomicznej (Zaichenko, Nefedov 2021, s. 101; Kaleni i in. 2022, s. 735-759; Caban, Gnatowski 2023, s. 5277; Sun i in. 2023). Napełniacze proszkowe stosowane są w celu obniżenia kosztów gotowego wyrobu oraz umożliwienia kształtowania własności materiałów zgodnie z potrzebami aplikacyjnymi. Popiół lotny, będący produktem ubocznym procesu spalania węgla w elektrowniach, składa się najczęściej z drobnych cząstek, które mają głównie kulisty kształt, są stałe lub puste w środku i mają szklisty (amorficzny) charakter (Misiak 2015, s. 111-120; Strzałkowska 2021, s. 2533-2544). W rozdziale przedstawiono wyniki badań właściwości i struktury polietylenu wysokiej gęstości modyfikowanego popiołami lotnymi pochodzącymi ze spalania węgla kamiennego. Polietylen (PE) jest obecnie najczęściej produkowanym i najszerzej stosowanym polimerem na świecie. W zależności od metody polimeryzacji wyróżnia się kilka odmian tego tworzywa. Są to: polietylen o niskiej gęstości (LDPE), polietylen średniej gęstości (MDPE) i polietylen wysokiej gęstości (HDPE) (Koszkul 1999). Polietylen wysokiej gęstości (HDPE) jest tworzywem termoplastycznym, częściowo krystalicznym. Polietylen o wysokiej gęstości należy do tworzyw półkonstrukcyjnych i służy do wytwarzania elementów technicznych, takich jak: koła zębate, uszczelki, zawory, rury ciśnieniowe, prowadnice itp. W elektrotechnice wykorzystywany jest jako izolacja elektryczna przewodów wysokich napięć, a w medycynie jako elementy endoprotez (Marciniak 1992).

Celem przeprowadzonych badań była analiza wpływu napełniacza w postaci popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennego na właściwości mechaniczne i mikrostrukturę kompozytów na osnowie polietylenu wysokiej gęstości. W celu analizy właściwości mechanicznych przeprowadzono trójpunktową próbę zginania oraz pomiar twardości. Do analizy mikrostruktury wykorzystano mikroskopię optyczną i skaningową mikroskopię elektronową. Przeanalizowano również skład chemiczny badanych materiałów przy użyciu laserowego analizatora składu chemicznego sprzężonego z cyfrowym mikroskopem optycznym Keyence serii VHX-7000 oraz mikroanalizatora EDS skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JSM-6610 LV.

Materiał do badań

W rozdziale zostaną przedstawione wyniki badań właściwości i mikrostruktury kompozytów na osnowie polietylenu wysokiej gęstości modyfikowanego popiołem lotnym ze spalania węgla kamiennego. Wytworzono próbki zawierające 5%, 10% i 15% popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennego w kotle pyłowym elektrowni Połaniec. W celach porównawczych badano również materiał osnowy. Jako osnowę kompozytów użyto polietylenu wysokiej gęstości (HDPE) o nazwie handlowej Hostalen GC 7260, wykorzystywanego do zastosowań wtryskowych. Producentem tego tworzywa jest firma Lyon dell Basell Industries Holdings. Etapy wytworzenia kompozytów przedstawiono na rysunku 11.1.



Rysunek 11.1. Schemat wieloetapowego przygotowania kompozytów

Źródło: Opracowanie własne

Próbki badawcze zostały wykonane technologią wtryskiwania na wtryskarce firmy Krauss Maffei KM 65. W tabeli 11.1 przedstawiono charakterystykę badanych materiałów.

Tabela 11.1. Charakterystyka badanych materiałów

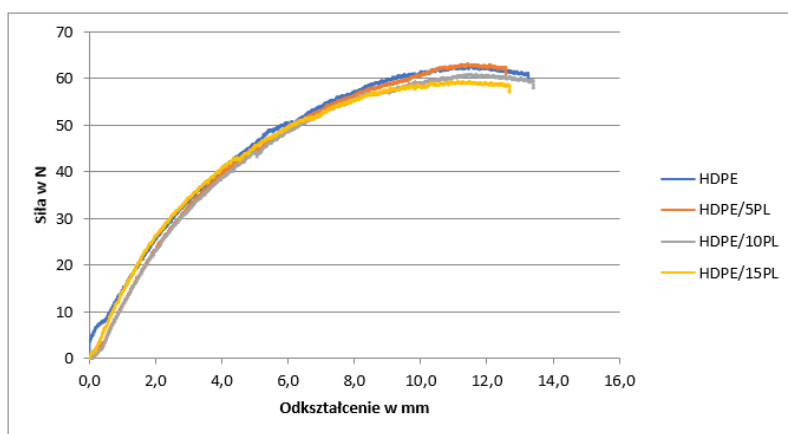
Material	HDPE	HDPE/PL	HDPE/10PL	HDPE/15PL
Zawartość popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego [%]	-	5	10	15

Źródło: Opracowanie własne

Metodyka i wyniki badań

Do badań wytrzymałości na zginanie wykorzystano maszynę wytrzymałościową – Zwick/Roell Z100. Trójpunktową próbę zginania przeprowadzono zgodnie z obowiązującą normą PN-79/C-89027. Prędkość badania wynosiła 2 mm/min. Rozstaw między podporami wynosił 50 mm.

Na rysunku 11.2 przedstawiono zarejestrowane krzywe zginania, natomiast w tabeli 11.2 zestawiono wyniki badań wytrzymałości na zginanie badanych materiałów.



Rysunek 11.2. Trójpunktowa próba zginania

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 11.2. Uzyskane wyniki badań w trójpunktowej próbie zginania

Tworzywo	Wytrzymałość na zginanie [MPa]
HDPE	24
HDPE/5PL	24
HDPE/10PL	23
HDPE/15PL	22

Źródło: Opracowanie własne

Analizując uzyskane wyniki wytrzymałości na zginanie (tab. 11.2) badanych próbek, tj. polietylen wysokiej gęstości oraz jego kompozyty z zawartością popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego odpowiednio 5 10 i 15%, nie zauważono znaczących różnic. Maksymalne przenoszone obciążenie wykazała próbka polietylenu oraz próbka kompozytu z dodatkiem 5% popiołu z węgla kamiennego, przy kącie ugięcia $\alpha = 70^\circ$. Wszystkie próbki wykazały wysoką plastyczność, a w trakcie badania nie uległy pęknięciu.

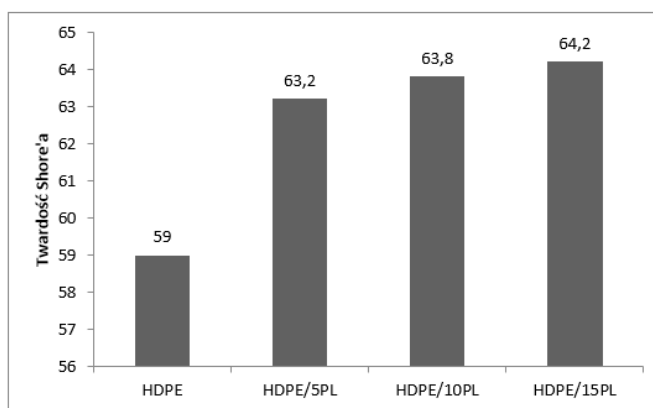
Pomiar twardości wykonano metodą Shore'a. W tabeli 11.3 zestawiono wyniki pomiarów twardości (Shore'a typ D) polietylenu wysokiej gęstości oraz kompozytów na jego osnowie zawierających 5, 10 i 15% popiołu lotnego.

Tabela 11.3. Uzyskane wartości twardości mierzone metodą Shore'a typ D

Pomiar	HDPE	HDPE/5PL	HDPE/10PL	HDPE/15PL
1.	60	62	65	64
2.	59	63	65	63
3.	60	63	63	61
4.	61	65	65	68
5.	55	63	61	65
Średnia	59	63,2	63,8	64,2
Odchylenie standardowe	2,3	1,1	1,8	2,6

Źródło: Opracowanie własne

Otrzymane wyniki twardości badanych materiałów mogą zależeć od miejsca, w którym dokonuje się pomiaru. Badając twardość, należało przyłożyć twardościomierz prostopadle do powierzchni materiału, czynność tę nie zawsze udało się wykonać identycznie. Wykonano pięć pomiarów na każdej próbce. Ponieważ poszczególne wyniki różnią się od siebie, wyliczono średnią twardość oraz odchylenie standardowe. Na rysunku 11.3 przedstawiono zmianę twardości w zależności od ilości użytego napelnacza.



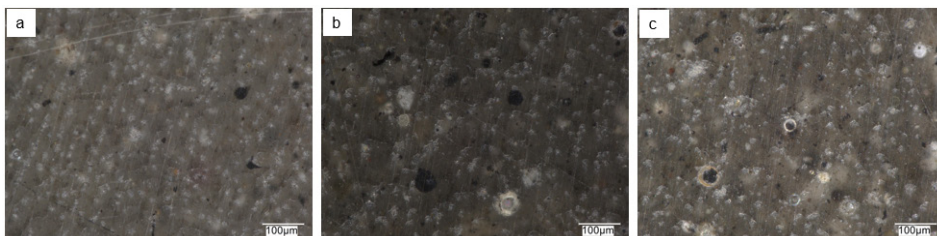
Rysunek 11.3. Twardość HDPE oraz kompozytów na osnowie HDPE z różną zawartością napelnacza z popiołów lotnych

Źródło: Opracowanie własne

Analizując wyniki pomiaru twardości, można zauważyć, że wraz ze wzrostem zawartości popiołu lotnego twardość wzrasta (tab. 11.3). Dowodzą tego badania opisane w literaturze, że istnieje zależność pomiędzy twardością a zawartością popiołów lotnych (Dróżdż, Caban 2023). Polietylen posiada średnią twardość

ok. 59°ShD . Dodatek napełniacza powoduje nieznaczne podwyższenie twardości. Polietylen z zawartością napełniacza 15% posiada najwyższą średnią twardość wynoszącą ok. 64°ShD .

Do obserwacji mikrostruktury próbek wykorzystano mikroskop cyfrowy Keyence serii VHX-7000. Obserwacji poddano kompozyty HDPE z zawartością 5%, 10% i 15% popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego. Badanie to umożliwiło analizę rozmieszczenia, kształtu oraz barwy cząstek napełniacza.

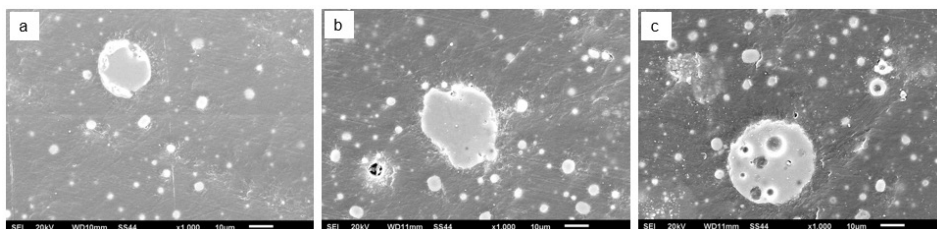


Rysunek 11.4. Mikrostruktura kompozytu polietylenu z różną zawartością popiołu lotnego, powiększenie 400 x: a) HDPE/5PL, b) HDPE/10PL, c) HDPE/15PL

Źródło: Opracowanie własne

Zaobserwowano równomierne rozmieszczenie cząstek popiołu lotnego w polimerowej osnowie oraz brak występowania konglomeratów (rys. 11.4). Wielkość, kształt oraz barwa cząstek napełniacza jest zróżnicowana. Zdecydowana większość cząstek posiada wymiary od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów, największe cząstki nie przekraczają $100\ \mu\text{m}$. Kształt cząstek napełniacza otrzymany ze spalania węgla kamiennego jest kulisty (sferoidalny) lub zbliżony do kulistego.

Obserwacje mikrostruktury wykonano również na mikroskopie skaningowym. Do badań wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy JEOL JSM-6610 LV. Obserwacje prowadzono, stosując powiększenie 1000 x. Mikrostruktury badanych kompozytów HDPE z zawartością 5%, 10% i 15% popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego pokazano na rysunku 11.5.

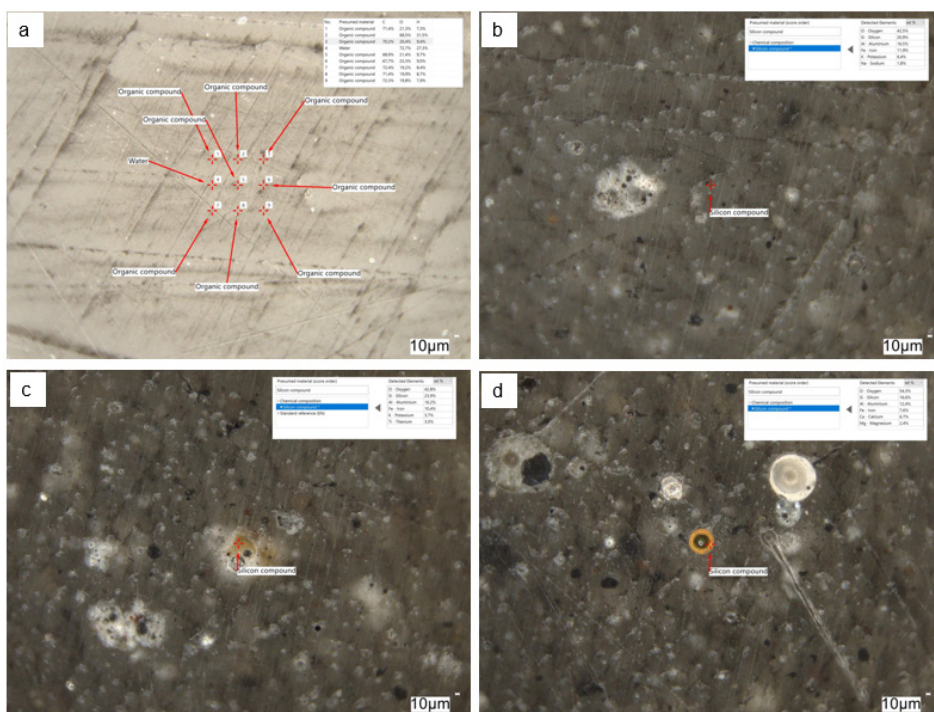


Rysunek 11.5. Mikrostruktura SEM badanych kompozytów, powiększenie 1000 x: a) HDPE/5PL, b) HDPE/10PL, c) HDPE/15PL

Źródło: Opracowanie własne

Ziarna popiołu lotnego pod względem morfologicznym są bardzo różnorodne. Najbardziej liczne cząstki popiołu lotnego są bardzo drobne, mają kulisty lub owalny kształt. Widoczne są również duże cząstki popiołu lotnego, przekraczające średnicę 100 μm . Mogą to być szkliste sfery wypełnione gazami, tzw. cenosfery lub tzw. plerosfery, które są wypełnione mniejszymi kulistymi ziarnami (Ratajczak i in. 1999; Strzałkowska 2016).

Analizę składu chemicznego przeprowadzono przy użyciu laserowego analizatora składu chemicznego sprzężonego z mikroskopem optycznym Keyence serii VHX-7000 (rys. 11.6) oraz przystawki EDS mikroskopu skaningowego Jeol JSM6610LV (rys. 11.7). W wybranych obszarach próbek kompozytowych przeprowadzono mikroanalizę składu chemicznego cząstek napelniacza. Analizie poddano również skład chemiczny polimerowej osnowy (rys. 11.6a).

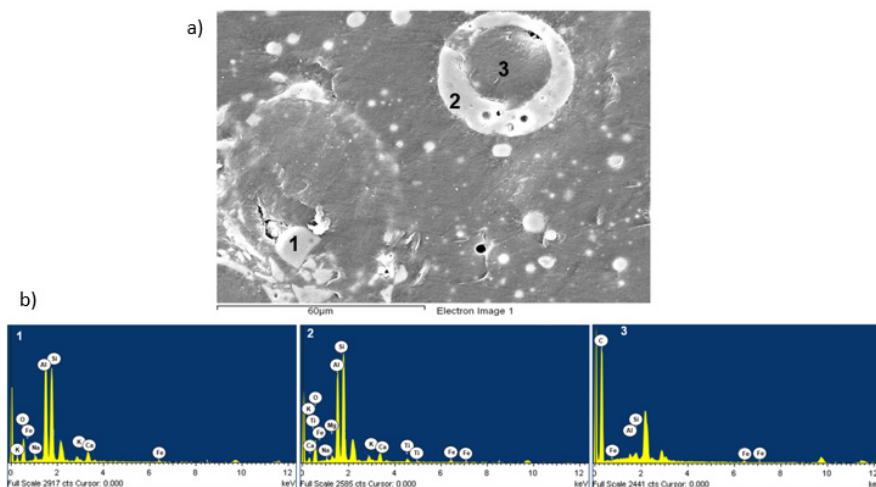


Rysunek 11.6. Analiza składu chemicznego: a), HDPE b) HDPE/SPL, c) HDPE/10PL, d) HDPE/15PL

Źródło: Opracowanie własne

Kolor cząstek napelniacza zależy od występujących tlenków. Napelniacz posiada najczęściej cząstki w kolorze czarnym, białym, brązowym i pomarańczowym. Kolor cząstki może świadczyć o występowaniu danego pierwiastka. Dla cząstek o zabarwieniu ciemnym dominujący jest węgiel, natomiast dla cząstek o odcieniu jasnym jest to krzem. Brązowe zabarwienie jest charakterystyczne dla

cząstek bogatych w tlenki Si (krzemu), Al (glinu), Fe (żelaza), K (potasu) oraz Na (sodu). Analiza składu chemicznego w wybranych cząstkach popiołu lotnego wykazała również występowanie takich pierwiastków jak Ti (tytan) oraz Mg (magnez).



Rysunek 11.7. Obszar (a) i widmo analizy EDX (b) dla kompozytu HDPE/15PL

Źródło: Opracowanie własne

Na mikrostrukturze badanego kompozytu (rys. 11.7) widoczne są kuliste i nieregularnie zaokrąglone cząstki popiołów lotnych, zbudowane ze szkliwa. W składzie chemicznym szkliwa badanych popiołów występują Si, Al oraz K. Niektóre z cząstek zawierają ponadto Fe, co wskazuje na obecność w nich tlenków żelaza, które mogą występować w postaci hematytu lub magnetytu.

Podsumowanie

Dodatek popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego do polietylenu wysokiej gęstości nieznacznie zmienia wytrzymałość na zginanie oraz wpływa korzystnie na twardość badanych materiałów. Badania mikrostrukturalne pozwoliły określić kształt, rozmieszczenie oraz wielkość cząstek napełniacza. Analiza wykazała, że kształt cząstek napełniacza otrzymanych ze spalania węgla kamiennego jest kulisty (sferoidalny) lub zbliżony do kulistego. Różne zabarwienie cząstek napełniacza wynika z różnego udziału SiO_2 i Al_2O_3 , ale może też pochodzić od takich pierwiastków, jak: żelazo, potas, sód, magnez i tytan. Popioły lotne powstające ze spalania węgla są tańsze w porównaniu do konwencjonalnych napełniaczy mineralnych, przez co można znacznie obniżyć koszty produkcji kompozytów. Najważniejszym aspektem jest jednak stworzenie możliwości zagospodarowania dużej ilości odpadów powstających w procesach spalania węgla kamiennego w postaci napełniaczy w kompozytach polimerowych.

Literatura

1. Golewski G.H. (2019), *Beton modyfikowany popiołem lotnym krzemionkowym poddany ekspozycji niskich temperatur*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin.
2. Uliasz-Bocheńczyk A., Pawluk A., Sierka J. (2015), *Wymywalność zanieczyszczeń z popiołów lotnych ze spalania biomasy*, „Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management”, 31(3), s. 145-156.
3. Wójcik M., Stachowicz F., Masłoń A. (2017), *Możliwość wykorzystania popiołów lotnych w celu poprawy odwadniania osadów ściekowych*, „Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury”, 64(1), s. 377-393.
4. Pierzyna P. (2022), *Możliwość wykorzystania w górnictwie ubocznego produktu spalania pochodzącego z energetyki stosującej węgiel brunatny*, „Rynek Energii”, 2, s. 54-60.
5. Skawińska A., Tkocz A., Laska-Józefczak P., Foszcz T. (2018), *The Possibility of the Use of Secondary Raw Materials from Energy and Iron & Steel Industries for Glass-Ceramics Production*, „Structure”, 10, s. 114-121.
6. Kojder K., Śliwka M. (2020), *Ocena możliwości wykorzystania popiołów ze spalania biomasy w rekultywacji biologicznej*, „Polish Journal for Sustainable Development”, 24/2, s. 63-70.
7. Kaleni A., Magagula S.I., Motloung M.T., Mochane M.J., Mokhena T.C. (2022), *Preparation and Characterization of Coal Fly Ash Reinforced Polymer Composites: An Overview*, „Express Polymer Letters”, 16, s. 735-759.
8. Caban R., Gnatowski A. (2023), *Structural and Thermal Examinations of Polyamide Modified with Fly Ash from Biomass Combustion*, „Materials”, 16(15), 5277.
9. Sun Q., Zhao S., Zhao X., Song Y., Ban X., Zhang N. (2023), *Influence of Different Grinding Degrees of Fly Ash on Properties and Reaction Degrees of Geopolymers*, „Plos One”, 18(3), e0282927.
10. Zaichenko N.M., Nefedov V.V. (2021), *Poly(ethylene terephthalate) Composite Material with Modified Fly Ash Filler*, „Magazine of Civil Engineering”, 101, 10103.
11. Strzałkowska E. (2021), *Morphology and Chemical Composition of Mineral Matter Present in Fly Ashes of Bituminous Coal and Lignite*, „International Journal of Environmental Science and Technology”, 18, s. 2533-2544.
12. Misiak J. (2015), *Cząstki węglowe w popiołach lotnych ze spalania węgla z polskich złóż*, „Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management”, 31, s. 111-120.
13. Koszkuł J. (1999), *Materiały polimerowe*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa.
14. Marciniak J. (1992), *Biomateriały w chirurgii kostnej*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
15. Drózd Sz., Caban R. (2023), *Popioły lotne ze spalania biomasy jako wypełniacza w kompozytach poliamidowych*, [w:] Dudek A., Staniewska E. (red.), *Potencjał innowacyjny w inżynierii materiałowej i zarządzaniu produkcją*, s. 171-179, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa.
16. Strzałkowska E. (2016), *Skład materii organicznej i nieorganicznej krzemionkowych popiołów lotnych, jako element ich przydatności w technologiach materiałów budowlanych*, „Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management”, 32, s. 71-88.
17. Ratajczak T., Gawel A., Górniak K., Muszyński M., Szydłak T., Wyszomirski P. (1999), *Charakterystyka popiołów lotnych ze spalania niektórych węgla kamiennych i brunatnych*, „Polskie Towarzystwo Mineralogiczne – Prace Specjalne”, 13, s. 1-34.

Fly Ash from Coal Combustion as a Filler in HDPE Composites

Abstract: This chapter analyzes the effect of filler in the form of fly ash from coal combustion on the mechanical properties and structure of high-density polyethylene matrix composites. To evaluate the mechanical properties, a three-point bending test and hardness measurements were carried out. Optical microscopy and scanning electron microscopy were used to analyze the structure. The chemical composition of the materials studied was also analyzed. A laser chemical composition analyzer coupled to a Keyence VHX-7000 series digital optical microscope and an EDS microanalyzer of a JEOL JSM-6610 LV scanning electron microscope were used for this purpose. The addition of fly ash from coal combustion to high-density polyethylene, slightly changes the bending strength and has a favorable effect on the hardness of the tested materials. Microstructural studies made it possible to determine the shape, distribution and size of filler particles. The analysis showed that the shape of filler particles obtained from coal combustion is spherical (spheroidal) or close to spherical. The different coloration of the filler particles is due to different proportions of SiO_2 and Al_2O_3 , but can also come from elements such as iron, potassium, sodium, magnesium and titanium.

Keywords: HDPE composites, fly ash, structure, mechanical properties

Rozdział 12

Analiza właściwości i mikrostruktury kompozytów na osnowie polipropylenu z dodatkiem popiołów lotnych ze spalania biomasy

Anna Gredka, Renata Caban

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów

Streszczenie: W rozdziale przedstawiono wyniki badań właściwości mechanicznych oraz mikrostruktury kompozytów na osnowie polipropylenu z napełniaczem w postaci popiołów lotnych powstałych ze spalania biomasy. Trójpunktowa próba zginania oraz pomiar twardości umożliwił analizę wpływu napełniacza na właściwości mechaniczne. Badania z wykorzystaniem mikroskopii optycznej pozwoliły na analizę mikrostruktury. Analiza mikrostrukturalna wykazała, że w badanych kompozytach cząstki popiołu lotnego mają nieregularne kształty i ostre, wydłużone krawędzie oraz zróżnicowane kolory i wielkości. Większość badanych cząstek popiołów lotnych powstałych ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych posiada w składzie chemicznym związki potasu, wapnia, krzemu, żelaza, sodu i magnezu.

Słowa kluczowe: kompozyty, polipropylen, popioły lotne, mikrostruktura, właściwości mechaniczne

Wprowadzenie

Wytwarzanie kompozytów z dodatkiem różnego rodzaju napełniaczy podyktowane jest chęcią dostosowania uzyskanego materiału do wymaganych właściwości, obniżenia ceny czy zwiększenia objętości (Ashby, Jones 1995). Jednym z podstawowych oraz najczęściej stosowanych materiałów polimerowych na osnowę kompozytów polimerowych jest polipropylen. Jako polimer termoplastyczny pozwala na produkcję gotowych elementów na drodze wytłaczania i wtryskiwania znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Wytwarzanie kompozytów na jego osnowie pozwala na połączenie najważniejszych cech polimeru oraz użytego napełniacza, a także osiągnięcie materiału charakteryzującego się zupełnie nowymi właściwościami.

Biomasa to jeden z wielu naturalnych źródeł energii istniejących na Ziemi. Definicja biomasy ustalona przez przepisy Unii Europejskiej mówi, że w jej skład wchodzi podatne na rozkład biologiczny odpady, pozostałości przemysłu rolnego

i leśnictwa oraz frakcje odpadów pochodzenia miejskiego i przemysłowego. Biomasa zajmuje z tego powodu bardzo wysokie miejsce w rankingu najbardziej ekologicznych nośników energii. Oprócz zalet natury ekologicznej istotnymi atutami są także aspekty ekonomiczne oraz społeczne jej wykorzystywania (Parzych, Mandziuk, Dawidowski 2020, s. 35-42).

Biomasa występuje w trzech postaciach: jako ciecz, gaz i ciało stałe, w każdej z tych form może zostać wykorzystana jako paliwo oraz źródło energii elektrycznej. W tym celu poddawana jest procesom spalania, wskutek czego powstają m.in. popioły lotne stanowiące jeden z produktów spalania surowców energetycznych. Popioły lotne wytworzone w procesie spalania biomasy oraz węgla przez bardzo długi czas nosiły miano odpadów szkodliwych. Jednakże ich klasyfikacja uległa zmianie, a obecnie uznawane są za materiały glinokrzemianowe (Uliasz-Bocheńczyk, Pawluk, Pyzalski 2016, s. 149-162). Taka zmiana przyczyniła się do poszukiwania nowych możliwości zagospodarowania popiołów. Zróżnicowanie właściwości wynikające z różnego typu materiału wyjściowego oraz rodzaju procesu wytwarzania bezpośrednio wpływają na rozbudowanie możliwości gospodarowania popiołami lotnymi. Technologie pozyskiwania popiołów lotnych ściśle związane są z samą techniką spalania biomasy (Machowska 2007, s. 26-30). Do podstawowych rodzajów pieców zalicza się m.in. piece z paleniskami rusztowymi lub fluidalnymi. Piece fluidalne opierają się na zawieszaniu rozdrobnionej biomasy w płynącym strumieniu gazu, będącym mieszaniną spalin oraz dodatkowo włączanego powietrza (Uliasz-Bocheńczyk, Pawluk, Pyzalski 2016, s. 149-162).

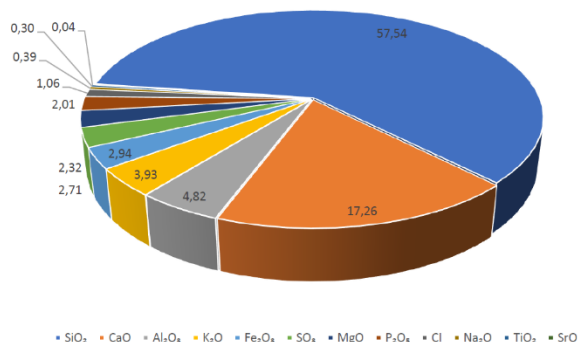
Popioły lotne pozyskane wskutek spalania biomasy stanowią materiały pyliste o zróżnicowanych kształtach oraz barwach. Budowa oraz właściwości popiołów sugerują możliwość ich zagospodarowania jako napełniaczy organicznych (Szponder, Trybalski 2009, s. 287-297). Użycie popiołów lotnych jako napełniaczy w produkcji kompozytów jest następstwem coraz to nowszych europejskich oraz krajowych norm ekologicznych, a także silnej chęci dbania o środowisko.

Celem przeprowadzonych badań była analiza wpływu napełniacza w postaci popiołów lotnych pochodzących ze spalania biomasy na właściwości mechaniczne i mikrostrukturę kompozytów na osnowie polipropylenu. W celu analizy właściwości mechanicznych przeprowadzono trójpunktową próbę zginania oraz pomiar twardości. Do analizy struktury wykorzystano mikroskopię optyczną.

Materiał do badań

W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości mechanicznych i mikrostruktury kompozytów na osnowie polipropylenu napełnionego popiołem lotnym, powstałym ze spalania biomasy. Próbkę do badań wykonano technologią wtryskiwania, na wtryskarce firmy Krauss Maffei KM 65. Wytworzono próbki zawierające 5%, 10% i 15% popiołów lotnych pochodzących ze spalania biomasy w kotle fluidalnym. Dla porównania zbadano również materiał osnowy. Osnowę badanych kompozytów stanowił polipropylen (Malen PJ – 400) produkcji Petrochemia Płock. Jako napełniacz zastosowano popioły lotne produkcji GDF SUEZ Energia Polska SA. Popioły lotne powstały ze spalania biomasy, która zawierała

80% odpadów pochodzenia drzewnego i 20% łupin orzecha kokosowego. Skład chemiczny popiołów lotnych przedstawiono na rysunku 12.1.

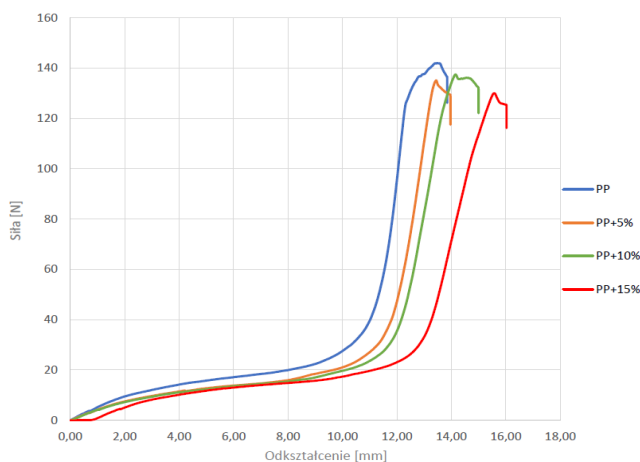


Rysunek 12.1. Skład chemiczny popiołów lotnych ze spalania biomasy, % masowy

Źródło: Opracowanie własne

Metodyka i wyniki badań

Próbie trójpunktowej zginania przeprowadzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Zwick – Roell Z100 wyposażonej w głowicę przystosowaną do trójpunktowej próby zginania składającej się z dwóch trzpieni – podpór oraz trzeciego trzpienia zginającego próbkę. Badanie wytrzymałości na zginanie zostało przeprowadzone zgodnie z obowiązującą normą PN-79/C-89027. Na rysunku 12.2 przedstawiono zarejestrowane krzywe zginania, natomiast w tabeli 12.1 zestawiono wyniki badań wytrzymałości na zginanie badanych materiałów.



Rysunek 12.2. Trójpunktowa próba zginania polipropylenu oraz kompozytów na jego osnowie

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 12.1. Wyniki badania trójpunktowej próby zginania

Tworzywo	Wytrzymałość na zginanie [MPa]
PP	33,3
PP + 5% popiołu lotnego	31,6
PP + 10% popiołu lotnego	32,3
PP + 15% popiołu lotnego	30,5

Źródło: Opracowanie własne

Analiza wyników uzyskanych podczas trójpunktowej próby zginania polipropylenu oraz kompozytów o jego osnowie z dodatkiem kolejno 5%, 10% oraz 15% popiołów lotnych ze spalania biomasy pozwoliła zaobserwować zależność między wytrzymałością na zginanie (tab. 12.1) a ilością użytego w kompozytach napełniacza. Wszystkie z badanych próbek charakteryzują się wysoką wartością plastyczności (rys. 12.2), a po wykonanej próbie nie uległy zniszczeniu. Wartość wytrzymałości na zginanie jest obniżana poprzez dodatek popiołów lotnych.

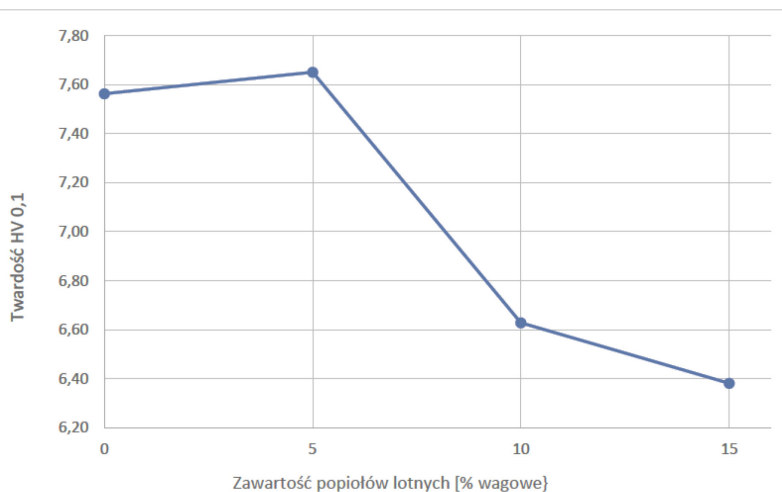
Pomiary twardości przeprowadzono przy użyciu mikrotwardościomierza SHIMADZU Serii HVM-G20, wyposażonego w diamentowy wgłębnik, przy zadanym obciążeniu wynoszącym HV 0,1 oraz w czasie 10 s. W tabeli 12.2 przedstawiono wyniki pomiaru twardości metodą Vickersa, uzyskane podczas badania polipropylenu oraz kompozytów o jego osnowie oraz różnej zawartości procentowej popiołów lotnych w roli napełniacza.

Tabela 12.2. Wyniki pomiaru mikrotwardości metodą Vickersa

	Próbka poddana badaniom twardości			
	Polipropylen	Polipropylen + 5% popiołów lotnych	Polipropylen + 10% popiołów lotnych	Polipropylen + 15% popiołów lotnych
Wyniki kolejnych pomiarów	7,59	7,39	6,26	6,29
	7,35	7,86	6,36	7,04
	7,85	7,66	6,56	6,58
	7,99	7,73	6,53	6,49
	7,51	7,79	6,69	6,05
	7,52	7,72	7,12	6,15
	7,63	7,73	6,62	6,33
	7,31	7,58	6,75	6,48
	7,21	7,49	6,65	6,38
	7,68	7,57	6,74	6,02
Średnia arytmetyczna	7,56	7,65	6,63	6,38
Odchylenie standardowe	0,241	0,144	0,235	0,298

Źródło: Opracowanie własne

Wpływ zawartości napelniacza w postaci popiołów lotnych ze spalania biomasy na twardość badanych materiałów zobrazowano na rysunku 12.3.



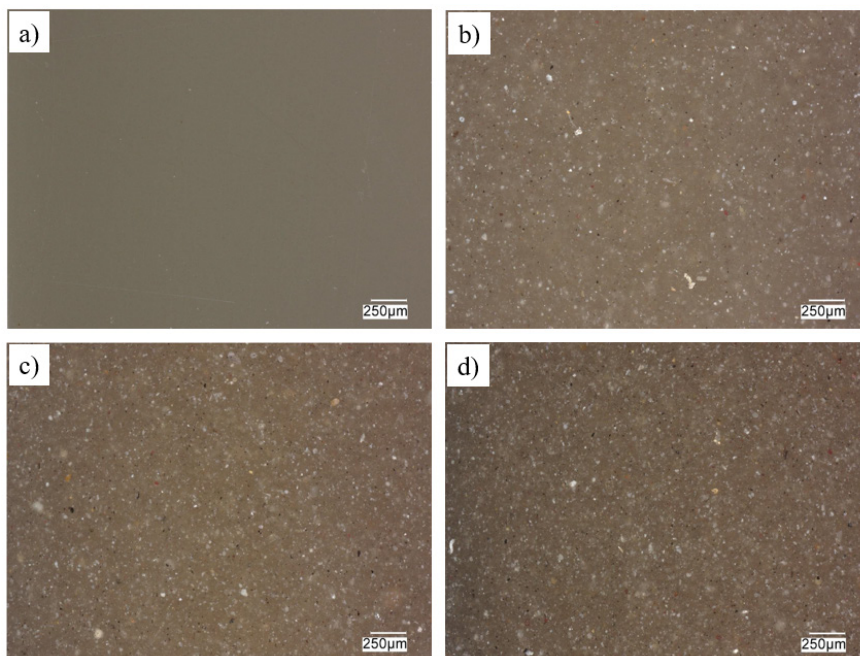
Rysunek 12.3. Zależność twardości badanego materiału od zawartości % napelniacza

Źródło: Opracowanie własne

Badanie twardości metodą Vickersa pozwoliło na obserwację zależności uzyskanych wyników twardości (tab. 12.2; rys. 12.3) od zawartości popiołów lotnych jako napelniacza. Zawartość na poziomie 5% pozwoliła na uzyskanie wyników na takim samym poziomie jak w przypadku czystego polipropylenu, natomiast kolejne próbki wraz ze wzrostem ilości napelniacza prezentowały spadek twardości.

W celu analizy mikrostruktury próbek wykorzystano mikroskop cyfrowy Keyence serii VHX-7000. Obserwacjom poddano polipropylen oraz polipropylen z zawartością 5%, 10% i 15% popiołu lotnego ze spalania biomasy. Preparatyka próbek przeznaczonych do obserwacji mikroskopowej obejmowała wycięcie odpowiednich fragmentów polimeru oraz kompozytów, zainkludowaniu (umieszczeniu w odpowiednio przygotowanej żywicy), szlifowaniu oraz polerowaniu w celu umożliwienia obserwacji powierzchni. Uzyskane podczas obserwacji obrazy zaprezentowano na rysunku 12.4 w celu analizy rozmieszczenia, barwy i kształtu występujących w osnowie polimeru cząstek zastosowanego napelniacza.

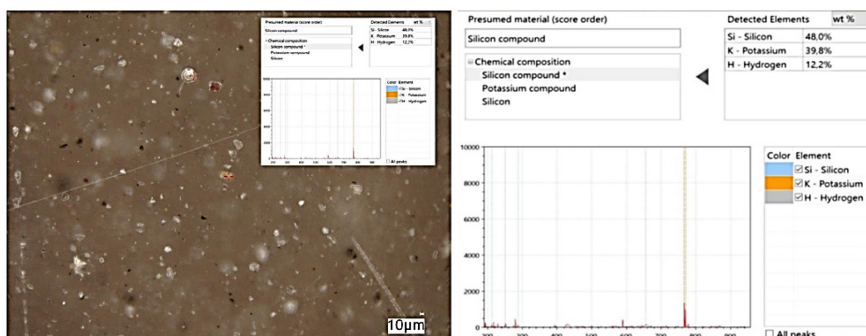
Wyniki badań mikroskopowych pozwoliły na zaobserwowanie równomiernego rozkładu cząstek napelniacza w osnowie polipropylenu i brak obecności konglomeratów. Obserwowane ziarna popiołów lotnych charakteryzowały nieregularne kształty, ostre i wydłużone krawędzie oraz zróżnicowane wielkości i kolory (rys. 12.4 – b, c, d). Kolory poszczególnych cząstek popiołów lotnych uzależnione są od składu chemicznego występujących w nich tlenków: krzemu, aluminium i żelaza.



Rysunek 12.4. Mikrostruktura badanych materiałów, powiększenie 100 x:
a) polipropylen; b) polipropylen + 5% popiołu lotnego; c) polipropylen + 10% popiołu lotnego; d) polipropylen + 15% popiołu lotnego

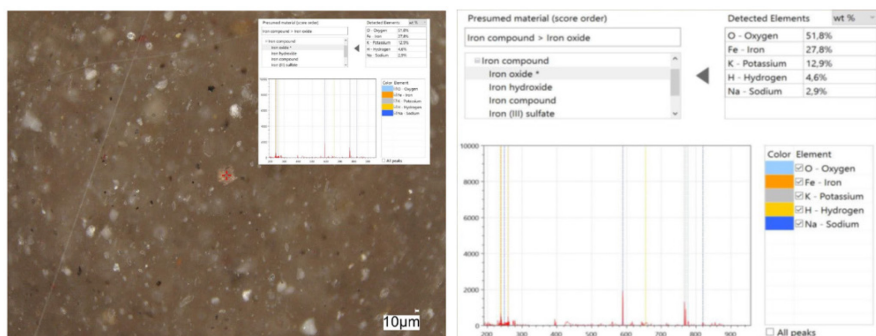
Źródło: Opracowanie własne

Następnym etapem badań wykonanych przy użyciu mikroskopu cyfrowego Keyence serii VHX – 7000 była analiza chemiczna wybranych cząstek popiołów lotnych oraz osnowy polipropylenu z wykorzystaniem laserowego analizatora składu chemicznego. Przykładowe wyniki badań wraz z obrazami oraz rozkładem poszczególnych pierwiastków przedstawiono na rysunkach 12.5-12.6.



Rysunek 12.5. Wyniki identyfikacji składu chemicznego polipropylenu z udziałem 10% popiołów lotnych

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 12.6. Wyniki identyfikacji składu chemicznego polipropylenu z udziałem 15% popiołów lotnych

Źródło: Opracowanie własne

Identyfikacja składu chemicznego przy użyciu laserowego analizatora składu chemicznego mikroskopu Keyence wykazała obecność pierwiastków takich jak węgiel i wodór pochodzących od grup funkcyjnych CH_2 , CH_3 , C-H, C-C, stanowiących składniki osnowy wytworzonych kompozytów, a także związków wapnia, potasu, krzemu, magnezu, żelaza i sodu przybierających postać tlenków, takich jak: SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O_3 .

Podsumowanie

Popioły lotne pochodzące ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych charakteryzują się właściwościami nadającymi ciemne, brązowe zabarwienie polimerom, w których stanowią napełniacz. Polipropylen będący czystym polimerem charakteryzuje się szarą, mleczną barwą. Dodatek napełniacza popiołów lotnych, bez względu na udział procentowy, powoduje zmianę jego barwy.

Dodatek napełniacza w postaci popiołów lotnych ze spalania biomasy wpływa na właściwości mechaniczne wytworzonych kompozytów, powodując ich obniżenie. Badania mikrostrukturalne pozwoliły określić kształt cząstek napełniacza oraz oznaczyć rozkład pierwiastków chemicznych w badanych kompozytach. Analiza wykazała, że badane popioły lotne posiadają cząstki o nieregularnym kształcie i wydłużonych krawędziach. Badane cząstki popiołów lotnych powstałych ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych zawierają związki wapnia, potasu, krzemu, magnezu, żelaza i sodu. Wytwarzanie kompozytów o osnowie polipropylenu z dodatkiem popiołów lotnych pozwala na obniżenie kosztów produkcji oraz zagospodarowanie odpadów powstałych wskutek procesu spalania biomasy.

Literatura

1. Ashby M.F., Jones D.R.H. (1995), *Materiały inżynierskie*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.

2. Parzych S., Mandziuk A., Dawidowski S. (2020), *Sadownictwo jako alternatywa dla leśnictwa w pozyskaniu biomasy drzewnej do celów energetycznych*, „Acta Scientiarum Polonorum Seria Silvarum Colendarum Ratio et Industria Lignaria”, 19(1), s. 35-42.
3. Machowska M. (2007), *Wpływ aktywacji spoiwa żużlowego fluidalnym popiołem lotnym z węgla brunatnego na właściwości zawieszin twardniejących*, praca doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa.
4. Uliasz-Bocheńczyk A., Pawluk A., Pyzalski M. (2016), *Charakterystyka popiołów ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych*, „Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management”, 32(3), s. 149-162.
5. Szponder D., Trybalski K. (2009), *Określanie właściwości popiołów lotnych przy użyciu różnych metod i urządzeń badawczych*, „Górnictwo i Geoinżynieria”, 33(4), s. 287-298.

Analysis of the Properties and Microstructure of Polypropylene Matrix Composites with the Addition of Fly Ash from Biomass Combustion

Abstract: This chapter presents the results of a study of the mechanical properties and microstructure of polypropylene matrix composites with filler in the form of fly ash generated from biomass combustion. Three-point bending test and hardness measurement made it possible to analyze the effect of filler on mechanical properties. Tests using optical microscopy allowed analysis of the structure. Microstructural analysis showed that in the composites studied, fly ash particles have irregular shapes and sharp, elongated edges, as well as varying colors and sizes. Most of the fly ash particles studied from biomass combustion in fluidized bed boilers have potassium, calcium, silicon, iron, sodium and magnesium compounds in their chemical composition.

Keywords: composites, fly ash, mechanical properties, microstructure, polypropylene

Rozdział 13

Anodowanie tytanu – wpływ parametrów procesu na odporność korozyjną w roztworze Tyrode'a

Dawid Smorąg, Jakub Socha, Karina Jagielska-Wiaderk

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów

Streszczenie: W rozdziale przedstawiono wyniki badań nad odpornością korozyjną tytanu po procesie utleniania anodowego w roztworze kwasu fosforowego. Badania wykonano w roztworze Tyrode'a, symulującym płyny ustrojowe panujące wewnątrz ludzkiego organizmu. Porównano zachowanie się metalu przed oraz po różnych czasach procesu anodowania jego powierzchni. Zaobserwowano wzrost własności ochronnych warstw pasywnych wraz ze wzrostem grubości wytworzonych warstw i czasu anodowania.

Słowa kluczowe: anodowanie, implanty metalicznych, korozja, tytan

Wprowadzenie

Istotną cechą charakterystyczną dla tytanu i jego stopów jest niski ciężar właściwy oraz wysoka wytrzymałość. Gęstość stopów tytanu waha się w przedziale od 4,43 do 4,85 g/cm³, a wytrzymałość na rozciąganie wynosi od $R_m = 240$ MPa dla czystego tytanu do około 1750 MPa. Stopy tytanu wykazują najkorzystniejszy stosunek wytrzymałości do gęstości w porównaniu z innymi metalami nawet do temperatury 600°C. To połączenie bardzo wysokiej wytrzymałości mechanicznej i niskiej gęstości czyni stopy tytanu idealnym materiałem dla dziedzin techniki, w których istotne są zarówno obciążenie konstrukcji, jak i jej lekkość, np. w medycynie. Dodatkowo stopy tytanu charakteryzują się modułem Younga o połowę mniejszym niż ten występujący w przypadku popularnych stali (Adamus 2010).

