

MŁO DZI ODKRYWCY

INŻYNIERII
METALI

REDAKCJA
NAUKOWA

GRZEGORZ MICHTA
BARBARA MRZYGŁÓD
MARTA CIESIELKA

TUTORING
NAUKOWY
JUNIOR
WIMiP
AGH


Społeczna
Odpowiedzialność
Nauki

Projekt Inżynieria Metali-warto! w ramach którego zrealizowano działanie Tutoring Naukowy Junior WIMiP AGH wraz z wydaniem publikacji tutorantów został finansowany ze środków budżetu państwa, przyznanych przez Ministra Edukacji i Nauki w ramach Programu "Społeczna Odpowiedzialność Nauki", nr projektu SONP/SP/548044/2022.

Projekt okładki: Anna Moniczewska

© Copyright by Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, 2024
Printed in Poland

ISBN 978-83-65955-80-7



Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków
kom. 608 024 572; www.akapit.krakow.pl
e-mail: wn@akapit.krakow.pl

Spis Treści

WYKONANIE ZAWIESZKI Z WYKORZYSTANIEM DRUKU 3D ORAZ MODELOWANIA NUMERYCZNEGO

Jakub WDOWSKI5

ANALIZA STRUKTURALNA PRODUKTÓW WYSOKOTEMPERATUROWEJ KOROZJI CHEMICZNEJ STOPÓW METALI CZYLI: „NIBY ŻARŁO, A JEDNAK COŚ ZOSTAŁO?”

Mateusz DYDUŁA13

KOLORY KOROZJI

Julia ADAMSKA25

CO GRYZIE ŚRUBKI? KOROZJA MIĘDZYKRystaliczna W STALACH NIERDZEWIEJĄCYCH AUSTENITYCZNYCH I FERRYTYCZNYCH

Wojciech PANOCHA33

WPŁYW OSADZANYCH ELEKTROLITYCZNIE POWŁOK Ni NA CHROPOWATOŚĆ POWIERZCHNI METALOWYCH ELEMENTÓW DRUKOWANYCH W LPBF

Marcel ŚLUSARCZYK43

BADANIA ZDOLNOŚCI DO ZESZKLENIA STOPU $Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Cu_6$

Jakub DOBRZAŃSKI53

JAK ODDZIAŁUJEMY NA METALE

Norbert TOKARZ61

ABLACJA LASEROWA – MIKROORGANIZMY – DZIEŁA SZTUKI. CO JE ŁĄCZY?

Julia FRANKOWICZ69

CHARAKTERYSTYKA MIKROSTRUKTURALNA STALI DO ULEPSZANIA CIEPLNEGO 37CrS4

Bogna BUDZYŃSKA79

WSZYSTKO PŁYNIE, CZYLI CZYM STAL PRZYPOMINA WODĘ

Zuzanna STAŚTO87

OKREŚLENIE RYZYKA WYSTĘPOWANIA SZLAKOWANIA I ŻUŻLOWANIA DLA BIOMASY AGRO I POCHODZENIA LIGNOCELULOZOWEGO

Zuzanna HORACEK99

WPŁYW WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH ODPADÓW ORGANICZNYCH NA PROBLEMY EKSPLOATACYJNE PODCZAS PROCESÓW SPALANIA Piotr MACHNIK	107
MAŁE SATELITY, OPTYMALNY MATERIAŁ DO BUDOWY RAMY Urszula ULANOWSKA.....	115
"STEELCRAFT": INTERAKTYWNA APLIKACJA DO NAUKI INŻYNIERII METALI Dominik BRYDNIAK	121
SPORTOWA MELODIA - CZYLI PROFESJONALNE GWIZDKI SĘDZIOWSKIE - MATERIAŁY, BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI Julia DUDEK.....	131
STOPY Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU, CZYLI MIĘŚNIE Z METALU Wojciech ZIĘBA	143

Inżynieria metali – warto! Popularyzacja studiów technicznych wśród uczniów szkół średnich. Projekt finansowany ze środków budżetu państwa, przeznaczonych przez Ministra Edukacji i Nauki w ramach Programu „Społeczna Odpowiedzialność Nauki”.



Ministerstwo
Edukacji i Nauki



TUTORING JUNIOR NA WIMIIP

I Sesja Naukowa Młodzi odkrywcy inżynierii metali

WYKONANIE ZAWIESZKI Z WYKORZYSTANIEM DRUKU 3D ORAZ MODELOWANIA NUMERYCZNEGO

Jakub WDOWSKI

VIII Prywatne Akademickie Liceum Ogólnokształcące w Krakowie

Tutor AGH: dr inż. Sylwia BEDNAREK | Wsparcie: mgr inż. Wiktoria
SKONIECZNA

Nauczyciel: dr inż. Antoni ŻYWCAK

Streszczenie

W pracy przedstawiono wybrane aspekty wykonania zawieszki w technologii przyrostowej (druk 3D) oraz modelowania numerycznego (program wykorzystujący metodę elementów skończonych QForm). Do analizy wybrano symbol orków z uniwersum Warhammera 40k, który posłużył jako model do przygotowania modeli zarówno do druku jak i kształtowania plastycznego. W przygotowaniu modelu do drukowania oraz dobraniu odpowiednich paramentów wykorzystano slicer ULTI-MAKER Cura. Do przygotowania modeli do analizy MES wykorzystano edytor geometrii 3D QShape i korzystano z dostępnych w programie baz materiałowej oraz narzędziowej.