Najistotniejszą cechą, umożliwiającą zastosowanie produktów tytanowych w medycynie, jest wysoki stosunek wytrzymałości mechanicznej do ciężaru właściwego. Dodatkowo wykazują one doskonałą odporność na przenoszenie obciążeń mechanicznych w warunkach eksploatacji przy podwyższonych temperaturach oraz na pęcznienie i zmęczenie (Adamus 2010). Wzmocnienie tytanu, zawierającego pierwiastki takie jak O, N, C i H, wynika ze wzajemnego oddziaływania dyslokacji oraz pól naprężeń, które powstały w wyniku losowego

rozmieszczenia atomów tych pierwiastków w sieci krystalicznej tytanu. Stopień takiego wzmocnienia zależy głównie od takich czynników, jak: rodzaj i zawartość pierwiastka, charakterystyka samego jego oddziaływania, wielkość promienia atomu oraz możliwości rozpuszczalności w danej fazie (α -Ti lub β -Ti). Pierwiastki O, N, C i H mogą przyczynić się do wzmocnienia roztworowego, a ich promienie atomowe, nie większe od 0,59 promienia atomu tytanu, mogą powodować tworzenie roztworów stałych międzywęzłowych z tytanem (Szkliniarz 2018).

Odporność na korozję tytanu wynika z powstawania warstwy tlenkowej na jego powierzchni. Proces ten zachodzi zarówno poprzez utlenianie na powietrzu, gdzie grubość wytworzonej warstewki wynosi od 1,8 do 10 nm, jak i w roztworach utleniających, w których grubość powłoki tlenkowej może sięgać nawet kilkuset nm. Utlenianie następuje dzięki obecności czynników utleniających w roztworach. Dzięki tym właściwościom tytan znalazł zastosowanie m.in. w przemyśle medycznym. Mimo to, podobnie jak inne metale, tytan poddaje się procesom korozyjnym w trudnych warunkach, a jego odporność czasami może się okazać niewystarczająca (Karaś 2015).

Celem badań przedstawionych w niniejszym rozdziale było poznanie wpływu czasu anodowania tytanu na jego późniejszą odporność korozyjną w roztworze Tyrode'a.

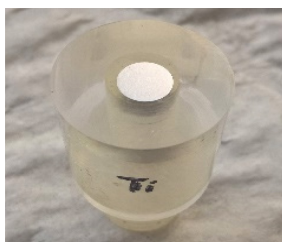
Materiał i metodyka badań

Badania przeprowadzono na tytanie technicznym (Titanium Grade 2) (rys. 13.1) o składzie przedstawionym tabeli 13.1. Materiał przygotowano w formie elektrod o powierzchni roboczej 0,2 cm² umieszczonych w odpowiednich nasadkach przeznaczonych do badań elektrochemicznych.

Tabela 13.1. Skład materiału badanej elektrody

Gatunek	Pierwiastek, % wagi						Tytan
	Azot	Węgiel	Wodór	Żelazo	Tlen	Inne	
Tytan	0,03	0,08	0,015	0,25	0,2	-	reszta

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 13.1. Wygląd badanej elektrody

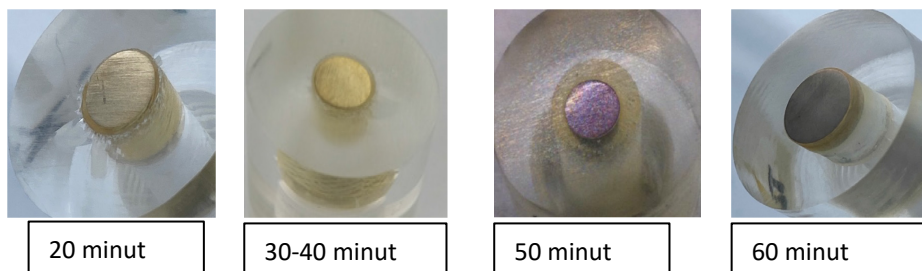
Źródło: Opracowanie własne

Proces utleniania anodowego przeprowadzono w 2M H₃PO₄ metodą galwanostatyczną, przy stałej gęstości prądu: 3,5 A/m², stosując różne czasy: 10, 20, 30, 40 i 60 min. Przed każdym anodowaniem powierzchnię próbki szlifowano na wodnych papierach ściernych o coraz drobniejszej granulacji. Szlifowanie kończono na papierze nr 2000. Kolejnym etapem było umycie, odtłuszczenie oraz osuszenie próbki, po czym wykreślano dla niej krzywą polaryzacji.

Krzywe polaryzacji wykreślono przy użyciu klasycznego układu trójelektrodowego, składającego się z elektrody badanej, chlorosrebrowej elektrody odniesienia oraz przeciwelektrody platynowej. Pomiary potencjodynamiczne wykonywano przy prędkości obrotowej dysku równej 10 obr/s i przy szybkości skaningu potencjału 0,005 V/s, stosując jego przesuw od wartości potencjału $E_{pocz} = -1,0$ V do $E_{końc} = +2,0$ V. W ten sposób wykreślona krzywa odzwierciedla zależność gęstości prądu od potencjału elektrody (Jagielska i in. 2000; Krasicka-Cydzik 2003). Pomiary korozyjne wykonano w roztworze Tyrode'a, symulującym płyny ustrojowe człowieka, wykonanym zgodnie ze składem opisanym w danych literaturowych (Wendler i in. 2006; Kaczmarek 2008).

Wyniki badań

W wyniku anodowania powierzchni badanego materiału uzyskano na powierzchni tytanu warstwy tlenkowe. Jak wiadomo z danych literaturowych (Baszkiewicz, Kamiński 1997; Wierchoń, Czarnowska, Krupa 2004) warstwy te wykazują specyficzne właściwości optyczne. Uzyskiwany dwutlenek tytanu jest przezroczysty, ale w wyniku interferencji promieni odbitych powstaje efekt kolorystyczny, który uzależniony jest od grubości warstwy anodowanej. Warstewka o grubości od 10-25 nm zabarwia się na złoto, o grubości 25-50 nm uzyskuje kolor fioletowy, następnie 40-80 nm ciemno- i jasnoniebieski, aż do uzyskania najgrubszej warstewki 180-210 nm w kolorze zielonym (Deplancke, Winand 1988; Ossowska 2017). Wygląd wybranych warstewek uzyskanych w procesie anodowym przedstawiono na rysunku 13.2, a w tabeli 13.2 zestawienie otrzymanych kolorów oraz szacowane na ich podstawie grubości otrzymanych warstw tlenkowych.



Rysunek 13.2. Wygląd próbek tytanu po różnych czasach anodowania jego powierzchni

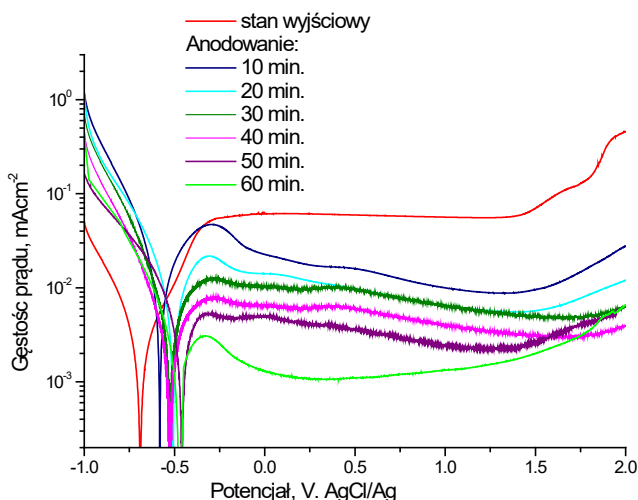
Źródło: Opracowanie własne

Tabela 13.2. Otrzymane barwy warstewki tlenkowej oraz ich szacowana grubość w zależności od czasu anodowania

Czas anodowania, min	Kolor	Szacowana grubość warstewki tlenkowej [nm]
10	brak	< 10
20	jasnozłoty	10
30	ciemnozłoty	10÷25
40	ciemnozłoty	10÷25
50	fioletowy	25÷50
60	ciemnoniebieski	40÷80

Źródło: Opracowanie własne

Krzywe polaryzacyjne otrzymane w wyniku anodowania powierzchni tytanu przedstawiono na rysunku 13.3. Jak wynika z wykresów, anodowanie wpływa zarówno na wartości potencjału korozyjnego, jak i na wartości prądowe w stanie pasywnym. Wraz ze wzrostem czasu anodowania potencjał korozyjny (E_{kor}) przesuwa się w stronę wyższych wartości, a wartości prądowe stanu pasywnego wyraźnie się obniżają. Przykładowo gęstości prądu w stanie pasywnym i_{pas} (odczytane przy $E = 0,5V$) maleją z $0,050 \text{ mA/cm}^2$ (Ti przed anodowaniem) przez $0,009 \text{ mA/cm}^2$ (anodowanie 20-30 min) do $0,001 \text{ mA/cm}^2$ dla anodowania trwającego 60 min. Dokładne wartości parametrów określających odporność korozyjną w środowisku Tydode'a dla tytanu po procesach anodowania przedstawiono w tabeli 13.3.

**Rysunek 13.3. Zestawienie otrzymanych potencjokinetycznych krzywych polaryzacji dla anodowanego tytanu**

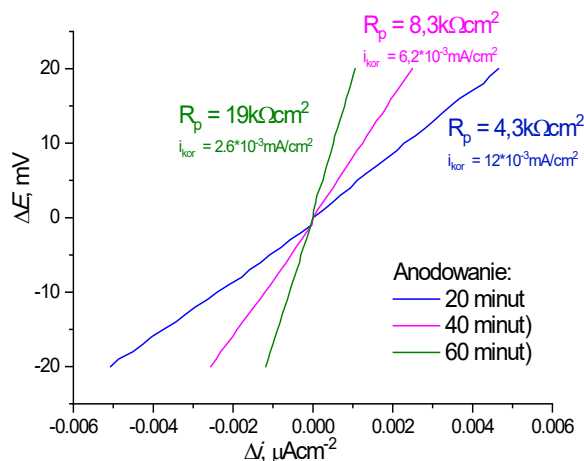
Źródło: Opracowanie własne

Tabela 13.3. Wartości parametrów określających odporność korozyjną anodowanego tytanu wyznaczone na podstawie przebiegu krzywych polaryzacji

Roztwór Tyrode'a / Anodowanie	E_{kor} [V]	$i_{pas.}$ [mA/cm^2]
0	-0,70	50×10^{-3}
10	-0,58	$1,6 \times 10^{-3}$
20	-0,51	$0,9 \times 10^{-3}$
30	-0,50	$0,9 \times 10^{-3}$
40	-0,50	$0,6 \times 10^{-3}$
50	-0,47	$0,3 \times 10^{-3}$
60	-0,47	$0,1 \times 10^{-3}$

Źródło: Opracowanie własne

Z wykreślonych krzywych polaryzacji, opierając się na równaniu Stern-Hoara (Shoesmith, Noel 2010), można obliczyć szybkość korozji. Na rysunku 13.4 przedstawiono zależności polaryzacji liniowej $\Delta E = E - E_{kor} = f(\Delta i)$ dla wybranych czasów anodowania. Zgodnie z zależnością (Shoesmith, Noel 2010) nachylenie odpowiednich prostych jest miarą oporu polaryzacji (R_p). Z kolei odwrotność R_p jest proporcjonalna do gęstości prądu korozyjnego: $i_{kor} = 0,052/R_p$.



Rysunek 13.4. Wykreślone na podstawie krzywych polaryzacji zależności oraz szybkość korozji obliczona na ich podstawie

Źródło: Opracowanie własne

Jak wynika z obliczeń, wydłużenie czasu anodowania, a co za tym idzie zwiększenie grubości otrzymanej warstwy tlenkowej, hamuje szybkość korozji. Dla zastosowanych czasów anodowania szybkość korozji zmniejszyła się ponad czterokrotnie. Obserwujemy spadek wartości prądowych (i_{kor}) z 12×10^{-3} dla 20 min anodowania do $2,6 \times 10^{-3}$ [mA/cm^2] dla najdłuższego czasu – 60 min.

Podsumowanie

Proces anodowania w kwasie fosforowym pozwala uzyskać warstwy anodowe na tytanie, których grubość i własności uzależnione są od czasu procesu. Otrzymane warstewki tlenkowe pełnią funkcję ochronną, skutecznie spowalniając procesy korozyjne. Poprawę odporności korozyjnej obserwuje się przez wyraźne obniżenie wartości prądowych stanu pasywnego oraz niższe wartości i_{kor} . Wraz ze wzrostem czasu anodowania otrzymane warstwy tlenkowe wykazują większą grubość i lepsze charakterystyki korozyjne.

Literatura

1. Adamus J. (2010), *Analiza kształtowania wyrobów tytanowych metodami obróbki plastycznej na zimno*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa.
2. Baszkiewicz J., Kamiński M. (1997), *Podstawy korozji materiałów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
3. Deplancke J., Winand R. (1988), *Galvanostatic Anodization of titanium* Titanium – I. *Structures and Compositions of the Anodic Films*, „*Electrochimica Acta*”, 33(11), s. 1539-1549.
4. Jagielska K., Bala H., Gierzyńska-Dolna M., Klejny C. (2000), *Wpływ utleniania anodowego na odporność korozyjną tytanu i stopu Ti6Al4V w roztworze Ringera*, Materiały VI Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Technicznego „Nowe Osiągnięcia w Badaniach i Inżynierii Korozyjnej”, s. 60-65, Poraj 15-17 XI 2000.
5. Kaczmarek M. (2008), *Badania symulacyjne stopu NiTi w roztworze fizjologicznym Tyrode'a*, „*Engineering of Biomaterials – Inżynieria Biomateriałów*”, 11(77-80), s. 34-35.
6. Karaś M.M. (2015), *Odporność korozyjna stopów tytanu*, <http://www.metalelektyczne.pl/odpornosc-korozyjna-stopow-tytanu/> (dostęp: 26.04.2024).
7. Krasicka-Cydzik E. (2003), *Formowanie cienkich warstw anodowych na tytanie i jego implantowanych stopach w środowisku kwasu fosforowego*, Oficyna Wydawnicza Uniwersytetu Zielonogórskiego, Zielona Góra.
8. Ossowska A. (2017), *Wytwarzanie, budowa i właściwości warstw tlenkowych uzyskanych na stopach tytanu do zastosowań biomedycznych*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk.
9. Shoesmith D.W., Noel J. (2010), *Corrosion of Titanium and its Alloys*, [w:] Richardson J.A. i in. (red.), *Shreir's Corrosion*, 3, s. 2042-2045, Elsevier, Amsterdam.
10. Szkliniarz A. (2018), *Stopy tytanu z węglem*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
11. Wendler B., Rybiak R., Rylska D., Pawlak W., Jachowicz M., Siemieniec-Redlicka I., Rylski A. (2006), *Podstawowe charakterystyki użytkowe nowego kompozytu metalowo-ceramicznego Ti6Al4V/TiN*, „*Inżynieria Materiałowa*”, 27(5), s. 1255-1259.
12. Wierzchoń T., Czarnowska E., Krupa A. (2004), *Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.

Titanium Anodizing – Effect of Process Parameters on Corrosion Resistance in Tyrode Solution

Abstract: It has been stated that in the environment of phosphoric acid there was possible to obtain an oxide layer on the surface. The thickness and the structure of obtained passive layers depended on the time of the titanium anodization process. The corrosion resistance of material in Tyrode solution increased with the increase in the thickness of created layers.

Keywords: anodizing, corrosion, metallic implants, titanium

Rozdział 14

Analiza mikrostruktury i właściwości mechanicznych stali narzędziowych do pracy na gorąco

Jakub Długosz¹, Adrian Bednarczyk¹, Aneta Łukaszek-Sołek¹, Grzegorz Ficak^{1,2*}

¹AGH w Krakowie, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej

²GK Forge Sp. z o.o., Goleiszów

Streszczenie: Celem rozdziału jest przedstawienie badań dotyczących porównania właściwości i mikrostruktury stali narzędziowych przeznaczonych do pracy na gorąco. Wybrano materiały takie jak stal X37CrMoV5-1, Vidar Superior i Unimax. Na podstawie analizy literaturowej wyłoniono badania mające na celu ocenę przydatności wybranych stali do zastosowań na matryce kuźnicze. Przeprowadzono obróbkę cieplną według parametrów dobranych na podstawie analizowanych źródeł literatury. Następnie przeanalizowano mikrostrukturę obrobionych cieplnie próbek z wykorzystaniem mikroskopu optycznego. Wyniki badań porównano z własnościami analizowanych stali, takich jak twardość i udarność. Przełomy próbek z testu udarności przebadano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Na podstawie otrzymanych wyników sformułowano wnioski dotyczące wpływu obróbki cieplnej na właściwości mechaniczne stali i mikrostrukturę.

Słowa kluczowe: mikrostruktura, obróbka cieplna, stale narzędziowe, Unimax, właściwości mechaniczne, X37CrMoV51, Vidar Superior

Wprowadzenie

Celem przedstawionych w rozdziale badań było porównanie właściwości i analiza mikrostruktury stali narzędziowych do pracy na gorąco. Wybrane stale to X37CrMoV5-1 (dawniej WCL) oraz dwie stale produkowane przez hutę Uddeholm – Unimax i Vidar Superior (nazwy handlowe). Dwa ostatnie stopy nie posiadają odrębnych oznaczeń w normach europejskich, ale Vidar Superior może być przyrównana do stali X36CrMoV5-1. Wszystkie z wymienionych materiałów są stosowane w produkcji narzędzi do przeróbki plastycznej na gorąco, głównie do pracy jako narzędzia kuźnicze – matryce, wkładki matrycowe, stemple dziurujące i narzędzia okrojce. Odpowiedni dobór stali, z jakiej wykonane jest narzędzie, ma znaczący wpływ na długość jego eksploatacji, która przekłada się na

redukcję kosztów procesu kucia. Przyjmuje się, że koszty narzędzi stanowią od 8-15% całości kosztów wykonania serii odkuwek. Przedwczesne zużycie narzędzia może je zwiększyć nawet do 40% (Gronostajski i in. 2014, s. 302). W związku z tym dobór konkretnej stali do charakterystyki procesu przeprowadzonego na danym narzędziu jest ekonomicznie uzasadniony.

Trwałość narzędzi kuźniczych

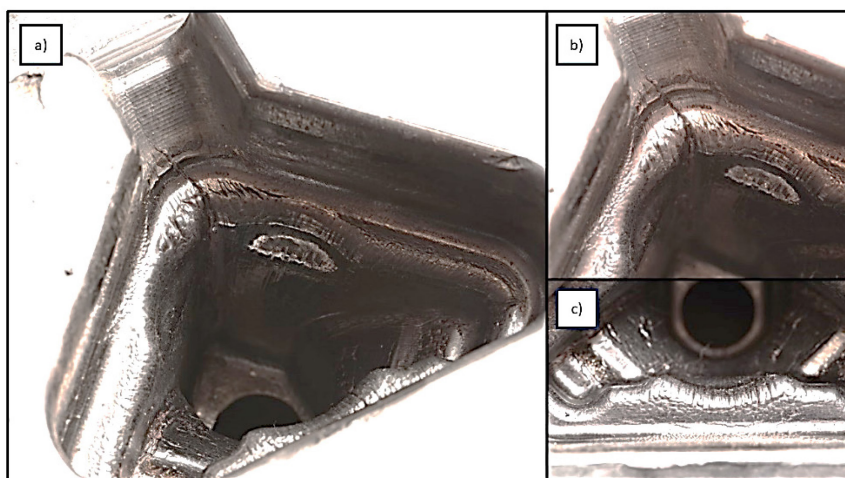
Warunki pracy wkładek matrycowych są wymagające ze względu na duże siły działające na narzędzia oraz wysokie temperatury, w jakich odkształcany jest wsad. W procesach kucia matrycowego wykrój roboczy jest narażony na wysokie naciski jednostkowe, zwłaszcza w miejscach takich jak zaokrąglenia krawędzi wykroju. Drugim czynnikiem jest zmienna temperatura podczas procesu kucia – matryca jest na przemian nagrzewana i chłodzona, a przedział temperatur na powierzchni narzędzia może mieć zakres od 200 do 800°C. Trzecim z głównych czynników powodujących przedwczesne zużycie matrycy może być wycieranie materiału narzędzia przez odkształcany wsad, co prowadzi do utraty tolerancji wymiarowych odkuwki (Gronostajski, Kaszuba, Hawryluk 2015, s. 255-270).

Biorąc pod uwagę wymienione wyżej czynniki, wyodrębniono następujące mechanizmy zużycia narzędzi do przeróbki plastycznej na gorąco (Gronostajski, Kaszuba, Hawryluk 2015, s. 255-270):

- Odkształcenie plastyczne – zachodzi w momencie, gdy wartość nacisku jednostkowego na powierzchnię narzędzia przekroczy jego granicę plastyczności. Skutkiem jest trwałe odkształcenie, które prowadzi do utraty tolerancji wymiarowej odkuwki i wycofania matrycy z eksploatacji.
- Zmęczenie mechaniczne i cieplno-mechaniczne – powoduje pękanie narzędzia na skutek działania cyklicznych obciążeń. Zmęczenie cieplno-mechaniczne jest kombinacją dwóch zjawisk zmęczeniowych. Są to zmienne naciski w kolejnych cyklach kucia oraz cykliczne nagrzewanie matrycy kutym wsadem i chłodzenie jej po wyjęciu odkuwki. W wyniku tych dwóch zjawisk powstają naprężenia cieplne, powodując pojawienie się siatki pęknięć na powierzchni narzędzia.
- Zużycie ściernie – polega na usuwaniu materiału matrycy przez twarde cząstki przesuwające się po powierzchni narzędzia. Mogą to być np. tlenki powstające na powierzchni wsadu w procesie nagrzewania.
- Utlenianie – jest powodowane przez dyfuzję tlenu z atmosfery do materiału narzędzia. Skutkiem jest powstanie twardych tlenków na powierzchni, które mogą z czasem ulec wykruszeniu.

Opisane powyżej mechanizmy zużycia prowadzą do utraty materiału narzędzia na skutek wytarcia lub wgniecenia – jest to około 70% przyczyn wycofania narzędzia z użytku. Bezpośrednio do utraty tolerancji wymiarowej odkuwki, np. na skutek pęknięcia matrycy, jest wycofywanych około 25% narzędzi (Hawryluk 2016, s. 846).

Na rysunku 14.1 przedstawiono matrycę po wycofaniu z eksploatacji. Widoczne są m.in. siatka pęknięć spowodowana zmęczeniem cieplno-mechanicznym oraz miejsca wytarte na skutek intensywnego płynięcia wsadu. Skutkiem wytarcia połączonego w wysokimi naprężeniami działającymi na promieniu zaokrąglenia ścianek wykroju było powstanie pęknięcia.



Rysunek 14.1. Matryca po wycofaniu z eksploatacji

Źródło: Opracowanie własne

Z procesami zużycia powiązane są właściwości stali, z której wykonano narzędzie. Z tego powodu materiał, z którego wykonano matrycę, musi charakteryzować się odpornością na (Turek 2019, s. 98):

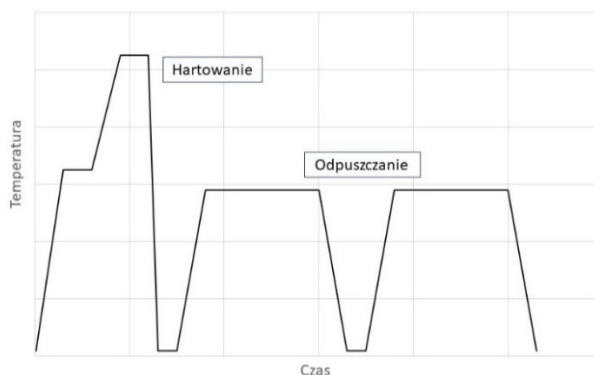
- obciążenia dynamiczne (udarnością),
- ścieranie,
- zmęczenie cieplno-mechaniczne,
- ściskanie w podwyższonych temperaturach,
- odpuszczające działanie temperatury.

Ponadto, ze względu na warunki pracy w temperaturach powyżej 200°C, materiał musi zachowywać stabilność tych parametrów w podwyższonych temperaturach.

Zapobieganie zbyt wczesnej utracie trwałości narzędzia może się odbywać poprzez optymalizację procesu kucia pod kątem jego parametrów (np. temperatury kucia, nacisków jednostkowych, szybkości odkształcania) oraz poprzez odpowiedni dobór materiału narzędziowego i jego obróbki cieplnej. Źródła literaturowe wskazują, że 38% przedwcześnie wycofanych narzędzi kuźniczych jest uszkodzonych na skutek nieprawidłowej obróbki cieplnej. Kolejne 16% na skutek nieprawidłowego doboru materiału narzędzia (Hawryluk, Widomski, Ziemia 2017). W związku z tym należy dobierać obróbkę cieplną i materiał do konkretnych warunków pracy narzędzia.

Ogólna obróbka cieplna narzędzi do przeróbki plastycznej na gorąco

Celem obróbki cieplnej matryc i wkładek matrycowych jest nadanie im odpowiednich właściwości, umożliwiających osiągnięcie jak największej liczby cykli kucia bez zniszczenia narzędzia. Ogólna obróbka cieplna narzędzi kuźniczych składa się z hartowania i dwukrotnego odpuszczania (Żmichorski 1967).



Rysunek 14.2. Schemat ogólnej obróbki cieplnej matryc kuźniczych

Źródło: Opracowanie własne na podstawie (Żmichorski 1967)

Nagrzewanie do temperatury odpuszczania przeprowadza się stopniowo, z jednym lub dwoma przystankami, w zależności od gabarytów hartowanego przedmiotu. Stopniowe podgrzewanie ma na celu uniknięcie powstania pęknięć na skutek naprężeń cieplnych, będących skutkiem różnicy temperatur na przekroju gabarytu. Po osiągnięciu wymaganej temperatury austenitizacji narzędzie jest chłodzone z szybkością wyższą od krytycznej, aż do zajścia przemiany martenzytycznej (Hawryluk Widomski, Ziemia 2017).

Odpuszczanie przeprowadza się najczęściej dwukrotnie. Temperatury odpuszczania wynoszą zwykle ponad 500°C i są dobrane tak, aby osiągnąć efekt twardości wtórnej oraz aby doszło do całkowitej przemiany austenitu szcążkowego. Ponadto wysoka temperatura odpuszczania pozytywnie wpływa na odporność na zmęczenie cieplne poprzez utrudnienie dyfuzji pierwiastków podczas pracy narzędzia. Przyjmuje się, że temperatura pracy matrycy nie powinna być wyższa od temperatury ostatniego odpuszczania (Żmichorski 1967).

Wybrane stale i ich właściwości

Do badań wybrano trzy stale narzędziowe do pracy na gorąco, są to kolejno: X37CrMoV5-1, Vidar Superior i Unimax. Składy chemiczne wybranych stopów podano w tabeli 14.1 (Uddelholm 2013; Uddelholm 2021; ISO 4957:2004).

Tabela 14.1. Skład chemiczny analizowanych gatunków stali

Stal	Skład chemiczny [%]							
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	V
X37CrMoV51	0,33-0,41	0,25-0,50	0,8-1,2	< 0,03	< 0,02	4,8-5,5	1,1-1,5	0,3-0,5
Unimax	0,5	0,2	0,5	-	-	5,0	2,3	2,5
Vidar Superior	0,36	0,3	0,3	-	-	5	1,3	0,5

Źródło: Opracowanie własne na podstawie (Uddelholm 2013; Uddelholm 2021; ISO 4957:2004)

Wymienione stopy są stalami projektowanymi do wykorzystania m.in. w przemyśle kuzniczym do wykonywania takich narzędzi, jak: matryce, wkładki matrycowe, stemple dziurujące i okrojce. Aby zapewnić jak największą trwałość narzędzi, muszą się one charakteryzować wysoką twardością przy stosunkowo dużej udarności.

Unimax oraz Vidar Superior są produkowane przez hutę Uddelholm i nie mają swoich oznaczeń w normach międzynarodowych. Natomiast stal X37CrMoV5-1 jest jedną z najpopularniejszych w polskim przemyśle stali do pracy na gorąco, która charakteryzuje się odpornością na działanie wysokich temperatur. Dla wszystkich wymienionych stali stosuje się zabiegi obróbki cieplnej składające się z hartowania oraz odpuszczania.

Metodyka badań

Próbki zbadano w stanie dostawy oraz po obróbce cieplnej. Cykl badań obejmował kolejno: analizę mikrostruktury i pomiar twardości w stanie dostawy, obróbkę cieplną, badanie mikrostruktury i pomiar twardości, a także próbę udarności i badanie powierzchni przelomów.

Obróbka cieplna

Obróbka cieplna stali składała się z hartowania i odpuszczania. Parametry procesów przedstawiono w tabeli 14.2.

Tabela 14.2. Warunki obróbki cieplnej badanych stali

Nr	Stal	Zabieg		Chłodziwo
		Hartowanie [°C/min]	Odpuszczanie [°C/min]	
1	X37CrMoV5-1	1030/25	580/2 × 120	Olej OH70 – 70°C
2	Unimax	1025/35	525/2 × 120	
3	Vidar Superior	1000/35	580/2 × 120	

Źródło: Opracowanie własne

Badania własności mechanicznych

Badania udarności przeprowadzono metodą Charpy'ego wg normy PN-EN ISO 148-1:2017-02 na standardowych próbkach o wymiarach $10 \times 10 \times 55$ mm z karbem „V”. Próbę wykonano w temperaturze pokojowej oraz – aby zasymulować warunki pracy matryc kuźniczych – kolejno w 200, 400 i 600°C.

Twardość zmierzono metodą Vickersa. Próbki do badań pobrano z materiału dostarczonego oraz ze środka hartowanych prętów o wymiarach $10,5 \times 10,5$ mm. Każdorazowo wykonano po 5 pomiarów, przy czym odrzucono dwie skrajne wartości.

Mikroskopia optyczna

Badania przeprowadzono na mikroskopie optycznym LEICA DM4000M. Próbki zostały pobrane z prętów $10,5 \times 10,5$ mm, następnie zainkludowane w bakelicie, szlifowane do gradacji P2000 i polerowane pastami diamentowymi o gradacji 3 i 1 mikrometrów. Przygotowane zglądy trawiono nitałem 2%.

Mikroskopia skaningowa

Przełomy próbek łamanych w temperaturach 200, 400°C poddano badaniom na mikroskopie skaningowym. Obrazy przełomów wykonano przy powiększeniach $\times 300$ i $\times 5000$.

Wyniki badań

Celem badań jest analiza i porównanie właściwości stali mających bezpośredni związek z takimi mechanizmami zużycia, jak: odkształcenie plastyczne, nagłe pękanie oraz wycieranie.

Badania twardości i udarności

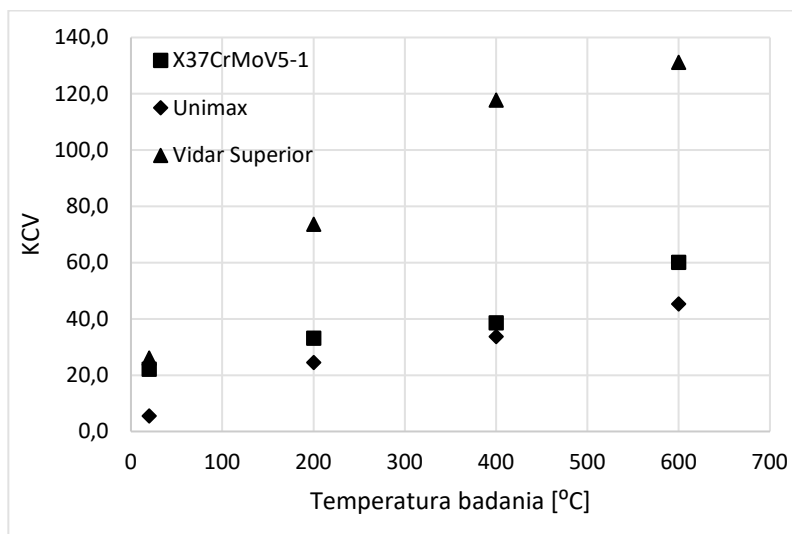
Obliczona praca łamania została przedstawiona w tabeli 14.3. Twardość została zmierzona na zglądach metalograficznych metodą Vickersa przy obciążeniu 5 kg (HV5).

Tabela 14.3. Wyniki badań twardości i udarności

Stal	Twardość [HV5]		Udarność [J/cm ²]			
	Stan dostawy	Obrobiona cieplnie	Temperatura [°C]			
			20	200	400	600
X37CrMoV5-1	190	520	22,1	33,1	38,6	60,1
Unimax	177	580	5,1	24,5	33,7	45,1
Vidar Superior	162	480	26,1	73,6	117,7	131,2

Źródło: Opracowanie własne

Dane z tabeli 14.3 przedstawiono na rysunku 14.3.



Rysunek 14.3. Zależność pracy łamania KCV od temperatury badania

Źródło: Opracowanie własne

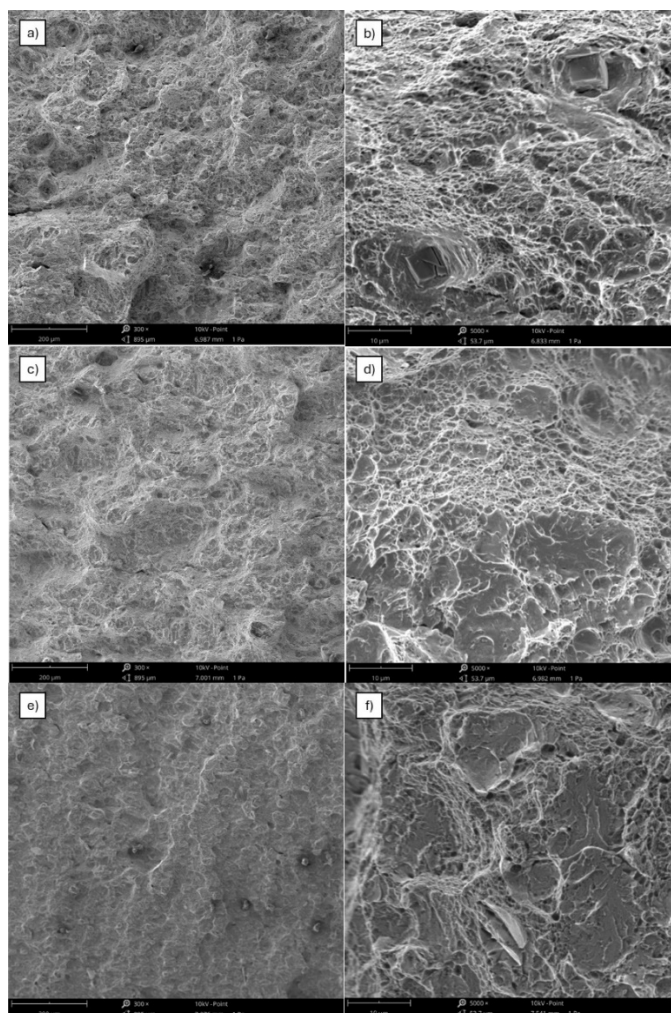
Wzrost udarności w kolejnych temperaturach jest najbardziej wyraźny dla stali Vidar Superior. Podniesienie temperatury do 200°C poskutkowało niemal trzykrotnym wzrostem pracy łamania i niemal pięciokrotnym dla Unimaxu. Stal X37CrMoV5-1, mimo początkowej udarności podobnej do Vidar Superior, nie wykazuje tak wysokiego wzrostu, a w temperaturach 200 i 400°C udarność ulega jedynie niewielkiemu polepszeniu. Wszystkie analizowane gatunki osiągają maksimum pracy łamania w temperaturze 600°C.

Badania przełomów

Badaniom poddano przełomy próbek łamanych w temperaturach 200 i 400°C. Wykonano po dwa zdjęcia w przybliżeniu $\times 300$ i $\times 5000$. Obrazy przedstawiono na rysunkach 14.4 i 14.5.

Morfologia powierzchni przełomu stali X37CrMoV5-1 ma charakter przełomu plastycznego. Poszczególne ziarna zostały zdeformowane, przez co niemożliwe jest wyróżnienie pojedynczych ziaren. Widoczne są także charakterystyczne dla przełomu plastycznego „jamki”, powstałe na skutek odkształcenia plastycznego poprzedzającego pęknięcie. Przy większym powiększeniu widoczne są prostopadłościennne wydzielienia o średnicy około 5 μm . Analiza składu chemicznego wykonana metodą EDS wykazała, że są to węglikoazotki, zawierające niob i tytan. Powierzchnia przełomu stali Vidar Superior, podobnie jak w przypadku X37CrMoV5-1, ma charakter plastyczny. Charakteryzuje się ona większą jednorodnością powierzchni. Nie stwierdzono także występowania większych

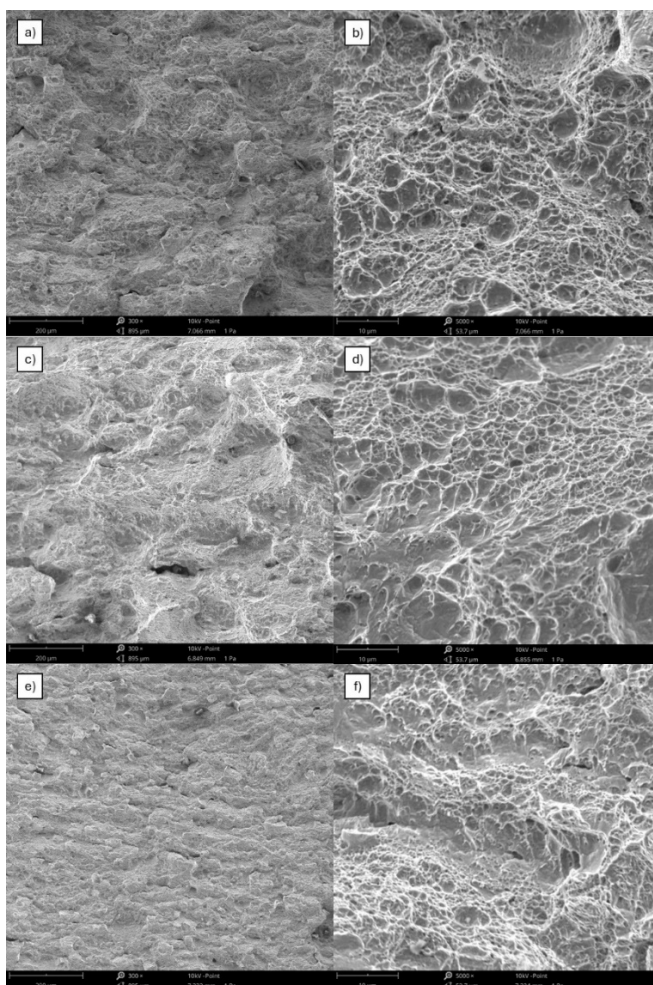
wydziałów. Stal Unimax jako jedyna z badanych pęka w sposób kruchy. Na powierzchni przelomu można wyróżnić poszczególne granice ziaren. Świadczy to o zajściu jedynie minimalnego odkształcenia plastycznego przed pęknięciem.



Rysunek 14.4. Przelomy próbek łamanych w 200°C: a, b) X37CrMoV5-1; c, d) Vidar Superior; e, f) Unimax

Źródło: Opracowanie własne

Na rysunku 14.5 przedstawiono obrazy przelomów w temperaturze 400°C. Podobnie jak w temperaturze 200°C, stal X37CrMoV5-1 oraz Vidar Superior pękają po stosunkowo dużym odkształceniu plastycznym. Powierzchnia przelomów jest nierówna na skutek „wyciągnięcia” materiału podczas odkształcenia poprzedzającego pęknięcie.



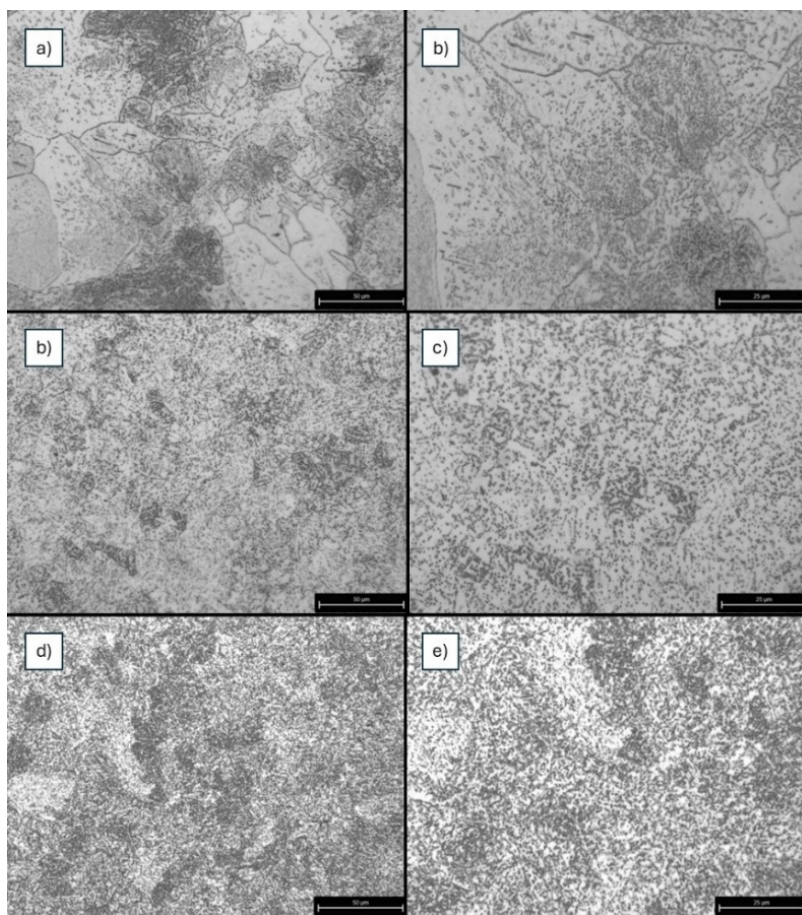
Rysunek 14.5. Przelomy próbek łamanych w 400°C: a, b) X37CrMoV5-1; c, d) Vidar Superior; e, f) Unimax

Źródło: Opracowanie własne

Stal Unimax ma przełom o charakterze mieszanym krucho-plastycznym. Na powierzchni można wyróżnić niektóre granice ziaren, ale doszło także do większego niż w temperaturze 200°C odkształcenia plastycznego. Świadczą o tym niewielkie nierówności widoczne na powierzchni przełomu.

Mikroskopia optyczna

Zbadano mikrostrukturę stali w stanie dostarczonym oraz po obróbce cieplnej. Na rysunku 14.6 przedstawiono zdjęcia próbek przed obróbką cieplną.



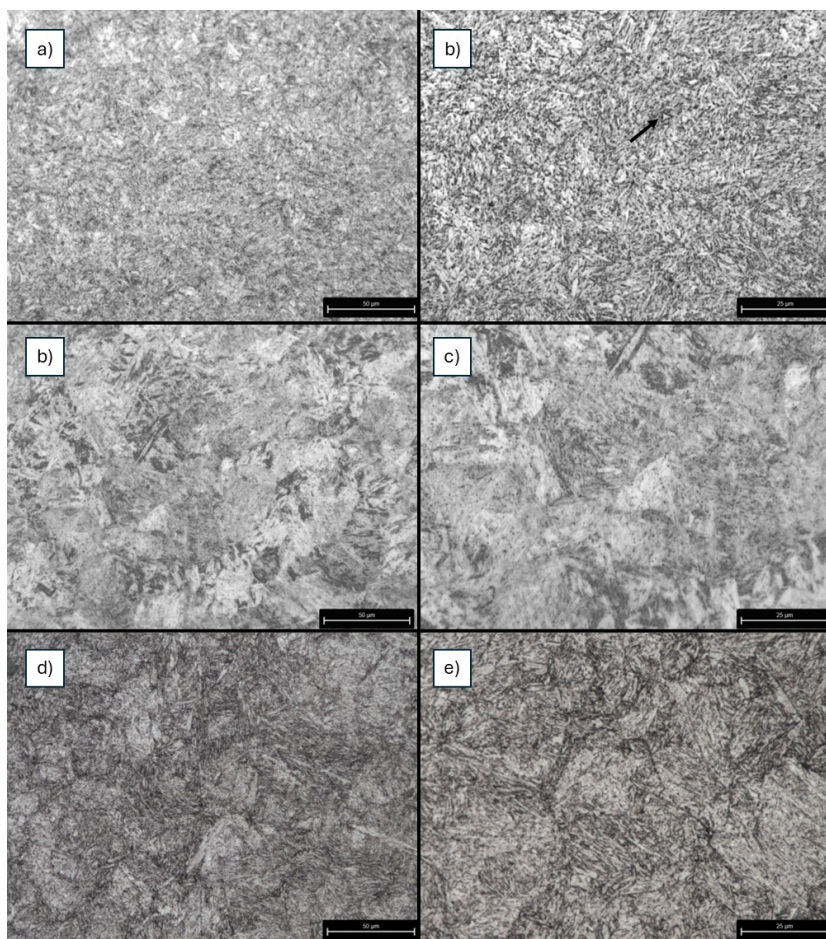
**Rysunek 14.6. Mikrostruktury stali w stanie dostawy (traw. nital 2%):
a, b) X37CrMoV5-1; c, d) Vidar Superior; e, f) Unimax**

Źródło: Opracowanie własne

Stal X37CrMoV5-1 posiada strukturę składającą się ze sferoidytu z nierównomiernie rozmieszczonymi wydzieleniami cementytu i niewielką pozostałością płytek perlitu. Wydzielenia tworzą także nieciągłą siatkę na granicach ziaren ferrytu (zdjęcie b), a samo ziarno ma różne wymiary – od około 10 do 50 µm.

Vidar Superior oraz Unimax charakteryzują się strukturą sferoidytu z równomiernie rozmieszczonymi wydzieleniami węglików. W obu przypadkach niemożliwe jest zaobserwowanie granic ziarna ferrytu.

Na rysunku 14.7 przedstawiono zdjęcia mikrostruktury próbek po pełnym procesie obróbki cieplnej (czasy i temperatury przedstawiono w tabeli 14.2).



**Rysunek 14.7. Mikrostruktury stali po obróbce cieplnej (traw. nital 2%):
a, b) X37CrMoV5-1; c, d) Vidar Superior; e, f) Unimax**

Wszystkie badane stale posiadają jednorodną mikrostrukturę martenzytu odpuszczonego. Widoczne są także równomiernie rozmieszczone wydzielania węglików pierwotnych – drobne czarne wydzielania na zdjęciach b, c i e. Na zdjęciu b zaznaczono strzałką trójkątne wydzielenie. Jest to węglikoazotek tytanu powstały podczas procesu produkcji stali. Ze względu na stopień rozdrobnienia mikrostruktury niemożliwe jest zaobserwowanie granic ziaren byłego austenitu.

Dyskusja wyników

Badania udarności wykazały, że największą pracą załamania charakteryzuje się stal Vidar Superior. Wykazuje ona również najwyższy wzrost tego parametru w funkcji temperatury. Wyniki są zgodne z przedstawionymi w pracy H. Jeper-sona (2013) dla temperatury pokojowej oraz 200°C oraz z danymi producenta

(Uddelholm 2013). Wyniki badań korelują z najniższą twardością na poziomie 480 HV5. Na polepszenie udarności mogła również wpłynąć stosunkowo niewielka wielkość ziarna austenitu, wynikająca z niskiej temperatury hartowania. Przedstawiona na rysunku mikrostruktura stali Vidar Superior charakteryzuje się dużym rozdrobnieniem i jednorodnością, co również wpływa na polepszenie udarności. Badania przelomów wykazały, że już w temperaturze 200°C następuje stosunkowo duże uplastycznienie stali (pęka w sposób plastyczny), które skutkuje znacznym wzrostem pracy łamania w kolejnych temperaturach. Twardość na poziomie 480 HV5 jest zgodna z zależnością twardości od temperatury odpuszczania i świadczy o osiągnięciu efektu twardości wtórnej (Uddelholm 2013).

Biorąc pod uwagę dobrą odporność na obciążenia dynamiczne, stal Vidar Superior może być stosowana na narzędzia pracujące z dużą prędkością odkształcania, np. jako wkładki matrycowe do pracy na młotach. Jednocześnie ze względu na twardość niższą niż w przypadku dwóch pozostałych gatunków jej odporność na odkształcenia plastyczne może być problemem przy narzędziach, w których występują duże naciski jednostkowe.

Stal Unimax charakteryzuje się stosunkowo niską udarnością (w porównaniu do innych badanych gatunków). Wysoka zawartość węgla oraz pierwiastków węglilotwórczych sprawia, że jej twardość jest najwyższa i wynosi 580 HV5. Zjawisko efektu twardości wtórnej, skutkującej dużą ilością wydzieleni węglików wtórnych, ma swoje odzwierciedlenie w udarności na poziomie 5,5 J/cm². Analogicznie jak w przypadku innych stali udarność rośnie w funkcji temperatury badania. W temperaturach 200°C i 400°C stal ma zbliżoną udarność do X37CrMoV5-1. Charakterystyka przelomu w 200°C wskazuje na kruche pękanie – przelom nastąpił po minimalnym odkształceniu plastycznym. Dopiero w 400°C stal ulega znacznemu uplastycznieniu. Świadczy to o stabilności własności plastycznych w podwyższonych temperaturach. Mikrostruktura Unimaxu w stanie dostawy świadczy (drobny sferoidyt) o poprawnie przeprowadzonej obróbce cieplnej po procesie produkcyjnym. Po hartowaniu mikrostruktura składa się z martenzytu z widocznymi wydzieleniami węglików pierwotnych.

Wysoka twardość oraz stosunkowo niska plastyczność w podwyższonych temperaturach czyni Unimax stalą, która może być stosowana na narzędzia szczególnie narażone na odkształcenia plastyczne podczas kucia, np. matryce pracujące przy dużych naciskach jednostkowych. Ponadto wysoka twardość i zawartość węglików sprawia, że stal jest odporna na zużycie poprzez wytarcie. Potwierdził to w swojej pracy M. Hawryluk (2016, s. 846).

Ostatnim analizowanym gatunkiem była stal X37CrMoV5-1. Jej udarność początkowo jest na poziomie 22,1 J/cm², ale wzrost wraz z temperaturą nie jest tak znaczny jak w przypadku Vidar Superior. Obie stale mogą być porównywane ze względu na podobny skład chemiczny. Niższa udarność może wynikać z większej twardości (520 HV5). Ponadto mikrostruktura stali w stanie dostawy nie jest jednorodna. Widoczne są ziarna o niejednorodnej wielkości z różną koncentracją węglików oraz ich wydzieleniami na granicach ziaren. Oba te zjawiska wpływają

na własności wytrzymałościowe i plastyczne stali. Przykładowo dla temperatury 200°C i 400°C udarność jest zbliżona do stali Unimax, ale jednocześnie charakterystyka przełomu wskazuje na pęknięcie po odkształceniu plastycznym. Na powierzchni przełomu zidentyfikowano węglikoazotki tytanu, powstałe podczas procesu produkcyjnego stali (jako pozostałość po odtlenieniu tytanem). Takie same wydzielenia zaobserwowano w mikrostrukturze stali zahartowanej. Obecność twardych wydzielen o ostrych krawędziach negatywnie wpływa na udarność materiału.

Biorąc pod uwagę wyżej wymienione czynniki, można stwierdzić, że analizowana w rozdziale stal X37CrMoV5-1 charakteryzuje się gorszą jakością w porównaniu do dwóch pozostałych analizowanych stali.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań i porównania wyników przedstawiano następujące wnioski:

- Analiza mikrostruktur w stanie dostawy wykazała, że stale Unimax i Vidar Superior charakteryzują się dużym rozdrobnieniem sferoidytu i jednorodnością składu chemicznego.
- Najwyższą odporność na zużycie związane z odkształceniem plastycznym i wytarciem wykazuje stal Unimax.
- Stal Vidar Superior, ze względu na wysoką udarność w temperaturach pracy matryc, może być stosowana na narzędzia, w których głównym mechanizmem niszczącym jest kruche pęknięcie.

Praca finansowana przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach programu „Doktorat Wdrożeniowy” VII edycja.

Składamy serdeczne podziękowania dla dr inż. Krzysztofa Pańcikiewicza za wykonanie zdjęć przełomów próbek oraz pomoc w ich interpretacji.

Literatura

1. Gronostajski Z., Będza T., Kaszuba M., Marciniak M., Polak S. (2014), *Modelowanie mechanizmów zużycia narzędzi kuźniczych*, „Obróbka Plastyczna Metali”, 25(4), s. 301-315.
2. Gronostajski Z., Kaszuba M., Hawryluk M. (2015), *Trwałość narzędzi w procesach kucia*, „Obróbka Plastyczna Metali”, 26(3), s. 255-270.
3. Hawryluk M. (2016), *Review of Selected Methods of Increasing the Life of Forging Tools in Hot Die Forging Processes*, „Archives of Civil and Mechanical Engineering”, 16(4), s. 845-866.
4. Hawryluk M., Widomski P., Ziemia J. (2017), *Analiza przyczyn występowania nagłych uszkodzeń narzędzi kuźniczych*, „Obróbka Plastyczna Metali” 28(1), s. 75-92.
5. ISO 4957:2004.
6. Jeperson H. (2013), *Influence of Cooling Rate During Quenching on Impact Toughness of a Hot-Work Tool Steel at Ambient Temperature and at 200°C*, <https://core.ac.uk/>

- display/234196477?utm_source=pdf&utm_medium=banner&utm_campaign=pdf-decoration-v (dostęp: 27.04.2024).
7. Turek J. (2019), *Struktura i właściwości warstw napawanych na wykrojach matryc kuźniczych*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków.
 8. Uddeholm (2013), *Uddeholm Vidar Superior. Stworzona z myślą o wytrzymałości*, <https://www.uddeholm.com/poland/pl/products/uddeholm-vidar-superior/> (dostęp: 27.04.2024).
 9. Uddeholm (2021), *Uddeholm Unimax. Doskonała odporność na zużycie nawet przy długotrwałym kontakcie w podwyższonej temperaturze*, <https://www.uddeholm.com/poland/pl/products/uddeholm-unimax-do-pracy-na-goraco/> (dostęp: 27.04.2024).
 10. Żmichorski E. (1967), *Stale narzędziowe i obróbka cieplna narzędzi*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.

Analysis of Microstructure and Mechanical Properties of Hot Work Tool Steels

Abstract: The aim of the chapter is to compare the properties and microstructure of tool steels intended for hot work applications. Materials such as X37CrMoV5-1 steel, Vidar Superior, and Unimax were selected for the study. Based on literature review, research was conducted to assess the suitability of the selected steels for forging die applications. Heat treatment was performed according to parameters chosen based on the analyzed literature sources. Subsequently, the microstructure of the heat-treated samples was analyzed using an optical microscope. The research results were compared with the properties of the analyzed steels such as hardness and toughness. Fractures of the impact test samples were examined using a scanning electron microscope. Conclusions regarding the influence of heat treatment on the mechanical properties of steels and microstructure were formulated based on the obtained results.

Keywords: heat treatment, microstructure, mechanical properties, tool steels, Unimax, Vidar Superior, X37CrMoV51

Rozdział 15

Odporność korozyjna materiałów metalicznych w środowisku przemysłowym

Dawid Smorąg, Jakub Socha, Karina Jagielska-Wiaderek

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów

Streszczenie: W rozdziale przedstawiono wyniki badań nad odpornością korozyjną materiałów metalicznych pracujących w środowisku przemysłowym. Dokonano oceny szybkości korozji w roztworach przyczyniających się do zakwaszenia opadów atmosferycznych. Przeprowadzone badania wykazały, że spośród rozpatrywanych zanieczyszczeń obecnych w atmosferze przemysłowej najsilniej na szybkość korozji wpływają jony chlorkowe, tlenki siarki oraz pochodne ich przemian.

Słowa kluczowe: korozja atmosferyczna, kwaśny deszcz, materiały metaliczne

Wprowadzenie

Współczesny postęp i dynamicznie rozwijająca się cywilizacja niosą za sobą totalne zanieczyszczenie środowiska. Zanieczyszczeniu ulega bowiem nie tylko powietrze, ale poprzez opady deszczu rozpuszczone w nim zanieczyszczenia dostają się do wód gruntowych. Kwaśne deszcze to opady atmosferyczne o odczynie kwaśnym, którego pH jest zazwyczaj niższe niż 5. Opady takie zawierają kwasy wytworzone w reakcji wody z pochłoniętymi z powietrza gazami, takimi jak: dwutlenek siarki, tlenki azotu, siarkowodór, dwutlenek węgla czy chlorowodór (Bielicka i in.; Ekologia.pl). Zakwaszone deszcze powstają głównie w obszarach przemysłowych, gdzie atmosfera jest narażona na długotrwałą emisję dwutlenku siarki i tlenków azotu. Zanieczyszczenia te pojawiają się w atmosferze zazwyczaj w wyniku spalania często zsiarczonych paliw, np. węgla brunatnego i kamiennego, a także spalania paliw w silnikach pojazdów mechanicznych (Bielicka i in.).

Do niebezpieczeństw, które wywołują kwaśne deszcze, należą: zakwaszenie gleb i wód, bezpośrednie uszkodzenie powierzchni roślin oraz niszczenie budowli i konstrukcji metalowych. Nastęstwem wzrostu zakwaszenia gleby w wyniku kwaśnych opadów jest zwiększenie mobilności kationów soli odżywczych oraz metali, takich jak: ołów, miedź, glin, nikiel, kadm, rtęć i arsen. Kationy metali z formy nierozpuszczalnej przechodzą w formy łatwo rozpuszczalne, zasilając

np. wodę. Włączają się tym sposobem w cykl pokarmowy i stanowią ogromne zagrożenie dla zdrowia i życia człowieka. Przyczyniają się również do powstawania chorób przewlekłych, zwłaszcza związanych z nowotworami i funkcjonowaniem układu oddechowego (Publikacje.edu.pl 2023). Nie są obojętne także dla roślinności. Kwasy niszczą ochronną warstwę wosku na liściach i igłach roślin zapewniającą im ochronę przed wysychaniem, wywołują zakłócenia procesu fotosyntezy oraz uszkodzają korzenie. Trafiają do różnych zbiorników wodnych (rzek i jezior), co utrudnia funkcjonowanie znajdującym się tam organizmom żywym.

Spśród materiałów, które ulegają bezpośredniemu uszkodzeniu w wyniku kontaktu z kwaśnymi opadami, należy wymienić: piaskowce, wapienie, papier, skórę, tekstylia i oczywiście materiały metaliczne. Kwaśne deszcze mogą powodować korozję stali, co nie tylko pomniejsza walory wizualne metali, ale także osłabia całą konstrukcję i skraca jej żywotność. Korozja prowadzi także do powstawania dziur i pęknięć w konstrukcji, co z kolei może zagrażać bezpieczeństwu jego użytkowników.

Aby zapobiec powstawaniu kwaśnych deszczy, ważne jest przede wszystkim ograniczenie emisji zanieczyszczeń (tlenków siarki i azotu) do atmosfery, które są główną przyczyną powstawania kwaśnych opadów. W tym celu należy przede wszystkim (Publikacje.edu.pl 2023):

- zmniejszyć emisję zanieczyszczeń powietrza poprzez stosowanie technologii oczyszczania spalin w zakładach przemysłowych oraz pojazdach silnikowych (filtry cząstek stałych);
- promować trend zrównoważonego transportu, takiego jak korzystanie z transportu publicznego lub rowerów;
- ograniczyć spalanie odpadów i paliw kopalnych bez odpowiednich filtrów spalin;
- zwiększyć monitorowanie jakości powietrza oraz wprowadzenie kontroli emisji zanieczyszczeń atmosferycznych;
- edukować społeczeństwo na temat szkodliwości kwaśnych deszczów i zachęcać do podejmowania działań mających na celu ochronę środowiska.

Poprzez podejmowanie tych działań możemy zmniejszyć emisję szkodliwych substancji do atmosfery, a tym samym przyczynić się do ochrony środowiska naturalnego oraz przedłużyć żywotność materiałów metalicznych.

Materiał i metodyka badań

Badaniom poddano gwoździe stalowe budowlane ogólnego przeznaczenia, które wystawiono na oddziaływanie środowiska korozyjnego w postaci roztworów mających największy udział we wzroście kwasowości opadu atmosferycznego. Dodatkowo pomiary wykonano również dla roztworu imitującego kwaśny deszcz (Brunoro i in. 2003), używanego w badaniach laboratoryjnych. Zastosowane roztwory oraz parametry badanych próbek przedstawiono w tabeli 15.1.

Tabela 15.1. Roztwory i parametry próbek zastosowanych w badaniach korozyjnych

Nr próbki	Roztwór	Powierzchnia [cm ²]
1	3% NaCl	6,64
2	HCl, pH = 4,5	7,23
3	HNO ₃ , pH = 4,5	7,23
4	H ₂ SO ₄ , pH = 4,5	6,75
5	„Kwaśny deszcz” o składzie: o składzie: H ₂ SO ₄ ; (NH ₄) ₂ SO ₄ ; Na ₂ SO ₄ ; HNO ₃ ; NaNO ₃ oraz NaCl (pH = 3,1)	6,98

Źródło: Opracowanie własne

Badany materiał poddano ekspozycji w środowiskach korozyjnych przez 336 godzin, po czym próbki wyjęto, a roztwór poddano analizie spektrofotometrycznej. Do oznaczenia zawartości jonów Fe³⁺ w roztworze pokorozyjnym wybrano metodę tiocyjanianową (rodankową).

Spektrofotometryczne oznaczanie Fe³⁺ metodą rodankową

Jony rodankowe (tiocyjanianowe) w lekko kwaśnym środowisku reagują z Fe³⁺, w wyniku czego powstają kompleksy żelazowo-rodankowe o barwie krwistoczerwonej. Maksimum absorpcji tych kompleksów przypada przy długości fali $\lambda = 480$ nm. Wykonując oznaczenie, należy przygotować serię stężeń wzorcowych (o dokładnie znanym stężeniu jonów żelaza) i wykonać dla nich pomiar absorbancji w celu wykreślenia krzywej wzorcowej. W przeprowadzonych badaniach do 9 kolbek miarowych o poj. 50 ml wprowadzono odpowiednio 0,0 (ślepa próba); 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,00; 6,0; 7,0 i 12,00 ml roztworu wzorcowego soli żelaza o stężeniu 10 $\mu\text{g/ml}$. Następnie do wszystkich roztworów dodano odpowiednio odmierzone objętości KSCN i HCl (Szczepaniak 2023); po uzupełnieniu kolb wodą destylowaną oraz dokładnym wymieszaniu zmierzono absorbancję barwnego roztworu przy długości fali 480 nm, stosując roztwór ślepej próby jako odnośnik.

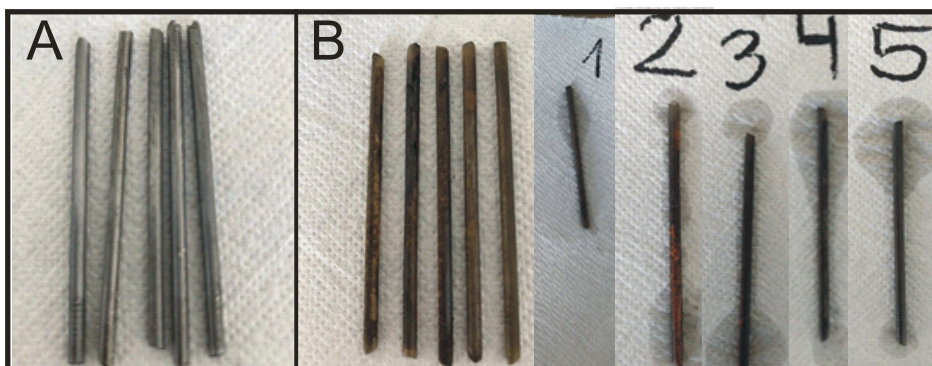
Wyniki i dyskusja

Ekspozycje próbek w wybranych środowiskach korozyjnych prowadzono przez 2 tygodnie, dokonując cyklicznej oceny postępów korozji. Wygląd korodujących materiałów oraz zmiany, jakie zaszły na ich powierzchni w wyniku oddziaływania środowiska korozyjnego, przedstawiono na rysunkach 15.1 i 15.2.



Rysunek 15.1. Wygląd badanych próbek stalowych podczas oddziaływania ze środowiskiem korozyjnym

Źródło: Opracowanie własne

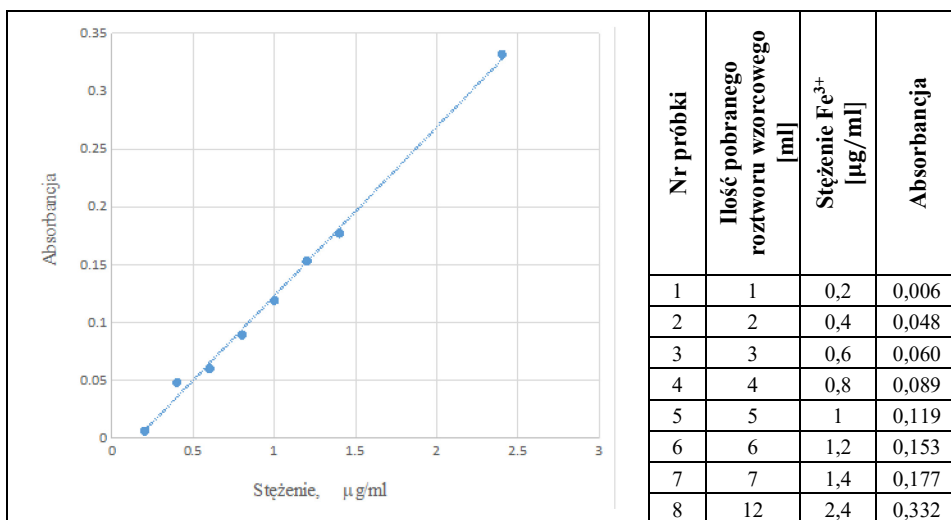


Rysunek 15.2. Powierzchnia badanego materiału przed (A) oraz po ekspozycji w środowisku korozyjnym (B)

Źródło: Opracowanie własne

Jak widać na rysunkach 15.1 i 15.2, w każdym z zastosowanych środowisk na powierzchni badanego materiału obserwowane są intensywne procesy korozyjne. Obecne na powierzchni próbek produkty korozji nie były związane z powierzchnią, co skutkowało, nawet przy najdrobniejszym dotknięciu, natychmiastowym ich rozpuszczeniu w roztworze. Całkowita ilość skorodowanego żelaza, a tym samym ilość jonów żelaza, która przeszła w wyniku korozji do roztworu, oceniono na podstawie metody rodankowej.

Dla przygotowanej serii stężeń wzorcowych zmierzono absorbancje, co pozwoliło na wykreślenie krzywej przedstawiającej zależność absorbancji od stężenia jonów żelaza w roztworze. Wykreśloną zależność oraz dane do jej sporządzenia przedstawiano na rysunku 15.3.



Rysunek 15.3. Krzywa wzorcową do określania stężenia jonów żelaza w roztworze oraz dane niezbędne do jej wykreślenia

Źródło: Opracowanie własne

Pomiar absorbancji wykonano również dla wszystkich pokorozyjnych roztworów, a otrzymane wyniki pozwoliły na wyznaczenie z krzywej wzorcowej stężenia jonów żelaza w roztworze. Po uwzględnieniu koniecznego rozcieńczenia roztworów pokorozyjnych do pomiaru absorbancji, całkowitą masę przekorodowanego żelaza obliczono ze wzoru:

$$m_{\text{Fe}} = \frac{c \times v}{1000} \text{ [mg]} \quad (1)$$

gdzie:

c – stężenie żelaza odczytane z krzywej wzorcowej,
 v – objętość badanego roztworu pokorozyjnego.

Szybkość korozji V_{kor} wyznaczono na podstawie obliczonych ubytków masy m_{Fe} , zgodnie ze wzorem

$$V_{\text{kor}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{S \times t} \text{ [mg/cm}^2\text{h]} \quad (2)$$

gdzie:

S – powierzchnia próbek [cm²]
 t – czas ekspozycji w roztworze korozyjnym [h].

Otrzymane wyniki oraz obliczenia szybkości korozji przedstawiono w tabeli 15.2.

Tabela 15.2. Pomiary absorbancji oraz obliczenia szybkości korozji w zależności od środowiska

Roztwór	Absorbancja	Stężenie Fe ³⁺ [μg/ml]	Masa Fe ³⁺ [mg]	Szybkość korozji, V_{kor} [mg/cm ² × h]
3% NaCl	0,46	3,25	11,25	$5,1 \times 10^{-3}$
HCl, Ph = 4,5	0,16	1,24	6,20	$2,5 \times 10^{-3}$
HNO ₃ , pH = 4,5	0,16	1,24	6,20	$2,5 \times 10^{-3}$
H ₂ SO ₄ , pH = 4,5	0,18	1,44	7,2	$3,2 \times 10^{-3}$
„Kwaśny deszcz”, pH = 3,1	0,20	1,59	7,9	$3,4 \times 10^{-3}$

Źródło: Opracowanie własne

Czynnikiem decydującym o podatności materiału metalicznego na korozję jest środowisko jego pracy. Mając na uwadze emisję do atmosfery zanieczyszczeń wpływających na kwasowość opadów, badania prowadzono dla najważniejszych roztworów powodujących ich zakwaszenie, stosując roztwory o pH typowym dla średnich opadów odnotowywanych w stacji pomiarowej na Śnieżce (GUS 2019). Jak wynika z otrzymanych wyników, badana stal ulega procesom korozyjnym we wszystkich stosowanych środowiskach. Porównywalne, a jednocześnie najniższe wyniki otrzymano dla HCl oraz HNO₃, ustalające się na poziomie $2,5 \times 10^{-3}$ [mg/cm² × h], co odpowiada klasie korozyjności C3 typowej dla atmosfery miejskiej i przemysłowej (PN-EN ISO 12944). Najintensywniejsze procesy korozyjne obserwowano w środowisku 3,5% NaCl. Jak wiadomo, jony chlorkowe mają znaczący wpływ na szybkość korozji, powodując niszczenie tworzącej się warstwy pasywnej i intensywny rozwój korozji lokalnej. Dodatkowo wraz ze wzrostem stężenia chlorku sodu w roztworze wzrasta przewodnictwo roztworu, osiągając maksimum właśnie przy stężeniu 35% i powodując intensyfikację procesów korozyjnych (Baszkiewicz 2006).

Bardzo zbliżone szybkości korozji odnotowano dla kwasu siarkowego i roztworu „kwaśnego deszczu”. W obu roztworach szybkość korozji utrzymywała się na poziomie $(3,2 \div 3,4) \times 10^{-3}$ [mg/cm² × h], pomimo różnic w kwasowości obu roztworów. Zachowanie się materiałów metalicznych w środowisku korozyjnym w dużym stopniu zależy od tego, czy mamy w tym środowisku kwasy utleniające, czy też nieutleniające. Przy niewielkich stężeniach kwas siarkowy (VI) należy traktować jako nieutleniający w stosunku do wielu metali, w tym do żelaza i stali niskostopowych. W takim przypadku szybkość korozji tych materiałów będzie rosła wraz ze wzrostem stężenia tego kwasu w roztworze (Baszkiewicz 2006).

Podsumowanie

- Zastosowanie metody rodankowej w oznaczaniu ilości przekorodowanego żelaza pozwala na precyzyjne oznaczenie szybkości korozji materiałów stalowych używanych w budownictwie.

- Obecne w atmosferze zanieczyszczenia w postaci agresywnych składników środowiska, takich jak tlenki siarki czy azotu oraz produkty ich przemian, wpływają na kwasowość opadów atmosferycznych, tym samym zwiększając ich korozyjność.
- Spośród zastosowanych roztworów największą agresywnością korozyjną cechował się roztwór 3,5% NaCl. Wyraźne przyspieszenie procesów korozyjnych obserwowano również w roztworze H_2SO_4 , w którym szybkość korozji badanej stali była porównywalna z szybkością w silnie zakwaszonym roztworze „kwaśnego deszczu”

Literatura

1. Baszkiewicz J. (2006), *Korozja materiałów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
2. Bielicka A., Bojanowska I., Ganczarek P., Świerk K., *Kwaśne deszcze – przyczyny i skutki*, Uniwersytet Gdański, https://www.pg.gda.pl/chem/InneJednostki/PTChem/_materialy/Rozdzialy/p22.pdf (dostęp: 16.04.2024).
3. Brunoro G., Frignani A., Colledan A., Chiavaei C. (2003), *Organic Films for Protection of Copper and Bronze Against Acid Rain Corrosion*, „Corrosion Science”, 45(10), s. 2219-2231.
4. Ekologia.pl, *Kwaśne deszcze*, <https://www.ekologia.pl/slownik/kwasne-deszcze/> (dostęp: 17.04.2024).
5. GUS (2019), *Ochrona środowiska 2019*, https://stat.gov.pl/files/gfx/portalinformacyjny/pl/defaultaktualnosci/5484/1/20/1/ochrona_srodowiska_2019.pdf (dostęp: 17.04.2024).
6. PN-EN ISO 12944 – Ochrona przed korozją konstrukcji stalowych.
7. Publikacje.edu.pl (2023), *Kwaśne deszcze – przyczyny, skutki i zapobieganie*, <https://publikacje.edu.pl/kwasne-deszcze-przyczyny-skutki-i-zapobieganie> (dostęp: 17.04.2024).
8. Szczepaniak W. (2023), *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.

Corrosion Resistance of Metallic Materials in an Industrial Environment

Abstract: This chapter unveils the findings of a comprehensive study investigating the corrosion resistance of metallic materials within industrial settings. The corrosion rate in solutions contributing to the acidification of precipitation was determined. The study showed that the corrosion rate is most strongly affected by chloride ions, sulfur oxides and derivatives of their transformations.

Keywords: acid rain, atmospheric corrosion, metallic materials

Rozdział 16

Wpływ szkła recyklingowego na właściwości niskoklinkierowych zapraw

Filip Fijałkowski, Monika Jaworska-Wędzińska

Uniwersytet Radomski im. Kazimierza Pułaskiego, Wydział Mechaniczny
Studenckie Koło Naukowe Nowotechbud

Streszczenie: W niniejszym rozdziale przedstawiono możliwość zastosowania kruszywa recyklingowego jako zamiennika kruszywa drobnego w niskoklinkierowych zaprawach cementowych. Autorzy zaprezentowali aspekty związane ze zrównoważonym rozwojem w budownictwie oraz cele branży cementowej prowadzące do osiągnięcia neutralności klimatycznej. Wychodząc naprzeciw założeniom polityki $5 \times C$, skład zapraw został opracowany na bazie cementu o niskiej zawartości klinkieru (CEM II/C-M (W-LL) 32,5 R), a dodatkowo użyto szkła recyklingowego jako substytutu piasku w ilości 20 i 40 %. Wykonano badania: konsystencji, wytrzymałości na ściskanie i zginanie po dwóch i siedmiu dniach dojrzewania oraz analizę sitową kruszywa drobnego i stłuczki szklanej. Analizując wyniki badań, można stwierdzić, że zastąpienie 20% kruszywa naturalnego stłuczką szklaną pozytywnie wpływa na wczesną wytrzymałość zapraw niskoklinkierowych. Dodatek szkła recyklingowego ma wpływ na urabialność i konsystencję zapraw.

Słowa kluczowe: cement niskoklinkierowy, stłuczka szklana, szkło z recyklingu

Wprowadzenie

Jednym z najważniejszych wyzwań, jakie są stawiane dzisiejszemu światu, jest zatrzymanie zmian klimatycznych. Ciągły rozwój gospodarczy powoduje degradację zasobów naturalnych i potęguje zjawisko globalnego ocieplenia. Mając to na uwadze, Europejskie Stowarzyszenie Przemysłu Cementowego Cembureau opracowało mapę drogową, która zakłada osiągnięcie neutralności klimatycznej na każdym etapie budowy, tzw. $5 \times C$ (ang. *Clinker, Cement, Concrete, Construction, Carbonation*) (Górak i in. 2022). Głównym założeniem tej strategii jest poprawa efektywności energetycznej oraz szersze wykorzystanie cementów z dodatkami mineralnymi. W branży cementowo-budowlanej realizacja strategii $5 \times C$ jest możliwa poprzez zastosowanie cementów niskoklinkierowych (niskoemisyjnych) oraz optymalizację procesu wykonywania konstrukcji betonowych.

Powszechnie wiadomo, że bardzo duża ilość CO₂ jest produkowana w czasie spalania paliw i rozkładu węglanu wapnia podczas produkcji klinkieru (Deja i in. 2020). Produkcja 1 tony klinkieru portlandzkiego, będącego głównym składnikiem cementu CEM I, wymaga zużycia około 1,7 tony surowców naturalnych, a co za tym idzie emisję około 800÷900 kg CO₂ do atmosfery (Khan, Lynsdale 2002; Czarnecki, Kurdowski 2006). Jednym z wielu rozwiązań mających na celu ochronę środowiska w sektorze budowlanym jest wprowadzenie na rynek cementów o niskiej zawartości klinkieru cementowego. Ograniczenie emisji zanieczyszczeń jest możliwe poprzez zmiany w procesie wytwarzania cementu, takie jak produkcja cementów wieloskładnikowych z dużą ilością dodatków mineralnych oraz modyfikacja procesu produkcji klinkieru cementowego poprzez zmianę zestawu surowcowego oraz zmianę stosowanego paliwa (Baran i in. 2016). Zastąpienie klinkieru portlandzkiego materiałami takimi jak drobno zmielony wypełniacz wapienny, mielone naturalne pucolany lub reaktywne produkty uboczne powstałe w wyniku spalania paliw kopalnych (np. popioły lotne) pozwalają uzyskać nie tylko korzyści środowiskowe, ale może pozytywnie wpłynąć na jakość gotowych produktów, np. poprzez zmniejszenie ciepła hydratacji (właściwość niezbędna przy budowie masywnych konstrukcji betonowych) zwiększenie wytrzymałości po dłuższych okresach dojrzewania czy poprawę odporności na agresję chemiczną. Obecnie w Europie obowiązuje zharmonizowana norma europejska EN 197-1, klasyfikująca 27 rodzajów cementu, w których zawartość klinkieru może wahać się od 5% do 95%. Norma dopuszcza zastąpienie klinkieru różnymi dodatkami, a ich rodzaj zależy od przeznaczenia mieszanki betonowej. Do produkcji cementów wieloskładnikowych CEM II ÷ CEM V z dodatkami wykorzystywane są najczęściej: żużel wielkopiecowy, popiół lotny krzemionkowy (lub wapienny), wapień oraz pył krzemionkowy (Szaj 2012; Kuterasińska-Warwas 2019).

Podstawowym sposobem utylizacji zużytego szkła jest jego składowanie. Szkło jest materiałem niedegradowalnym o stabilnych właściwościach chemicznych, trudno reagującym z innymi substancjami. Ważną cechą szkła jest jego zdolność do zachowywania właściwości chemicznych po wielokrotnym przetwarzaniu. Większość szkła pochodzącego z recyklingu składa się z amorficznej krzemionki, chemicznie podobnej do naturalnego piasku rzecznoego. Z uwagi na amorficzny charakter szkła istnieje możliwość zastosowania go jako materiału do produkcji betonu (Belkadięgo i in. 2024). Wykorzystanie stłuczki szklanej do produkcji betonu ma pozytywny wpływ na ochronę środowiska naturalnego poprzez zmniejszenie zanieczyszczenia środowiska odpadami szklanymi i zwiększenie wskaźnika recyklingu szkła. W technologii betonu szkło odpadowe może zostać wykorzystane na dwa sposoby: jako zamiennik kruszywa drobnego albo aktywny składnik cementu (Czapik, Kuza, Boroń 2021; Walendziak, Kotynia 2023). Korzyści z zastosowania stłuczki szklanej to m.in.: redukcja kosztów związanych z produkcją kruszyw oraz zmniejszenie emisji CO₂, wynikające z mniejszego zużycia paliwa oraz surowców, które w procesie topienia ulegają rozkładowi i emitują CO₂ (Jaworski 2012). Autorzy J. Deja, Ł. Gołek i Ł. Kołodziej (2011)

zwracają jednak uwagę, że szkło jest niestabilne w środowisku zasadowym. Dodatkowo uzyskiwano różne wyniki w przypadku zastosowania stłuczki szklanej nieznanego pochodzenia i o różnym stopniu zanieczyszczenia.

Mając na uwadze, że kruszywo, którego zawartość w betonie wynosi 60-80%, a według statystyk Polska jest czwartym co do wielkości producentem betonu towarowego w Europie, ważne jest szukanie rozwiązań, które dadzą alternatywę do stosowania materiałów recyklingowych jako substytutów kruszyw naturalnych. Prognozuje się, że do 2025 roku dostępność żwirów i piasków nadających się do produkcji betonu będzie znacznie ograniczona, a po 2050 roku może zabraknąć kruszyw naturalnych łamanych. Prognozy te są szacowane na podstawie dotychczasowych zużyć surowców naturalnych, wynikających z dynamicznego rozwoju gospodarczego w sektorze budowlanym w ostatnich latach. Dnia 13 kwietnia 2021 roku Rada Ministrów podjęła uchwałę dotyczącą budowy 100 obwodnic na lata 2020-2030 o łącznej długości ok. 820 km (Gov.pl 2021).

Cel i zakres badań

Celem badania było określenie podstawowych właściwości fizycznych i mechanicznych niskoklinkierowych zapraw wykonanych z kruszywem recyklingowym, które było wykorzystane jako substytut kruszywa naturalnego. Plan obejmował badania stwardniałej i świeżej zaprawy oraz badanie składu ziarnowego kruszywa naturalnego i kruszywa z recyklingu. Wykonano badanie konsystencji oraz wytrzymałości na ściskanie i zginanie po dwóch i siedmiu dniach dojrzewania w warunkach powietrzno-suchych.

Materiały wykorzystane do badań

Do badań wykorzystano kruszywo naturalne o frakcji 0-2 mm oraz stłuczke szklaną (SS) pochodzącą z butelek odpadowych, rozdrobnionych do frakcji 0-2 mm. Na rysunku 16.1 przedstawiono zdjęcie stłuczki szklanej użytej do badań. Krzywe uziarnienia dla kruszywa drobnego przedstawiono na rysunku 16.5.



Rysunek 16.1. Stłuczka szklana pochodząca z potłuczonych butelek, rozdrobniona do frakcji 0-2 mm i użyta do wykonania zapraw

Źródło: Opracowanie własne

Próbki zostały wykonane z cementu niskoklinkierowego CEM II/C-M (W-LL) 32,5 R. Proporcje cementu: piasku (lub jego substytutu): wody: wynosiły 1 : 3 : 0,55. Słuczka szklana została wykorzystana w zaprawach jako substytut kruszywa drobnego w proporcjach 20% i 40%.

Metody badań

Wytrzymałość na zginanie

Badanie wytrzymałości zapraw na zginanie wykonano na próbkach o wymiarach $4 \times 4 \times 16$ cm. Każda z nich została umieszczona na maszynie wytrzymałościowej tak, aby jej oś podłużna znajdowała się pod kątem prostym do osi podłużnych górnych i dolnych wałków. Próbka została poddana oddziaływaniu siły niszczącej, której kierunek obciążenia działającego na zaprawę był prostopadły do kierunku formowania próbki. W czasie obciążenia prędkość przyrostu naprężenia była stała w zakresie 0,04 MPa/s ($\text{N/mm}^2\text{/s}$) do 0,06 MPa/s ($\text{N/mm}^2\text{/s}$). Na zdjęciu 16.2 przedstawiono wkładkę do maszyny wytrzymałościowej wraz z próbką zaprawy.



Rysunek 16.2. Wkładka do prasy hydraulicznej służąca do badania wytrzymałości na zginanie

Źródło: Opracowanie własne

Wytrzymałość na ściskanie

Wytrzymałość na ściskanie wykonano zgodnie z normą (PN-EN 196-1). Próbki $4 \times 4 \times 16$ cm po badaniu wytrzymałości na zginanie zostały poddane oddziaływaniu siły ściskającej na powierzchni 1600 mm (rys. 16.3). Badanie zostało wykonane przy użyciu automatycznej maszyny wytrzymałościowej. Podczas całego badania obciążenie było równomiernie zwiększane z prędkością 2400 ± 200 N/s, aż do całkowitego zniszczenia próbki. Wartość wytrzymałości została wyliczona ze wzoru:

$$R_c = F_c / 1600 \text{ [MPa]} \quad (1)$$

gdzie:

R_c – wytrzymałość na ściskanie,

F_c – siła niszcząca [N],

1600 – powierzchnia płytek ściskających (40 × 40 mm).



Rysunek 16.3. Wkładka do prasy hydraulicznej służąca do badania wytrzymałości na ściskanie

Źródło: Opracowanie własne

Badanie konsystencji

Badanie konsystencji wykonano na świeżej zaprawie przy użyciu stolika wstrząsowego (rys. 16.4). Zgodnie z normą PN-B-04500:1985 określono rozplływ zaprawy po 15 wstrząsach stolika. Czas wstrząsania wynosił 15 s. Przed rozpoczęciem wstrząsów zaprawa została uformowana i wstępnie zagęszczona poprzez 10-krotne uderzenie metalowym ubijakiem. Oznaczenie polegało na zmierzeniu dwóch średnic rozlanego placka zaprawy, prostopadłych względem siebie.



Rysunek 16.4. Stolik wstrząsowy użyty do badania rozplwyu zaprawy

Źródło: Opracowanie własne

Analiza sitowa kruszywa drobnego

Analiza sitowa kruszywa drobnego została wykonana w celu określenia składu ziarnowego kruszywa naturalnego i recyklingowego. Badanie przeprowadzono na podstawie normy PN-EN 933-1:2012 metodą przesiewu. Do oznaczenia składu ziarnowego zastosowano sita z otworami o wymiarach: 0,063 mm; 0,125 mm; 0,250 mm; 0,500 mm; 1 mm; 2 mm; 4 mm (rys. 16.5), przez które został przesiany materiał o wadze 200 g. Badanie składu ziarnowego wykonywano metodą przesiewania na sucho. Proces przesiewania został uznany za zakończony, gdy masa zatrzymywanego materiału na sicie nie zmieniała się więcej niż o 1% po 1 min przesiewania.



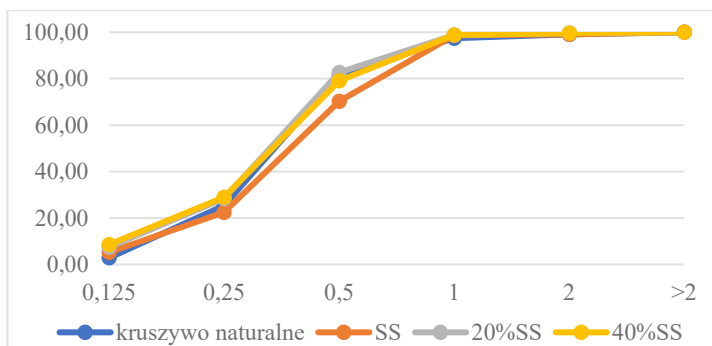
Rysunek 16.5. Zestaw sit użytych do badania składu ziarnowego kruszywa naturalnego i recyklingowego

Źródło: Opracowanie własne

Wyniki badań

Analiza sitowa kruszywa

Na rysunku 16.6 przedstawiono wyniki przesiewu kruszywa dodanego do zaprawy oraz skład ziarnowy stłuczki szklanej (SS), która była użyta jako substytut kruszywa drobnego. Wykonano również badanie uziarnienia kruszywa, w którym zastąpiono 20% i 40% piasku kruszywem recyklingowym. Na podstawie wykresu można zauważyć, że uziarnienie kruszywa z kruszywem recyklingowym było podobne do naturalnego kruszywa drobnego, z którego zostały wykonane zaprawy referencyjne.

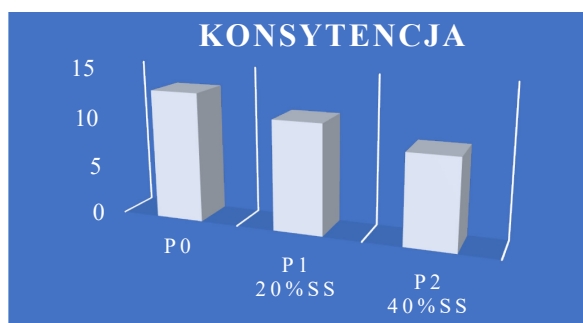


Rysunek 16.6. Krzywa uziarnienia kruszywa użytego do zapraw

Źródło: Opracowanie własne

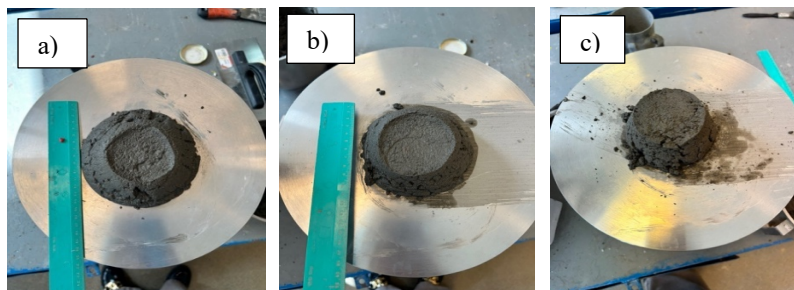
Konsystencja

Wyniki badań konsystencji zaprawy przedstawia wykres na rysunku 16.7, natomiast na rysunku 16.8 zamieszczono zdjęcia rozplywu zaprawy bez dodatku szkła recyklingowego oraz z dodatkiem 20% i 40% stłuczki szklanej jako zamiennika kruszywa drobnego.



Rysunek 16.7. Konsystencja zapraw z dodatkiem szkła recyklingowego

Źródło: Opracowanie własne



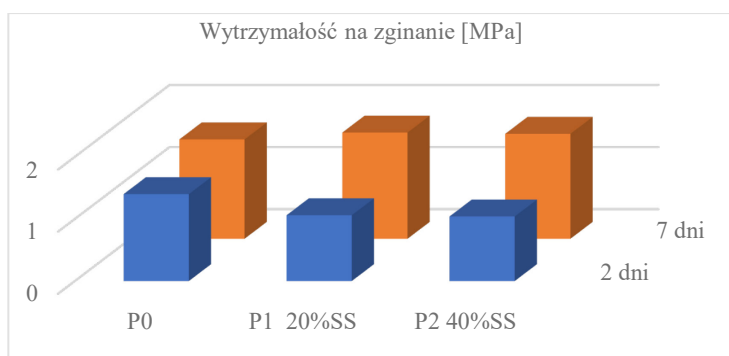
Rysunek 16.8. Rozplyw zaprawy: a) referencyjnej; b) z zawartością stłuczki szklanej 20% c) z zawartością stłuczki szklanej 40%

Źródło: Opracowanie własne

Konsystencje zapraw badano po wykonaniu zarobu przy użyciu stolika wstrząsowego. Zaprawy referencyjne bez szkła recyklingowego miały rozptyw 13×13 cm. Wraz ze wzrostem ilości szkła w próbce rozptyw był coraz mniejszy. Zaprawa, w której zastąpiono 20% piasku kruszywem recyklingowym, miała rozptyw 11×11 cm, a zaprawa z 40% zawartością stłuczki szklanej nie wykazywała praktycznie żadnych oznak rozptywu. Wpływ stłuczki szklanej na konsystencję potwierdzają w swojej publikacji P. Czapik, D. Kuza i M. Boroń (2021), sugerując, że zastosowanie stłuczki szklanej w zaprawach spowodowało znaczącą redukcję płynności zapraw, co może świadczyć o większej wodożądności stłuczki szklanej niż piasku.

Wytrzymałość na zginanie i ściskanie

Na rysunku 16.9 przedstawiono wyniki wytrzymałości na zginaniu po dwóch i siedmiu dniach dojrzewania zapraw w warunkach powietrzno-suchych.

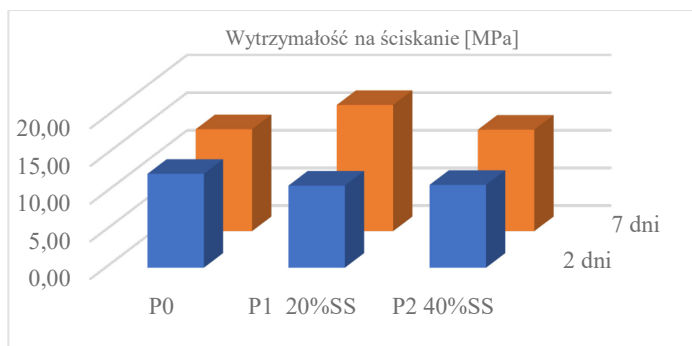


Rysunek 16.9. Wytrzymałość na zginanie zapraw po dwóch i siedmiu dniach dojrzewania

Źródło: Opracowanie własne

Wytrzymałość zapraw na zginanie została wykonana po dwóch i siedmiu dniach dojrzewania. Zaprawy z dodatkiem szkła recyklingowego charakteryzowały się większą wytrzymałością po siedmiu dniach w stosunku do wytrzymałości zapraw wykonanych z piasku naturalnego. W zaprawach, w których 20% piasku zastąpiono SS, obserwowano większy przyrost wytrzymałości na zginanie niż w zaprawach z 40% zawartością SS. Zaprawy wykonane z piasku miały największą wytrzymałość na ściskanie po dwóch dniach dojrzewania. Mniejszą wytrzymałość na zginanie próbek z dodatkiem większej ilości stłuczki szklanej sugerują również S. Qaidi i in. (2022), którzy wskazali, że ostre krawędzie i gładka powierzchnia odpadowego szkła powodują słabe wiązanie pomiędzy zaprawą cementową a cząstkami odpadowego szkła, co może wpływać negatywnie na wytrzymałość kompozytów cementowych.

Na rysunku 16.10 przedstawiono wykres wytrzymałości na ściskanie zapraw po dwóch i siedmiu dniach dojrzewania z 20 i 40% zawartością stłuczki szklanej.



Rysunek 16.10. Wytrzymałość na ściskanie zapraw po dwóch i siedmiu dniach dojrzewania

Źródło: Opracowanie własne

Badanie wytrzymałości na ściskanie zostało wykonane po dwóch i siedmiu dniach dojrzewania próbek w warunkach powietrzno-suchych. Na podstawie wyników badań wyraźnie widać, że przyrost wytrzymałości po siedmiu dniach dla wszystkich próbek jest znaczący, co świadczy o przebiegu reakcji pucolanowej zapraw wykonanych z cementu z dodatkami mineralnymi. Zaprawy, w których zastąpiono 20% piasku kruszywem recyklingowym, po siedmiu dniach miały największą wytrzymałość na ściskanie, natomiast wraz ze wzrostem ilości szkła w zaprawach wytrzymałość spadała. Zależność tę potwierdzają K. Gorospe i in. (2019), którzy wykonali badania na zaprawach z dodatkiem szkła recyklingowego jako zamiennika piasku odpowiednio w 30%, 50%, 70% i 100%. Badania wytrzymałości na ściskanie wykazały, że wraz ze wzrostem ilości kruszywa szklanego obserwowano spadek wytrzymałości. Pozytywny wpływ stłuczki szklanej na przyrost wytrzymałości obserwowali natomiast S.-Ch. Chen i in. (2024), którzy przedstawili wyniki badań kompozytów cementowych z 20% zawartością szkła recyklingowego. Autorzy sugerują, że przyrost wytrzymałości jest związany ze zmianami w mikrostrukturze zapraw z dodatkiem szkła. Obserwacja mikrostruktury przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego wykazała, że w próbkach z 20% zawartością stłuczki szklanej po trzech dniach wytworzyło się więcej rodzajów produktów hydratacji niż w grupie próbek wykonanych z piasku naturalnego (Chen i in. 2024). Wzrost wytrzymałości na ściskanie betonów z dodatkiem stłuczki szklanej jako zamiennika kruszywa drobnego potwierdzają również S. Arivalagan i V.S. Sethuraman (2021), którzy w swoich badaniach zastąpili kruszywo naturalne stłuczka szklaną w ilościach 10%, 20% i 30%. Porównano wytrzymałość na ściskanie, rozciąganie i zginanie betonu po 7, 14 i 28 dniach z betonem wykonanym z drobnych kruszyw naturalnych. Na podstawie przeprowadzonych badań autorzy stwierdzili, że zastąpienie piasku naturalnego szkłem odpadowym wpływa na poprawę wytrzymałości kompozytów cementowych.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że:

1. Istnieje możliwość zastosowania szkła recyklingowego jako substytutu piasku naturalnego, co w znaczący sposób wpłynie na możliwości recyklingowe szklanych odpadów.
2. Dodatek stłuczki szklanej ma znaczący wpływ na konsystencję zapraw, wraz ze wzrostem ilości stłuczki szklanej w próbkach urabialność zapraw się pogarszała.
3. Zaprawy z 20% zawartością kruszywa recyklingowego charakteryzowały się największą wytrzymałością po siedmiu dniach dojrzewania. Większa ilość stłuczki szklanej wpłynęła negatywnie na wczesną wytrzymałość kompozytów cementowych.
4. Analizując wyniki badań, można stwierdzić, że zastąpienie 20% kruszywa naturalnego kruszywem recyklingowym pozwoli na zachowanie zadawalających właściwości mechanicznych i urabialności zapraw. Potwierdzają to również K. Gorospe i in. (2019) oraz K. Molik, M. Jaworska-Wędzińska i I. Jasińska (2023).

Literatura

1. Arivalagan S., Sethuraman V.S. (2021), *Experimental Study on the Mechanical Properties of Concrete by Partial Replacement of Glass Powder as Fine Aggregate: An Environmental Friendly Approach*, „Materials Today Proceedings”, 45(7), s. 6035-6041.
2. Baran T., Garbacik A., Ostrowski M., Radelczuk H. (2016), *Rozwiązania produkcji klinieru portlandzkiego o małej emisji CO₂*, Materiały konferencyjne „Dni Betonu”, <https://www.dnibetonu.com/historia/> (dostęp: 20.05.2024).
3. Belkadiogo A., Kessal O., Berkouche A., Noui A., Daguiani S.E., Dridi M., Benaniba S., Tayebi T. (2024), *Experimental Investigation into the Potential of Recycled Concrete and Waste Glass Powders for Improving the Sustainability and Performance of Cement Mortars Properties*, „Sustainable Energy Technologies and Assessments”, 64, 103710.
4. Çelik A., Özkılıç Y.O., Zeybek Ö., Karalar M., Qaidi S., Ahmad J., Burduhos Nergis D.D. (2022), *Mechanical Behavior of Crushed Waste Glass as Replacement of Aggregates*, „Materials”, 15(22), 8093.
5. Chen S.-Ch., Hu Y.-Ch., Gu L.-S., Lin W.-T., Wang S., Korniejenko K. (2024), *Study of Mechanical and Microscopic Properties Using Hybridized Waste Glass and Manufactured Sand in Cement Mortar*, „Journal of Materials Research and Technology”, 30, s. 1768-1785.
6. Czapik P., Kuza D., Boroń M. (2021), *Wpływ stosowania szkła odpadowego na właściwości zaprawy*, Materiały konferencyjne „Dni Betonu”, <https://www.dnibetonu.com/historia/> (dostęp: 20.05.2024).
7. Czarnecki T., Kurdowski (2006), *Tendencje kształtujące przyszłość betonu*, Materiały konferencyjne „Dni Betonu”, <https://www.dnibetonu.com/historia/> (dostęp: 20.05.2024).
8. Deja J., Gawlicki M., Mróz R., Kotwica Ł., Łagosz A., Kohutek Z.B., Pichór W. (2020), *Beton. Technologie i metody badań*, SPC, Kraków.
9. Deja J., Golek Ł., Kołodziej Ł. (2011), *Zastosowanie stłuczki szklanej w produkcji spoiw*, „Cement. Wapno. Beton”, 6(78), s. 349-354.

10. Gorospe K., Booya E., Ghaednia H., Das S. (2019), *Strength, Durability, and Thermal Properties of Glass Aggregate Mortars*, „Journal of Materials in Civil Engineering”, 31(10), 04019231.
11. Gov.pl (2021), *Program budowy 100 obwodnic na lata 2020-2030*, <https://www.gov.pl/web/infrastruktura/program-budowy-100-obwodnic-na-lata-2020---2031> (dostęp: 20.05.2024).
12. Górak P., Chłędzyński S., Walusiak K. (2022), *Cementy niskoemisyjne w suchych mieszankach chemii budowlanej – zielony kierunek rozwoju*, „Izolacje”, 5, s. 104-109.
13. Jaworski T. (2012), *Environmental Aspect of Increasing of the Cullet Level in the Batch to Glass Production and Other Proposals for Development of Market Cullet*, „Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska”, 14(2), s. 63-70.
14. Khan M.I., Lynsdale C.J. (2002), *Strength, Permeability, and Carbonation of High-Performance Concrete*, „Cement and Concrete Research”, 32(1), s. 123-131.
15. Kuterasińska-Warwas J. (2019), *Nowe cementy wieloskładnikowe CEM II/C-M i CEM VI i możliwości ich zastosowania w budownictwie*, rozprawa doktorska, Poznań.
16. Molik K., Jaworska-Wędzińska M., Jasińska I., (2023), *Wpływ kruszywa recyklingowego na podstawowe właściwości zapraw cementowych*, [w:] Bojanowicz J., Natora J. (red.), *Pierwsze kroki w nauce. Badania i perspektywy młodych naukowców*, Wydawnictwo UTH, Warszawa.
17. PN-B-04500:1985. Zaprawy budowlane – Badania cech fizycznych i wytrzymałościowych.
18. PN-EN 12350-6:2019. Badania mieszanki betonowej – Część 6: Gęstość.
19. PN-EN 933-1:2012. Badania geometrycznych właściwości kruszyw – Część 1: Oznaczanie składu ziarnowego – Metoda przesiewania.
20. PN-EN 196-1:2016-07. Metody badania cementu – Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.
21. Qaidi S., Najm H.M., Abed S.M., Özkılıç Y.O., Al Dughaiishi H., Alosta M., Sabri Sabri M.M., Alkhatib F., Milad A., *Concrete Containing Waste Glass as an Environmentally Friendly Aggregate: A Review on Fresh and Mechanical Characteristics*, „Materials”, 15, 6222.
22. Szaj P. (2012), *Wpływ wybranych dodatków mineralnych na właściwości reologiczne zaczynów cementowych*, „Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej”, 41, s. 285-294.
23. Walendziak R., Kotynia R. (2023), *Stuczka szklana jako składnik betonu do produkcji drobnowymiarowych elementów prefabrykowanych w infrastrukturze drogowej*, Materiały konferencyjne „Dni Betonu”, <https://www.dnibetonu.com/historia/> (dostęp: 20.05.2024).

The Influence of Recycled Glass on the Properties of Low-Clinker Mortars

Abstract: This chapter presents the possibility of using recycled aggregate as a replacement for fine aggregate in low-clinker cement mortars. The authors presented aspects related to sustainable development in construction and the goals of the cement industry leading to achieving climate neutrality. To meet the assumptions of the 5xC policy, the composition of the mortars was based on cement with a low clinker content (CEM II/C-M (W-LL) 32.5 R) and additionally recycled glass was used as a substitute for sand in the amount of 20 and 40%. The following tests were performed: consistency, compressive and bending strength after 2 and 7 days, as well as sieve analysis of fine aggregate and glass sand. Analyzing the test results, it can be concluded that replacing 20% of natural aggregate with cullet has a positive effect on the early strength of low-clinker mortars. The addition of recycled glass affects the workability and consistency of mortars.

Keywords: glass sand, low-clinker cement mortars, recycled glass

Rozdział 17

Wpływ próby zniszczenia warstwy ścieralnej substancjami ropopochodnymi na właściwości nawierzchni asfaltowej – studium przypadku

Maciej Lis

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Wydział Geoinżynierii

Streszczenie: Realizacja inwestycji drogowej to przedsięwzięcie o wysokim stopniu złożoności i szerokim spektrum oddziaływań ekonomicznych i społecznych, co w prostej konsekwencji prowadzi do wysokiej wrażliwości na ryzyka związane z całym procesem realizacji. Wbrew prostocie postrzegania, że koszty inwestycji ponosi jedynie inwestor, istnieje szereg kosztów generowanych przez projekt infrastrukturalny i ponoszonych przez innych interesariuszy projektu: mieszkańców, właścicieli nieruchomości czy przedsiębiorców. Powoduje to trudne do uchwycenia frustracje jednostek, których determinacja może doprowadzić do zdarzeń powodujących duże straty. W niniejszym rozdziale opisano materializację ryzyka, jakim było rozlanie substancji ropopochodnych na warstwę ścieralną nawierzchni ulic: Padlewskiego i Sierakowskiego w Ostrołęce oraz ustalenie potencjalnego wpływu powyższego aktu wandalizmu na właściwości i trwałość nawierzchni.

Słowa kluczowe: nawierzchnia bitumiczna, substancje ropopochodne, warstwa ścieralna

Wprowadzenie

Drogi jako obiekty inżynierskie są narażone na działanie wielu czynników powodujących uszkodzenia w trakcie eksploatacji. Są to najczęściej uszkodzenia nawierzchni. W przypadku nawierzchni asfaltowych są to spękania poprzeczne, efekt uszkodzeń stabilizowanego podłoża lub podbudowy. Z kolei uszkodzeniami powierzchniowymi są deformacje trwałe (koleiny), a także utrata wodo- i mrozo-odporności oraz szorstkości (Iwański 2006; Iwański 2017). Poza uszkodzeniami mechanicznymi występują również zanieczyszczenia tych nawierzchni. Zdarza się tak na skutek uszkodzeń pojazdów i kolizji drogowych, a także przy uszkodzeniach przewożonych towarów. Wycieki różnych substancji mogą spowodować również wiele problemów zarówno z powodu przenikania w strukturę nawierzchni, jak i przez pokrycie powierzchni i np. zmianę współczynnika tarcia. Wycieki powstałe na skutek zdarzeń drogowych są usuwane przez oddziały straży

pożarnej i mają na celu zapewnienie bezpieczeństwa poprzez usunięcie śliskości nawierzchni (Bullas, Doxford, Hupton 2014; Gancarczyk, Jakubiec, Sobolewski 2017). Badania prowadzone przez pracowników Szkoły Głównej Służby Pożarnej obejmują problematykę usuwania tego typu zanieczyszczeń i przywrócenia właściwego współczynnika tarcia pod kątem zapewnienia bezpieczeństwa przemieszczających się pojazdów (Iwański 2006; Bullas, Doxford, Hupton 2014; Słota, Sobolewski, Gancarczyk 2017). Autor tego rozdziału podjął temat wpływu zanieczyszczeń substancjami ropopochodnymi na właściwości i nośność nawierzchni. Badaniem objęto fragment nowo wykonanej drogi o nawierzchni asfaltowej, na której stwierdzono plamy substancji ropopochodnej na kilka dni przed oddaniem jej do użytku.

Inwentaryzacja i ocena zakresu występowania plam

Nawierzchnia dróg powiatowych w ciągu ulic Padlewskiego i Sierakowskiego została zaprojektowana w klasie Z i kategorii ruchu KR3, w technologii podatnej z użyciem betonu asfaltowego (Ustawa... 1994; Rozporządzenie... 1999; Słota, Sobolewski, Gancarczyk 2017) (tab. 17.1).

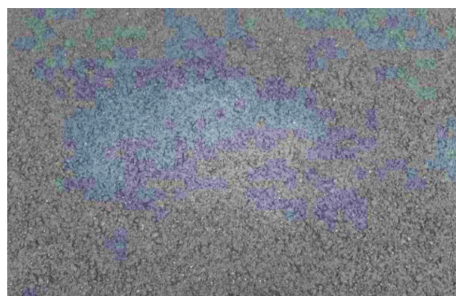
Tabela 17.1. Projektowana konstrukcja ulicy Padlewskiego i Sierakowskiego

Rodzaj nawierzchni ul. Padlewskiego i Sierakowskiego (KR3)		
Lp.	Rodzaj warstwy	Grubość warstwy
1	Warstwa ścieralna AC11S	4 cm
2	Warstwa wiążąca AC16W	5 cm
3	Podbudowa zasadnicza AC22P	7 cm
4	Podbudowa zasadnicza (warstwa górna) z kruszywa łamanego stabilizowanego mechanicznie C90/3, 0/31,5 mm	20 cm
5	Grunt stabilizowany cementem $R_m = 2,5$ MPa	18 cm

Źródło: Opracowanie własne

W dniu 19 października 2020 roku (kilka dni przed odbiorem końcowym inwestycji) na nowo wykonanej nawierzchni asfaltowej zaobserwowano plamy z substancji ropopochodnej (rys. 17.1). Substancję rozlano na całej długości wykonanej nawierzchni, w osi każdego z pasów ruchu. Dodatkową ilość substancji wylano wokół wyspy separującej.

Zastany widok jednoznacznie wskazywał na celowe działanie dewastujące. Ze względu na przemyślany i usystematyzowany charakter rozmieszczenia plam wykluczono uszkodzenia na skutek losowego wycieku substancji z niesprawnego auta. Wykonawca niezwłocznie zawiadomił niezbędne organy oraz Zamawiającego. Substancja ropopochodna została w możliwie największym zakresie zneutralizowana dzięki działaniom podjętym przez straż pożarną (rys. 17.2 i 17.3).



Rysunek 17.1. Plama z substancji ropopochodnej

Źródło: Opracowanie własne

W celu podjęcia decyzji o koniecznych działaniach zlecono wykonanie niezależnych badań właściwości i nośności nawierzchni. Dokonano oględzin, na podstawie których stwierdzono ogólny dobry stan wizualny, z ledwo zauważalnymi pozostałościami po działaniach straży pożarnej związanych z neutralizacją substancji ropopochodnej na nawierzchni (pozostałości sorbentu), bez występowania tłustych przebarwień i wyblyszczeń i innych niepokojących symptomów (rys. 17.4). Zinventaryzowano nawierzchnię, mapując miejsca występowania plam. Zakres ilościowy występowania śladów po sorbencie i występowania plam substancji ropopochodnej przedstawiono w tabeli 17.2.



Rysunek 17.2. Neutralizacja substancji ropopochodnych

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 17.3. Plama zneutralizowana sorbentem

Źródło: Opracowanie własne

Analiza zgromadzonych podczas inwentaryzacji danych wykazała, że nieco większy udział plam występował na ul. Padlewskiego niż na ul. Sierakowskiego. Plamy były zlokalizowane głównie w osi pasa ruchu, poza strefą oddziaływania kół pojazdów. Można też przyjąć, że plamy miały charakter incydentalny, gdyż obejmowały szacunkowo niecałe 4% powierzchni. Zatem na podstawie przeprowadzonej oceny wizualnej warstwy nie było przesłanek do stwierdzenia, że cała warstwa ścieralna wymaga wymiany. Możliwe jest, że pierwotny udział plam na nawierzchni był większy, jednak w dniu inwentaryzacji nawierzchnia była zanieczyszczona zgodnie z zapisami z inwentaryzacji.



Rysunek 17.4. Nawierzchnia po zakończeniu działań straży pożarnej

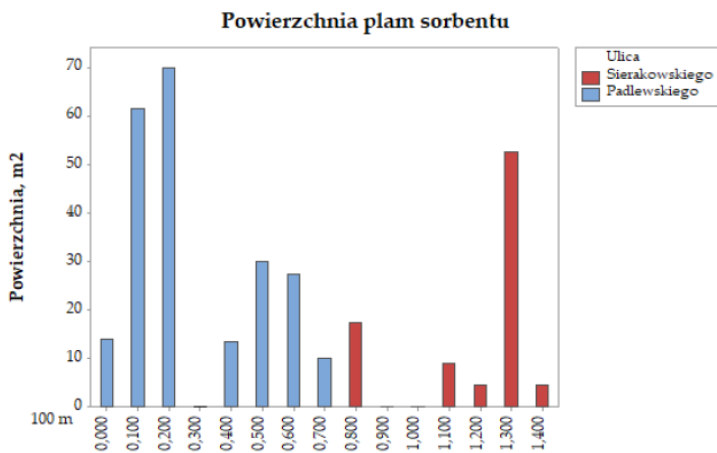
Źródło: Opracowanie własne

Tabela 17.2. Inwentaryzacja powstałych uszkodzeń

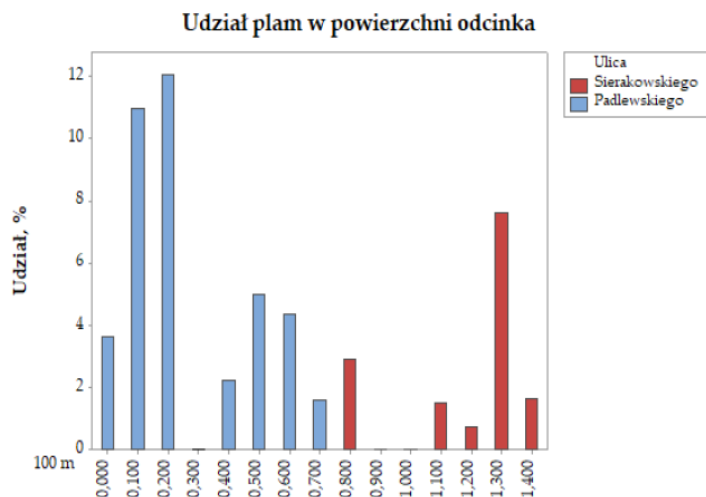
Stwierdzony defekt	Zinwentaryzowana ilość [m ²]	Całkowita powierzchnia nawierzchni [m ²]	Procent całkowitej powierzchni nawierzchni [%]
Ślady po sorbencie i występowanie plam substancji ropopochodnej	314	8363	3,8

Dane zestawiono w sposób skumulowany na każde 100 mb nawierzchni w jednostkach pomiaru, czyli w m² oraz w odniesieniu do powierzchni, czyli w % (rys. 17.5 i 17.6).

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 17.5. Zinwentaryzowana powierzchnia plam na warstwie ścieralnej nawierzchni ul. Padlewskiego i Sierakowskiego



Rysunek 17.6. Zinventaryzowany procentowy udział plam w powierzchni odcinka

Badania warstw asfaltowych

W związku z uzasadnioną obawą zmniejszenia trwałości warstwy ścieralnej, z powodu zmiany lepkości asfaltowego na skutek oddziaływania substancji ropopochodnej, przeprowadzono ocenę potencjalnego wpływu. W ramach oceny pobrano próbki w pięciu lokalizacjach:

- cztery odwierty o średnicy 100 mm (badania grubości, zawartości wolnych przestrzeni i wskaźnika zagęszczenia warstw);
- cztery odwierty o średnicy 225 mm (identyfikacja organoleptyczna, ocena odporności na koleinowanie).

Przy formułowaniu oceny zgodności wyników badań z wymaganiami przyjęto regułę prostej akceptacji (wg ILAC-G8:09/2019). Odwierty zostały wykonane w celu przygotowania próbek do badań warstwy ścieralnej, wiążącej i podbudowy. Pobranie próbek zrealizowano zgodnie z normą PN-EN 12697-27:2017-07, p. 4.7. Wykaz pobranych próbek przedstawiono w tabeli 17.3. Zestawiono tam oznaczenie, średnicę i lokalizację pobrania odwiertów.

Przy analizie gęstości objętościowej, zawartości wolnych przestrzeni, wskaźnika zagęszczenia oraz grubości osobno rozpatrywano ul. Sierakowskiego i ul. Padlewskiego. Przedstawione wyniki badań gęstości objętościowej referencyjnej dla ulicy Sierakowskiego i Padlewskiego uzyskano na podstawie uśrednienia mieszanki pozyskanej z poszczególnych warstw z ul. Sierakowskiego (km 1 + 375). Gęstość zbadano na wybranych próbkach. Do obliczenia zawartości wolnych przestrzeni wykorzystano wartości gęstości wyznaczone dla tych próbek lub gęstość średnią uzyskaną dla danej warstwy. Uzyskane wyniki badań odniesiono do wymagań SST, dokumentacji projektowej lub innych dokumentów odniesienia (WT-2 Nawierzchnie asfaltowe 2008, WT-2 Nawierzchnie asfaltowe 2014) (Ustawa... 1994; Rozporządzenie... 1999; Słota, Sobolewski, Gancarczyk 2017).

Tabela 17.3. Zestawienie pobranych próbek

Nadany symbol próbki	Średnica próbki	Lokalizacja pobrania	Kontekst pobrania (nawierzchnia pogorszona – Z, o dobrym stanie – D)
201030JB1.1	225 mm	km 1 + 375	ul. Sierakowskiego, miejsce występowania plamy – Z
201030JB1.2		km 1 + 375	ul. Sierakowskiego, miejsce występowania plamy – Z
201030JB1.3		km 1 + 375	ul. Sierakowskiego, miejsce spoza plamy –D
201030JB1.4		km 1 + 375	ul. Sierakowskiego, miejsce spoza plamy –D
201030JB1.5	100 mm	km 0 + 755	ul. Sierakowskiego, 1 m od krawężnika, pas prawy, dobry stan nawierzchni – D
201030JB1.6		km 0 + 690	ul. Padlewskiego, 1 m od krawężnika, pas lewy, dobry stan nawierzchni – D
201030JB1.7		km 0 + 540	ul. Padlewskiego, 1 m od krawężnika, pas prawy, dobry stan nawierzchni – D
201030JB1.8		km 0 + 276	ul. Padlewskiego, 1 m od krawężnika, pas lewy, dobry stan nawierzchni – D

Źródło: Opracowanie własne

W tabeli 17.4 przedstawiono badane właściwości i metody badań przeprowadzonych na pobranych próbkach.

Tabela 17.4. Zakres i właściwości

Właściwości	Metody badań
Pomiar grubości	Na próbkach 100 i 225 mm dokonano podziału na warstwy i przeprowadzono badanie grubości wszystkich warstw asfaltowych według PN-EN 12697-36:2005, metodą niszczącą
Gęstość objętościowa	Próbki 100 mm pocięto na warstwy w celu przeprowadzenia badania gęstości objętościowej metodą B w 25°C według PN-EN 12697-6:2012. Próbki 225 mm z warstwy ścieralnej po przeprowadzeniu badań koleinowania oraz pozostałych warstw bezpośrednio połączono według warstw, uśredniono i uformowano z nich próbki Marshalla, stosując temperaturę zagęszczania 135°C oraz energię zagęszczania 2 × 75 uderzeń. Następnie oznaczono gęstość objętościową referencyjną metodą B w 25°C według PN-EN 12697-6:2012.
Gęstość	Wybrane próbki 100 mm po wykonaniu badania gęstości objętościowej wysuszono do stałej masy, rozdrobniono i wykonano badania gęstości metodą objętościową w wodzie o temperaturze 25°C według PN-EN 12697-5:2019-01.
Zawartość wolnych przestrzeni	Zawartość wolnych przestrzeni wykonanych warstw w poszczególnych odwiertach obliczono na podstawie wyników badań gęstości udostępnionych przez Zleceniodawcę oraz gęstości objętościowej zbadanej w ramach niniejszej pracy. Obliczenia przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 12697- 8:2019-01.

Właściwości	Metody badań
Wskaźnik zagęszczenia	Wskaźnik zagęszczenia wykonanych warstw według PN-EN 13108-20:2008, C.4 obliczono na podstawie akredytowanych wyników badań gęstości objętościowej referencyjnej.
Podatność na deformacje pod obciążeniem	Próbki o średnicy 225 mm z warstwy ścieralnej po odcięciu warstwy wiążącej zostały ponownie poddane pomiarowi grubości, a następnie przeprowadzono badanie koleinowania w małym aparacie metodą B w powietrzu wg normy PN-EN 12697-22:2008 w temperaturze 60°C.
Ocena organoleptyczna	Próbki o średnicy 225 mm z warstwy ścieralnej przeznaczono dodatkowo do oceny organoleptycznej możliwego zasięgu oddziaływania substancji ropopochodnej. W ramach oceny przeprowadzono badanie węchowe, wzrokowe i dotykowe próbek z warstwy ścieralnej.
Zawartość wolnych przestrzeni	Zawartość wolnych przestrzeni wykonanych warstw w poszczególnych odwiertach obliczono na podstawie wyników badań gęstości udostępnionych przez Zamawiającego oraz gęstości objętościowej zbadanej w ramach niniejszej pracy. Obliczenia przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 12697-8:2019-01.
Wskaźnik zagęszczenia	Wskaźnik zagęszczenia wykonanych warstw według PN-EN 13108-20:2008, C.4 obliczono na podstawie wyników badań gęstości objętościowej referencyjnej.

Źródło: Opracowanie własne

Wyniki badań właściwości fizycznych

W tabeli 17.5 przedstawiono wyniki badań właściwości fizycznych próbek.

Tabela 17.5. Wyniki badań właściwości fizycznych próbek

Wyniki badań właściwości fizycznych próbek warstwy ścieralnej, ul. Sierakowskiego i ul. Padlewskiego							
Numer próbki	Ulica	Lokalizacja i kontekst	Masa [g]	Gęstość objętościowa [Mg/m ³]	Zawartość wolnej przestrzeni [% (v/v)]**	Wskaźnik zagęszczenia [%]**	Grubość warstwy [mm]
Ulica Sierakowskiego – warstwa ścieralna							
201030JB1.3A	S	km 1 + 375 D	3668,3	2,366	4,1	98	44
201030JB1.5A	S	km 0 + 755 D	618,9	2,276	7,5 ↑	95 ↓	40
średnia				2,321	5,8 ↑	97 ↓	42
Niepewność pomiaru*		-	-	± 0,025	± 0,5		± 1,4
Wymagania wg WT-2 2014 i SST					2,0÷5,0	≥ 98	40 ± 4
Ulica Sierakowskiego – warstwa wiążąca							
201030JB1.3B	S	km 1 + 375 D	5056,5	2,354	6,0	99	66
201030JB1.5B	S	km 0 + 755 D	775,8	2,307	7,8 ↑	97 ↓	46
średnia				2,331	6,9	98	56
Niepewność pomiaru*		-	-	± 0,025	± 0,5	-	± 1,4
Wymagania wg WT-2 2014 i SST					4,0÷7,0	≥ 98	50 ± 5

Ulica Sierakowskiego – warstwa podbudowy							
201030JB1.3C	S	km 1 + 375 D	6624,8	2,339	6,9	99	88
201030JB1.5C	S	km 0 + 755 D	831,3	2,392	4,4	101	59
średnia				2,366	5,7	100	74
Niepewność pomiaru*		-	-	± 0,025	± 0,5	-	± 1,4
Wymagania wg WT-2 2014 i SST					3,0÷8,0	≥ 98	70 ± 7
Ulica Padlewskiego – warstwa ścieralna							
201030JB1.6A	P	km 0 + 690 D	550	2,339	5,2 ↑	97 ↓	35 ↓
201030JB1.7A	P	km 0 + 540 D	651,2	2,366	4,2	98	40
201030JB1.8A	P	km 0 + 276 D	600,4	2,315	6,2 ↑	96 ↓	40
średnia				2,340	5,2 ↑	97	38
Niepewność pomiaru*		-	-	± 0,025	± 0,5	-	± 1,4
Wymagania wg WT-2 2014 i SST					2,0÷5,0	≥ 98	40 ± 4
Ulica Padlewskiego – warstwa wiążąca							
201030JB1.6B	P	km 0 + 690 D	757,9	2,33	6,8	98	45
201030JB1.7B	P	km 0 + 540 D	864,3	2,351	5,9	99	50
201030JB1.8B	P	km 0 + 276 D	782,5	2,337	6,3	98	49
średnia				2,339	6,3	99	48
Niepewność pomiaru*		-	-	± 0,025	± 0,5	-	± 1,4
Wymagania wg WT-2 2014 i SST					4,0÷7,0	≥ 98	50 ± 5
Ulica Padlewskiego – warstwa podbudowa							
201030JB1.6C	P	km 0 + 690 D	725,5	2,346	6,6	99	57
201030JB1.7C	P	km 0 + 540 D	834,4	2,378	5,7	101	64
201030JB1.8C	P	km 0 + 276 D	869,1	2,343	6,9	99	62
średnia				2,356	6,4	100	61
Niepewność pomiaru*		-	-	± 0,025	± 0,5	-	± 1,4
Wymagania wg WT-2 2014 i SST					3,0÷8,0	≥ 98	70 ± 7

*Niepewność rozszerzona pomiaru uwzględniająca pobranie próbek, przy współczynniku rozszerzenia $k = 2$, co odpowiada poziomowi ufności 95%.

** Do obliczenia zawartości wolnych przestrzeni oraz wskaźnika zagęszczenia wykorzystano akredytowane wyniki badań, gęstości przedstawione w raporcie.

Źródło: Opracowanie własne

Interpretacja wyników badań właściwości fizycznych

Badania próbek pobranych z ul. Sierakowskiego

Analiza wyników badań próbek z warstwy ścieralnej na ul. Sierakowskiego wykazała, że w jednej lokalizacji uzyskano parametry zgodne z wymaganiami, podczas gdy w drugiej lokalizacji stwierdzono zawyżoną zawartość wolnych przestrzeni oraz zaniżony wskaźnik zagęszczenia. Uzyskana średnia zawartość wolnych przestrzeni oraz średni wskaźnik zagęszczenia również nie spełnił wymagań specyfikacji. Nie można zatem stwierdzić zgodności z wymaganiami specyfikacji. Analiza wyników badań próbek z warstwy wiążącej wykazała w przypadku jednej próbki przekroczenie dopuszczalnych wartości wskaźnika

zagęszczenia i zawartości wolnych przestrzeni. Średnie wartości spełniły wymagania. Analiza wyników badań próbek z warstwy podbudowy wykazała brak przekroczeń dopuszczalnych wartości wskaźnika zagęszczenia i zawartości wolnych przestrzeni.

Średnia grubość całkowita nawierzchni asfaltowej na podstawie wyników badań próbek pobranych z ul. Sierakowskiego wynosiła 172 mm, tj. była wyższa od projektowanej. Natomiast lokalne zaniżenia grubości mogą mieć wpływ na trwałość konstrukcji i mogą prowadzić do występowania większych ugięć nawierzchni.

Badania próbek pobranych z ul. Padlewskiego

Analiza wyników badań próbek z warstwy ścieralnej na ul. Padlewskiego wykazała, że w jednej lokalizacji uzyskano zawartość wolnych przestrzeni oraz wskaźnik zagęszczenia zgodne z wymaganiami, podczas gdy w dwóch pozostałych stwierdzono nieco zawyżoną zawartość wolnych przestrzeni oraz zaniżony wskaźnik zagęszczenia. Uzyskana średnia zawartość wolnych przestrzeni oraz średni wskaźnik zagęszczenia nie spełniły wymagania specyfikacji. Przekroczenie jest mniejsze niż niepewność pomiaru, zatem warstwę należy obserwować. Analiza wyników badań próbek z warstwy wiążącej wykazała brak przekroczeń dopuszczalnych wartości wskaźnika zagęszczenia i zawartości wolnych przestrzeni. Uzyskane wartości nie powinny mieć wpływu na trwałość nawierzchni. Nie są wymagane inne dalsze działania. Analiza wyników badań próbek z warstwy podbudowy na ul. Padlewskiego wykazała brak przekroczeń dopuszczalnych wartości wskaźnika zagęszczenia i zawartości wolnych przestrzeni. Średnia grubość całkowita nawierzchni asfaltowej na podstawie wyników badań próbek pobranych z ul. Padlewskiego wynosiła 147 mm, tj. była niższa od projektowanej. Jedna z próbek nie spełniła wymagania odnośnie całkowitej grubości. Zarówno średnie obniżenie grubości, jak i pojedyncze obniżenie grubości może wpływać na nośność nawierzchni. Poza zakresem niniejszego opracowania przeprowadzono badania diagnostyczne, które określiły nośność wykonanej nawierzchni.

Wyniki badań podatności na deformacje trwałe

Badanie podatności na deformacje trwałe przeprowadzono na próbkach o średnicy 225 mm. Próbkę zamocowano w gipsie i poddano badaniom po dwóch dniach od zagipsowania. Zanim substancja została zneutralizowana jej oddziaływanie mogło trwać od kilku do kilkunastu godzin. Jest to wystarczający czas, aby substancja dotarła w głąb struktury nawierzchni, w obrębie warstwy ścieralnej. Próbkę pobrano w lokalizacji, w której stwierdzono szczególnie rozległe oddziaływanie substancji ropopochodnej (2 próbki) oraz w związku z tym, że plamy miały charakter lokalny, w bezpośrednim sąsiedztwie ale poza plamą, z miejsca nie poddanego oddziaływaniu substancji ropopochodnej (2 próbki). Próbkę badano parami, tj. parę próbek pobranych ze śladu po plamie na nawierzchni i parę próbek spoza śladu (tab. 17.6 i 17.7).

Tabela 17.6. Wyniki badań podatności na deformacje trwałe – próbka pobrana z plamy na ulicy Sierakowskiego

Wyniki badań podatności na deformacje trwałe							
Numer próbki	Lokalizacja i kontekst	Grubość [mm]	Masa [g]	Gęstość objętościowa [Mg/m ³]	Głębokość koleiny RD _{AIR} [mm]	Proporcjonalna głębokość koleiny PRD _{AIR} [%]	Przyrost koleiny WTS _{AIR} [mm/(10 ³ cyklach)]
Próbki pobrane z plamy na ulicy Sierakowskiego							
201030JB1.1A	km 1+375 Z	45	3927,5	2,367	3,1	6,8	0,12
201030JB1.2A	km 1+375 Z	40	3409,2	2,370	3,0	7,5	0,10
Średnia	-	43	-	2,368	3,1	7,2	0,11
Niepewność pomiaru*		1,4	-	0,012	-	1,9	0,02
Wymagania wg WT-2 2014 i SST					max	9,0	0,15
Spełnienie wymagań						tak	tak

* Niepewność rozszerzona pomiaru wyznaczona przy współczynniku rozszerzenia $k = 2$, co odpowiada poziomowi ufności ok. 95%. Przy szacowaniu niepewności nie uwzględniono niepewności związanej z pobieraniem próbek.

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 17.7. Wyniki badań podatności na deformacje trwałe – próbka pobrana spoza plamy na ulicy Sierakowskiego

Wyniki badań podatności na deformacje trwałe							
Numer próbki	Lokalizacja i kontekst	Grubość mm	Masa [g]	Gęstość objętościowa [Mg/m ³]	Głębokość koleiny RD _{AIR} [mm]	Proporcjonalna głębokość koleiny PRD _{AIR} [%]	Przyrost koleiny WTS _{AIR} [mm/(10 ³ cyklach)]
Próbki pobrane spoza plamy na ulicy Sierakowskiego							
201030JB1.3A	km 1+375 D	43	3668,3	2,366	4,2	9,8	0,23
201030JB1.4A	km 1+375 D	37	3067,7	2,363	3,1	8,4	0,14
Średnia	-	40	-	2,368	3,1	9,1	0,18
Niepewność pomiaru*		1,4	-	0,012	-	1,9	0,02
Wymagania wg WT-2 2014 i SST					max	9,0	0,15
Spełnienie wymagań						nie	nie

* Niepewność rozszerzona pomiaru wyznaczona przy współczynniku rozszerzenia $k = 2$, co odpowiada poziomowi ufności ok. 95%. Przy szacowaniu niepewności nie uwzględniono niepewności związanej z pobieraniem próbek.

Źródło: Opracowanie własne

Interpretacja wyników badań deformacje trwałe

Wyniki badań wrażliwości na deformacje trwałe wykazały różnicę pomiędzy wynikiem badania próbek pobranych z miejsca z plamą i poza plamą. Zaobserwowana zależność jest jednak odwrotna do oczekiwanej. Zakładano, że jeżeli

substancja ropopochodna miałyby wpływ na właściwości warstwy ścieralnej, to w pierwszej kolejności wpływ ten objawi się pogorszeniem odporności na deformacje trwałe. Tymczasem próbki pobrane spoza plamy okazały się mieć gorszą odporność na koleinowanie niż próbki pobrane bezpośrednio z plamy. Zjawisko to można tłumaczyć typowym rozrzutem właściwości mechanicznych mieszanek mineralno-asfaltowych wynikających z ich niejednorodności lub też niedoskonałością oceny wzrokowej powierzchni nawierzchni podczas wyboru miejsca pobierania próbek, która mogła wpłynąć na niewłaściwe zakwalifikowanie próbki jako pobranej z „miejsca dobrego” i „miejsca złego”. Z drugiej strony uzyskane wyniki potwierdziłyby odwrotną hipotezę o pozytywnym wpływie rozlanej substancji na odporność na koleinowanie warstwy ścieralnej. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że rozlana i zneutralizowana substancja poprawiła odporność nawierzchni na koleinowanie. Tak czy inaczej wystąpiło zróżnicowanie wrażliwości na deformacje trwałe mieszanek pobranych z plamy i spoza plamy. Występuje zatem przesłanka do stwierdzenia, że odporność na koleinowanie warstwy ścieralnej była zróżnicowana z uwagi na lokalizację pobrania. Próbki pobrane z miejsca z plamą wykazały się odpornością na koleinowanie na poziomie wymagań wobec warstwy ścieralnej AC 11 S KR3-4 według WT-2 2014, podczas gdy próbki pobrane spoza plamy wymagania to nieznacznie przekroczyły.

Wyniki badań organoleptycznych

Próbki oceniono wzrokowo oraz za pomocą węchu i dotyku, ustalając, czy występują różnice pomiędzy próbkami pobranymi z plamy i spoza plamy.

Ocena organoleptyczna nie pozwoliła oceniającym pracownikom laboratorium stosującym kryterium obserwacji wzrokowej, węchowej czy też dotykowej na jednoznaczne stwierdzenie, które próbki były pobrane z miejsca z plamami (Z), a które z miejsca o braku plam (D). Obraz powierzchni próbek był zbliżony, próbki nie różniły się zapachem ani właściwościami podczas dotyku, tj. szorstkością, teksturą i innymi parametrami (rys. 17.7 i 17.8).



Rysunek 17.7 Próbka0061 odwiercona z plamy

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 17.8. Próbka odwiercona spoza plamy

Źródło: Opracowanie własne

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonej oceny stwierdzono, że:

1. Nie nastąpiła istotna zmiana wyglądu warstwy ścieralnej na skutek oddziaływania substancji ropopochodnej, nie stwierdzono penetracji substancji w głąb struktury próbki.
2. Nie stwierdzono negatywnego wpływu substancji ropopochodnej na odporność na koleinowanie, a właściwie uzyskano odwrotną zależność.
3. Warstwa ścieralna była miejscowo niedogęszczona, a średnie zagęszczenie było na granicy wymagań.
4. Warstwa wiążąca poza pojedynczą lokalizacją na ul. Sierakowskiego była prawidłowo wykonana i zagęszczona, o grubości mieszczącej się w tolerancji.
5. Warstwa podbudowy była prawidłowo zagęszczona, ale stwierdzono obniżoną grubość średnią na ul. Padlewskiego oraz obniżoną grubość w jednej lokalizacji na ul. Sierakowskiego.
6. Sumaryczna grubość pakietu warstw asfaltowych na ul. Sierakowskiego była wyższa niż projektowana, a na ul. Padlewskiego niższa niż projektowana; może mieć to wpływ na nośność i trwałość nawierzchni.

Podsumowując przeprowadzone badania, można stwierdzić, że nawierzchnia ul. Sierakowskiego i Padlewskiego odznaczała się odstępstwami od wymagań kontraktowych, które mogły wpływać na nośność i trwałość nawierzchni, ale nie stwierdzono negatywnego wpływu substancji ropopochodnej na odporność na koleinowanie. W związku z powyższym przeprowadzono dodatkowe badania metodą ugięć, które dowiodły, że zaniżenia grubości ostatecznie nie miały wpływu na nośność nawierzchni.

Elementem, który mógł również ulec zmianie na skutek odmycia lepiszcza z ziaren kruszywa, jest szorstkość nawierzchni, jednakże dla tej kategorii ruchu i klasy drogi Zamawiający nie uwzględnił wymagań dotyczących współczynnika tarcia nawierzchni w opisie przedmiotu zamówienia. Warstwa ścieralna poddawana jest okresowej obserwacji przez coroczny obchód z oceną stanu warstwy.

Literatura

1. Bullas J.C., Doxford J., Hupton P. (2014), *A Study of Measurement Methods for Diesel Sorbent Performance, and the Components of Road User Delay Associated with Diesel Spills on the UK Strategic Road Network (SRN)*, Materiały konferencyjne STAR Conference 2014 w Londynie.
2. Dokumentacja projektowa dotycząca inwestycji „Przebudowa drogi powiatowej nr 2538W w odcinku ul. gen. Zygmunta Padlewskiego i ul. Zygmunta Sierakowskiego w Ostrołęce”
3. Gancarczyk D., Jakubiec J., Sobolewski M. (2017), *Wpływ rodzaju sorbentu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń olejowych z powierzchni dróg*, „Zeszyty Naukowe SGSP”, 62(1), s. 53-63.
4. Iwański M. (2006), *Podbudowa z asfaltem spienionym*, „Drogownictwo”, 3, s. 97-106.
5. Iwański M. (2017), *Awarie i diagnostyka asfaltowych nawierzchni drogowych*, „Builder”, 238(5), s. 112-115.

6. Rozporządzenie Ministra Transportu i Gospodarki Morskiej z dnia 2 marca 1999 r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać drogi publiczne i ich usytuowanie (Dz.U. nr 43 poz. 430).
7. Słota M., Sobolewski M., Gancarczyk D. (2017), *Badanie wpływu metody oczyszczania zaolejonej powierzchni na współczynnik tarcia*, „Zeszyty Naukowe SGSP”, 64(4), s. 7-22.
8. Ustawa z dnia 7 lipca 1994 r. – *Prawo budowlane* (Dz.U. 2016 poz. 290 ze zm.).

The Impact of an Attempt to Destroy the Wearing Course with Petroleum Substances on the Properties of Asphalt Pavement

Abstract: The implementation of a road investment project is an undertaking of high complexity and a broad spectrum of economic and social impacts, which directly leads to high sensitivity to risks associated with the entire implementation process. Contrary to the simplicity of the perception that only the investor bears the costs of the investment, there are a number of costs generated by the infrastructure project and borne by other stakeholders: residents, property owners, or entrepreneurs. This causes difficult-to-capture frustrations of individuals, whose determination may lead to events causing large losses. This chapter describes the materialization of risk, which was the spillage of oil-derived substances onto the wearing layer of the street surfaces: Padlewskiego and Sierakowskiego in Ostrołęka, and the determination of the potential impact of this act of vandalism on the properties and durability of the surface.

Keywords: asphalt pavement, wearing course, petroleum substances

II

Metody i technologie wytwarzania

Rozdział 18

Projektowanie mieszanki betonowej do druku 3D – analiza literatury

Kamila Koszela, Adrian Chajec

Politechnika Wroclawska, Wydział Budownictwa Lądowego i Wodnego

Streszczenie: Celem rozdziału jest szczegółowy przegląd metod projektowania mieszanek betonowych wykorzystywanych w technologii przyrostowej (druk 3D). Mieszanka wykorzystywana w ten sposób musi być odpowiednio zmodyfikowana z uwzględnieniem jej pompowalności, wytłaczalności oraz możliwości budowania. Na podstawie dostępnej literatury przeanalizowano skład mieszanek nadających się do druku 3D pod kątem spoiwa, kruszywa oraz popularnych domieszek. Jak wynika z przeprowadzonej analizy, dodatkami chętnie stosowanymi przez praktyków są: popiół lotny, mikrokrzemionka, nanoglinka oraz włókna redukujące powstanie skurczu. Porównano wskaźnik wodno-cementowy oraz wodno-spoiwowy wykorzystywanych mieszanek. Opisano wyniki granicy plastyczności oraz testy na budowanie mieszanek badanych przez autorów. Zestawiono wytrzymałość na ściskanie próbek po 28 dniach i zauważono korzystny wpływ dodatku mikrokrzemionki oraz nanoglinki na wytrzymałość kompozytu.

Słowa kluczowe: granica plastyczności, materiały cementowe, skład mieszanki betonowej, wskaźnik wodno-spoiwowy, wytrzymałość na ściskanie, zdolność budowania

Wprowadzenie

Technologie wytwarzania przyrostowego, czyli – w szerokim rozumieniu – technologia druku przestrzennego, umożliwia stworzenie określonego kształtu elementu na podstawie komputerowo wygenerowanego modelu 3D. Duża dostępność specjalistycznych urządzeń i ich stosunkowo niewielki koszt pozytywnie wpłynęły na rozwój technologii. Druk 3D znalazł zastosowanie w wielu dziedzinach życia, między innymi w medycynie (modele anatomiczne, implanty, narzędzia (Cadexpert), mechanice, branży lotniczej i motoryzacyjnej. Dzięki szybkiemu rozwojowi technik wytwarzania przyrostowego inżynierowie z różnych stron świata zaczęli badać możliwość wykorzystania druku 3D także w budownictwie. Wymagało to jednak opracowania gabarytowo większego sprzętu oraz specjalnie dostosowanych materiałów, co nadal przysparza problemów technicznych.

Konstrukcje zbudowane przy użyciu technologii druku 3D są mniej emisyjne, znacznie tańsze od budowanych w sposób tradycyjny, a czas wytworzenia jest krótszy niż czas tradycyjnej budowy. Ponadto technologia ta pozwala bez większego wysiłku tworzyć skomplikowane kształty, ponieważ nie są wymagane szalunki, wystarczy jedynie model komputerowy. W technologii druku 3D powstały już pierwsze drukowane domy mieszkalne, wille (Chiny, Rosja, Niemcy, Wielka Brytania, Zjednoczone Emiraty Arabskie, USA), a nawet mosty (Hiszpania, Chiny, Holandia) (Dodziuk 2020). W polskim budownictwie druk 3D powoli wchodzi na rynek. Powstały dwa nieduże obiekty: pierwszy – niewielki budynek o powierzchni ok. 7 m² w Otrębusach koło Pruszkowa (Grendys 2020) oraz trochę większy – o powierzchni ok. 21 m² w Wyszku (Ignierowicz, Rządowski 2022).

Mieszanka betonowa jest podstawowym materiałem używanym w budownictwie, jednak aby znalazła ona zastosowanie w druku 3D, konieczna jest modyfikacja jej konkretnych właściwości. Przede wszystkim parametry mieszanki powinny być dobrane tak, aby można ją było płynnie i bez problemu wytłoczyć, równocześnie zapobiegając jej odkształceniom i pęknięciom pod naciskiem kolejnych warstw. Zaprojektowanie odpowiedniej mieszanki, która sprawdzi się w druku 3D, może więc stanowić wyzwanie. W tym rozdziale skupiono się na analizie literatury poruszającej to zagadnienie.

Teoretyczne podstawy procesu wytwarzania przyrostowego betonu

Znane metody wytwarzania przyrostowego

W bardzo ogólnym podziale metod wytwarzania przyrostowego można wyróżnić procesy (Budzik, Woźniak, Przesłowski 2022; ISO/ASTM 52900:202):

- VPP-VAT (*Photopolymerization*), tj. warstwowa fotopolimeryzacja materiału w określonej objętości z zastosowaniem wiązki lasera. Opiera się ona na metodzie stereolitografii SLA/SL (*StereoLithography Apparatus*) polegającej na utwardzeniu światłem lasera żywic fotopolimerowych.
- MEX (*Material Extrusion*), polegająca na wytwarzaniu warstwowym materiału. Najpopularniejszymi procesami metody MEX są: FDM (*Fused Deposition Modeling*), tj. wytłaczanie materiału przez dyszę rozgrzaną do temperatury topnienia filamentu, FFF (*Fused Filament Fabrication*), polegająca na nanoszeniu warstw materiału z poruszającej się poziomo i pionowo głowicy drukarki.
- PBF (*Powder Bed Fusion*), polegająca na selektywnym spajaniu sproszkowanego materiału.
- DED (*Directed Energy Deposition*), polegająca na ukierunkowanym stapianiu dostarczanego materiału.
- MJT (*Material Jetting Additive*), polegająca na warstwowym nadruku płynnego materiału.

- BJT (*Binder Jetting*), polegająca na spajaniu sproszkowanego materiału płynnym spoiwem.
- SHL (*Sheet Lamination*), polegająca na laminacji warstwowej przekrojów.

W budownictwie przeważnie wykorzystywana jest metoda *Contour Crafting* (CC), polegająca na wielokrotnym nakładaniu warstw materiału konstrukcyjnego. Maszyny służące technologii CC nie wymagają dużej liczby ludzi do obsługi, ponadto dzięki składanej konstrukcji można je łatwo i szybko przetransportować. Początkowym zamysłem metody było drukowanie ścian konstrukcji warstwowo. Na rysunku 18.1 zobrazowano proces CC (Zhang, Khoshnevis 2013).



Rysunek 18.1. Proces drukowania ścian metodą Contour Crafting (CC)

Źródło: (Bieniek 2022)

Aspekt materiałowy

Tradycyjna mieszanka betonowa wymaga specjalnych modyfikacji, przede wszystkim uwzględniających jej konkretne parametry, takie jak: granica plastyczności, lepkość, tiksotropia, urabialność, przyczepność, konsystencja itp., aby mogła zostać wykorzystana w wytwarzaniu przyrostowym. Podstawowymi parametrami branymi pod uwagę przy projektowaniu mieszanek odpowiednich do druku 3D są możliwości: pompowania, wytłaczania i budowania kolejnych warstw bez uszkodzeń. Warto zauważyć, że skład mieszanek powinien być dostosowany do specyfiki danej drukarki (Jindal, Jangra 2023).

Model Bingham określa optymalny stosunek wartości lepkości plastycznej i granicy płynięcia. Mieszanka projektowana do druku powinna spełniać jego założenia. Autorzy A. Perrot, D. Rängeard i A. Pierre (2016) opracowali model opisany równaniem (1), według którego granica plastyczności (τ_y) początkowo wzrasta liniowo (we wczesnym okresie) i wykładniczo w późniejszym czasie:

$$\tau_y(t) = A_{thix} \tau_c \left(e^{\frac{t}{\tau_c}} - 1 \right) + \tau_y(0), \quad (1)$$

gdzie $\tau_y(t)$ oznacza wzrost granicy plastyczności z czasem, $\tau_y(0)$ to granica plastyczności w czasie $t = 0$, τ_c jest parametrem dostosowania krzywej, natomiast A_{thix} jest stałą dla danego materiału, zależną od przebiegu procesu flokulacji.

Zdolność mieszanki do pompowania, regulowana przez ciśnienie pompowania, związana jest z tymi właśnie parametrami. Zgodnie z analizą Y. Weng i in. (2018) zależność można opisać następującym wzorem:

$$P = \left(\frac{8\tau_d}{3R} + \frac{8k}{\pi R^4} Q \right) L \quad (2)$$

Ciśnienie pompowania P (Pa) jest zależne od sumy stosunków dynamicznej granicy plastyczności τ_d (Pa) i średnicy rur R (m) oraz iloczynu lepkości plastycznej k (-) ze średnim przepływem natężenia Q (m³/s) i średnicy rur R (m), pomnożonej przez długość rury L (m).

Można zatem zauważyć, że wraz ze wzrostem dynamicznej granicy plastyczności oraz lepkości plastycznej zwiększa się ciśnienie pompowania, co jest niekorzystne dla procesu drukowania. W związku z tym dla materiałów cementowych korzystna jest niska lepkość plastyczna, co ułatwia kontrolowane pompowanie mieszanki (Weng i in. 2018).

W swoich badaniach Y. Weng i inni (2018) opisali wpływ gradacji piasku oraz frakcji wypełnienia na właściwości mieszanki w druku 3D. Zastosowali teorię Fullera Thompsona oraz model Marsona-Percy'ego, aby zoptymalizować upakowanie frakcji. Następnie za pomocą modelu Binghama scharakteryzowano statyczną i dynamiczną granicę plastyczności oraz lepkość plastyczną. Otrzymali w ten sposób mieszankę o wysokiej granicy plastyczności i niskiej lepkości plastycznej, która korzystnie wypadła m.in. w kontekście pompowalności i zdolności budowania.

Z kolei J. Kruger, S. Zeranka i G. van Zijl (2019) opracowali model projektowanej mieszanki, posługując się tiksotropią, naprężeniem normalnym dolnej warstwy przez osiadanie warstwy górnej oraz kryterium uszkodzenia plastycznego na uproszczonym modelu Mohra-Coulumba. Właściwości reologiczne określono za pomocą reometru. Odpowiednia mieszanka powinna wykazywać wysoką statyczną granicę plastyczności w spoczynku i zarazem mniejszą lepkość w stanie płynięcia, co umożliwi płynne wytłaczanie mieszanki z dyszy oraz utrzymanie kolejnych warstw na sobie bez rozplywu, zapewniając stabilność kształtu (Perrot, Rangeard, Pierre 2016).

Na podstawie badań eksperymentalnych A. Kazemian i inni (2017) zaproponowali kryteria, jakim powinna odpowiadać mieszanka do druku pod względem jakości, uwzględniając brak nieciągłości, widoczność krawędzi oraz konkretny kształt wydrukowanej ścieżki. Aby ustalić podatność na budowanie (stabilność kształtu), zostały przeprowadzone testy rozlewu ścieżki oraz stabilności cylindra. Zbadano również czas, w którym mieszanka może być swobodnie używana do

druku, oraz czas, po jakim staje się ona niemożliwa do wytłaczania, powodując zablokowanie dyszy. Na podstawie opracowanych przez nich kryteriów, można decydować o przydatności mieszanki do druku 3D.

Projekt mieszanki oparty na granicy plastyczności opracowali A.V. Rahul i inni (2019). Pomiar tej granicy przeprowadzono przy użyciu aparatu do ścinania łopatkowego. Odczytano maksymalną wartość momentu obrotowego i przeliczono ją, używając wzoru:

$$T = \frac{\pi}{2} D^3 \tau_y \left(\frac{H}{D} + \frac{1}{3} \right), \quad (3)$$

gdzie T jest maksymalnym momentem obrotowym, τ_y jest granicą plastyczności, H jest wysokością łopatki, D szerokością łopatek. Autorzy otrzymali w ten sposób przedział granicy plastyczności, dla których m.in. test zdolności budowania wypadł pozytywnie.

Analiza składu mieszanek betonowych wykorzystywanych do wytwarzania przyrostowego

Mieszanka betonowa wykorzystywana do produkcji przyrostowej musi zostać specjalnie zaprojektowana pod kątem spełnienia odpowiednich parametrów, w szczególności wytłaczalności i podatności na budowanie. Wytłaczalność ma na celu swobodny transport mieszanki przez dyszę drukarki, na który decydujący wpływ ma konsystencja mieszanki, spoistość, lepkość, tiksotropia oraz granica plastyczności. Podatność na budowanie umożliwia kolejne układanie warstw na sobie bez ryzyka rozlania materiału i zapadnięcia pod ciężarem kolejnych warstw. Istotne są w tym przypadku statyczna i dynamiczna granica plastyczności, wytrzymałość świeżej warstwy, siła wiązania oraz moduł sprężystości, przy czym we wszystkich tych parametrach znaczącą rolę odgrywa czas, aby pierwsza warstwa związała na tyle, by móc na niej ułożyć drugą. W tabeli 18.1 przedstawiono analizę podstawowych składników mieszanek betonowych, tj. spoiwa oraz kruszywa, badanych przez różnych autorów.

Najpopularniejszym spoiwem jest cement portlandzki, używany samodzielnie lub stosowany z mikrokrzemionką (SF) i popiołem lotnym (FA). W przypadku SF autorzy zazwyczaj zastępują nią 10% cementu, natomiast FA 20%. Pył krzemionkowy stosowany jest w celu poprawy właściwości mieszanki, ulepszając jej spójność i wytrzymałość mechaniczną. Zwiększa on także trwałość mikrostruktury zaczynu cementowego poprzez jego zagęszczenie. Popiół lotny korzystnie wpływa na spoistość i urabialność mieszanki, upłynniając ją (Kazemian i in. 2017; Jindal, Jangra 2023). Grubość kruszywa w dużej mierze regulowana jest przez grubość dyszy wytłaczającej mieszankę. Zazwyczaj autorzy w swoich badaniach wykorzystywali piaski frakcji drobnej, o maksymalnym rozmiarze ziaren nieprzekraczającym 2,5 mm, często mieszane z pyłami.

Tabela 18.1. Proporcje podstawowych składników mieszanek betonowych stosowanych w wytwarzaniu przyrostowym, według autorów analizowanych opracowań

Autorzy	Spoiwo		Kruszywo	
	Stosunek masowy (-)*	Nazwa	Stosunek masowy (-)**	Nazwa
A. Kazemian i inni (2017)	1	CEM	2,3	PFD (2,36)
	0,9 0,1	CEM SF	2,26	PFD (2,36)
A.V. Rahul i inni (2019)	0,7 0,2 0,1	PC FA, SF	0,90 0,60	PFD, PK
	0,8 0,2	PC SF,	0,90 0,60	PFD, PK,
J.H. Jo i inni (2020)	1	CEM	1,75	PFD (0,7)
M. Papachristoforu, V. Mitsopoulos, M. Stefanidou (2018)	0,7 0,2 0,1	CEM FA, SF	BD	PR (1)
L.T. Pham i inni (2022)	1	CEM	04-2,4	PFD (2,5)
	1	CEM	0,6-1,45	PFD (2,5)
J. Kruger, S. Zeranka, G. van Zijl (2019)	1	CEM	2,02	PFD (4,75)
B. Zhu i inni (2019)	0,4 0,03 0,57	CEM SAC, FA	0,4	PFD
Y. Weng i inni (2018)	1	CEM	0,5	PFD (1,2)
Y. Zhang i inni (2018)	1	CEM	1	PFD (1)
	0,98 0,02	CEM SF	1	PFD (1)
	0,98 0,02	CEM NC	1	PFD (1)
	0,96 0,02 0,02	CEM, NC, SF	1	PFD (1)
V.N. Nerella, S. Hempel, V. Mechtcherine (2019)	1	CEM	2,2	PFD, PR (2)
	0,48 0,26 0,26	CEM, FA, SF	1,8	PFD, PR (2)

*udział w masie spoiwa, ** w odniesieniu do masy spoiwa, BD – brak danych.

SAC – cement glinosiarczanowy (sulfoaluminat cement), CEM – cement, FA – popiół lotny, SF – mikrokrzemionka, NC – nanoglinka, PFD – piasek frakcji drobnej, PR – piasek rzeczny, PK – pył kwarcowy, w nawiasach podano maksymalną grubość użytego kruszywa w milimetrach.

Źródło: Opracowanie własne

Na parametry mieszanki wpływają również inne składniki. W tabeli 18.2 zestawiono domieszki i dodatki zastosowane do mieszanek zgodnie z tabelą 18.1.

Tabela 18.2. Dodatki i domieszki do mieszanek betonowych według autorów analizowanych opracowań

Autorzy	Włókna [%]*		SP [%]*	Inne domieszki i dodatki [%]*	
A. Kazemian i inni (2017)	-	-	0,05	0,11	VMA
	0,2	PP	0,06	0,10	VMA
	-	-	0,15	0,30	NC
	-	-	0,16	-	-
A.V. Rahul i inni (2019)	0,2	PP	0,17	-	-
	0,2	PP	0,13	0,3	NC
	0,2	PP	0,18	0,1	VMA
J.H. Jo i inni (2020)	0,1	PVA	-	-	-
M. Papachristoforou, V. Mitsopoulos, M. Stefanidou (2018)	-	-	0-2,5	-	-
L.T. Pham i inni (2022)	-	-	0,2-1,2	67	FA
	30	PP	0,4-0,45	100	FA
J. Kruger, S. Zeranka, G. van Zijl (2019)	-	-	1,48	28	FA
	-	-	-	14	SF
B. Zhu i inni (2019)	-	PE	-	-	-
	-	PE	0,012 0,012	0,1 0,5	HPMC NC
Y. Weng i inni (2018)	-	-	0,13	100 10	FA SF
Y. Zhang i inni (2018)	-	-	0,26	0,0125	TA
V.N. Nerella, S. Hempel, V. Mechtcherine (2019)	-	-	0,75	-	-
	-	-	2	-	-

* Wszystkie wartości podane w % w odniesieniu do masy spoiwa, SP – superplastyfikator, NC – nanoglinka, SF – mikrokrzemionka, FA – popiół lotny, HPMC – hydroxypropyl methylcelulose, VMA – viscosity modifying admixtures (domieszka modyfikująca lepkość), TA – thicker agent (domieszka wpływająca na konsystencję mieszanki), PP – włókna polipropylenowe, PVA – włókna z polialkoholu winylowego, PE – włókna polietylenowe.

Źródło: Opracowanie własne

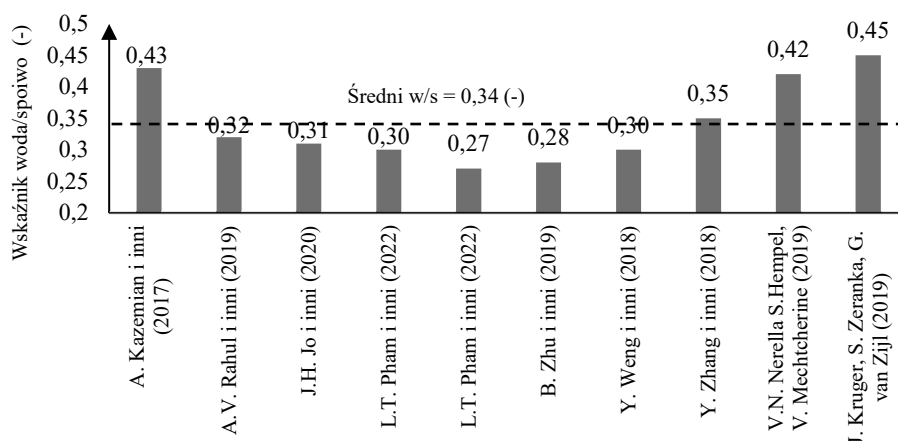
Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury można stwierdzić, że zauważalną cechą mieszanek stosowanych do druku 3D są niekontrolowane pęknięcia skurczowe, wynikające z wysokiego ciepła hydratacji cementu. Dodatek różnego typu włókien pozwala zredukować ten efekt oraz poprawić plastyczność mieszanki (Jindal, Jangra 2023). Dokładniejsze badania w tym zakresie opisali

w swojej publikacji B. Zhu i inni (2019). Badano wpływ ilości włókien polietylenowych na właściwości mieszanki drukarskiej. Dodatek włókien ma pozytywny wpływ na wytrzymałość na rozciąganie, jednak nieznaczny w przypadku wytrzymałości na ściskanie (Kruger, Zeranka, van Zijl 2019). Natomiast J.H. Jo i inni (2020) zastosowali 0,1% włókien PVA, co zredukowało skurcz. Wyższy procent włókien eliminował swobodne wytłaczanie mieszanki, powodując zatykanie dyszy. Z kolei L.T. Pham i inni (2022) stwierdzili, że dodanie do mieszanki włókien PP w proporcji 0,3 w stosunku do spoiwa również skutecznie zmniejszyło skurcz, przy czym należałoby zauważyć, iż proporcja cementu do popiołu lotnego w przypadku mieszanek z dodatkiem włókien wynosiła 1:1. Jak zauważyli A. Kazemian i inni (2017), po dodaniu 0,2% włókien skurcz został zredukowany, ale stabilność kształtu znacznie lepiej wypadła w przypadku mieszanek z nanoglinką lub mikrokrzemionką. Ponadto dodatek włókien tylko nieznacznie wpłynął na poprawę wytrzymałości na ściskanie.

Inną popularną domieszką jest dodatek środków modyfikujących lekkość VMA, HPMC w ilości ok. 0,1% w odniesieniu do masy spoiwa (Kazemian i in. 2017; Weng 2018). Ponadto badania wykazały, iż dodatek nanoglinki poprawia stabilność kształtu drukowanych elementów, a także właściwości tiksotropowe betonu sprzyjające wytłaczalności mieszanki (Perrot, Rangeard, Pierre 2016).

Powszechnie stosowany jest również dodatek superplastyfikatora. Co ważne, w przypadku zastosowania składników w formie pyłu, tj. nanoglinki, mikrokrzemionki lub popiołu lotnego, konieczne jest zwiększenie jego ilości w porównaniu do mieszanek bez tych domieszek.

Wskaźnik wodno-spoiwowy w różnych opracowaniach waha się w granicach 0,27-0,45 (rys. 18.2).

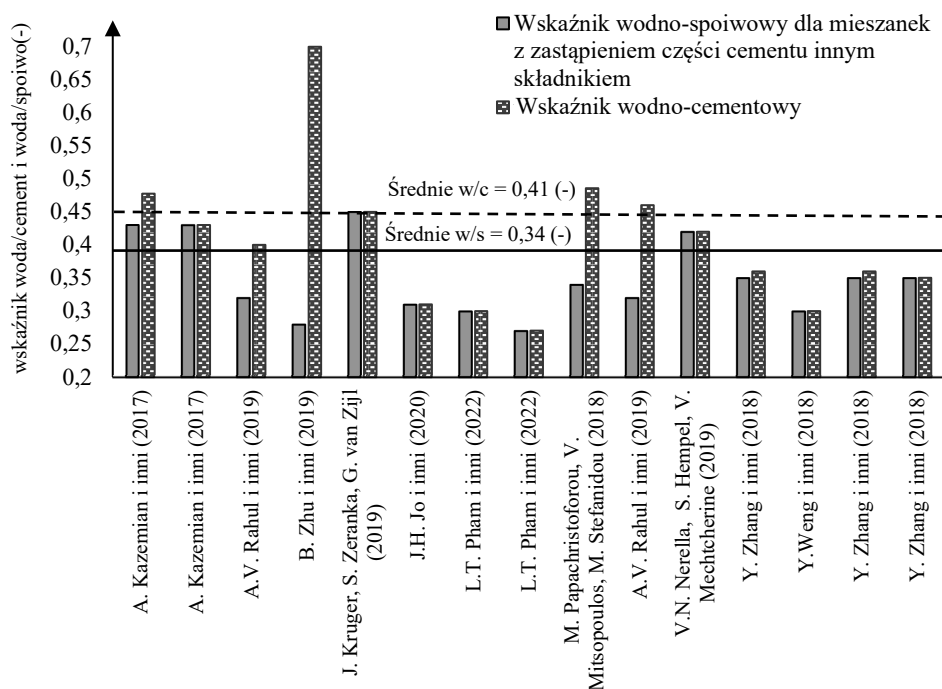


Rysunek 18.2. Porównanie wskaźnika wodno-spoiwowego wykorzystanego w wybranej literaturze

Źródło: Opracowanie własne

L.T. Pham i inni (2022) zastosowali mieszanki o różnych wskaźnikach w/s. Do porównania wybrano dwie najlepsze do druku 3D, tj. mieszankę, gdzie proporcja cementu do popiołu lotnego wynosiła 1 : 0,67 (w/s = 0,30) oraz 1 : 1 (w/s = 0,27).

Dla mieszanek, w których jako spoiwa użyto tylko cementu, zwykle wskaźnik w/s mieści się w zakresie 0,27-0,45 (-), natomiast gdy część cementu zastąpiono spoiwem – mikrokrzemionką lub popiołem lotnym – wskaźnik wodno-spoiwowy wynosi między 0,28 a 0,43 (-), przy czym wartości te są zazwyczaj niższe, tj. 0,28-0,35 (-), niż wówczas, gdy używano jedynie cementu jako spoiwa. Linia przerywaną zaznaczono średni wskaźnik wodno-spoiwowy równy 0,34 (-). Zestawienie wskaźnika wodno-cementowego oraz wodno-spoiwowego przedstawiono na rysunku 18.3.



Rysunek 18.3. Porównanie wskaźnika wodno-spoiwowego oraz wodno-cementowego na podstawie wybranej literatury

Źródło: Opracowanie własne

Wpływ składu mieszanki na jej właściwości reologiczne oraz funkcjonalne

Ważnym parametrem mieszanki wykorzystywanej w technologii przyrostowej jest granica plastyczności. Zmienia się ona wraz z ilością dodanej domieszki

upłynniającej (SP). Dokładniejszy jego wpływ w tym zakresie w swoich badaniach opisali A.V. Rahul i inni (2019). Granica plastyczności mieszanek referencyjnych ze wszystkimi domieszkami wynosiła 1,6 kPa. Przeprowadzając kolejne testy, wywnioskowano najlepszą granicę plastyczności dla prawidłowej mieszanki betonowej w zakresie 1,5-2,5 kPa. Na podstawie badań M. Papachristoforou, V. Mitsopoulos i M. Stefanidou (2018) uznali za prawidłowe wartości granicy plastyczności mieszczące się w granicach $0,5 \pm 0,3$ - $1,8 \pm 0,5$ MPa. Z kolei Y. Weng i inni (2018) przeprowadzili badania na sześciu mieszankach, modyfikując ilość i rodzaj kruszywa. Granice plastyczności mieściły się w zakresie 1,8-3,35 MPa, wszystkie były odpowiednie do druku, jednak najlepsza była mieszanka z kruszywem dobranym na podstawie teorii Fullera Thompsona. Mieszanka odznaczała się największą granicą plastyczności – 3,35 MPa oraz najmniejszą lepkością plastyczną – 16,55 Pa·s i wykazywała się najlepszą zdolnością do pompowania i budowania.

Testy zdolności do budowania są przeprowadzane przez autorów literatury w różny sposób. Przykładowo A. Kazemian i inni (2017) opracowali metodę, w której stabilność kształtu określić można za pomocą dwóch warstw. Na jedną warstwę wytłoczono drugą z określonym odstępem czasowym (0 min i 19 min), a następnie przeanalizowano parametry spodniej warstwy przed i po wydruku. Zauważono zależność – im dłuższa przerwa pomiędzy nałożeniem warstw, tym mniejsze odkształcenie dolnej warstwy. Trzeba jednak podkreślić, że przerwa czasowa nie może być zbyt długa, mając na uwadze konieczność wiązania warstw między sobą. Po analizie wydruku w odstępie czasowym 0 min mieszanka z samym cementem jako spoiwem zauważalnie się odkształcała. Lepsze wyniki uzyskały mieszanki z dodatkiem mikrokrzemionki oraz nanoglinki, w których zmiana parametrów spodniej warstwy nie była znacząca. Zauważalna była jednak różnica pomiędzy warstwami w przypadku mieszanki z włóknami, chociaż nie tak wyraźna, jak w mieszance bez ich dodatku.

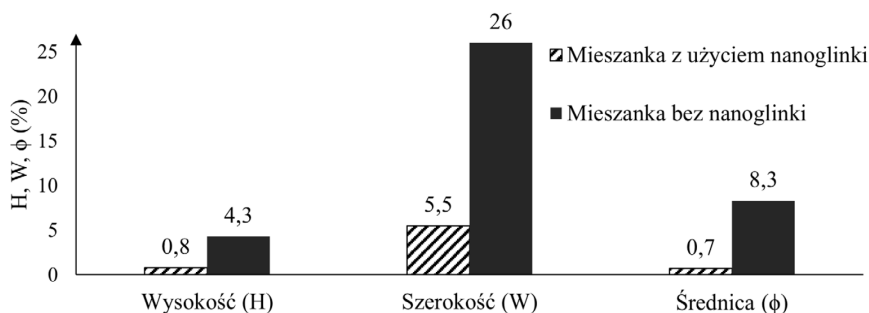
Z kolei M. Papachristoforou, V. Mitsopoulos i M. Stefanidou (2018) określili akceptowalne kryteria zdolności do budowania na podstawie możliwości wydrukowania pięciu warstw, przy czym stosunek wysokości pierwszej spodniej warstwy do ostatniej (wierzchniej) musi wynosić ok. 1. Natomiast B. Zhu i inni (2019) zaprojektowali cylindryczny model składający się z 17 warstw, następnie przetestowali możliwość budowania mieszanek odnosząc się do obliczonej wysokości (H), szerokości (W) i średnicy (ϕ).

$$H = \frac{h_m - h_i}{h_m} \times 100, \quad (4)$$

$$w = \frac{w_{i,1} - w_{i,17}}{w_i} \times 100, \quad (5)$$

$$\phi = \frac{\phi_{i,1} - \phi_{i,17}}{\phi_i} \times 100, \quad (6)$$

gdzie h_m jest wysokością modelu, h_i średnią rzeczywistą wysokością wydrukowanego modelu, w_i średnią szerokością oraz ϕ_i średnicą zewnętrzną pierwszej warstwy, przed ułożeniem drugiej warstwy, $w_{i,1}$ oraz $\phi_{i,1}$ średnią szerokością oraz średnicą zewnętrzną pierwszej warstwy po nałożeniu ostatniej warstwy $w_{i,17}$ oraz $\phi_{i,17}$ średnią szerokością oraz średnicą zewnętrzną ostatniej wydrukowanej warstwy. Im mniejszy obliczony wzorem każdy z tych parametrów, tym lepsza możliwość budowania mieszanki. W ten sposób oceniono korzystny wpływ nanoglinki na ten parametr, porównując ze sobą dwie mieszanki o tym samym składzie, dodając do jednej z nich nanoglinkę (NC) (rys. 18.4).



Rysunek 18.4. Porównanie obliczonych wartości dla mieszanki z domieszką nanoglinki i bez niej

Źródło: Opracowanie własne na podstawie (Zhu i in. 2019)

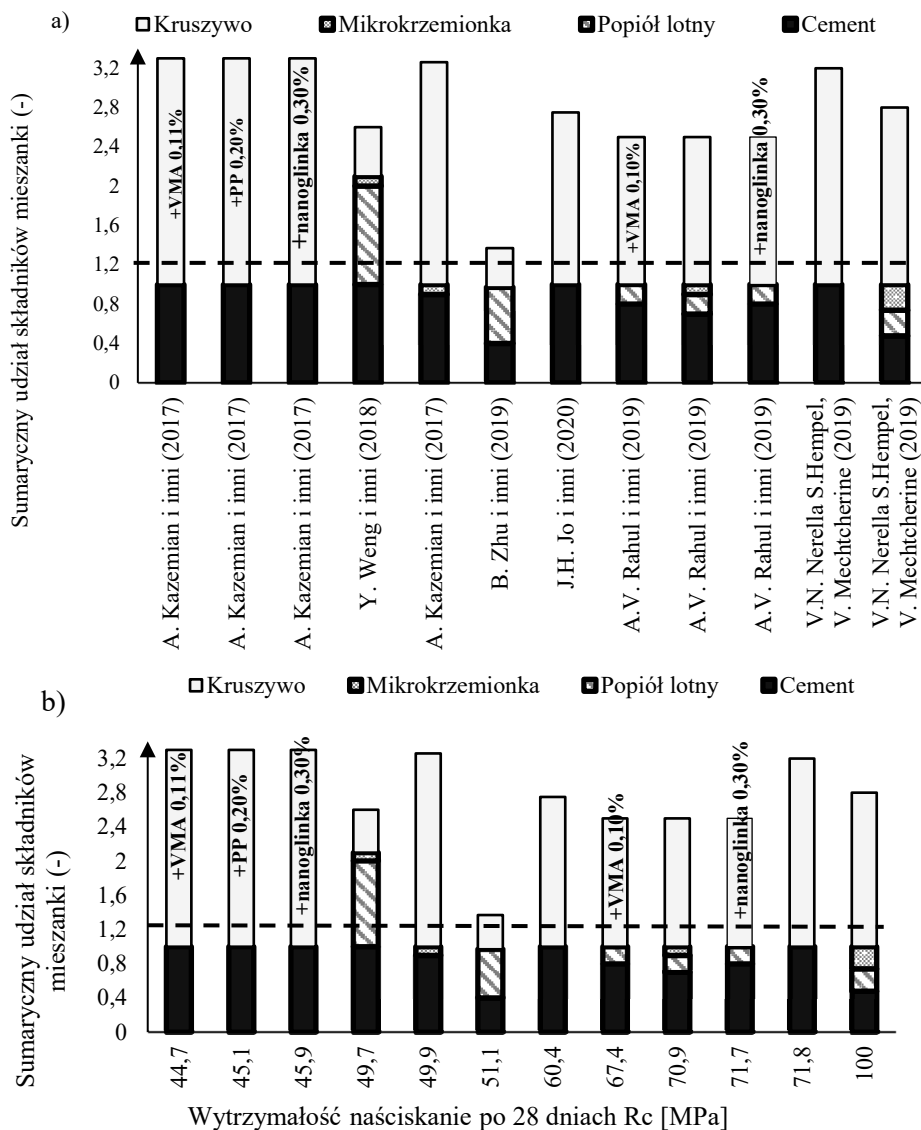
Zdolność do budowania mieszanek określili Y. Zhang i inni (2013), mierząc wysokość modelu, jaki udało się z nich wydrukować. Mieszanka, w której jako spoiwa użyto jedynie cementu, okazała się najmniej korzystna, a wydrukowana bez odkształceń konstrukcja była najniższa. Z wykorzystaniem cementu oraz mikrokrzemionki udało się wydrukować ponad dwa razy wyższą konstrukcję. Jeszcze lepszy wynik uzyskała mieszanka modyfikowana nanoglinką. Najlepiej wypadła jednak mieszanka, w której jako spoiwo wykorzystano cement, mikrokrzemionkę oraz nanoglinkę. Wydrukowany obiekt był ponad trzy razy wyższy niż ten z zastosowaniem jedynie cementu.

Wpływ składu mieszanki betonowej na wytrzymałość na ściskanie

Dodatek mikrokrzemionki do mieszanki poprawia jej wytrzymałość na ściskanie. Dokładne porównanie składu mieszanki do wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach przedstawiono na rysunku 18.5.

Mieszanka z dodatkiem mikrokrzemionki odznaczała się największą wytrzymałością na ściskanie po 28 dniach – 49,9 MPa (Kazemian i in. 2017). Również w badaniach, które przeprowadzili A.V. Rahul i in. (2019), mikrokrzemionka działała korzystnie na wytrzymałość na ściskanie – 70,9MPa, choć dodatek nanoglinki był korzystniejszy – 71,7 MPa. Mieszanki, w których część cementu

zastąpiono pyłem krzemionkowym lub popiołem lotnym, wypadły lepiej niż te, w których spoiwem był tylko cement. Ponadto, analizując wykres, można zauważyć nieznaczny wpływ dodatku VMA oraz włókien na wytrzymałość na ściskanie. Porównując wyniki obu mieszanek, które badali przez V.N. Nerella i inni (2019), można zauważyć korzystny wpływ mikrokrzemionki. Różnica prawie 29 MPa jest prawdopodobnie spowodowana dużą zawartością cementu w mieszance.



Rysunek 18.5. Zestawienie udział składników mieszanki betonowej (-) na podstawie wybranej literatury (a) oraz udział składników mieszanki betonowej (-) i jej wytrzymałość na ściskanie (MPa) (b).

Źródło: Opracowanie własne

Podsumowanie

Mieszanke betonową wykorzystywaną do druku 3D można scharakteryzować na podstawie trzech cech: pompowalności, wytłaczalności i zdolności budowania. Podstawowymi składnikami mieszanek są cement, popiół lotny, mikrokrzemionka, nanoglinka oraz włókna, najczęściej polipropylenowe. Średni wskaźnik wodno-spoiwowy równy jest zwykle 0,34 (-). Na zdolność pompowania i wytłaczalność wpływa granica plastyczności, która powinna być jak największa, natomiast lepkość plastyczna jak najmniejsza. Na podstawie analizowanej literatury można wysnuć wniosek, iż granica plastyczności powinna mieścić się w zakresie 1,8-2,3 MPa. Zdolność budowania znacznie poprawia dodatek nanoglinki (ok. 2-3% spoiwa) oraz mikrokrzemionki (2-20% spoiwa). Domieszka różnego typu włókien korzystnie wpływa na redukcję skurczu. Zastąpienie w spoiwie części cementu popiołem, mikrokrzemionką lub nanoglinką poprawia wytrzymałość próbek na ściskanie.

Ta praca została sfinansowana w ramach projektu PRELUDIUM 22, Narodowego Centrum Nauki o numerze grantu: 2023/49/N/ST8/01800.

Literatura

1. Bhattacherejee S., Basavaraj A.S., Rahul A.V., Santhanam M., Gettu R., Panda B., Schlangen E., Chen Y., Copuroglu O., Ma G., Wang L., Beigh M.A.B., Mechtcherine V. (2021), *Sustainable Materials for 3D Concrete Printing*, „Cement and Concrete Composites”, 122, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104156> (dostęp: 09.04.2024).
2. Bieniek Z. (2022), *Druk 3D: przyszłość budownictwa?*, <https://inzynieria.com/budownictwo/wiadomosci/64285,druk-3d-przyszlosc-budownictwa> (dostęp: 19.04.2024).
3. Budzik G., Woźniak J., Przeszlowski Ł. (2022), *Druk 3D jako element przemysłu przyszłości*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów.
4. Cadexpert, *Zastosowania drukarek 3D w medycynie*, <https://cadxpert.pl/drukowanie-3d/zastosowania-druku-3d/medycyna/> (dostęp: 17.04.2024).
5. Dodziuk H. (2020), *Druk 3D w budownictwie*, „Napędy i sterowanie”, 22(12), s. 41-47.
6. Grendys A. (2020), *Powstał pierwszy w Polsce dom z drukarki 3D*, <https://przemyslprzyszlosci.gov.pl/powstal-pierwszy-w-polsce-dom-z-drukarki-3d/> (dostęp: 17.04.2024).
7. Ho Jo J., Wan Jo B., Cho W., Kim J. (2020), *Development of a 3D Printer for Concrete Structures: Laboratory Testing of Cementitious Materials*, <https://doi.org/10.1186/s40069-019-0388-2> (dostęp: 12.04.2024).
8. Ignierowicz A., Rządkowski W. (2022), *Pierwsze przemysłowe zastosowanie w Polsce technologii druku 3D z betonu*, „Budownictwo, Technologie, Architektura”, 3, s. 62-64.
9. ISO/ASTM 52900:202, <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso-astm:52900:ed-2:v1:en> (dostęp: 11.04.2024).
10. Jindal B.B., Jangra P. (2023), *3D Printed Concrete: A Comprehensive Review of Raw Material's Properties, Synthesis, Performance, and Potential Field Applications*, „Construction and Building Materials”, 387, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131614> (dostęp: 11.04.2024).
11. Kazemian A., Yuan X., Cochran E., Khoshnevis B. (2017), *Cementitious Materials for Construction-Scale 3D Printing: Laboratory Testing of Fresh Printing Mixtur*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.015> (dostęp: 09.04.2024).

12. Kruger J., Zeranka S., van Zijl G. (2019), *3D Concrete Printing: A Lower Bound Analytical Model for Buildability Performance Quantification*, „Automation in Construction”, 106, <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2019.102904> (dostęp: 12.04.2024).
13. Nerella V.N., Hempel S., Mechtcherine V. (2019), *Effects of Layer-Interface Properties on Mechanical Performance of Concrete Elements Produced by Extrusion-Based 3D-Printing*, „Construction and Building Materials”, 205, s. 586-601, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.235> (dostęp: 12.04.2024).
14. Papachristoforou M., Mitsopoulos V., Stefanidou M. (2018), *Evaluation of Workability Parameters in 3D Printing Concrete*, „Procedia Structural Integrity”, 10, s. 155-162, <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2018.09.023> (dostęp: 12.04.2024).
15. Perrot A., Rangedard D., Pierre A. (2016), *Structural Built-Up of Cement-Based Materials Used for 3D Printing Extrusion Techniques*, „Materials and Structures”, 49(4), s. 1-8, <https://link.springer.com/article/10.1617/s11527-015-0571-0> (dostęp: 11.04.2024).
16. Pham L.T., Nguyen T., Trinh T., Nguyen A., Do Q., Bui B., Xiao J. (2022), *Development of 3D Printers for Concrete Structures: Mix Proportion Design Approach and Laboratory Testing*, „Smart and Sustainable Built Environment”, 12(6), <https://www.emerald.com/insight/content/doi/10.1108/SASBE-07-2022-0137/full/html> (dostęp: 12.04.2024).
17. Rahul A.V., Santhanam M., Meena H., Ghani Z. (2019), *3D Printable Concrete: Mixture Design and Test Methods*, „Cement and Concrete Composites”, 97(2), <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.12.014> (dostęp: 09.04.2024).
18. Weng Y., Li M., Tan M.J., Qian S. (2018), *Design 3D Printing Cementitious Materials Via Fuller Thompson Theory and Marson-Percy Model*, „Construction and Building Materials”, 163, s. 600-610, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.112> (dostęp: 12.04.2024).
19. Zhang J., Khoshnevis B. (2013), *Optimal Machine Operation Planning for Construction by Contour Crafting*, „Automation in Construction”, 29, s. 56-67, <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2012.08.006> (dostęp: 17.04.2024).
20. Zhang Y., Zhang Y., Liu G., Yang Y., Wu M., Pang B. (2018), *Fresh Properties of a Novel 3D Printing Concrete Ink*, „Construction and Building Materials”, 174, s. 263-271, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.115> (dostęp: 12.04.2024).
21. Zhu B., Pan J., Nematollahi B., Zhou Z., Zhang Y., Sanjayan J. (2019), *Development of 3D Printable Engineered Cementitious Composites with Ultra-High Tensile Ductility for Digital Construction*, „Materials and Design”, 181, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108088> (dostęp: 12.04.2024).

Concrete Mix Design for 3D Printing – A Literature Analysis

Abstract: This chapter aims to provide a detailed review of concrete mix design methods used in incremental technology. The mixture used in the given method must be suitably modified taking into account its pumpability, extrudability, and buildability. Based on the available literature, the composition of mixes suitable for 3D printing was analyzed in terms of binder, aggregate, and common admixtures. According to the analysis, the preferred additives used by practitioners are fly ash, silica fume, nano clay, and fibers to reduce the formation of shrinkage. The water-cement ratio and water-binder ratio of the mixtures used have been compared. The yield stress results and buildability tests of the mixes tested by the authors were described. The compressive strength of the samples after 28 days was summarized, where the beneficial effect of the addition of micro-silica and nano clay on the composite strength was noted.

Keywords: buildability, cementitious materials, compressive strength, concrete mix composition, water-binder ratio, yield stress.

Rozdział 19

Wodne, fotoutwardzalne pasty ceramiczne do zastosowania w druku 3D metodą UV-DIW – optymalizacja składu

Blanka Seredyńska, Anna Więclaw-Midor, Paulina Wicińska

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny

Streszczenie: Obecny rozwój technologii pociąga za sobą konieczność wytwarzania nowych, lepszych materiałów. Ich formowanie może się okazać problematyczne, szczególnie w przypadku elementów o skomplikowanej geometrii. Odpowiedzią na to wyzwanie są technologie druku 3D. Zastosowanie tej grupy technik wymaga dalszego rozwoju, szczególnie w odniesieniu do materiałów ceramicznych. Dostępne w literaturze prace dotyczące druku 3D materiałów ceramicznych techniką UV-DIW w dużej mierze opierają się na układach, w których medium dyspergującym są monomery i rozpuszczalniki organiczne. Skutkuje to znacznym uwalnianiem do atmosfery tlenków węgla lub ewentualnych związków azotu podczas obróbki temperaturowej, co jest niekorzystne dla środowiska, szczególnie w przypadku powiększenia skali. W związku z tym w niniejszych badaniach skupiono się na optymalizacji składu wodnych, fotoutwardzalnych past ceramicznych do zastosowania w druku 3D metodą UV-DIW. Modyfikowany był zarówno udział monomerów, jak również rodzaj i ilość tzw. środków upłynniających. W wyniku badań wybrana została pasta o korzystnych właściwościach reologicznych oraz odpowiedniej głębokości sieciowania.

Słowa kluczowe: druk 3D, głębokość sieciowania, reologia, tlenek glinu, UV-DIW, związek upłynniający

Wprowadzenie

Rozwój współczesnych technologii pociąga za sobą nowe wymagania stawiane wobec materiałów. Ich właściwości muszą być coraz lepsze, a jednocześnie ważne jest, aby w relatywnie prosty sposób produkować wyroby o skomplikowanej geometrii. W związku z tym obecnie można zaobserwować prężny rozwój technik druku 3D. Ogromną zaletą tej grupy technik są możliwości tworzenia elementów o złożonej geometrii, jak również łatwość szybkiego i stosunkowo taniego modyfikowania projektów. Okazuje się, że w połączeniu ze świetnymi właściwościami mechanicznymi materiałów ceramicznych oraz biouzgodnością części z nich zestawienie takie jest warte analizy i rozwoju (Lewis i in. 2006; Chen i in. 2023; Hossain 2023).

Spośród metod druku 3D materiałów ceramicznych wyróżnić można metody polegające na wytłaczaniu materiału, jak np. bezpośrednie drukowanie tuszem (ang. *Direct Ink Writing – DIW*). W technice tej pasta jest wytłaczana przez dyszę o odpowiedniej średnicy pod wpływem przyłożonego ciśnienia. Stolik, na którym nadrukowywany jest element, ma możliwość poruszania się wzdłuż osi pionowej. Dysza natomiast może poruszać się w osiach pionowych. Istotne podczas prowadzenia procesu są takie parametry, jak: przykładowe ciśnienie, średnica dyszy i szybkość, z jaką porusza się głowica drukująca (Shahzad, Lazoglu 2021). Metoda UV-DIW (bezpośrednie drukowanie tuszem wspomagane światłem UV) jest modyfikacją wspomnianej techniki DIW. Główna różnica polega na tym, że w dolnej części głowicy drukującej zamieszczone są diody UV, które włączane podczas drukowania powodują fotoutwardzanie się wytłoczonej ścieżki. Fotoutwardzalna pasta wykorzystywana w metodzie UV-DIW musi zawierać fotoinicjator. Technika ta pozwala na zwiększenie trwałości elementu, przez co możliwe jest jego bezpieczne zdjęcie z pola roboczego po zakończeniu druku. Minimalizuje to również problem schnięcia elementów oraz korzystnie wpływa na adhezję pomiędzy pojedynczymi warstwami (Chen 2022; Li 2023). Dodatkowo pasty takie mogą mieć niższą lepkość, co z kolei skutkuje obniżeniem przykładowego ciśnienia, a tym samym oszczędnością energii.

Niewiele prac dostępnych w literaturze przedmiotu dotyczy druku 3D ceramiki metodą DIW z użyciem światła UV. Trudno również znaleźć prace opisujące fotoutwardzalne pasty ceramiczne na bazie wody dedykowane do techniki UV-DIW. Zastosowanie organicznego medium dyspergującego znacząco zwiększa ilość wydzielanych podczas obróbki termicznej gazów obciążających środowisko naturalne. Celem badań opisanych w rozdziale była optymalizacja składów fotoutwardzalnych układów wodnych mających zastosowanie w druku 3D materiałów ceramicznych metodą UV-DIW.

Metodologia

Wykorzystywane materiały

Wszystkie materiały wykorzystane w badaniach są komercyjnie dostępne. Jako faza stała został użyty proszek ceramiczny Al_2O_3 TM-DAR (Taimei Chemicals). Jest to tlenek glinu o wysokiej czystości (> 99,99%), średniej wielkości cząstek $D_{50} = 150$ nm, gęstości $3,98$ g/cm³ i powierzchni właściwej $11,8$ m²/g. Jako monomery organiczne wykorzystano akrylan 2-karboksyetylu (CEA) (Merc) oraz 1,6 diakrylan heksanodiolu (HDDA) (Sigma Aldrich). Jako medium dyspergującego użyto wodę dejonizowaną Milli-Q. Wykorzystanymi związkami upłynniającymi były: SYNTRAN 8250 (Interpolymer), Kcmix 1.PO1100 (Krahn Ceramics), Hypermer KD1 (Croda) oraz Hypermer KD2 (Croda). Upłynniacze są to związki zmieniające stopień upłynnienia masy. Otaczają one cząstki proszku ceramicznego, powodując stabilizację zawiesiny. Fotoinicjatorem użytym

w badaniach był tlenek bis(2,4,6-trimetylobenzoilo)fenylofosfiny o handlowej nazwie Omnirad 819 (IGM Resins).

Przygotowanie past ceramicznych

Pasty ceramiczne były przygotowane w sposób analogiczny. Zmieniany był rodzaj związków upłynniających, ich ilości oraz skład medium dyspergującego. Zawartość upłynniacza była ustalana na podstawie zaleceń producenta lub wcześniejszych badań własnych. Udział proszku ceramicznego wynosił 45%_{obj}, a fotoinicjator stanowił 3%_{wag} względem masy monomerów. Dokładny skład faz dyspergujących, które stanowiły 55%_{obj} past, został przedstawiony w tabeli 19.1.

Tabela 19.1. Procentowe udziały objętościowe poszczególnych składników w mieszaninach dyspergujących

[% _{obj}]	CEA	HDDA	Woda
CEA : woda	40	0	60
CEA : HDDA : woda	40	10	50

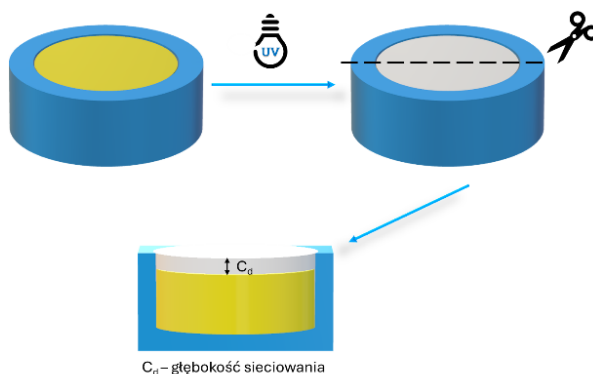
Źródło: Opracowanie własne

Do medium dyspergującego, w skład którego wchodziła woda oraz monomery, dodawano związek upłynniający, a następnie proszek ceramiczny. Tak przygotowana pasta była wstępnie mieszana przy pomocy urządzenia do jednoczesnego mieszania i odpowietrzania Thinky ARE-250 (Thinky) z dodatkiem sferycznych mielników z tlenku glinu przez 10 min z szybkością 500 obr/min. Proces ten miał na celu homogenizację układu. Następnie dodawany był fotoinicjator, a pasta była ponownie mieszana na tym samym urządzeniu przez 2 min z szybkością mieszania 800 obr/min i 2 min z szybkością 1800 obr/min. Taki cykl powtarzany był dwukrotnie. Celem tego etapu była dalsza homogenizacja oraz odpowietrzenie pasty.

Charakterystyka past ceramicznych

Właściwości reologiczne otrzymanych past zostały zbadane przy pomocy reometru Kinexus Pro (Malvern Panalytical) w układzie pomiarowym płytka – płytka przy szerokości szczeliny 0,3 mm. Wykonane zostały pomiary lepkości w zależności od szybkości ścinania zarówno podczas zwiększania (10 s^{-1} - 100 s^{-1}), jak i jej zmniejszania (100 s^{-1} - 10 s^{-1}). Pomiary były wykonywane w temperaturze 25°C.

Zbadana została również głębokość sieciowania przy pomocy lampy UV (Lasertex) o mocy 460 W i długości promieniowania 300-450 nm. Naświetlanie próbek trwało 60 s. Jest to w przybliżeniu czas naświetlania warstwy podczas druku. Następnie przy pomocy suwmiarki została zmierzona grubość usieciowanej warstwy. Schematycznie badanie to zostało przedstawione na rysunku 19.1.



Rysunek 19.1. Schemat pomiaru głębokości sieciowania

Źródło: Opracowanie własne

Wyniki i dyskusja

Na pierwszym etapie badań reologicznych skupiono się na układzie zawierającym jeden monomer – CEA oraz wodę. Parametrem zmiennym był rodzaj oraz ilość związku upłynniającego. Dla otrzymanych wyników zostały porównane wartości lepkości uzyskane przy szybkości ścinania 25 s^{-1} (tab. 19.2). Szybkość ta została wybrana na podstawie doniesień literaturowych (del-Mazo-Barbara 2021). Zapis „%” użyty w tabelach 19.2 i 19.3 odnosi się do $\%_{\text{wag}}$ względem masy proszku ceramicznego.

Tabela 19.2. Wartości lepkości przy szybkości ścinania 25 s^{-1} dla past z układem dyspergującym CEA : woda w temperaturze 25°C

	Kcmix 0,5%	Kcmix 1%	Syntran 1,4%	KD1 1%	KD1 2%	KD2 1%	KD2 3%
lepkość [Pa·s]	27,59	29,26	76,52	32,30	22,23	33,33	19,32

Źródło: Opracowanie własne

Na drugim etapie wykonano również analogiczne pomiary w układzie zawierającym dwa monomery CEA i HDDA. Otrzymane wyniki zostały przedstawione w tabeli 19.3. Podobnie jak w przypadku poprzednich układów, lepkość została podana dla szybkości ścinania wynoszącej 25 s^{-1} .

W tabeli 19.3 przedstawiono wyniki dla ograniczonej ilości układów, ponieważ użycie HDDA jako drugiego monomeru było w niektórych przypadkach problematyczne. Ze względu na swoją budowę HDDA jest znacząco mniej polarny, co może skutkować rozdzielaniem się faz organicznej i wodnej lub wypacaniem się tego monomeru.

Tabela 19.3. Wartości lepkości przy szybkości ścinania 25 s^{-1} dla past z układem dyspergującym HDDA : CEA : woda w temperaturze 25°C

	Kcmix 0,5%	Kcmix 2%	Syntran 1,4%	KD1 1%	KD1 2%
lepkość [Pa·s]	14,48	0,44	66,10	16,64	6,07

Źródło: Opracowanie własne

Uplynnikiem pozwalającym na osiągnięcie najniższej lepkości przy danej szybkości ścinania dla układu CEA : woda był związek KD2. Jednakże zaobserwowano, że po około 10 min w zawierających go pastach następowało rozdzielanie się fazy ciekłej i stałej. Układy te uznano za niestabilne w czasie, przez co KD2 został odrzucony w dalszych badaniach. Uplynnikiem pozwalającym osiągnąć najniższą lepkość przy jednoczesnej stabilności układu okazał się Kcmix. Już $0,5\%_{\text{wag}}$ dodatek tego związku skutkuje odpowiednią lepkością do zastosowania w druku 3D metodą UV-DIW. Porównując lepkości dla układów CEA : woda oraz CEA : HDDA : woda w przypadku każdego z użytych związków uplynnających, następuje spadek lepkości układów zawierających HDDA. Jest on najbardziej znaczący dla pasty zawierającej $2\%_{\text{wag}}$ uplynnacza Kcmix. Obserwowany spadek lepkości wynika z zastąpienia części wody dodatkową ilością monomeru. Powoduje to spadek siły oddziaływań międzycząsteczkowych, a co za tym idzie lepkości.

Została również zbadana głębokość sieciowania past. Jest to parametr istotny w kontekście poprawy adhezji pomiędzy drukowanymi ścieżkami oraz zwiększenia wytrzymałości mechanicznej wydruków w stanie surowym, co ułatwia zdejmowanie ich ze stolika roboczego. Grubości otrzymanych warstw zostały podane w mm i przedstawiono je w tabeli 19.4.

Tabela 19.4. Głębokości sieciowania past po naświetlaniu światłem UV przez 60 sekund podane w mm

	Kcmix 0,5%	Kcmix 1%	Syntran 1,4%	KD1 1%	KD1 2%	KD2 1%	KD2 3%
CEA : woda	1,13	1,09	*	1,01	0,88	1,18	-
CEA : HDDA : woda	0,94	-	-	0,89	-	-	-

- Niemożliwe było zbadanie głębokości sieciowania układu ze względu na rozdzielanie się układu i wydzielanie fazy ciekłej.

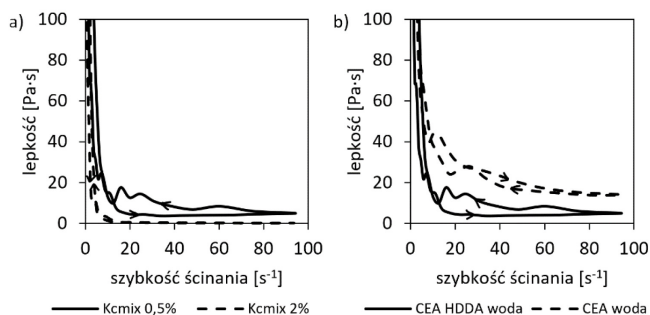
* Niemożliwe było oddzielenie i zmierzenie grubości warstwy, gdyż była ona zbyt cienka, o zbyt niskiej wytrzymałości mechanicznej.

Źródło: Opracowanie własne

Głębokość sieciowania otrzymana dla tych samych mediów dyspergujących przy zmiennej ilości upłynniacza różni się w niewielkim stopniu. Analizując zmianę głębokości sieciowania dla układu na bazie medium dyspergującego zawierającego HDDA, można zauważyć niewielki, w granicach błędu pomiarowego, spadek głębokości sieciowania. Można zatem stwierdzić, że dodatek HDDA do układu nie wpływa na głębokość sieciowania.

Ze względu na najlepsze dla techniki UV-DIW właściwości reologiczne oraz korzystne wartości głębokości sieciowania do dalszych badań zostały wybrane pasty zawierające Kcmix jako związek upłynniający. Na rysunku 19.2 zostały przedstawione wykresy reologiczne zależności lepkości od szybkości ścinania. Na rysunku 19.2a została przedstawiona zależność dla układu na bazie CEA : woda, różniących się między sobą ilością dodanego upłynniacza. Dla linii ciągłej udział związku upłynniającego wynosił $0,5\%_{\text{wag}}$ w stosunku do proszku ceramicznego, natomiast dla linii przerywanej było to $2\%_{\text{wag}}$. Na rysunku 19.2b przedstawiono zależność lepkości od szybkości ścinania dla układów różniących się monomerami, pasta zobrazowana linią ciągłą charakteryzuje układ na bazie CEA, HDDA i wody, natomiast linia przerywana opisuje układ zawierający CEA i wodę.

Jak widać na obu wykresach, wszystkie układy są rozrzedzane ścinaniem i charakteryzują się niewielką pętlą histerezy. Sugeruje to, że struktura pasty odbudowuje się w sposób zbliżony do wyjściowego, pomimo zaburzenia jej ścinaniem. Dodatkowo układ zawierający większą ilość upłynniacza osiąga niższe lepkości w całym zakresie badanych szybkości ścinania. Jest to zjawisko spodziewane, lecz lepkość dla układu zawierającego tylko $0,5\%_{\text{wag}}$ środka upłynniającego jest już wystarczająca do zastosowania takiej pasty w druku 3D metodą UV-DIW, co jednocześnie pozwala na ograniczenie dodawanych związków organicznych mogących mieć wpływ na dalsze procesy spiekania.



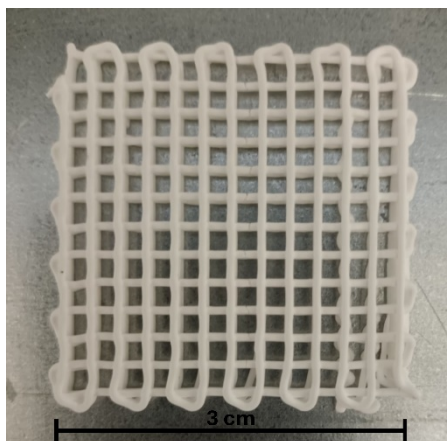
Rysunek 19.2. Wykresy zależności lepkości od szybkości ścinania a) dla past z układem dyspergującym CEA : woda zawierających odpowiednio $0,5\%_{\text{wag}}$ oraz $2\%_{\text{wag}}$ Kcmix jako upłynniacza; b) dla past zawierających $0,5\%_{\text{wag}}$ Kcmix jako upłynniacza, opartych na układach dyspergujących CEA : HDDA : woda i CEA : woda

Źródło: Opracowanie własne

Analizując wykres przedstawiający zależności past różniących się między sobą składem fazy dyspergującej, można zauważyć, że ten zawierający dodatek HDDA charakteryzuje się niższą lepkością. Różnica ta jest większa niż w przypadku zmiany ilości upłynniacza. Jednak ze względu na użycie HDDA, jego wypracowanie się i ryzyko wzmocnienia tego zjawiska podczas zastosowania zwiększonego ciśnienia podczas druku, zrezygnowano z jego dodatku do pasty.

W związku z tym do procesu druku 3D metodą UV-DIW wybrano pastę zawierającą CEA i wodę jako medium dyspergujące oraz 0,5%_{wag} Kcmix jako środek upłynniający. Pasty te charakteryzuje się korzystną lepkością przy szybkości ścinania odpowiadającą tej, która występuje podczas druku. Dodatkowo głębokość sieciowania takiego układu jest wystarczająco duża, aby elementy miały odpowiednią wytrzymałość mechaniczną, niezbędną do zdjęcia ich ze stolika roboczego.

Na rysunku 19.3 przedstawiono przykładowe zdjęcie wydruku otrzymanego z opracowanej, fotoutwardzalnej pasty ceramicznej.



Rysunek 19.3. Zdjęcie wydruku otrzymanego z opracowanej, fotoutwardzalnej pasty ceramicznej

Źródło: Opracowanie własne

Podsumowanie

W badaniach zostały przetestowane 4 komercyjnie dostępne upłynniacze oraz dwa układy dyspergujące na bazie wody zawierające niskotoksyczne monomery. Każdy z układów został zbadany pod kątem właściwości reologicznych. Wynikiem tych badań było otrzymanie zależności lepkości od szybkości ścinania past w temperaturze 25°C. Zmierzona została również głębokość sieciowania past. Otrzymano układy posiadające korzystne parametry do druku 3D metodą UV-DIW, z czego jako najlepszy został wybrany ten zawierający CEA i wodę jako fazę dyspergującą oraz 0,5%_{wag} upłynniacza Kcmix. Na podstawie

przeprowadzonych badań można stwierdzić, że możliwe jest stosowanie wodnych, fotoutwardzalnych układów ceramicznych do druku 3D metodą UV-DIW. Pozwoli to na ograniczenie szkodliwych gazów wydzielanych do atmosfery podczas obróbki cieplnej wydruków.

Badania były finansowane ze środków Politechniki Warszawskiej w ramach Programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (IDUB) – YOUNG, nr umowy: 1820/85/Z01/2023.

Literatura

1. Chen H., Pan Y., Chen B. Li J., Gui Z., Chen J., Yan H., Zeng Y., Chen J. (2023), *Fabrication of Porous Aluminum Ceramics Beyond Device Resolution Via Stereolithography 3D Printing*, „Ceramics International”, 49, s. 18463-18469.
2. Chen J., Ji H., Zhang J., Wang S., Liu Y. (2022), *Fabrication of YAG Ceramic Tube by UV-Assisted Direct Ink Writing*, „Ceramics International”, 48, s. 19703-19708.
3. Del-Mazo-Barbara L., Ginebra M. (2001), *Rheological Characterization of Ceramic Inks for 3D Direct Ink Writing: A Review*, „Journal of the European Ceramic Society”, 41, s. 18-33.
4. Hossain Sk.S., Lu K. (2023), *Recent Progress of Alumina Ceramics by Direct Ink Writing: Ink Design, Printing and Post-Processing*, „Ceramic International”, 49(7), s. 10199-10212.
5. Lewis J.A., Smay J., Stuecker J., Cesarano J. III, Cesarano J. (2006), *Direct Ink Writing of Three-Dimensional Ceramic Structures*, „Journal of the American Ceramic Society”, 89, s. 3599-3609.
6. Shahzad A., Lazoglu I. (2021), *Direct Ink Writing (DIW) of Structural and Functional Ceramics: Recent Achievements and Future Challenges*, „Composites Part B: Engineering”, 225, 109249.

Aqueous Photocurable Ceramic Pastes for UV-DIW – the Optimization of the Composition

Abstract: The current development of technology leads to the production of new and improved materials. Shaping these materials can be problematic, especially for elements with complex geometries. In response to this challenge, 3D printing technologies have emerged. The application of these techniques requires further development, particularly concerning ceramic materials. Existing literature on 3D printing of ceramic materials using UV-DIW predominantly focuses on systems where the dispersing medium consists of monomers and organic solvents. Unfortunately, this often results in a significant release of carbon oxides or nitrogen compounds into the atmosphere during heat treatment, which is environmentally unfavorable, significantly when scaling up. Therefore, the present study focused on optimizing the composition of water-based, photocurable ceramic pastes for use in UV-DIW. The proportion of monomers and the type and amount of dispersing agents were modified. As a result of the study, a paste with a favorable combination of rheological properties and cure depth has been selected.

Keywords: 3D printing, alumina, cure depth, dispersing agent, rheology, UV-DIW

Rozdział 20

Metody i ograniczenia podczas badań wykonywanych metodą przyrostową

Daniel Bieniek, Adrian Chajec

Politechnika Wrocławska, Wydział Budownictwa Lądowego i Wodnego

Streszczenie: W rozdziale przeanalizowano metody oraz ograniczenia badań wykonywanych metodą przyrostową, z wykorzystaniem komercyjnych uszczelniaczy akrylowych. Badania koncentrowały się na zagadnieniu wpływu rodzaju akrylu i użytego ciśnienia na jakość oraz właściwości wytworzonych elementów. Przeprowadzono eksperymenty z użyciem czterech różnych rodzajów uszczelniaczy akrylowych, analizując ich charakterystyki i parametry. Za pomocą drukarki do betonu oceniano jakość wydruków pod kątem dokładności wymiarów oraz występowania przerw między ścieżkami. Wyniki wskazały, że rodzaj akrylu i ciśnienie mają istotny wpływ na jakość i dokładność wydruków. Badania stanowią istotny wkład w rozwój druku 3D, podkreślając jednocześnie istniejące ograniczenia i wyzwania w tej dziedzinie.

Słowa kluczowe: akryl, analiza wymiarowa, metoda przyrostowa, ograniczenia technologiczne, parametry druku

Wprowadzenie

Metoda wytwarzania przyrostowego służy do wytwarzania szerokiej gamy struktur i złożonych geometrii z trójwymiarowych danych modelowych. Pomimo wielu korzyści, które przynosi stosowanie metody przyrostowej, jej rozpowszechnianie w branży budowlanej jest bardzo powolne i ograniczone (Ngo i in. 2018). Rosnące zainteresowanie adaptacją tego systemu produkcyjnego przypisuje się kilku jego zaletom. Dzięki wykorzystaniu tej metody istnieje możliwość ograniczenia szalunków niezbędnych do odlewania konstrukcji betonowych (Liu i in. 2022). Tej metodzie przypisuje się również wytwarzanie złożonej geometrii z dużą precyzją. Wreszcie oferuje ona wysoki poziom swobody projektowania przy pomocy oprogramowania CAD, umożliwiając wytwarzanie konstrukcji betonowych o dużej złożoności geometrycznej, która jest trudna do osiągnięcia w przypadku metody odlewania z formy (Camacho i in. 2018; Nguyen-Van V. i in. 2022a; Nguyen-Van V. i in. 2022b). Szeroka gama materiałów, które są obecnie wykorzystywane w druku 3D, obejmuje metale, polimery, ceramikę i beton.

Kwas polimlekowy (PLA) i akrylonitryl-butadien-styren (ABS) to główne polimery stosowane w druku 3D kompozytów. Zaawansowane metale i stopy są zwykle wykorzystywane w sektorze lotniczym, ponieważ tradycyjne procesy są bardziej czasochłonne, trudne i kosztowne. Ceramikę wykorzystuje się głównie w rusztowaniach drukowanych w 3D, a beton jest głównym materiałem stosowanym w produkcji przyrostowej budynków. Jednak gorsze właściwości mechaniczne i zachowanie anizotropowe części drukowanych w 3D nadal ograniczają potencjał druku na dużą skalę (Ivanova, Williams, Campbell 2013). Wiele czynników (np. kierunek drukowania, optymalizacja ścieżki drukowania, ciśnienie używane do wydruku) determinuje parametry drukowania i złożoność przygotowania mieszanki betonowej, która będzie odpowiednia do założonych celów (Nguyen-Van i in. 2023).

Materiały i metody wykorzystane w badaniach

Materiały

Jako materiały do przeprowadzanych badań zostały wykorzystane 4 komercyjne uszczelniacze akrylowe: Soudal akryl uniwersalny (AU), Soudal Akryl Błyskawiczny Turbo (AB), Soudal lekki akryl szpachlowy (AL), Den Braven akryl natychmiast malowalny (AM). Te cztery materiały charakteryzują się zarówno elastycznością, jak i plastycznością. Charakterystykę uszczelniaczy akrylowych zgodnie z ich kartami technicznymi przedstawiono w tabeli 20.1.

Tabela 20.1. Charakterystyka wykorzystanych w badaniach uszczelniaczy akrylowych (na podstawie karty technicznej produktu)

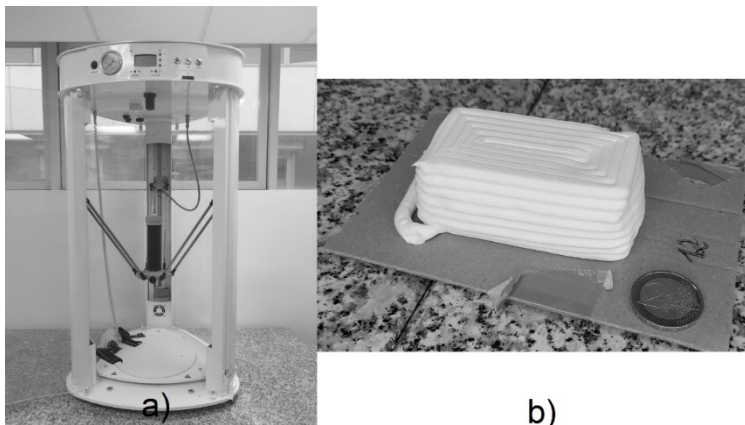
Właściwości	Rodzaj akrylu			
	AU	AB	AL	AM
Baza	dyspersja akrylowa	dyspersja akrylowa	dyspersja akrylowa	dyspersja akrylowa
Gęstość (g/ml)	1,66	1,70	0,58	0,71
Temperatura aplikacji (°C)	od +5 do +30	od +5 do +30	od +5 do +30	od +5 do +40
Odporność termiczna (°C)	od -20 do +80	od -20 do +80	od -20 do +80	od -20 do +75
Czas tworzenia naskórka	ok. 20 min	ok. 20 min	ok. 5 min	ok. 2 min

Źródło: Karty techniczne producentów materiałów

Opis urządzenia

Do badania materiałów wykorzystano drukarkę do betonu (rys. 20.1a). Urządzenie to pozwala na wykonanie druku z mas. Główną funkcją urządzenia

jest wykonywanie zaprojektowanych za pomocą narzędzi CAD trójwymiarowych elementów. Praca drukarki odbywa się w układzie Delta. Elementami układu jest stabilna podstawa, trzy profile nośne oraz komora, w której znajduje się elektronika. W profilach nośnych umieszczone są układy mechaniczne karetki. Użycie układu Delta umożliwia wykluczenie zabrudzeń układów ruchu maszyny podczas pracy. Pozwala na dostęp do pola roboczego i ułatwia utrzymanie porządku na stanowisku. Panel sterowania wyposażony w monochromatyczny wyświetlacz oraz przyciski funkcyjne umożliwia kontrolę nad procesem. Kluczowym elementem konstrukcyjnym jest układ wytłaczania, który odpowiada za przetłaczanie masy przez głowicę drukującą. W tym celu wykorzystuje odpowiednio dostosowane ciśnienie powietrza zapewniane przez układ pneumatyczny maszyny. Na końcu głowicy znajduje się dysza, za pomocą której układana jest ścieżka materiału. Do wszystkich wydruków zastosowano dyszę o okrągłym przekroju o średnicy 4 mm.



Rysunek 20.1. Wykonanie wydruku: a) drukarka do betonu, b) przykładowy wydruk

Źródło: Opracowanie własne

Do wszystkich wydruków wykorzystywany był model 3D prostopadłościanu o wymiarach $80 \times 40 \times 32$ zaprojektowany w programie CAD. Ustawiona prędkość wydruku wynosiła 30 mm/s, a wysokość ścieżki 3 mm. Przed drukiem do układu wytłaczania montowano pojemnik z akrylem w oryginalnym opakowaniu producenta razem z odpowiednio przygotowaną dyszą (średnica). Do podstawy, przed każdym wykonanym elementem, mocowano kartonowy wycinek o wymiarach większych niż wymiary projektowanego elementu. Następnie aktywowano program umożliwiający wytłaczanie akrylu warstwa po warstwie po wcześniej określonej ścieżce, bez ingerencji. Operator drukarki, za pomocą obserwacji i własnego doświadczenia, po rozpoczęciu wydruku kontrolował ciśnienie w głowicy, aby wykonywana ścieżka jak najbardziej pokrywała się z założonymi wymiarami szerokości i wysokości. Aparat służący do wykonywania zdjęć rzutów z góry

elementów znajdował się w odległości 10 cm od próbki. Zimne światło o mocy 75 W miało źródło umieszczone wokół matrycy aparatu i padało prostopadle na badaną próbkę.

Metody badawcze

Ciśnienie użyte do wykonania elementu było przypisywane do poszczególnych próbek oraz uśredniane dla jednego rodzaju materiału za pomocą wzoru na średnią arytmetyczną (1):

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} \quad (1)$$

gdzie:

\bar{x} – średnia arytmetyczna,

x – próbka,

n – liczba próbek.

Po wykonaniu elementu próbki były przenoszone do miejsca, w którym wysychały przez 20 min. Po tym czasie każdą próbkę mierzono suwmiarką o dokładności 0,01 mm, zaokrąglając uzyskane wyniki do 1 mm. Pomiar wykonywano w przekrojach o największych wymiarach, gdzie próbki były najdłuższe, najszersze lub najwyższe. Dla ułatwienia interpretacji wyników różnice między wartościami zapisano w postaci błędu względnego, policzonego za pomocą wzoru (2), wstawiając za X wymiar interpretowany:

$$\delta = \frac{X_0 - X_1}{X_0} \times 100\% \quad (2)$$

gdzie:

δ – błąd względny,

X_0 – wymiar założony,

X_1 – wymiar zmierzony.

Aparatem wykonywano zdjęcia rzutu z góry, za pomocą których oceniano wizualnie występowanie przerw między ścieżkami ułożonymi przez układ wytłaczania. Ocena tej wartości przebiegała za pomocą oznaczenia: NIE – gdy przerwy nie wystąpiły, TAK – gdy przerwy wystąpiły.

Wyniki badań

Pomiary wytworzonych próbek

Zestawienie ciśnienia stosowanego do poszczególnych próbek oraz uśrednioną wartość ciśnienia dla poszczególnych rodzajów akryli przedstawiono w tabeli 20.2.

Tabela 20.2. Badanie optymalnego ciśnienia roboczego powietrza w drukarce 3D w zależności od wykorzystanego akrylu

Nr próbki	Rodzaj akrylu	Ciśnienie [MPa]	Rodzaj akrylu	Ciśnienie średnie [MPa]
1	AU	0,115	AU	0,1325
2	AU	0,15		
3	AL	0,03	AL	0,03
4	AL	0,03		
5	AB	0,2	AB	0,17375
6	AB	0,195		
7	AB	0,15		
8	AB	0,15		
9	AM	0,05	AM	0,05
10	AM	0,05		

Źródło: Opracowanie własne

Podczas badań stosowano do wydruku ciśnienie, które pozwalało na uzyskanie zbliżonych wymiarów ścieżek w każdej próbce. Na podstawie wyników przedstawionych w tabeli 20.2 i określonego średniego ciśnienia przypadającego na dany rodzaj akrylu można stwierdzić, że rodzaj materiału ma bezpośredni wpływ na ciśnienie użyte do wydruku.

W tabeli 20.3 zostały przedstawione wymiary zmierzone poszczególnych próbek w porównaniu do założeń sprzed rozpoczęcia wydruku.

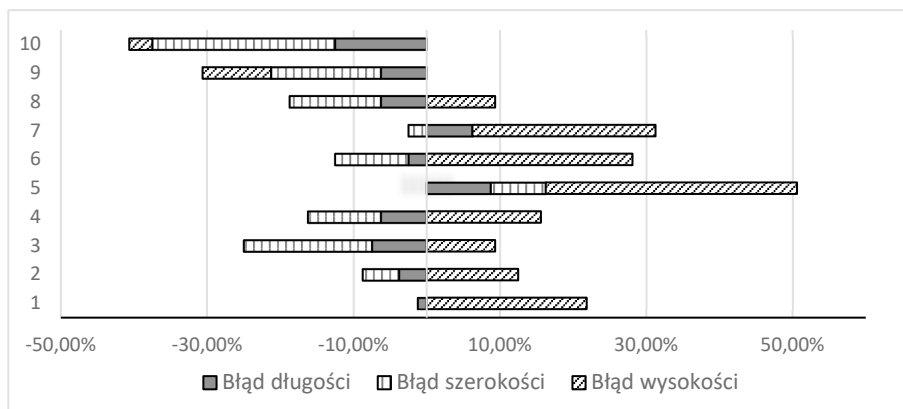
Tabela 20.3. Porównanie założonych wymiarów próbek z rzeczywistymi oraz określenie ich błędów względnych

Nr	Rodzaj akrylu	L zał. [mm]	L zmierz. [mm]	Błąd Długości	B zał. [mm]	B zmierz. [mm]	Błąd szerokości	H zał. [mm]	H zmierz. [mm]	Błąd wysokości
1	AU	80	81	-1,25%	40	40	0,00%	32	25	21,88%
2	AU	80	83	-3,75%	40	42	-5,00%	32	28	12,50%
3	AL	80	86	-7,50%	40	47	-17,50%	32	29	9,38%
4	AL	80	85	-6,25%	40	44	-10,00%	32	27	15,63%
5	AB	80	73	8,75%	40	37	7,50%	32	21	34,38%
6	AB	80	82	-2,50%	40	44	-10,00%	32	23	28,13%
7	AB	80	75	6,25%	40	41	-2,50%	32	24	25,00%
8	AB	80	85	-6,25%	40	45	-12,50%	32	29	9,38%
9	AM	80	85	-6,25%	40	46	-15,00%	32	35	-9,38%
10	AM	80	90	-12,5%	40	50	-25,00%	32	33	-3,13%

L – długość, B – szerokość, H – wysokość

Źródło: Opracowanie własne

Wymiary wykonanych elementów w większości odbiegały od założeń. Największe dysproporcje można zaobserwować między uzyskanymi wysokościami próbek, a tymi, które zostały założone przed wykonaniem elementu. Błędy na danych wymiarach wykazują zależność pomiędzy odkształceniami elementu w danej płaszczyźnie. Zestawienie błędów pomiarowych przedstawiono na rysunku 20.2.



Rysunek 20.2. Zestawienie błędów wymiarowych na długości, szerokości i wysokości za pomocą wykresu skumulowanego słupkowego

Źródło: Opracowanie własne

Na wykresie zauważamy, że błędy wydruku na danych wymiarach są od siebie zależne. W miejscach występowania dużych błędów na jednym z wymiarów zauważamy spadek wartości procentowej błędu na pozostałych wymiarach.

Kolejnym wyznacznikiem jakości wydruku może być występowanie przerw między drukowanymi ścieżkami. W tabeli 20.4 zestawiono próbki oraz występowanie przerw.

Tabela 20.4. Występowanie przerw w próbkach

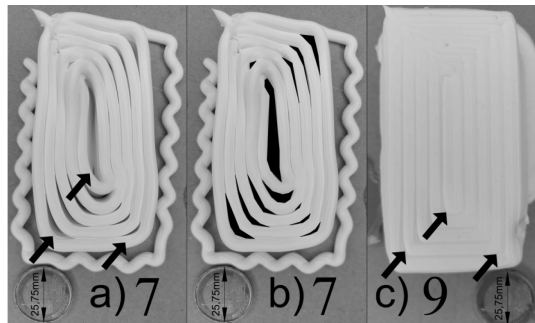
Nr próbki	Rodzaj akrylu	Występowanie przerw [TAK; NIE]
1	AU	TAK
2	AU	TAK
3	AL	TAK
4	AL	TAK
5	AB	TAK
6	AB	TAK
7	AB	TAK
8	AB	TAK
9	AM	NIE
10	AM	NIE

Źródło: Opracowanie własne

Badane próbki w 80% posiadały przerwy. W większości próbek, w celu zachowania założonych wymiarów próbek, stosowano mniejsze ciśnienie, co przekładało się na przerwy między układanymi ścieżkami w elemencie.

Ocena wizualna wykonanych elementów

Na rysunku 20.2 zaznaczono przykładową próbkę z przerwami między ścieżkami oraz taką, na której one nie wystąpiły.

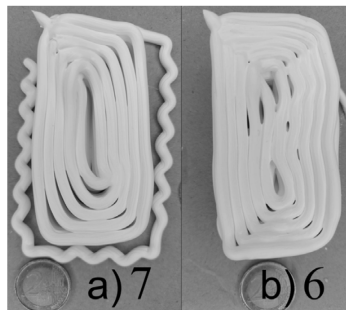


Rysunek 20.3. Przerwy między ścieżkami: a) próbka 7, strzałki wskazują na przerwy między ścieżkami; b) próbka 7, na czarno zaznaczono obszary między ścieżkami; c) próbka 9, strzałki wskazują brak przerw między ścieżkami

Źródło: Opracowanie własne

Wyznacznikiem jakości wydruku może być występowanie przerw między drukowanymi ścieżkami. Na rysunku 20.3 widzimy, że próbka 9 nie posiada przerw, a jej struktura na powierzchni jest jednolita. Na próbce 7 zaznaczono strzałkami niektóre z przerw, które wpływają na jakość wykonanego elementu oraz świadczą o jego wybrakowaniu. Są to próbki z różnych materiałów, do których użyto różnych ciśnień.

Na rysunku 20.4 zostały przedstawione różne próbki wykonane z tego samego materiału. Do próbki 7 użyto większego ciśnienia niż do próbki 6.



Rysunek 20.4. Porównanie przerw między ścieżkami: a) próbka 7 – ciśnienie 0,15 MPa; b) próbka 6 – ciśnienie 0,195 MPa

Źródło: Opracowanie własne

Występowanie przerw między ścieżkami można skorelować z grubością układanych ścieżek akrylu, które są zależne od dyszy oraz ciśnienia używanego do druku. Mimo że w obu próbkach występują przerwy, można zauważyć, że w próbce 6 widać mniejsze odległości między ścieżkami niż w próbce 7, która została wykonana z tego samego materiału, jednak użyto mniejszego ciśnienia.

Podsumowanie

Przeprowadzanie pomiarów obiektów wykonanych za pomocą uszczelniaczy akrylowych, do których produkcji wykorzystywana jest metoda przyrostowa, zdecydowanie usprawnia cały proces charakteryzowania wykonywanych elementów. Mimo określonych przez producenta właściwości materiałów, nadal możemy zauważyć, że nie można w pełni przewidzieć jakości otrzymanych elementów, jak i zgodności ich wymiarów z zaprojektowanymi. Obrazuje to problem używania metody przyrostowej z wykorzystaniem mieszanki betonowej, która nie jest materiałem jednorodnym, a uzyskanie powtarzalnej konsystencji jest wyzwaniem. Zastosowanie akryli pozwala na opanowanie umiejętności potrzebnych do kontrolowania tłoczonego materiału oraz może pomóc w doborze konsystencji, która najlepiej sprawdzi się do zaprojektowanego elementu. Przeprowadzanie kolejnych badań oraz wykonywanie kolejnych elementów za pomocą metody przyrostowej daje możliwość utworzenia bazy danych, która później może zostać wykorzystana do predykcji właściwości projektowanego elementu. Rozwój sztucznej inteligencji pozwala udoskonalać algorytmy, które po zaimplementowaniu wykonanej bazy danych będą umożliwiać dokładniejszą interpretację wyników, co może przełożyć się na jakość wytwarzanych elementów oraz poszerzenie zastosowania metody przyrostowej w budownictwie.

W miejscach, gdzie wysokość elementu wykazuje najmniejszą dysproporcję między wartością założoną a zmierzoną, można zauważyć znaczną różnicę, w porównaniu do pozostałych próbek, między długością i szerokością założoną w modelu a rzeczywistymi wymiarami elementu. Można z tego wywnioskować, że wysokość ścieżki została uzyskana dzięki dużej podaży materiału podczas wykonywania elementu metodą przyrostową, co przełożyło się na zwiększone wymiary. Występowanie przerw między ścieżkami jest zależne od ilości podawanego materiału. Ciśnienie ma bezpośredni wpływ na ilość tłoczonego akrylu. Konsekwencją dużej ilości podaży materiału jest zwiększone ryzyko zmian w wymiarach elementu, głównie szerokości i długości, natomiast jego niedobór prowadzi do wystąpienia przerw między ścieżkami oraz w większości przypadków powoduje brak pokrycia się wysokości projektowanego elementu z wymiarem rzeczywistym.

Praca została sfinansowana w ramach projektu PRELUDIUM 22, Narodowego Centrum Nauki o numerze grantu: 2023/49/N/ST8/01800.

Literatura

1. Camacho D.D., Clayton P., O'Brien W.J., Seepersad C., Juenger M., Ferron R., Salamone S., (2018), *Applications of Additive Manufacturing in the Construction Industry – A Forward-Looking Review*, „Automation in Construction”, 89, s. 110-119.
2. Ivanova O., Williams Ch., Campbell T. (2013), *Additive Manufacturing (AM) and Nanotechnology: Promises and Challenges*, „Rapid Prototyping Journal”, 19(5), s. 353-364.
3. Liu J., Nguyen-Van V., Panda B., Fox K., du Plessis A., Tran P. (2022), *Additive Manufacturing of Sustainable Construction Materials and Form-Finding Structures: A Review on Recent Progresses*, „3D Printing and Additive Manufacturing”, 9(1), s. 12-34.
4. Ngo T.D. Ngo, Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K.T.Q., Hui D. (2018), *Additive Manufacturing (3D Printing): A Review of Materials, Methods, Applications and Challenges*, „Composites Part B: Engineering”, 143, s. 172-196.
5. Nguyen-Van V., Choudhry N., Panda B., Nguyen-Xuan H., Tran P. (2022a), *Performance of Concrete Beam Reinforced with 3D Printed Bioinspired Primitive Scaffold Subjected to Three-Point Bending*, „Automation in Construction”, 134(13), <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2021.104060> (dostęp: 25.04.2024).
6. Nguyen-Van V., Liu J., Peng Ch., Zhang K., Nguyen-Xuan H., Tran P. (2022b), *Dynamic Responses of Bioinspired Plastic-Reinforced Cementitious Beams*, „Cement and Concrete Composites”, 133(17), 104682.
7. Nguyen-Van V., Li S., Liu J., Nguyen K., Tran P. (2023), *Modelling of 3D Concrete Printing Process: A Perspective on Material and Structural Simulation*, „Additive Manufacturing”, 61(3), 103333.

Methods and Limitations during the Studies of 3D Printing

Abstract: This chapter examined the methods and limitations of incremental testing using commercial acrylic sealants. The research focused on understanding the effects of the type of acrylic and the pressure used on the quality and properties of the parts produced. Experiments were carried out using four different types of acrylic sealers, analysing their characteristics and parameters. Using a concrete printer, the quality of the prints was assessed in terms of dimensional accuracy and the occurrence of gaps between paths. The results indicated that the type of acrylic and pressure have a significant impact on the quality and accuracy of the prints. The research is an important contribution to the development of 3D printing, while highlighting existing limitations and challenges in the field.

Keywords: 3D printing, acrylic, dimensional analysis, printing parameters, technological limitations

Rozdział 21

Wpływ temperatury wstępnej i międzyścigowej na czas wykonania doczołowego złącza stali S960QL

Marcin Kłós, Paweł Zmorkowski, Dariusz Perkowski

Akademia im. Jakuba z Paradyża w Gorzowie Wielkopolskim, Wydział Techniczny

Streszczenie: W rozdziale przedstawiono technologię spawania stali drobnoziarnistej ulepszonej cieplnie S960QL z zastosowaniem trzech różnych temperatur podgrzania wstępnego w celu optymalizacji procesu spawania. Przeprowadzono szereg badań niszczących i nieniszczących w celu zweryfikowania poprawności wykonania spoin czołowych i przedstawiono wyniki. Zaprezentowano dokumentację fotograficzną próbek po badaniach oraz korzyści wynikające z ograniczenia zabiegu wstępnego podgrzania na czas wykonania spoiny. Stwierdzono zgodność wykonania spoiny z właściwościami materiału rodzimego. Z pomiarów czasu wykonania zaoszczędzono 15 min między próbką podgrzaną do 120°C a próbką podgrzaną do 60°C oraz 32 min między próbką podgrzaną do 120°C a nie podgrzaną w ogóle.

Słowa kluczowe: analiza badań, stale drobnoziarniste ulepszone cieplnie, zabiegi specjalne podczas spajania

Wprowadzenie

Podgrzewanie wstępne jest istotnym czynnikiem w obróbce cieplnej złączy spawanych (Makles 2014; Yuan i in. 2023). Podstawowym zadaniem podgrzewania w procesie spawania jest zmniejszenie szybkości chłodzenia i zmniejszenie ryzyka występowania podhartowań w strefie wpływu ciepła oraz wytworzenia się pęknięć w złączu spawanym. Celem grzania jest również obniżenie naprężeń wynikających z odkształceń wywołanych cyklem spawania i stworzenie korzystnych warunków do dyfuzji wodoru ze spoiny. Podgrzewanie wstępne prowadzi się w zależności od gatunku stali, grubości elementów, rodzaju i rozwiązania konstrukcji spawanej. Podgrzewanie wstępne stosowane jest w przypadku stali skłonnych do tworzenia się pęknięć zimnych powodowanych oddziaływaniem wodoru. W takich przypadkach ma ono na celu wyeliminowanie wilgoci, która występuje na brzegach łączonych elementów. Może być przeprowadzane lokalnie za pomocą palników lub specjalistycznych elektrycznych mat grzewczych. Podgrzewanie lokalne należy przeprowadzić w taki sposób, aby uzyskać jednolite

podwyższenie temperatury w obszarze o szerokości kilku grubości elementu spawanego. Kontrola temperatury podgrzewania może być prowadzona z zastosowaniem termokredek lub w przypadkach szczególnych za pomocą termopar i rejestratorów temperatury.

Mikrostrukturę spawalnych stali drobnoziarnistych ulepszonych cieplnie uzyskuje się w złożonym procesie hartowania i odpuszczania (Jastrzębski 2012). Proces ten wykonuje się poprzez mocowanie blach w specjalnych prasach i hartowniach, które następuje przez natryskiwanie ich powierzchni strumieniem wody. Kolejnym etapem procesu produkcji jest wyżarzanie w temperaturze między 500 a 700°C. W zależności od składu chemicznego i szybkości chłodzenia powstaje struktura martenzytyczna, martenzytyczno-bainityczna, bainityczna, a niekiedy bainityczno-ferrytyczna (Pilarczyk 2017).

Podstawowe składniki stopowe stali ulepszonych cieplnie, które poprawiają właściwości mechaniczne, to:

- chrom i molibden – powodują obniżenie szybkości chłodzenia, zwiększenie hartowności i powstanie trwałych węglików;
- wanad – tworzy węglikoazotki i jest odpowiedzialny za umocnienie dyspersyjne;
- nikiel – pozytywnie wpływa na plastyczność, a mianowicie poprawia udarność w niskich temperaturach;
- bor – skutecznie rozdrabnia ziarno pierwotne w procesie krystalizacji, zwiększa hartowność i uczestniczy w procesie odtleniania i odazotowania.

Stale drobnoziarniste produkowane są w celu obniżenia ciężaru konstrukcji przy jednoczesnym zachowaniu tych samych właściwości mechanicznych. Najczęściej wykonywane konstrukcje ze stali drobnoziarnistych ulepszonych cieplnie to:

- cysterny – do przewozu paliw i substancji łatwopalnych i wybuchowych,
- mosty,
- konstrukcje dźwigowe do pracy w podwyższonych i obniżonych temperaturach o dużej odporności na odkształcenia,
- pojazdy szynowe do transportu publicznego,
- poszycia statków, głównie kadłuby.

Spawalność jest jedną z wielu cech materiałów konstrukcyjnych, którą można określić jako zdolność materiału do uzyskania założonych właściwości mechanicznych po spawaniu (Makles 2014). O przydatności do spawania elementu konstrukcji współdecydują trzy główne czynniki:

- spawalność metalurgiczna – charakteryzująca zachowanie się materiału podczas spawania i jego wpływ na właściwości materiału i złącza;
- spawalność technologiczna – związana z technologią spawania i jej wpływem na właściwości złącza;
- spawalność konstrukcyjna – ujmująca znaczenie rozwiązania konstrukcyjnego elementu oraz wpływ grubości materiału na jakość i właściwości złącza.

Czynniki wpływające na spawalność obejmują wszystkie metale i stopy, zatem należy je rozważać kompleksowo. Negatywny efekt złej spawalności

to wszelkiego rodzaju niezgodności spawalnicze, przy czym za najistotniejsze uważa się wszelkiego rodzaju pęknięcia, które mogą powodować uszkodzenie konstrukcji w czasie eksploatacji. Celem niniejszego rozdziału jest analiza złączy spawanych metodami nieniszczącymi. Dokonano analizy wizualnej i określono nieciągłość materiału za pomocą badań magnetyczno-proszkowych oraz ultradźwiękowych. W celu oceny temperatury wstępnej i międzysięgowej na czas wykonania złączy spawanych sprawdzono, czy uzyskane wyniki badań spełniały wytyczne technologii spawania. Określono wytrzymałość na rozciąganie, udarność i zginanie spajanych elementów. Dodatkowo na złączu spawanym określono twardość w materiale rodzimym, strefie wpływu ciepła i spoinie (zgodnie z normą PN-EN ISO 15614-1).

Materiały i metodyka badań

Przedmiotem badanym była stal S960QL (oznaczenie zgodnie z normą PN-EN 10025-6+A1:2023-04) o grubości 15 mm wyprodukowana w firmie ThyssenKrupp. W tabeli 21.1 uwzględniono skład chemiczny zgodnie z wyżej wymienianą normą oraz danymi producenta (Certyfikat... 2020).

Tabela 21.1. Skład chemiczny stali S960QL ulepszonej cieplnie

Gatunek stali		Maksymalna zawartość pierwiastków [%]							
Znak	Numer materiału	C	Si	Mn	P	S	N	B	Cr
S960QL	1.8941	0,20	0,80	1,70	0,025	0,015	0,015	0,005	1,50
Znak	Numer materiału	Mo	Cu	Nb	Ni	Ti	V	Zn	
S960QL	1.8941	0,70	0,50	0,06	2,0	0,05	0,12	0,15	
Gatunek stali		Zawartość pierwiastków według certyfikatu ThyssenKrupp [%]							
Znak	Numer materiału	C	Si	Mn	P	S	Al-G	B-G	Cr
S960QL	1.8941	0,168	0,298	1,10	0,007	0,0027	0,077	0,0023	0,623
Znak	Numer materiału	Cu	Mo	N	Nb	Ni	Ti	V	Zr
S960QL	1.8941	0,016	0,613	0,0058	0,028	0,031	0,002	0,002	0,001

Źródło: Opracowanie własne

Na podstawie składu chemicznego obliczono równoważnik węgla, który wyniósł 0,602% według wzoru (1) opracowanego przez Międzynarodowy Instytut Spawalnictwa.

$$CEV = \%C + \frac{\%Mn}{6} + \frac{\%Ni + \%Cu}{15} + \frac{\%Cr + \%Mo + \%V}{5} \quad (1)$$

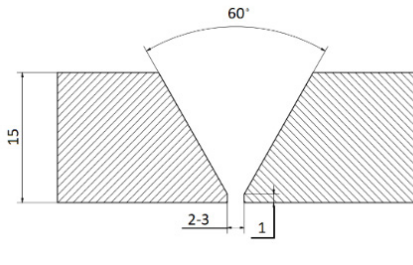
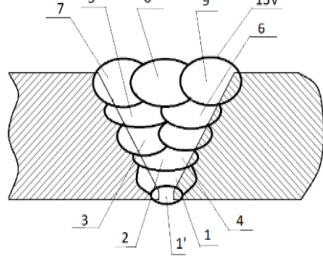
W związku z równoważnikiem węgla powyżej wartości 0,6% mamy do czynienia ze stalą trudno spawalną, dlatego przy spawaniu należy uwzględnić zabieg

podgrzania złącza przed spajaniem w wymiarze nie większym niż 150°C ze względu na grubość próbek (Pilarczyk 2017). Na potrzeby wykonania doświadczenia ustalono trzy różne temperatury podgrzania wstępnego badanych próbek, a mianowicie:

- temperatura 20°C – próbka nie jest podgrzewana przed spawaniem (temperatura otoczenia);
- temperatura 60°C – temperatura, w której próbka osuszana jest z wilgoci;
- temperatura 120°C – jest to prawidłowa temperatura podgrzania według obowiązującej normy PN-EN 1011-2:2004.

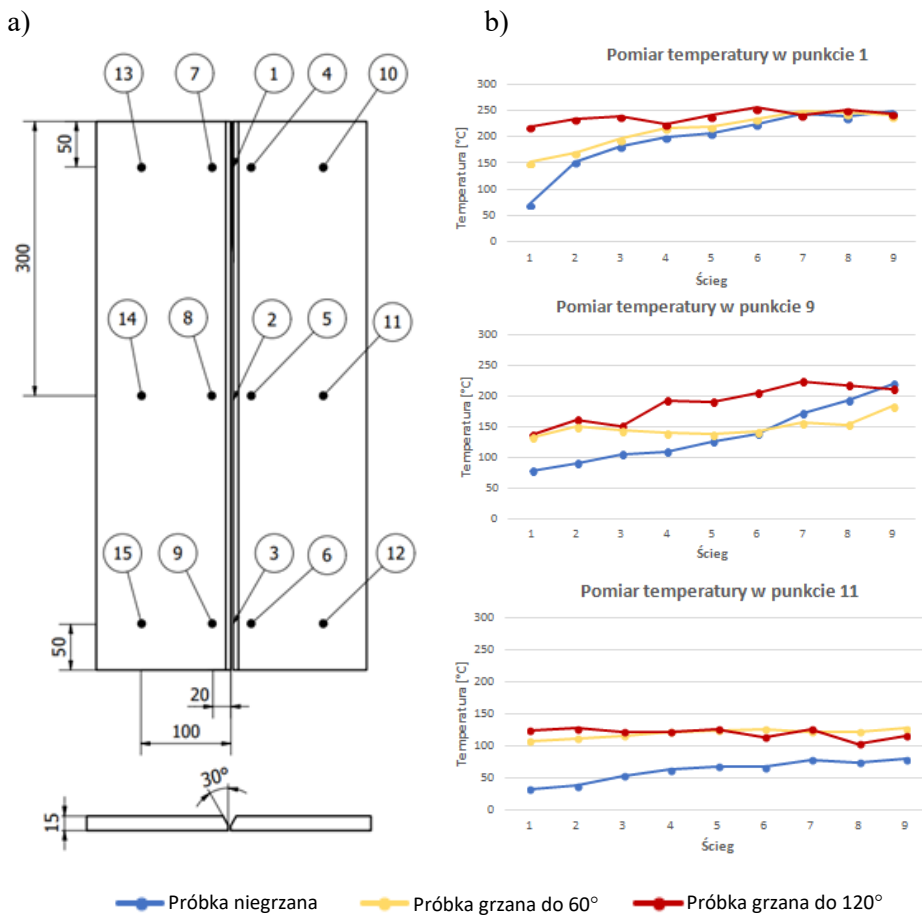
W tabeli 21.2 przedstawiono wytyczne przebiegu spawania złączy próbnych wykonanych do badań. Złącze wykonano metodą spawania elektrodą topliwą w osłonie gazów aktywnych, tzw. MAG 135. Mieszanek gazów stanowił argon (82%) i dwutlenek węgla (18%). Wykonano złącze czołowe (BW). Kąt ukosowania blachy wynosił 30°, odległość między blachami mieściła się w przedziale 2-3 mm, a próg spawalniczy wynosił 1 mm.

Tabela 21.2. Wytyczne do wykonania złącza spawanego o grubości blachy 15 mm ze stali S960QL

Rodzaj złącza				Kolejność spawania			
							
Szczegóły dotyczące spawania							
Ścieg	Metoda	Średnica drutu	Natężenie prąd [A]	Napięcie [V]	Rodzaj prądu, biegunowość	Prędkość spawania [cm/min]	Ilość wprowadzonego ciepła [kJ/mm]
1	135	1,0	120	18,0	DC+	18	0,54
2 – 9	135	1,0	220	26,8	DC+	52	0,62
1'	135	1,0	220	26,8	DC+	52	0,62
Oznaczenie spoiwa i nazwa handlowa				PN-EN ISO 16834:2007 – GmnNi2CrMo (Thyssen Union X90)			
Gaz/topnik – osłona/podkładka				PN-EN ISO 14175:2008 – M21			
Prędkość przepływu gazu				15 – 16 l/min			
Temperatura podgrzania wstępnego				0 – 60 – 120°C			
Temperatura międzysciegowa				120°C			

Źródło: Opracowanie własne

Wszystkie badane próbki wykonano w ten sam sposób, z tego samego wytopu stali S960QL. Złącza doczołowe wykonano z dwóch blach o grubości 15 mm o wymiarach 300 × 600 mm. Z materiału usunięto zanieczyszczenia po walcowaniu, tzw. zendrę, oraz obrobiono krawędzie po wypalaniu plazmowym na odpowiedni kształt i wymiar. Szczepiono blachy za pomocą tzw. mostków redukujących wyginanie się elementów spajanych. Próbkę pospawano przy użyciu urządzenia EWM Phoenix 350, kontrolując temperaturę międzyściegową i mierząc czas wykonania poszczególnych ściegów tak, aby zarejestrować różnice między nimi. Do pomiaru temperatury wykorzystano precyzyjne urządzenie TES 1319 z sondą kontaktową TP-K03. Na rysunku 21.1 przedstawiono spawane blachy wraz z punktami pomiarowymi temperatur oraz przykładowe wykresy przedstawiające wyniki pomiarów temperatur w danym ściegu.

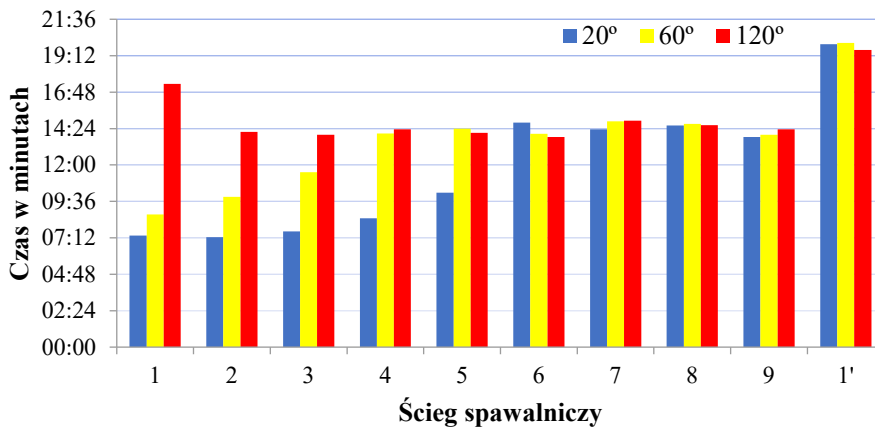


Rysunek 21.1. a) Schemat punktów pomiarowych temperatury podgrzania wstępnego i temperatury międzyściegowej złącza czolowego; b) pomiar temperatury w danym ściegu

Źródło: Opracowanie własne

Na rysunku 21.2 przedstawiono czas wykonania poszczególnych ściegów spawalniczych. Każdorazowy pomiar obejmował czas podgrzania, wykonanie spoiny, zabieg czyszczenia międzyściegowego i pomiar we wszystkich punktach pomiarowych. Jednoznacznie można stwierdzić, że przy wykonywaniu próbek bez podgrzania wstępny czas postoju wystąpił dopiero po wykonaniu piątego ściegu, zaś próbki podgrzewanej wstępnie do 60°C po trzecim ściegu. Czas wykonania poszczególnych próbek:

- próbka niepodgrzana przed spawaniem została wykonana w godzinę, 58 minut i 26 sekund;
- próbka wstępnie podgrzana do 60°C została wykonana w 2 godziny, 16 minut i 18 sekund;
- próbka wstępnie podgrzana do 120°C została wykonana w 2 godziny, 31 minut i 18 sekund,



Rysunek 21.2. Wykres przedstawiający czas wykonania ściegu spawalniczego

Źródło: Opracowanie własne

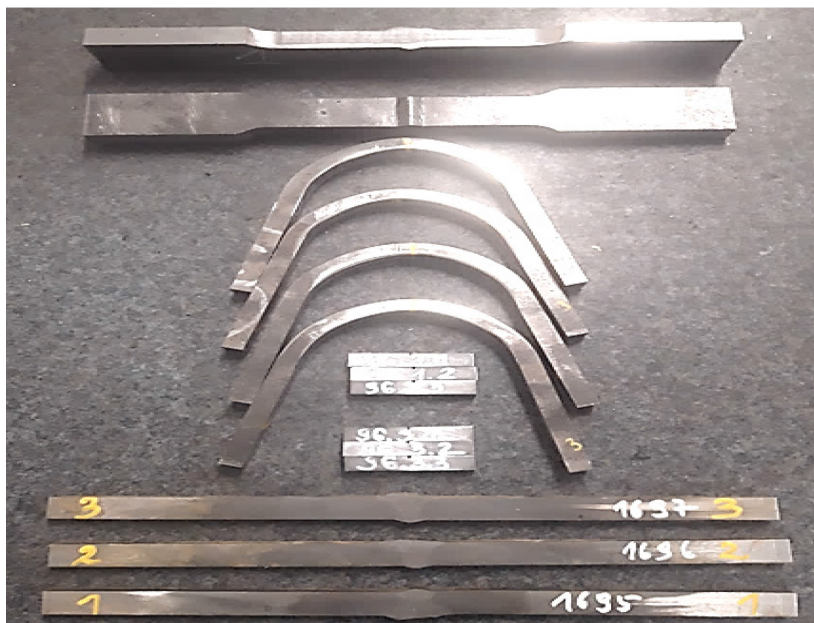
Po wykonaniu złączy spawanych przeprowadzono badania nieniszczące w celu określenia nieciągłości materiału. Kolejnym krokiem było wykazanie, czy złącza mają właściwości zbliżone do bazowego materiału. W tym celu określono wytrzymałość na rozciąganie (w zakresie pomiędzy 980-1150 MPa), udarność (powyżej 30 J), twardość (mniejszą niż 450 HV), oraz próbę zginania bocznego, która nie wykazała pęknięć w strukturze spoiny i strefy wpływu ciepła. Przeprowadzono badania makrograficzne, aby wykazać wszelkie niezgodności w strukturze zglądu. Badania wytrzymałościowe wykonano na maszynie STS ZN 40 nr 282/7, badania udarowościowe wykonano na maszynie Galdabini 450 J na próbkach z karbem na „V” schłodzone do -40°C w strefie spoiny i linii wtopienia. Pomiar twardości wykonano w 57 punktach przy użyciu twardościomierza Future-Tech FM-810.

Analiza wyników badań

Po odczekaniu 48 godzin po pospawaniu złączy próbnych przystąpiono do badań nieniszczących w następującej kolejności:

- badania wizualne VT – na całej długości spoiny po obu stronach (PN-EN 970);
- badania magnetyczno-proszkowe MT metodą moką fluorescencyjną w świetle ultrafioletowym przy natężeniu światła poniżej 20 luxów (PN-EN 1290);
- badania ultradźwiękowe UT – na całej objętości badanego obiektu z obu stron próbek (PN-EN 1714).

Badania zakończyły się wynikiem pozytywnym trzech wykonanych próbek, co pozwoliło na przekazanie złączy do przygotowania do badań niszczących według obowiązującej normy PN-EN ISO 15614-1.




Rysunek 21.3. Komplet próbek do badań niszczących

Źródło: Opracowanie własne

Próbki do badań wytrzymałościowych wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 15614-1. Wyniki wraz z przykładowym zdjęciem próbek przedstawiono w tabeli 21.3. Dla każdego złącza wykonano po dwie próbki do badań i stwierdzono zgodność z wymaganiami.

Na zdjęciach przedstawionych w tabeli 21.4 pokazano zgłady pobranych próbek, na których widać strefę wpływu ciepła i materiał rodzimy, a uzyskana struktura spoiny jest prawidłowo znormalizowana i nie zawiera niewłaściwych zmian strukturalnych.

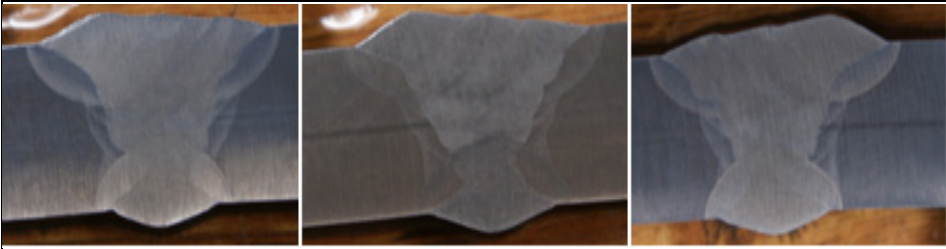
Tabela 21.3. Wyniki próby wytrzymałościowej



Oznaczenie próbki	Szerokość próbki [mm]	Grubość próbki [mm]	R _m [MPa]	Miejsce pęknięcia	Wynik próby
0°C	24,97	15,07	1058	PM	Pozytywny
0°C	25,02	15,01	1055	PM	Pozytywny
60°C	25,01	15,11	1053	PM	Pozytywny
60°C	24,98	15,03	1055	PM	Pozytywny
120°C	25,25	15,23	1035	HAZ	Pozytywny
120°C	24,91	15,05	1062	PM	Pozytywny
Wymagania		S960QL		R _m = 980 ÷ 1150 MPa	

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 21.4. Wyniki badań makroskopowych



Oznaczenie złącza	Nr próbki	Powiększenie	PN-EN ISO17639	Wynik/ uzyskany poziom jakości
20°C	1696-8	3,9	A – E -1.2-1.2/A.1	+/B
60°C	1697-8	3,9	A – E -1.2-1.2/A.1	+/B
120°C	1695-8	3,9	A – E -1.2-1.2/A.1	+/B

Źródło: Opracowanie własne

Wyniki i technikę próby udarności opisano w tabeli 21.5. Dla każdego złącza wykonano 6 próbek, po trzy w spoinie i linii wtopienia. Temperatura otoczenia podczas wykonywania badania wynosiła 20°C, zaś temperatura próbek to –40°C. Aby badanie dało wynik pozytywny, średnia z trzech prób łamania musi być większa niż 30 J. Im wyższa praca łamania, tym próbka jest lepsza.

Tabela 21.5. Wyniki próby udarności

Temperatura badania: -40°C			Temperatura otoczenia: 20°C			
Próbka poprzeczna z karbem typu „V”, 2 mm						
Oznaczenia złącza	Nr próbki	Szerokość i grubość [mm]	Przekrój [mm ²]	Zmierzona praca łamania [J]	Średnia praca łamania [J]	Uwagi
20°C	1696-6.1.1	10	80	37,3	36,0	VWT 0/2 Spoina
	1696-6.1.2	10	80	35,3		
	1696-6.1.3	10	80	35,3		
20°C	1696-6.3.1	10	80	54,9	48,4	VWT 2/2 Linia wtopieni + 2 mm
	1696-6.3.2	10	80	33,4		
	1696-6.3.3	10	80	56,9		
60°C	1697-6.1.1	10	80	35,3	39,2	VWT 0/2 Spoina
	1697-6.1.2	10	80	41,2		
	1697-6.1.3	10	80	41,2		
60°C	1697-6.3.1	10	80	39,2	47,7	VWT 2/2 Linia wtopieni + 2 mm
	1697-6.3.2	10	80	43,2		
	1697-6.3.3	10	80	60,8		
120°C	1695-6.1.1	10	80	41,2	34,7	VWT 0/2 Spoina
	1695-6.1.2	10	80	27,5		
	1695-6.1.2	10	80	35,3		
120°C	1695-6.3.1	10	80	45,1	50,4	VWT 2/2 Linia wtopieni + 2 mm
	1695-6.3.2	10	80	49,1		
	1695-6.3.3	10	80	56,9		
Wymagania:					30	

Źródło: Opracowanie własne

Przeprowadzone próby zginania dla przygotowanych czterech próbek dla każdego złącza uzyskały wynik pozytywny. Na rysunku 21.4 pokazano odkształcone próbki po próbie zginania.

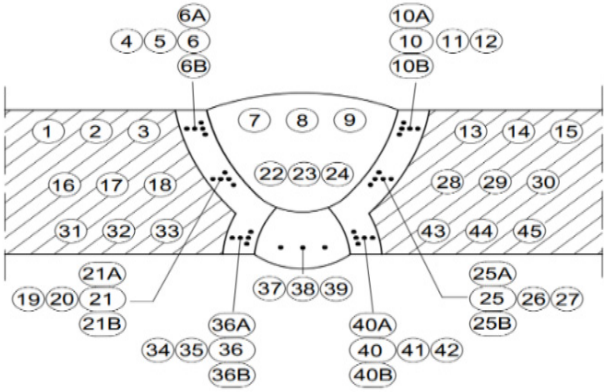


Rysunek 21.4. Próbki po badaniach na zginanie

Źródło: Opracowanie własne

Wyniki badań twardości metodą Vickersa HV wykonano zgodnie ze schematem umieszczonym w tabeli 21.6, który przedstawia miejsce wykonania 57 odcisków. Aby wynik mógł być uznany za pozytywny, twardość nie może być wyższa niż dopuszczalne 450 HV.

Tabela 21.6. Wyniki badań z prób twardości



Twardość od strony lica										
	1	2	3	4	5	6A	6	6B	7	8
20°	337	351	339	417	413	409	429	417	317	314
60°	339	339	370	417	380	433	433	433	330	304
120°	322	243	351	397	401	405	421	433	312	336
	9	10A	10	10B	11	12	13	14	15	
20°	336	390	429	401	394	409	322	351	319	
60°	336	437	421	417	417	330	354	354	333	
120°	314	348	429	446	437	442	351	336	348	
Twardość środek spoiny										
	16	17	18	19	20	21A	21	21B	22	23
20°	351	330	345	317	342	351	342	342	351	322
60°	360	394	373	283	370	370	363	383	317	304
120°	309	336	363	309	312	327	351	336	336	333
	24	25A	25	25B	26	27	28	29	30	
20°	312	327	342	322	357	357	363	336	322	
60°	312	304	304	336	304	304	327	342	333	
120°	317	348	383	348	351	285	342	339	339	
Twardość od strony grani										
	31	32	33	34	35	36A	36	36B	37	38
20°	351	330	345	317	342	351	342	342	351	322
60°	360	394	373	283	370	370	363	383	317	304
120°	309	336	363	309	312	327	351	336	336	333
	39	40A	40	40B	41	42	43	44	45	
20°	312	327	342	322	357	357	363	336	322	
60°	312	304	304	336	304	304	327	342	333	
120°	317	348	383	348	351	285	342	339	339	

Źródło: Opracowanie własne

Podsumowanie

W ramach doświadczenia zredukowano temperaturę wstępnego podgrzania złącza doczołowego stali S960QL z prawidłowej temperatury podgrzania 120°C do 60°C (poziom osuszenia) oraz do 20°C (temperatura otoczenia). Badania nieniszczące złączy spawanych potwierdziły poprawność wykonania spoiny, gdyż nie wystąpiły żadne nieciągłości spawalnicze, takie jak pory, pęcherze i pęknięcia. Wytrzymałość na rozciąganie badanych elementów mieściła się w zakresie 980-1150 MPa. Najmniejszą udamność w spoinie (ok. 35 J) zaobserwowano wśród próbek wstępnie podgrzanych do 120°C. Wśród próbek udamnościowych w linii wtopienia najmniejsze wyniki uzyskała próbka podgrzana do temperatury 60°C. Należy zauważyć, iż pozytywny wynik na uznanie technologii spawania wynosi 30 J. Próba zginania nie wykazała żadnych niezgodności w spoinie i strefie wpływu ciepła badanych próbek. Badania twardości od strony lica, środka spoiny i od strony grani nie przekroczyły 450 HV. Z pomiarów czasu wykonania zaoszczędzono:

- 15 min między próbką podgrzaną do 120°C a próbką podgrzaną do 60°C;
- 32 min między próbką podgrzaną do 120°C a próbką niepodgrzewaną.

Dużą oszczędnością jest ograniczenie zużycia gazów wykorzystywanych w celu podgrzania wstępnego, takich jak propan i tlen techniczny. Dodatkowym aspektem w ograniczeniu lub rezygnacji z podgrzania wstępnego jest mniejsze oddziaływanie temperatury na spawacza. Niesie to jednak ze sobą większe ryzyko wystąpienia niezgodności spawalniczych w postaci pęknięć wodorowych (zimnych). Aby jednoznacznie stwierdzić, czy jest to możliwe i w jakich warunkach można to zastosować, należy przeprowadzić szersze badania mikroskopowe na bardziej złożonych konstrukcjach.

Literatura

1. Certyfikat ThyssenKrupp Steel Europe z dnia 01.10.2020.
2. Jastrzębski R. (2012), *Spawanie stali drobnoziarnistych na przykładzie platform wiertniczych stadionów i hal widowiskowo-sportowych*, „Projektowanie i Konstrukcje Inżynierskie”, 3, s. 40-47.
3. Kozioł P., Organek P. (2015), *Ocena spawalności stali konstrukcyjnych*, „Przegląd Budowlany”, 1, s. 22-26.
4. Madej K., Jachym R. (2017), *Spawanie stali konstrukcyjnej ulepszonej cieplnie o wysokiej wytrzymałości typu S960QL*, „Biuletyn Instytutu Spawalnictwa”, 2, s. 6-16.
5. Makles K. (2014), *Spawalność i wybrane właściwości złączy stali ulepszonych cieplnie*; „Przegląd Spawalnictwa”, 86(8).
6. Pilarczyk J. (2017), *Poradnik Inżyniera. Spawalnictwo*, 1, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
7. PN-EN ISO 15614-1. Specyfikacja i kwalifikowanie technologii spawania metali – Badanie technologii spawania – Część 1: Spawanie łukowe i gazowe stali oraz spawanie łukowe niklu i stopów niklu.

8. PN-EN 10025-6+A1:2023-04. Wyroby walcowane na gorąco ze stali konstrukcyjnych – Część 6: Warunki techniczne dostawy wyrobów płaskich ze stali konstrukcyjnych o podwyższonej granicy plastyczności w stanie hartowanym i odpuszczonym.
9. PN-EN 1011-2:2004. Spawanie – Wytyczne dotyczące spawania metali – Część 2: Spawanie łukowe stali ferrytycznych.
10. PN-EN 970. Spawalnictwo – Badania nieniszczące złączy spawanych – Badania wizualne.
11. PN-EN 1290. Badania nieniszczące złączy spawanych – Badania magnetyczno-proszkowe złączy spawanych.
12. PN-EN 1714. Badania nieniszczące złączy spawanych – Badanie ultradźwiękowe złączy spawanych.
13. Yuan J., Ji H., Zhong Y., Cui G., Xu L., Wang X. (2023), *Effects of Different Pre-Heating Welding Methods on the Temperature Field, Residual Stress and Deformation of a Q345C Steel Butt-Welded Joint*, „Materials”, 16(13), 4782, <https://doi.org/10.3390/ma16134782>.

The Effect of Preliminary and Inter-Pas Temperature on the Time of a Butt-Welded Joint Made of S960QL Steel

Abstract: The chapter presents the welding technology of heat-treated fine-grain steel S960QL using three different preheating temperatures to optimize the welding process. A number of destructive and non-destructive tests were carried out to verify the correctness of butt welds and the results were presented. Photographic documentation of samples after the testing process and the benefits of limiting the pre-heating procedure for the time of welding were presented. The compliance of the weld execution with the properties of the base material was found. From the execution time measurements, 15 minutes were saved between a sample heated to 120°C and a sample heated to 60°C, and 32 minutes between a sample heated to 120°C and not heated at all.

Keywords: heat-treated fine-grain steels, special treatments during bonding, research analysis

III

Metody badania materiałów

Rozdział 22

Zastosowanie modelu diagnostycznego wykorzystującego sygnały drganiowe w ocenie stanu warstwy wierzchniej łożysk tocznych

Paweł Zmorkowski, Marcin Kłós, Dariusz Perkowski

Akademia im. Jakuba z Paradyża w Gorzowie Wielkopolskim, Wydział Techniczny

Streszczenie: W rozdziale przedstawiono zastosowanie modelu predykcyjnego opartego na sygnałach drganiowych w ocenie warstwy wierzchniej łożyska 6011 wykorzystywanego w pompie odśrodkowej. Stan warstwy wierzchniej bieżni łożysk bezpośrednio wpływa na poprawność pracy oraz żywotność współpracujących podzespołów. Przedstawiony model poprawia proces diagnostyczny urządzenia, zwiększając skuteczność diagnostyki, oraz skraca czas monitorowania.

Słowa kluczowe: model predykcyjny, stan warstwy wierzchniej, wibrodiagnostyka

Wprowadzenie

Ciągły rozwój przemysłu stawia przed służbami utrzymania ruchu coraz większe wyzwania w zakresie utrzymania sprawności parku maszynowego. Wzrost kosztów związanych z częściami zamiennymi oraz ciągłe dążenie do maksymalizacji niezawodności przy założonych zasobach finansowych, materiałowych oraz ludzkich stawia przed służbami utrzymania ruchu (UR) coraz to nowe wyzwania.

W tej sytuacji wyzwaniem staje się dążenie do jak najwcześniejszej i jak najbardziej dokładniejszej diagnostyki stanu dynamicznego maszyn. Odpowiednio wczesna informacja o pogarszającym się stanie łożysk tocznych pozwala na dokładne zaplanowanie postoju umożliwiającego wymianę bądź naprawę urządzenia, dzięki temu uniknąć można wysokich kosztów związanych z nieplanowanym zatrzymaniem produkcji lub powstaniem uszkodzeń wtórnych spowodowanych defektem pierwotnym urządzenia. Zastosowanie modeli predykcyjnych w znaczącym stopniu może skrócić czas diagnozowania maszyn.

W przypadku diagnostyki technicznej głównym jej założeniem jest ocena stanu dynamicznego maszyn bądź zespołów maszynowych. Ocena stanu maszyn może odbywać się w sposób „pośredni” lub „bezpośredni” (Psiuk, Rydzik 2008).

Bezpośrednia ocena stanu może być realizowana przez (Cempel, Tomaszewski (red.) 1992; Cholewa, Kaźmierczak 1995):

- badanie elementów lub sposobów współdziałania współpracujących elementów,
- wykorzystanie arbitralnej wiedzy specjalistów.

W przypadku metody pośredniej stosowana jest obserwacja sygnałów diagnostycznych, takich jak: temperatura, prędkość, drgań, przyspieszenie drgań, sygnały akustyczne itp., które są odzwierciedleniem stanu dynamicznego urządzenia. Metoda pośrednia może być wykorzystywana do maszyn o wspólnej bądź zbliżonej konstrukcji.

Wykorzystanie modeli predykcyjnych w diagnostyce pozwala znacząco skrócić czas diagnozowania urządzenia oraz z większym wyprzedzeniem uzyskać informacje o pogarszającym się stanie. Modele diagnostyczne mogą być modelem (Psiuk, Rydzik 2008):

- ilościowym – dane są zapisane w postaci liczb;
- jakościowym – dane przedstawione są w sposób przybliżony.

W literaturze możemy znaleźć wiele metod identyfikacji modeli predykcyjnych:

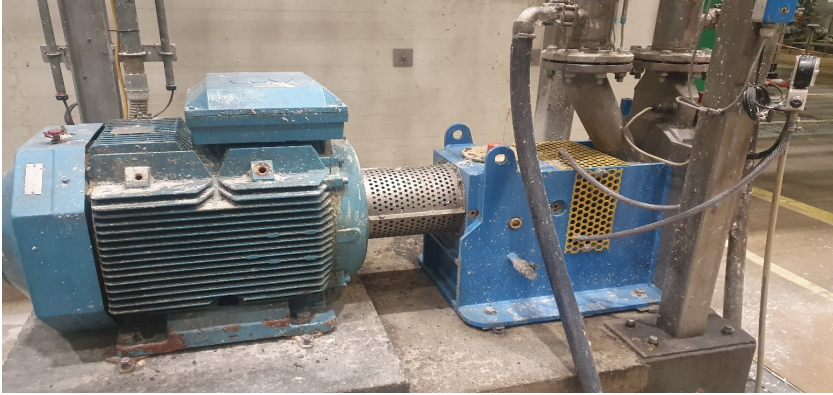
- metoda regresyjna (Cempel 1989),
- metoda odwrotna (Cholewa, Kiciński 1997),
- metoda wykorzystująca opis obiektu w przestrzeni stanów (Basseville, Abdelghani, Beneveniste 2000),
- metoda eksploracyjna analizy modalnej (Uhl 2000),
- metoda wykorzystująca sieci neuronowe (Korbicz 1998),
- logika rozmyta (Kościelny, Syfert 2000).

Badania własne

Obiektem badań było łożysko 6011 pompy odśrodkowej (rys. 22.1). Urządzenie to zalicza się do urządzeń niskokrytycznych, dla których badania diagnostyczne oceniające jego stan dynamiczny wykonywane są w czterotygodniowych odstępach. Ocena stanu polega na analizie wartości skutecznych drgań bez wykorzystania analizy spektralnej wibracji. Wykorzystywane są do tego instrumenty pomiarowe:

- analizator stanu technicznego EMERSON 2140,
- laserowy czujnik prędkości CSI 430,
- akcelerometr wraz z podstawką magnetyczną 100 mV,
- oprogramowanie: Minitab Statistical Software 2022.

Dla poprawienia skuteczności i jakości przeprowadzanych badań postanowiono stworzyć model predykcyjny regresyjny na podstawie posiadanej bazy danych historycznych pomiarów (tab. 22.1), dzięki któremu będzie możliwość szybszego diagnozowania stanu łożysk tocznych dla wybranego urządzenia oraz nie będzie potrzebny do tego procesu wykwalifikowany personel.



Rysunek 22.1. Zdjęcie badanego obiektu

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 22.1. Część bazy danych sygnałów drganiowych łożyska 6011

Data pomiaru	Prędkość obrotowa RPM	V: mm/s	mm/s ²	Xe	Orest	H mm/s	stan	Dynamika zmiany V: mm/s	Dynamika zmian mm/s ²	Dynamika zmiany XE	Dynamika zmiany Orest	Dynamika zmiany H mm/s	W1=√Y2 ² + Y1) ² Y3 V: mm/s	W2=√Y2 ² + 2-Y1) ² Y3 mm/s ²	opracowany model
02.06.2021	1491,00	4,57	1,14	16,23	8,56	11,02	1,00	-0,08	0,14	2,63	-0,29	2,41	42,64	0,14	0,99
15.06.2021	1491,00	5,99	1,06	16,06	8,95	9,40	1,00	0,01	-0,08	-0,17	0,39	-1,63	103,68	0,31	1,00
02.07.2021	1491,00	4,37	1,07	13,11	7,12	9,35	1,00	-0,08	0,01	-2,95	-1,83	-0,05	137,01	-0,01	1,02
13.07.2021	1492,00	4,14	0,99	15,57	10,32	10,49	1,00	-0,08	-0,08	2,46	3,21	1,14	54,20	0,08	1,00
29.07.2021	1492,00	3,73	0,92	13,63	8,26	8,13	1,00	0,02	-0,08	-1,94	-2,06	-2,36	47,69	-0,08	1,02
27.08.2021	1492,00	3,94	0,94	12,80	8,56	8,59	1,00	0,07	0,02	-0,83	0,30	0,46	38,59	-0,14	0,99
01.10.2021	1491,00	4,14	1,01	13,06	8,51	7,90	1,00	0,09	0,07	0,26	-0,05	-0,69	48,71	-0,04	0,99
28.10.2021	1491,00	4,39	1,10	15,17	8,38	9,78	1,00	-0,03	0,09	2,11	-0,12	1,88	58,02	0,09	1,00
24.11.2021	1500,00	4,19	1,07	14,42	8,20	9,27	1,00	0,01	-0,03	-0,75	-0,18	-0,51	63,57	0,21	1,01
29.12.2021	1491,00	3,66	1,07	13,33	8,10	9,42	1,00	-0,02	0,01	-1,09	-0,10	0,15	48,17	0,05	1,00
02.02.2022	1493,00	3,89	1,05	12,90	8,35	10,44	1,00	0,05	-0,02	-0,43	0,24	1,02	35,70	0,09	0,99
25.02.2022	1492,00	4,09	1,10	17,73	10,25	9,80	1,00	-0,18	0,05	4,83	1,90	-0,64	46,80	0,04	1,02
08.03.2022	1492,00	3,73	0,92	14,43	9,70	9,19	1,00	0,16	-0,18	-3,30	-0,55	-0,61	47,93	0,15	0,94
24.03.2022	1496,00	4,04	1,08	20,92	11,12	8,99	1,00	0,18	0,16	6,49	1,42	-0,20	39,79	-0,27	0,99
09.04.2022	1493,00	4,50	1,26	15,65	7,39	9,88	1,00	-0,20	0,18	-5,27	-3,73	0,89	56,54	0,32	0,98
15.04.2022	1491,00	4,22	1,06	13,78	8,12	9,32	1,00	-0,04	-0,20	-1,87	0,73	-0,56	68,19	0,53	1,04
17.05.2022	1492,00	4,24	1,02	12,48	7,19	9,40	1,00	0,19	-0,04	-1,30	-0,94	0,08	56,34	-0,14	1,03
15.06.2022	1492,00	4,45	1,21	18,06	8,78	10,62	1,00	0,25	0,19	5,58	1,60	1,22	61,24	-0,03	1,04
30.06.2022	1491,00	4,36	1,46	19,50	8,83	11,23	2,00	2,26	0,25	1,44	0,05	0,61	83,16	0,64	2,04
08.07.2022	1492,00	6,50	3,71	134,60	21,11	11,46	3,00	0,87	2,26	115,10	12,28	0,23	157,87	3,41	3,00
12.07.2022	1487,00	6,10	4,58	81,55	10,09	11,86	3,00	0,81	0,87	-53,05	-11,02	0,41	225,08	56,51	3,00
23.07.2022	1491,00	7,06	5,39	102,00	9,15	12,55	3,00	-4,44	0,81	20,45	-0,95	0,69	216,49	93,04	3,00
28.07.2022	1493,00	4,52	0,95	10,42	6,72	21,29	1,00	-0,11	-4,44	-91,58	-2,42	8,74	197,87	23,09	1,01
06.08.2022	1493,00	4,06	0,83	10,48	9,27	19,33	1,00	-0,01	-0,11	0,06	2,54	-1,96	54,38	-3,73	0,99
11.08.2022	1493,00	4,04	0,83	14,47	9,88	25,70	1,00	0,17	-0,01	3,99	0,61	6,38	48,44	-0,21	1,00

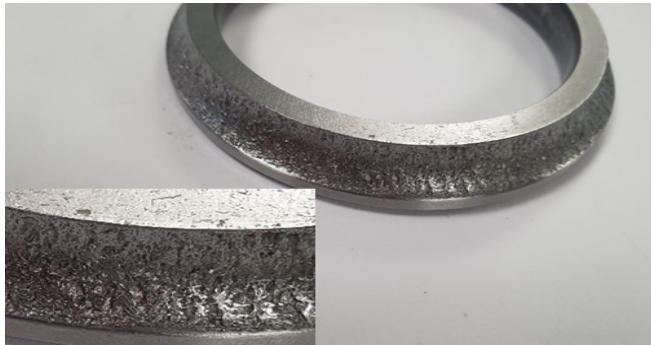
Źródło: Opracowanie własne na podstawie posiadanej bazy danych

W tabeli 22.1 na żółto zaznaczono czas, w którym zanotowano wzrost wartości sygnałów drganiowych świadczących o defekcie łożyska (rys. 22.2). Te dane pozwoliły na określenie stanu w skali 1-3, opisujące: 1 – stan bez zastrzeżeń, 2 – stan ostrzegawczy, 3 – stan alarmowy.

Dzięki wykorzystaniu modułu regresji wielokrotnej w oprogramowaniu Minitab, służącego do analizy związku między pojedynczą zmienną zależną

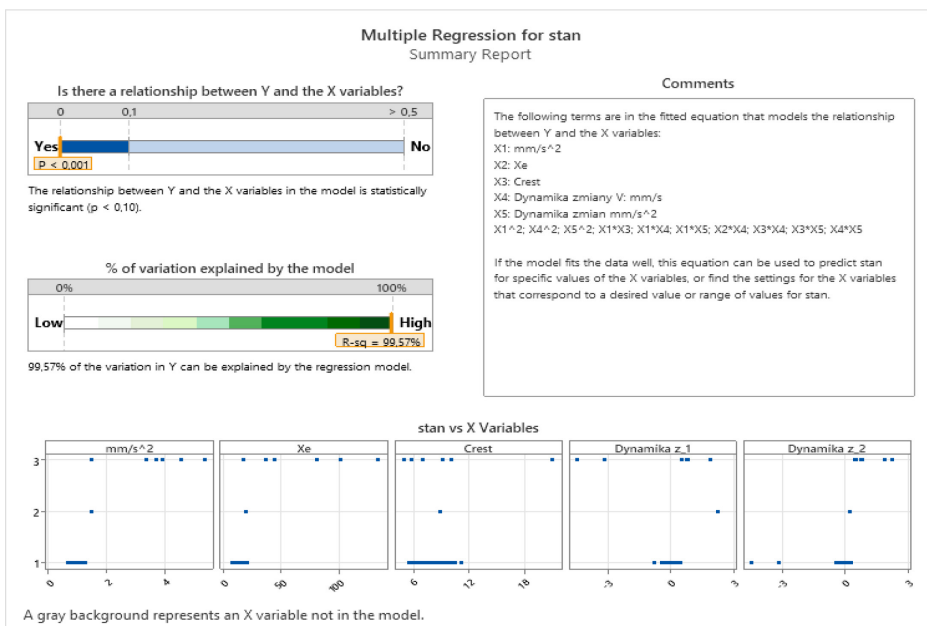
a kilkoma zmiennymi niezależnymi, udało się wyznaczyć z grupy parametrów pięć parametrów mających największy wpływ na stan łożyska (rys. 22.3). Są to:

- przyspieszenie drgań,
- X_e – współczynnik międzyszczytowy $P_k(+)$ – $P_k(-)$,
- crest – współczynnik szczytu,
- dynamika zmian prędkości drgań,
- dynamika prędkości przyspieszenia drgań.



Rysunek 22.2. Zdjęcie uszkodzonej bieżni wewnętrznej łożyska 6011

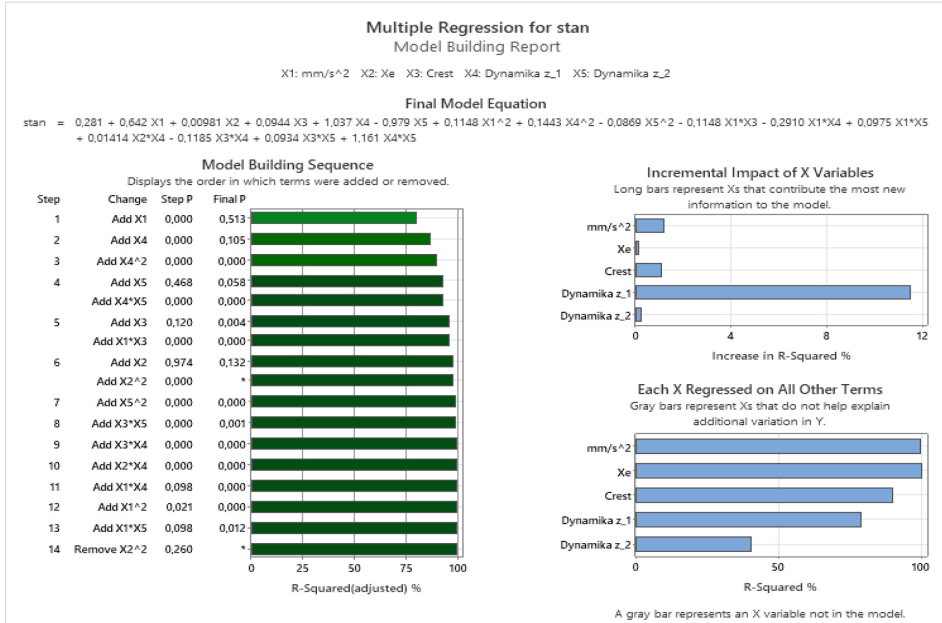
Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 22.3. Wybór parametrów istotnych Minitab

Źródło: Opracowanie własne

Na kolejnym etapie przeprowadzono prace nad budową modelu, który opisywałby stan urządzenia za pomocą wcześniej wybranych parametrów. Kroki wraz z wartością współczynnika determinacji, opisującego jakość dopasowania modelu na poszczególnych krokach, widoczne są na rysunku 22.4.



Rysunek 22.4. Kroki w budowie modelu Minitab

Źródło: Opracowanie własne

Ostateczny model (wzór 1) charakteryzuje się dopasowaniem w 99,57% do danych uczących.

$$\begin{aligned} \text{Stan} = & 0,281 \times x_1 + 0,00981 \times x_2 + 0,0944 \times x_3 + 1,037 \times x_4 + \\ & -0,979 \times x_5 + 0,1443 \times x_4^2 - 0,0869 \times x_5^2 - 0,1148 \times x_1 \times x_3 + \\ & -0,2910 \times x_1 \times x_4 + 0,0975 \times x_1 \times x_5 + 0,01414 \times x_2 \times x_4 + \\ & -0,1185 \times x_3 \times x_4 + 0,0934 \times x_3 \times x_5 + 1,161 \times x_4 \times x_5 \end{aligned} \quad (1)$$

gdzie:

x_1 – przyspieszenie drgań

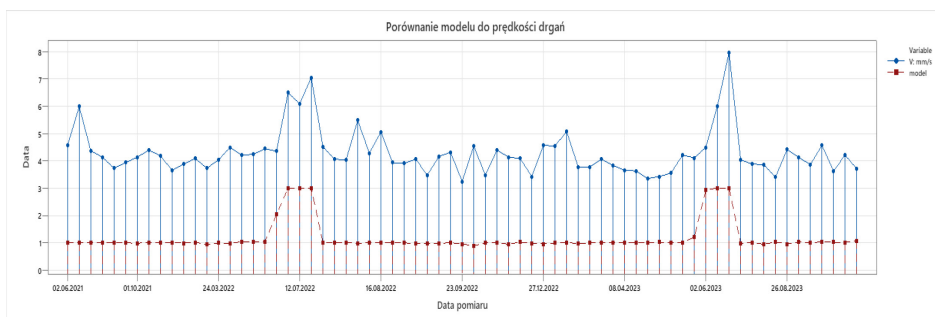
x_2 – X_e współczynnik międzyszczytowy $P_k(+)$ – $P_k(-)$

x_3 – $crest$ – współczynnik szczytu

x_4 – dynamika zmian prędkości drgań

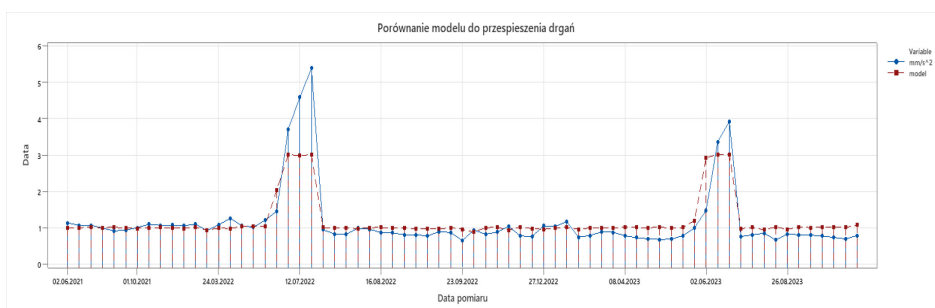
x_5 – dynamika zmian przyspieszenia drgań

Na rysunkach 22.5-22.7 zaprezentowano porównanie pomiarów prędkości oraz przyspieszenia drgań na przestrzeni lat do wygenerowanego modelu. Implementacja pięciu parametrów, które wskazywały największą korelację ze stanem łożyska do budowy algorytmu, umożliwiły wcześniejsze zaobserwowanie pogorszenia stanu łożyska.



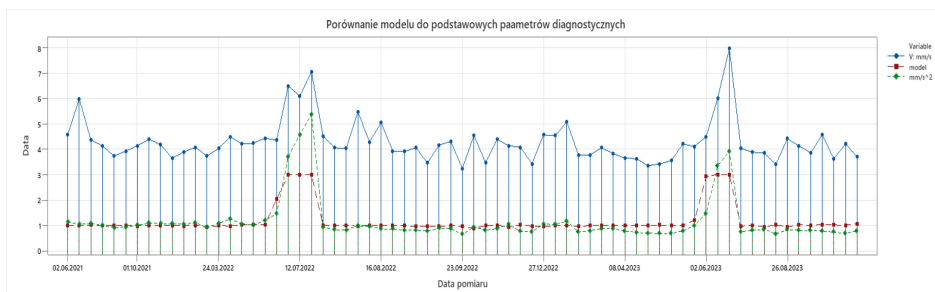
Rysunek 22.5. Porównanie zaproponowanego modelu do prędkości drgań

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 22.6. Porównanie zaproponowanego modelu do przyspieszenia drgań

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 22.7. Porównanie zaproponowanego modelu do prędkości i przyspieszenia drgań

Źródło: Opracowanie własne

Podsumowanie

Przedstawiony model reaguje na zmiany wartości mierzonych z wyprzedzeniem jednego kroku pomiarowego, co stanowi wartość samą w sobie, dając służbom utrzymania ruchu możliwość planowania akcji serwisowej z większym

wyprzedzeniem. Dodatkowo przebieg czasowy modelu nie wykazuje większych wahań wartości niż w przypadku prędkości i przyspieszenia drgań (rys. 22.5-22.7). Wypłaszczenie trendu ułatwia analizę zebranych danych, pozwala uniknąć błędnej diagnozy spowodowanej chwilowym wzrostem jednego ze wskaźników. Algorytm (wzór 1) oparty jest na danych historycznych. Kolejnym krokiem w badaniach jest implementacja stworzonego wzoru do systemu diagnostycznego i sprawdzenie jego funkcjonalności i poprawności przy detekcji awarii, które wystąpią w przyszłości. Przedstawiona forma oceny warstwy wierzchniej łożysk tocznych może być pomocna w ocenie stanu łożysk w urządzeniach niskokrytycznych, które nie są objęte prewencją bądź jest ona zmniejszona do minimum. Nie wymaga ona długotrwałej analizy spektrum drgań, co może być atutem dla personelu, który nie miał styczności z tą formą prewencji.

Literatura

1. Basseville M., Abdelghani M., Beneveniste A. (2000), *Subspace-Based Fault Detection Algorithms for Vibration Monitoring*, „Automatica”, 36, s. 101-109.
2. Cempel C. (1989), *Diagnostyka wibroakustyczna maszyn*, PWN, Warszawa 1989.
3. Cempel C., Tomaszewski F. (red.) (1992), *Diagnostyka maszyn. Zasady ogólne. Przykłady zastosowań*, Międzyresortowe Centrum Naukowe, Radom.
4. Cholewa W., Kiciński J. (1997), *Odwrotne modele diagnostyczne*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
5. Cholewa W., Kaźmierczak J. (1995), *Diagnostyka techniczna maszyn. Przetwarzanie cech sygnałów*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
6. Korbicz J. (1998), *Sztuczne sieci neuronowe i ich zastosowanie w diagnostyce procesów przemysłowych*. „Pomiary, Automatyka, Kontrola”, 4, s. 129-133.
7. Kościelny J.M., Syfert M. (2000), *Current Diagnostics of Power Boiler System with Use of Fuzzy Logic*, „IFAC Proceedings Volumes”, 33(11), s. 669-674.
8. Psiuk K., Rydzik S. (2008), *Modele procesów diagnostyki technicznej*, [w:] Cholewa W., Kosmowski K.T., Radkowski S. (red.), *Modele systemów oceny ryzyka i diagnostyki technicznej*, s. 9-35, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
9. Uhl T. (2000), *Zastosowanie analizy modalnej w diagnostyce*, „Diagnostyka”, 10, s. 24-32.

Application of a Diagnostic Model Using Vibration Signals in the Assessment of the Condition of the Surface Layer of Rolling Bearings

Abstract: This chapter presents the application of a predictive model based on vibration signals to evaluate the condition of the surface layer of bearing 6011 used in a centrifugal pump. The condition of the surface layer of the bearing raceway directly affects the correctness of operation and the service life of mating components. The presented model will be used to support the diagnostic process of the device, improving the efficiency of diagnostics and reducing its time.

Keywords: predictive model, surface layer condition, vibrodiagnostics

Rozdział 23

Metody pomiaru chropowatości powierzchni

Anna Bujarska, Piotr Fudalewski, Tadeusz Przygoda, Rafał Sońta

Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, Szkoła Doktorska

Streszczenie: W rozdziale omówiono metody pomiaru chropowatości powierzchni. Odwołując się do normy PN-EN ISO 4287:1999, zaprezentowano parametry chropowatości oraz zilustrowano je przy pomocy rysunków. Opisano zasadę sprawdzenia wstępnego: metody wzrokowe, metody stykowe oraz bezstykowe pomiarów chropowatości powierzchni. Przybliżono zasady pomiarów oraz wyszczególniono wady i zalety opisywanych metod pomiarów. W końcowej części opisano metody rozpraszania światła, metody kontrastu, metody pneumatyczne oraz metody elektryczne.

Słowa kluczowe: chropowatość powierzchni, metody pomiarowe, parametry chropowatości powierzchni, pomiar stykowy, pomiar wzrokowy, przyrządy pomiarowe

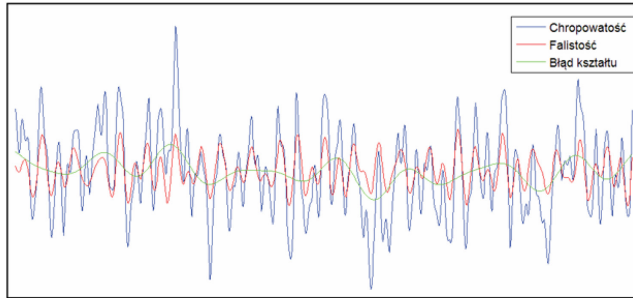
Wprowadzenie

Zbiór wszelkich nierówności powierzchni, zgodnie z przyjętą normą, został nazwany strukturą geometryczną powierzchni (SGP). Dzieli się ona na odchyłki kształtu, falistość oraz chropowatość powierzchni. Struktura geometryczna powierzchni jest zazwyczaj analizowana w przekrojach płaszczyzną prostopadłą do powierzchni, określanych jako profile powierzchni. Z chwilą wystąpienia kierunku struktury zazwyczaj używa się tzw. profilu poprzecznego – leżącego w płaszczyźnie prostopadłej do śladów obróbki (Jakubiec, Malinowski 2023).

Wymienione błędy nierówności powierzchni różnią się od siebie długością składowych fal. Najdłuższymi falami charakteryzują się błędy kształtu, średnią długością – falistość, te zaś o najkrótszych falach to chropowatość. Chropowatość jest zbiorem okresowo bądź nieokresowo powtarzających się nierówności, cechujących się tym, że stosunek średniej szerokości (długości) elementów do ich średniej wysokości ocenianych na danej powierzchni jest mniejszy od 40. Nieregularności powierzchni przedstawiono na rysunku 23.1 (Zmarzły 2014; Adamczak 2023).

Uzyskanie przedmiotów czy części maszyn cechujących się idealnym kształtem jest niemożliwe. Każda ingerencja, np. obróbka skrawaniem, wykazuje odstępstwa od geometrycznie idealnego kształtu nominalnego (Adamczak 2023).

Nierówności występujące na powierzchniach przedmiotów, za których kształtowanie odpowiada człowiek, przyjmują przeważnie charakterystyczne postacie. Jest to wynik zastosowanych materiałów, narzędzi oraz metod i sposobów obróbki powierzchni. W związku z tym w szeregu różnych dziedzin nauki oraz techniki zauważa się konieczność ilościowej oceny nierówności powierzchni (Łukianowicz 2001).



Rysunek 23.1. Nieregularności powierzchni

Źródło: (Zmarzły 2014)

Przeprowadzenie takiej oceny wymaga odpowiedniego i znormalizowanego opisu powierzchni nierównych. Deskrypcja ta jest zazwyczaj uproszczona oraz dostosowana do bieżącego stanu techniki pomiarowej. Wraz z jej rozwojem można zaobserwować zmiany związane z uregulowaniami normalizacyjnymi. Świadczą o tym m.in. zmiany w normach krajowych oraz międzynarodowych dotyczących struktury geometrycznej powierzchni, które zaszły na przestrzeni ostatnich dziesięcioleci. Można je zaobserwować począwszy od pierwszych norm PN-52/M-04251 oraz PN-58/M-04251 (Struktura geometrii chropowości powierzchni – Określenia podstawowe i parametry), obejmujących podstawowe określenia i definicje, skończywszy na najnowszej europejskiej EN ISO 21920-2:2022 (Geometrical product specifications (GPS) – Surface texture: Profile – Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters). Opracowywane normy posiadają coraz więcej parametrów, które charakteryzują powierzchnie nierówne. Dla potrzeb ilościowej oceny nierówności powierzchni wypracowano również wiele różnorodnych metod i sposobów dających możliwości pomiarów wybranych geometrycznych własności powierzchni nierównych (Łukianowicz 2001; Adamczak 2023).

Pomiarów nierówności powierzchni dokonuje się zarówno w laboratoriach badawczych, jak i na etapie produkcyjnym. Ze względu na metodę pomiaru możemy wyróżnić metody liniowe oraz powierzchniowe. Dzieliąc ze względu na stosowane techniki pomiarów, należy dokonać podziału na: mechaniczne (stykowe), optyczne oraz mieszane (np. elektryczne, pneumatyczne czy porównawcze wzorce chropowości powierzchni). Istotną rolę w tych pomiarach odgrywają te optyczne, a wśród nich metody oparte na zjawisku rozpraszania światła

na powierzchniach nierównych. Już od kilkunastu lat obserwuje się wzrost zainteresowania metodami pomiaru nierówności powierzchni, które wykorzystują rozpraszanie światła. Posiadają one bowiem wiele różnych zalet. Można do nich zaliczyć przede wszystkim bezstykowy sposób pomiaru oraz wysoką czułość. Do istotnych przeszkód dla rozwoju oraz szerszego wykorzystania tych metod zaliczyć należy problem złożoności zjawiska rozpraszania światła przez powierzchnie nierówne (Łukianowicz 2001).

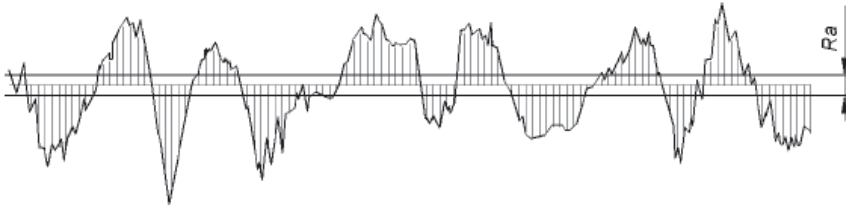
Obróbka elementów sprawia, że każdorazowo pojawia się odstępstwo od geometrycznie idealnego kształtu nominalnego. Chropowatość zatem ma istotny wpływ na współpracę skojarzonych elementów maszyn. Jest również jednym z podstawowych wskaźników jakości procesów technologicznych, co sprawia, że występuje ciągła konieczność zarówno jej pomiaru, jak i oceny (Adamczak 2023).

Wybrane parametry chropowatości według (PN-EN ISO 4287:1999)

Parametry chropowatości definiowane na podstawie wartości rzędnych (inaczej amplitudowe) (PN-EN ISO 4287:1999):

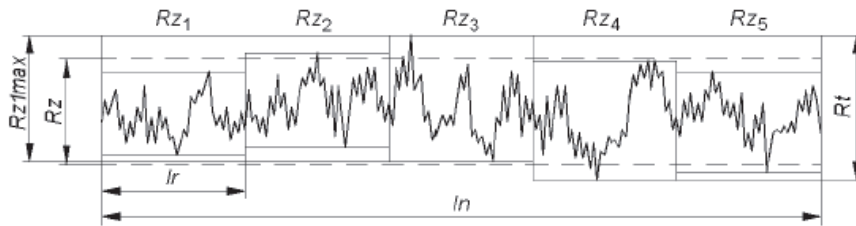
- R_a , średnia arytmetyczna odchyleń profilu od linii średniej, tj. średnia arytmetyczna wartości bezwzględnych rzędnych zawartych wewnątrz odcinka elementarnego.
- $R_{mr}(c)$, udział materiałowy profilu, tj. iloraz długości materiałowych elementów profilu na określonym zadanym poziomie c (w $[\mu\text{m}]$) oraz odcinka pomiarowego l_n .
- R_{Sm} , średnia szerokość elementów profilu, tj. średnia wartość szerokości elementów profilu X_s zawarta wewnątrz odcinka elementarnego.
- R_t , całkowita wysokość profilu, tj. suma z wysokości – najwyższego wzniesienia profilu Z_p oraz największej głębokości wgłębienia profilu Z_v zawartego wewnątrz odcinka pomiarowego l_n .
- R_z , najwyższa wysokość profilu chropowatości, tj. suma wysokości najwyższego wzniesienia profilu Z_p oraz głębokości najniższego wgłębienia profilu Z_v znajdującego się wewnątrz odcinka elementarnego. Dotyczy to odcinka elementarnego l_r . W przypadku procedur obliczeniowych dla R_z zwykle jest ono uśrednione z pięciu wartości z odcinków elementarnych l_{ri} i składających się na dany odcinek pomiarowy l_n .
- R_{zi} (JIS), maksymalna wysokość profilu, tj. suma wysokości najniższego wzniesienia Z_p oraz głębokości najniższego wgłębienia Z_v dla wewnętrznego odcinka elementarnego l_{ri} .
- $R_{zI\max}$ (JIS), maksymalna wysokość chropowatości, tj. największa wartość R_{zi} spośród pięciu wartości zawartych w odcinkach elementarnych l_{ri} , które składają się na dany odcinek pomiarowy l_n .

Wybrane parametry chropowatości, wg normy PN-EN ISO 4287:1999, przedstawiono na rysunkach 23.2-23.5 (Mitutoyo.pl).



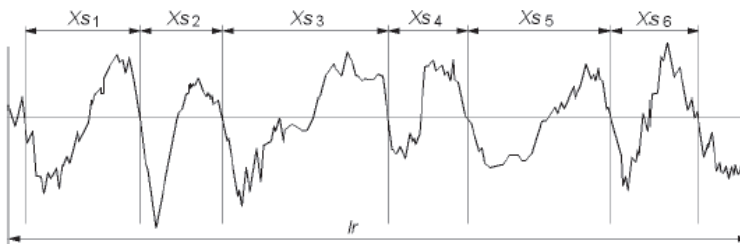
Rysunek 23.2. Parametr Ra , średnia arytmetyczna odchyleni profilu od linii średniej

Źródło: (Mitutoyo.pl)



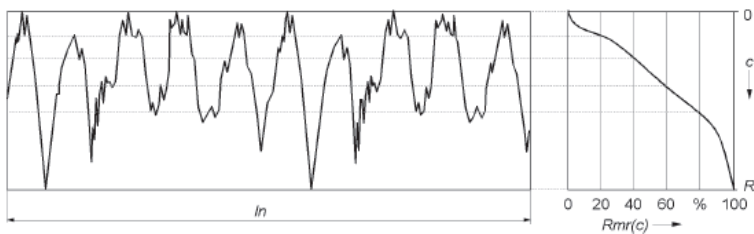
Rysunek 23.3. Parametr Rt – całkowita wysokość profilu, Rz – największa wysokość profilu oraz $Rz1max$ – maksymalna wysokość chropowatości

Źródło: (Mitutoyo.pl)



Rysunek 23.4. Parametr RSm – jest wartością średnią szerokości elementów dla profilu Xsi

Źródło: (Mitutoyo.pl)



Rysunek 23.5. Parametr $Rmr(c)$ – udział materiałowy profilu, w tym zadany poziom cięcia c na odcinku pomiarowym ln (tj. krzywa Abbotta-Firestone)

Źródło: (Mitutoyo.pl)

Sposoby pomiaru

Struktura geometryczna powierzchni (SGP) w wielu przypadkach jest istotnym czynnikiem określającym jakość wyrobów, dlatego opracowano wiele zasad pomiaru parametrów nierówności powierzchni. Część z nich wprowadzono do praktyki przemysłowej i na nich oparto konstrukcje przyrządów pomiarowych. Można wyróżnić (Białas, Humienny, Kiszka 2014):

- a) Przyrządy stykowe, w których końcówka pomiarowa przesuwana się po badanej powierzchni. Są nimi np. profilografy czy profilometry.
- b) Przyrządy optyczne i optoelektroniczne (bezstykowe).

W celu sprawdzenia chropowości powierzchni można posłużyć się również wzorcami chropowości (zazwyczaj grupowane w zestawy). W praktyce przemysłowej najczęściej wykorzystywane są metody stykowe z użyciem przenośnych profilometrów stykowych ze ślizgaczem lub laboratoryjnych profilometrów stykowych bez ślizgacza. Umożliwiają one pomiar profilu pierwotnego, składającego się z zarysu kształtu, falistości oraz omawianej chropowości. Zasadniczo w celu oceny stanu powierzchni wytworzonego elementu wykorzystywany jest wyłącznie parametr chropowości R_a (średnia arytmetyczna rzędnych profilu), co pozwala dokonać opisu natury tej powierzchni (Adamczak, Świderski 2017).

Przed każdym pomiarem chropowości powierzchni należy dokonać tzw. sprawdzenia wstępnego (wizualnego), przy pomocy którego, stosując wzorce chropowości, można nakreślić kierunkowość struktury profilu dla różnych rodzajów obróbek powierzchniowych. Sprawdzenie wstępne może wskazać, że kontrola dokładnymi metodami nie jest konieczna. W celu ustalenia, czy dokładny pomiar jest potrzebny, należy posłużyć się wzorcami chropowości, z którymi porównuje się przeprowadzoną wzrokowo bądź dotykowo ocenę powierzchni. Porównanie wzorca i obrabianej powierzchni musi odbywać się przy odpowiednim oświetleniu, z użyciem lupy bądź okiem nieuzbrojonym. Przeprowadzenie sprawdzenia wstępnego okazuje się konieczne do ustalenia kierunku pomiaru w przypadku, gdy nie wskazano go w dokumentacji konstrukcyjno-technicznej. Standardowo przyjmuje się, że kierunek pomiaru jest prostopadły do kierunku ułożenia nierówności powierzchni, a przekrój badanej powierzchni odpowiada maksymalnym wartościom podstawowych parametrów R_a i R_z . Ocena wizualna pozwala również ustalić, czy profil ma charakter okresowy czy nieokresowy, co ma zasadniczy wpływ na podjęcie decyzji o przyjęciu właściwych procedur pomiarowych, włącznie z wyborem odcinka pomiarowego (Białas, Humienny, Kiszka 2014; Adamczak 2023). W przypadku konieczności przeprowadzenia dalszych pomiarów należy posłużyć się metodami stykowymi bądź optycznymi.

Metody stykowe

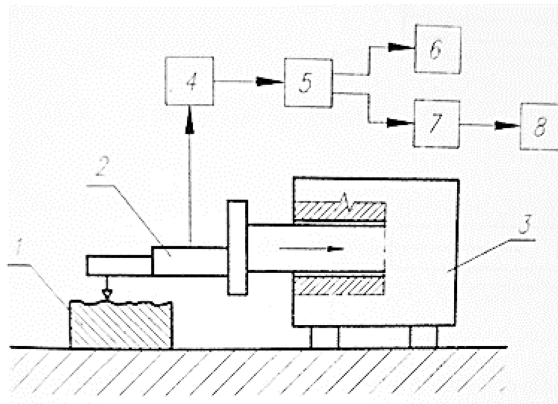
W metodach stykowych końcówka pomiarowa w postaci igły diamentowej jest w kontakcie (styku) z powierzchnią przedmiotu badanego. Jednym z podstawowych urządzeń pomiarowych jest profilometr przedstawiony na rysunku 23.6.



Rysunek 23.6. Przykładowy profilometr Mitutoyo SurfTest SJ-210

Źródło: (Mitutoyo 2012)

Zasadę pomiaru stykowego przedstawiono na rysunku 23.7.



Rysunek 23.7. Zasada pomiaru stykowego chropowatości powierzchni:
1) mierzony przedmiot; 2) głowica pomiarowa; 3) mechanizm posuwu;
4) wzmacniacz; 5) filtr; 6) rejestrator; 7) moduł opracowujący sygnał pomiarowy;
8) wskaźnik

Źródło: (Jakubiec, Malinowski 2023)

Głowica pomiarowa z zachowaniem stałej prędkości przesuwa się wzdłuż kierunku mierzonego profilu (wzdłuż linii prostej). Dzięki naciskowi pomiarowemu ostrze odwzorowujące styka się z powierzchnią mierzonego przedmiotu. Zmiany wzajemnego położenia ostrza względem głowicy pomiarowej, spowodowane chropowatością powierzchni, falistością powierzchni bądź odchyłkami kształtu

czy nierównoległością przedmiotu do kierunku przesylu, ulegają przekształceniu w przetworniku na sygnał elektryczny. Ten po wzmocnieniu podlega filtracji, która ma na celu usunięcie niepożądanych składowych. W przypadku pomiaru chropowatości odfiltrowane zostają falistość oraz odchyłki kształtu (Jakubiec, Malinowski 2023).

W pomiarach stykowych struktury geometrycznej powierzchni występują potencjalne źródła błędów, które związane są zarówno z samym przyrządem, jak i wzorcami, właściwościami mierzonego elementu, użytym oprogramowaniem czy też umiejętnościami wykonującego pomiar (Pawlus, Wieczorowski, Mathia 2014). W każdym z obszarów możemy wyróżnić następujące elementy (Świderski, Dobrowolski 2016):

- a) przyrząd pomiarowy:
 - geometria ostrza odwzorowującego (promień, kąt),
 - szum pomiarowy,
 - digitalizacja sygnału pomiarowego,
 - płaskość płaszczyzny XY (pomiar 3D),
 - prostoliniowość osi X (pomiar 2D),
 - nacisk ostrza odwzorowującego, powodujący sprężyste i plastyczne odkształcenie mierzonego profilu;
- b) mierzony element:
 - czystość powierzchni;
- c) metrolog:
 - dobór przyrządu o odpowiednich charakterystykach metrologicznych,
 - sprawdzenie przyrządu,
 - wzorcowanie,
 - przeprowadzenie pomiaru (dobór parametrów),
 - obliczenie parametrów chropowatości.

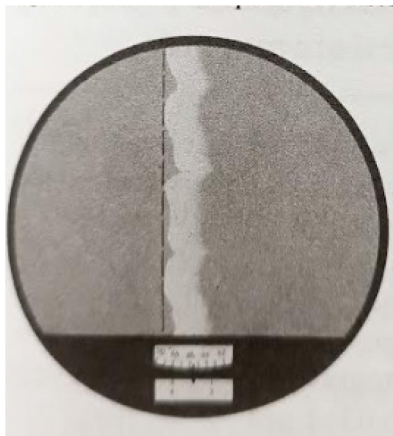
Ograniczenia metody stykowej determinują rozwój przyrządów pomiarowych bezstykowych zarówno tych z czujnikami fotooptycznymi, interferencyjnymi, jak i tymi z wyposażeniem w kamery CCD.

Metody bezstykowe

W ostatnich latach coraz więcej uwagi poświęca się różnym metodom optycznym i zautomatyzowanym systemom kontrolno-pomiarowym, które służą do szybkiej i bezstykowej oceny SGP wytworzonych elementów (Łukianowicz 2018). Do pomiarów chropowatości powierzchni metodami optycznymi używane są przyrządy działające na zasadzie nieniszczącego przekroju badanej powierzchni za pomocą promienia świetlnego. Najczęściej do pomiaru chropowatości powierzchni stosuje się różnego rodzaju mikroskopy.

Mikroskop Linnika oraz podwójny mikroskop Schmaltza to przyrządy działające na zasadzie przekroju świetlnego. Oba posiadają wspólną zasadę pomiaru polegającą na tym, że płaska wiązka światła z mikroskopu oświetlającego pada na

mierzoną powierzchnię pod kątem 45° . Uzyskany w ten sposób przekrój świetlny obserwowany jest przez okular mikroskopu obserwacyjnego.

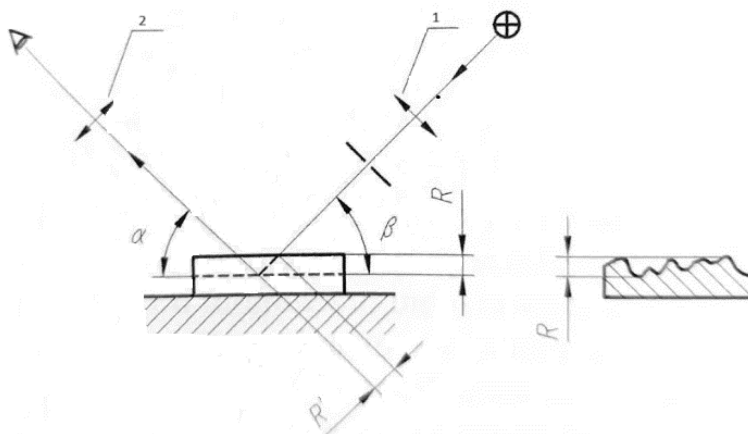


Rysunek 23.8. Pole widzenia podwójnego mikroskopu Schmalza

Źródło: (Jakubiec, Malinowski 2023)

Na rysunku 23.8 widoczne są dwa obrazy profilu, pomiary przeprowadzić należy na jednym z nich, dowolnie wybranym. Przekrój wiązką światła wykonywany jest pod kątem 45° , dlatego, nie uwzględniając powiększeń optycznych mikroskopu, obserwowany obraz w kierunku wysokości nierówności powiększony jest $\sqrt{2}$ razy (Jakubiec, Malinowski 2023; Adamczak 2023).

Zasadę pomiaru metodą przekroju świetlnego przedstawiono na rysunku 23.9.



Rysunek 23.9. Zasada pomiaru metodą przekroju świetlnego: 1) obiektyw, 2) okular; α, β 45°

Źródło: (Jakubiec, Malinowski 2023)

Pomiary optyczne, podobnie jak stykowe, posiadają zarówno wady, jak i zalety.

Do głównych zalet można zaliczyć: brak oddziaływania na mierzoną powierzchnię, niskie szумы własne (Rq) na poziomie 80 pm, szybkość pomiaru czy wysoka rozdzielczość w osi Z – 10 pm. Wady natomiast to: wpływ własności optycznych badanej powierzchni na wynik pomiaru (przy całkowitym pochłanianiu lub rozpraszaniu światła pomiar powierzchni nie jest możliwy), słaba penetracja mierzonej powierzchni, fałszywe wyniki przy pomiarach struktury o ostrych krawędziach czy mała rozdzielczość w płaszczyźnie X/Y , wynikająca z długości fali świetlnej – minimum 0,36 mm. Nieliniowość w mierzonym położeniu jest również możliwym źródłem błędów związanym z technikami detekcji optycznej (Pawlus i in. 2022).

Istotnym rozwiązaniem przy optycznych pomiarach jest użycie interferometru. Interferometr skanujący światłem białym jest obecnie najbardziej użytecznym przyrządem optycznym używanym do pomiaru powierzchni, warstw i powłok (Pawlus, Reizer, Wieczorowski 2018). Obecnie producenci przyrządów do pomiarów optycznych chropowatości powierzchni podają dokładności rzędu nanometrów, twierdząc, że przyrządy mogą niezawodnie mierzyć szereg powierzchni o strukturach w skali od mikro do nano. Jednak od wielu lat toczy się dyskusja na temat interpretacji danych z optycznych przyrządów do pomiaru topografii powierzchni. Artefakty optyczne w danych wyjściowych i brak infrastruktury kalibracyjnej sprawiają, że trudno jest uzyskać jednakowe wyniki pomiarów wykonanych przy użyciu przyrządów optycznych z tymi, które wykonywane są z trzpieniami kontaktowymi (Leach 2011).

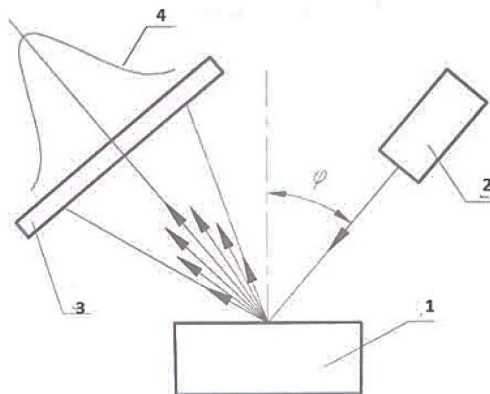
Inne metody pomiaru chropowatości

Do innych metod pomiaru chropowatości zalicza się: metody rozpraszania światła, metody kontrastu, metody pneumatyczne oraz metody elektryczne. Te ostatnie opierają się wykorzystywaniu związku pomiędzy pojemnością układu, w którym to „okładziny kondensatora” stanowią: mierzona powierzchnia i płytki przyrządu pomiarowego, a wysokością nierówności powierzchni. Dodatkowo pomiędzy powierzchnię mierzonego przedmiotu a płytkę przyrządu pomiarowego umieszcza się przekładkę izolacyjną.

Metody rozpraszania światła bazują na katowej analizie rozkładu energetycznego światła ugiętego na badanej powierzchni. Zasadę działania przedstawiono na rysunku 23.10 (Adamczak 2023).

Metody pneumatyczne opierają się na wykorzystywaniu związku pomiędzy oporem przepływu strumienia powietrza przez szczelinę między czujnikiem pneumatycznym i mierzoną powierzchnią a wysokością nierówności powierzchni.

Metody kontrastu z kolei polegają na badaniu zmiany koherencji przestrzennej światła przy odbiciu od chropowatej powierzchni. Możliwe jest to przez pomiar kontrastu obrazu plamkowego powierzchni bądź też kontrastu prążków uzyskanych w kolektorze plamkowym, interferometrze (Adamczak 2023).



Rysunek 23.10. Zasada pomiaru chropowatości powierzchni metodą rozpraszania światła: 1) mierzony przedmiot, 2) laser, 3) matówka, 4) rozkład natężenia światła rozproszonego, φ) kat padania światła

Źródło: (Adamczak 2023)

Podsumowanie

W rozdziale zaprezentowano podstawowe parametry chropowatości powierzchni, pozwalające ocenić jakość powierzchni dla różnych przedmiotów, oraz omówiono wybrane metody pomiaru chropowatości powierzchni. Powyższa analiza pozwala stwierdzić, że nie ma jednej, uniwersalnej metody pomiaru. Każda z wymienionych ma swoje wady i zalety, a wybór odpowiedniej zależy od specyfiki mierzonego elementu oraz możliwości pomiarowych urządzeń. Dostępna literatura, publikacje naukowe jasno pokazują, że istnieje ciągła potrzeba ulepszania i opracowywania nowych metod pomiaru.

Literatura

1. Adamczak S. (2023), *Metrologia geometryczna powierzchni technologicznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
2. Adamczak S., Świdorski J. (2017), *Narzędzia do analizy porównawczej stanu struktury geometrycznej powierzchni ukształtowanej toczeniem*, „Mechanik”, 10, s. 906-908.
3. Białas S., Humienny Z., Kiszka K. (2014), *Metrologia z podstawami specyfikacji geometrii wyrobów (GPS)*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
4. Jakubiec W., Malinowski J. (2023), *Metrologia wielkości geometrycznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
5. Leach R. (2011), *Optical Measurement of Surface Topography*, Springer, Berlin.
6. Łukianowicz C. (2001), *Podstawy pomiarów nierówności powierzchni metodami rozpraszania światła*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin.
7. Łukianowicz C. (2018), *Przegląd metod oceny struktury geometrycznej powierzchni wyrobów walcowanych*, „Mechanik”, 12, s. 1090-1092.

8. Mitutoyo (2012), *Surftest SJ-210*, <https://www.mitutoyo.pl/application/files/7515/5888/9008/SJ-210.pdf> (dostęp: 19.04.2024).
9. Mitutoyo.pl, *Pomiar chropowości powierzchni*, <https://mitutoyo.pl/application/files/7715/5888/3439/Chropowatosc.pdf> (dostęp: 19.04.2024).
10. Pawlus P., Reizer R., Wieczorowski M. (2018), *Comparison of Results of Surface Texture Measurement Obtained with Stylus Methods and Optical Methods*, „Metrology and Measurement Systems”, 25, s. 589-602.
11. Pawlus P., Reizer R., Wieczorowski M., Zelasko W. (2022), *The Effects of Selected Measurement Errors on Surface Texture Parameters*, „Materials”, 15(14), <https://doi.org/10.3390/ma15144758> (dostęp: 19.04.2024).
12. Pawlus P., Wieczorowski M., Mathia T. (2014), *Errors of Stylus Methods in Surface Topography Measurements*, ZAPOL, Szczecin.
13. PN-EN ISO 4287:1999. Specyfikacje geometrii wyrobów – Struktura geometryczna powierzchni: metoda profilowa – Terminy, definicje i parametry struktury geometrycznej powierzchni.
14. Świdorski J., Dobrowolski T. (2016), *Zasady dobrej praktyki dla pomiarów chropowości powierzchni po bardzo dokładnym toczeniu*, „Mechanik”, 8-9, s. 1140-1141.
15. Zmarzły P. (2014), *Zastosowanie metod odniesieniowych do pomiaru falistości powierzchni cylindrycznych maszyn*, rozprawa doktorska, Politechnika Świętokrzyska, Kielce.

Methods of Measuring Surface Roughness

Abstract: This chapter discusses methods of measuring surface roughness. Referring to the PN-EN ISO 4287:1999 standard, the roughness parameters are presented and illustrated by means of drawings. The principle of initial checking – visual, contact and non-contact methods of surface roughness measurement – is described. The measurement principles are outlined and the advantages and disadvantages of the described measurement methods are listed. In the final section, light scattering methods, contrast methods, pneumatic methods and electrical methods are described.

Keywords: surface roughness, measuring methods, surface roughness parameters, contact measurement, visual measurement, measuring instruments

Rozdział 24

Analiza wykonania kostki Rubika

Paweł Woszuk, Katarzyna Czech-Dudek

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki

Streszczenie: W rozdziale przedstawiono wyniki badań chropowatości powierzchni elementów kostki Rubika wykonanych z mosiądzu MO58 przy użyciu tokarki DMG MORI CLX 350 V4. W celu analizy wpływu noża skrawającego na właściwości powierzchni przeprowadzono badania profilografometryczne. Stwierdzono, że rodzaj obróbki wykończeniowej oraz użyte do niej narzędzia wpływają bezpośrednio na uzyskane wyniki chropowatości powierzchni. W celu analizy profilu powierzchni wykorzystano obserwacje mikroskopowe. Analiza mikroskopowa wykazała, że w badanych elementach profile powierzchni wykazują odmienne wartości dla pomiarów liniowych oraz powierzchniowych.

Słowa kluczowe: jakość, kostka Rubika, chropowatość, profil powierzchni

Wprowadzenie

„Jakość” jako pojęcie nie posiada jednej, zdefiniowanej formy opisu. Zgodnie z przepisami ISO 9000 jakość oznacza poziom, na którym zestaw cech zaspokaja wymagania (wymaganie to potrzeba lub oczekiwanie, które zostało ustalone, przyjęte zwyczajowo lub jest obowiązkowe). Wskazuje się, że ta definicja nie oddaje w pełni istoty pojęcia „jakość”. Eksperti w dziedzinie jakości interpretują definicje jakości na wiele różnych sposobów (Prussak 2006, s. 15-24). Ich zdaniem jakość to między innymi:

- zdatność użytkowania;
- zaspokojenie potrzeb klienta;
- charakterystyka wyrobów i usług, które podczas użytkowania spełniają oczekiwania;
- zaspokojenie oczekiwań klienta przy najniższych kosztach produkcji oraz skuteczność wykonania.

Przestrzeganie zasad kontroli jakości jest niezbędne do zapewnienia skutecznej kontroli procesów produkcyjnych. Powinny one zostać odpowiednio dostosowane do wymagań produkcyjnych i uzupełnione odpowiednimi przepisami kontroli. Poziom zaawansowania technologicznego systemu kontroli jakości,

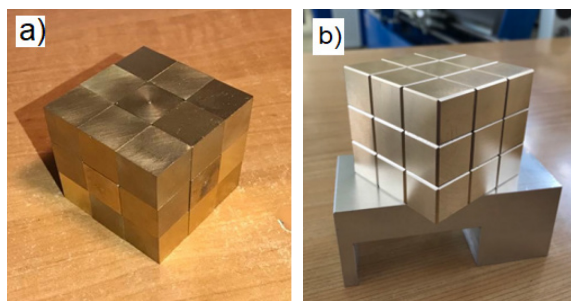
dokładność metody jego opracowania oraz sposób organizacji realizacji procesów kontroli jakości muszą być dostosowane do warunków wytwarzania, charakterystyki produktu, rodzaju produkcji oraz stopnia zautomatyzowania. Kontrola jakości to ocena dostaw, procesów technologicznych i wyrobów. Uwzględnia ona różne metody, cele oraz strategie dostosowane do czynników zewnętrznych i wewnętrznych. Kontrolę jakości możemy podzielić ze względu na:

- technologie kontroli jakości dostaw,
- technologie kontroli i sterowania jakością procesów produkcyjnych,
- technologie kontroli jakości gotowych produktów.

Dwie najczęściej rozpatrywane wielkości podczas produkcji to klasa dokładności wymiarów geometrycznych oraz chropowatość powierzchni obrobionej. Klasa dokładności określa precyzję wykonywanych elementów. Jest to miara, która określa, jak blisko wymiarów nominalnych elementu są jego wymiary rzeczywiste. Chropowatość powierzchni obrobionej natomiast jest miarą nierówności powierzchni. Określa ona, jak gładka lub chropowata jest powierzchnia elementu (Kubiński 2017, s.7-9). Chropowatość powierzchni ściśle związana jest z metodami obróbki danego elementu (Oczóś, Liubimov 2003, s. 37-40). Jedną z najdokładniejszych form obróbki jest obróbka skrawaniem, do której zaliczamy m.in. obróbkę tokarską i frezerską. W celu określenia jakości elementów wykonanych przy użyciu tokarki DMG MORI CLX 350 V4 wykonano badania chropowatości powierzchni przy wykorzystaniu profilografometru.

Materiał do badań

W rozdziale zostaną przedstawione wyniki badań chropowatości powierzchni elementów kostki Rubika wykonanych z mosiądzu MO58 przy wykorzystaniu tokarki DMG MORI CLX 350 V4 oraz narzędzia frezerskiego – frezu trzpieniowego VHM MTC, bez powłoki, o średnicy 10 mm. W celach porównawczych badano również elementy poddane obróbce wykończeniowej w postaci planowania powierzchni. Wykonane zostało ono przy użyciu frezarki TOP wyposażonej w głowicę frezerską o średnicy 60 mm z wymiennymi płytkami (Woszuk 2023).



Rysunek 24.1. Kostka Rubika: a) w stanie wyjściowym, b) po planowaniu powierzchni

Metodyka i wyniki badań

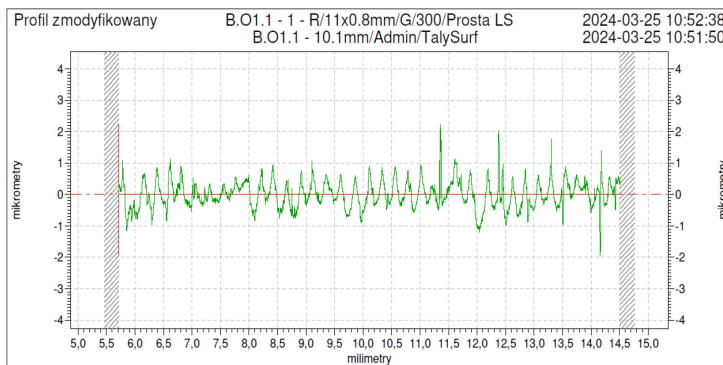
Pomiary chropowatości powierzchni przeprowadzono przy użyciu profilometru Taylor Hobson Precision Talysurf 120 (przedstawiono na rys. 24.2), wyposażonego w końcówkę stykową. Badanie profilu powierzchni zostało przeprowadzone zgodnie z obowiązującą normą PN-ISO 3274:1997 (Taylor Hobson). Na bazie zarejestrowanych profili chropowatości wyznaczono szereg parametrów, takich jak Ra , Rz czy RSm (Humienny (red.) 2001, s. 16.1-16.24).



Rysunek 24.2. Taylor Hobson Precision Talysurf 120

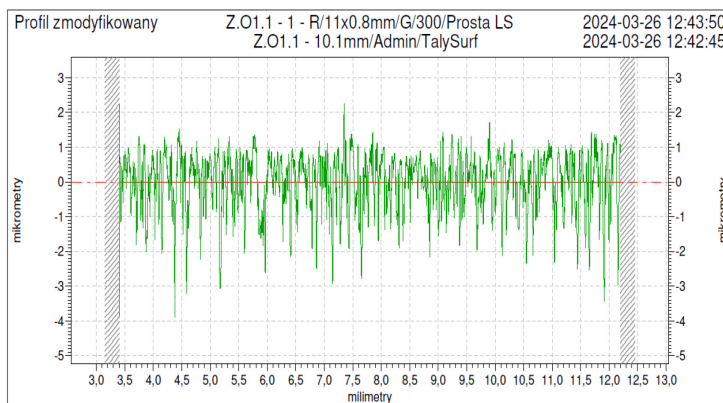
Źródło: Opracowanie własne

Na rysunkach 24.3 i 24.4 przedstawiono przykładowe profile chropowatości elementu wykonanego przy użyciu tokarki DMG MORI oraz elementu poddanego kolejno obróbce planowania powierzchni. W tabelach 24.1 oraz 24.2 zebrano wartości wyników badań wykonanych dla wszystkich elementów badawczych.



Rysunek 24.3. Profil chropowatości elementu kostki Rubika w stanie wyjściowym

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 24.4. Profil chropowatości elementu kostki Rubika po planowaniu powierzchni

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 24.1. Wyniki badania profilu *Ra* powierzchni przed planowaniem

Ścianka	Wartość parametru <i>Ra</i> [μm]	Średnia wartość parametru <i>Ra</i> ściany [μm]	Średnia wartość parametru <i>Ra</i> [μm]
1	0,38344	0,29296	0,469008
	0,23536		
	0,26008		
2	0,31368	0,49541	
	0,6333		
	0,53922		
3	0,6068	0,65811	
	0,53876		
	0,82878		
4	0,99716	0,59389	
	0,36544		
	0,41908		
5	0,39882	0,48391	
	0,75164		
	0,30128		
6	0,36978	0,28977	
	0,24276		
	0,25678		

Źródło: Opracowanie własne

Analiza wyników uzyskanych podczas badania profilu chropowatości pozwoliła zaobserwować zależność między przeprowadzoną obróbką powierzchni a uzyskanymi wartościami rozwinięcia profilu powierzchni. Wszystkie z badanych

próbek charakteryzują się rozwinięciem powierzchni od 0,23536 μm do 0,7316 μm . Wartość średniego odchylenia profilu chropowatości R_a została podwyższona poprzez zastosowanie planowania powierzchni badanych elementów.

Tabela 24.2. Wyniki badania profilu R_a powierzchni po planowaniu

Ścianka	Wartość parametru R_a [μm]	Średnia wartość parametru R_a [μm]	Średnia wartość parametru R_a [μm]
1	0,6841	0,6426	0,558783
	0,4364		
	0,8072		
2	0,3415	0,4359	
	0,3692		
	0,5968		
3	0,4082	0,3834	
	0,3573		
	0,3842		
4	0,6599	0,5913	
	0,4449		
	0,6691		
5	0,6425	0,6838	
	0,6775		
	0,7316		
6	0,6363	0,6156	
	0,6025		
	0,6077		

Źródło: Opracowanie własne

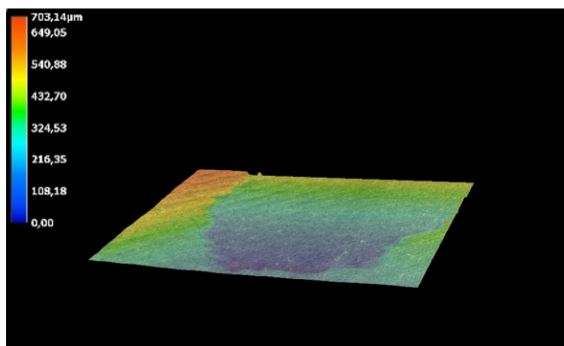
Kolejne badanie profilu chropowatości przeprowadzono przy użyciu mikroskopu cyfrowego Keyence serii VHX-7000 (rys. 24.5).



Rysunek 24.5. Keyence serii VHX-7000

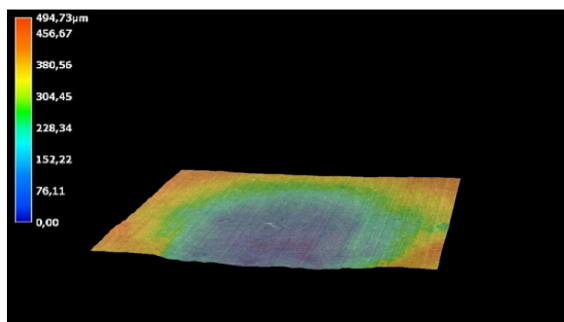
Źródło: Opracowanie własne

Objęło ono wykonanie obserwacji mikroskopowych powierzchni oraz uzyskanie modelu 3D badanej powierzchni. Wykonane modele 3D wraz z przedstawionymi na skali kolorów chropowatościami powierzchni przedstawiono na rysunkach 24.5-24.8



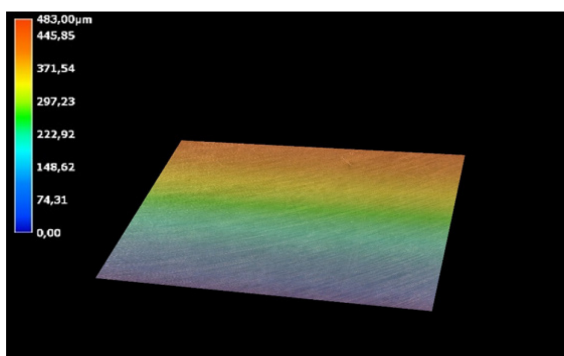
Rysunek 24.6. Model 3D rozwinięcia powierzchni elementu po obróbce skrawaniem

Źródło: Opracowanie własne



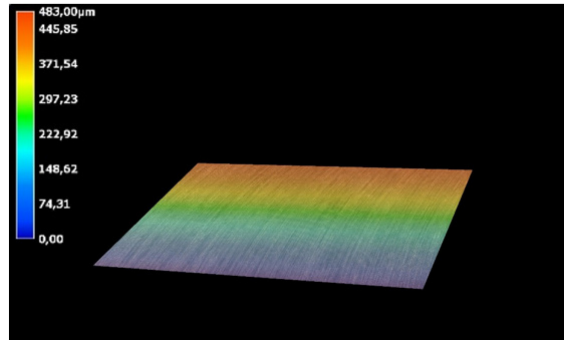
Rysunek 24.7. Model 3D rozwinięcia powierzchni elementu po obróbce skrawaniem

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 24.8. Model 3D rozwinięcia powierzchni elementu po planowaniu powierzchni

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 24.9. Model 3D rozwinięcia powierzchni elementu po obróbce skrawaniem

Źródło: Opracowanie własne

Analiza wyników otrzymanych wskutek obserwacji mikroskopowych profili powierzchni i badanych elementów umożliwiła potwierdzenie występowania rozbieżności pomiędzy powierzchnią po obróbce skrawaniem oraz po procesie planowania.

Elementy bezpośrednio po obróbce skrawaniem charakteryzują się dużym rozwinięciem oraz nieregularnością powierzchni. Próbkę, na której została przeprowadzona obróbka w postaci planowania powierzchni, wykazują powtarzalną oraz jednolitą i gładką powierzchnię. Nieregularności oraz defekty powierzchni uzyskanej w procesie skrawania zostały zniwelowane wskutek jej planowania.

Podsumowanie

Powierzchnia kostki Rubika wykonanej z mosiądzu MO58 wskutek zastosowania obróbki skrawaniem charakteryzuje się strukturą geometryczną ze śladami po ruchach frezu, widocznymi okiem nieuzbrojonym. Zastosowanie obróbki wykończeniowej powierzchni pozwoliło na uzyskanie elementów o wysokim stopniu gładkości oraz połysku. Obróbka ta zapewniła brak widocznych śladów pracy frezu. Badania poligrafometryczne pozwoliły na określenie średnich wartości parametrów chropowatości elementu frezowanego zgrubnie oraz poddanego planowaniu wykańczającemu. Planowanie elementów doprowadziło do wzrostu parametrów chropowatości powierzchni, jednakże przyczyniło się również do wygładzenia nierówności oraz wad w skali całego elementu. Obserwacje mikroskopowe oraz analiza uzyskanych modeli 3D umożliwiły potwierdzenie tezy o zniwelowaniu wad i poprawie jakości wykonania końcowego elementu.

Literatura

1. Humienny Z. (red.) (2001), *Specyfikacje geometrii wyrobów GPS*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
2. ISO 9000. Systemy zarządzania jakością – Podstawy i terminologia.

3. Kubiński W. (2017), *Inżynieria i technologie produkcji*, Wydawnictwa AGH, Kraków.
4. Oczó K., Liubimov V. (2003), *Struktura geometryczna powierzchni*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów.
5. PN-ISO 3274:1997. Specyfikacje geometrii wyrobów.
6. Prussak W. (2006), *Zarządzanie jakością*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań.
7. Taylor Hobson, *PGI Optics Profilometers*, <https://www.taylor-hobson.com/products/surface-profilers/optics-pgi/talysurf-pgi-optics> (dostęp: 18.04.2024).
8. Woszuk P. (2023), *Opracowanie procesu obróbki na wieloosiową obrabiarkę CNC*, praca dyplomowa inżynierska, Politechnika Częstochowska, Częstochowa.

Analysis of Rubik's Cube Profile

Abstract: The chapter presents the results of surface roughness tests of Rubik's cube elements made of MO58 brass using DMG MORI CLX 350 V4 lathe. In order to analyze the impact of the cutting knife on the surface properties, profilographometric tests were carried out. It was found that the type of finishing treatment and the tools used for it have a direct influence on the surface roughness results obtained. Microscopic observations were used to analyze the surface profile. Microscopic analysis showed that surface profiles show different values for linear and surface measurements.

Keywords: quality, Rubik's cube, roughness, surface profile