Wstęp

Nowoczesne metody wytwarzania detali ozdobnych (w tym zawieszek) obejmują różne technologie i techniki. W niniejszej pracy skupiono się na odtworzeniu detalu z wykorzystaniem jednego z symboli orków z uniwersum Warhammera 40k (rys. 1). Warhammer 40k to uniwersum stworzone przez brytyjskie studio Games

Workshop w latach osiemdziesiątych na potrzebę ich gry bitewnej o tej samej nazwie. Orki, których symbol wybrano do wykorzystania przy tworzeniu detalu, są jedną z wielu ras zamieszkujących mroczną przyszłość czterdziestego pierwszego milenium, w którym rozgrywa się większość historii w tym uniwersum [1].



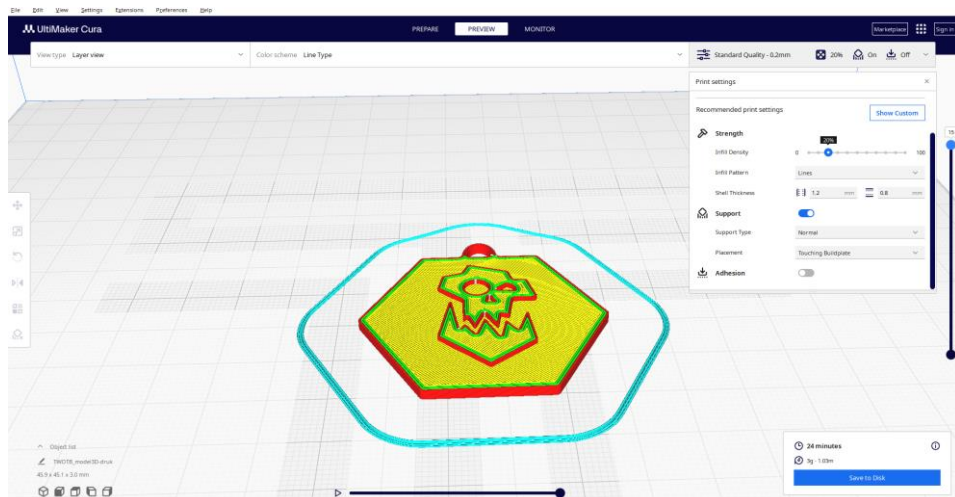
Rys. 1. Symbol orków z uniwersum Warhammera 40k wykorzystany w projekcie

W tym celu wykorzystano druk 3D z tworzywa PLA na drukarce Homers TARANTULA PRO/RS oraz obliczenia numeryczne z wykorzystaniem komercyjnego oprogramowania QForm UK służącego m.in. do modelowania procesów przeróbki plastycznej oraz obróbki cieplnej.

Przygotowanie modeli

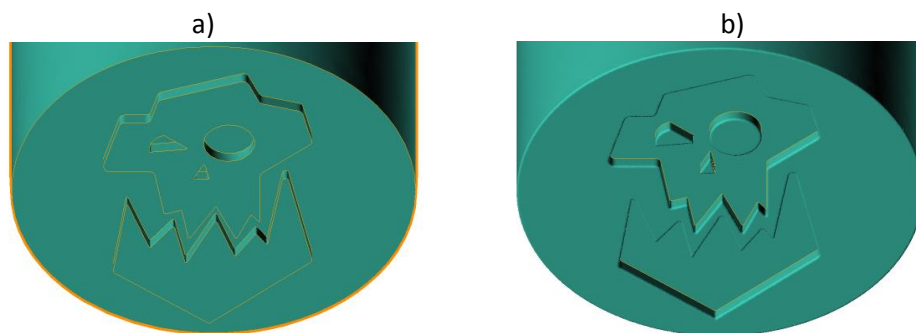
Modele do druku 3D i obliczeń numerycznych zostały przygotowane w programie SolidWorks. Bazując na pliku konturowym dxf wykonano trójwymiarowe zawieszki, które posłużyły do stworzenia fundamentów dla obu procesów. Do modelowania numerycznego kształtowania zawieszek w programie QForm wykonano matryce oraz stemple nadające finalny kształt.

Przed wydrukowaniem elementu w drukarce 3D, należy przygotować modelu. Wiele z nich można znaleźć w internecie bez opłat, na stronach internetowych takich jak Thingiverse, kupić pliki, które ktoś przygotował lub wykonać model samemu. Można do tego wykorzystać programy typu CAD, np. Freecad, Tinkercad, SolidWorks. Po przygotowaniu modelu trzeba zapisać go w rozszerzeniu STL i przygotować do druku w slicerze np. ULTIMAKER Cura (rys. 2). Jest to darmowy program pomagający przygotowywać plik do druku na założonej drukarce filamentowej. Slicer - oprócz przygotowania pliku do druku - pozwala jeszcze na zaprojektowanie przebiegu druku warstwa po warstwie, pozwala przewidzieć czas trwania procesu dla wybranych jakości druku i materiału, z którego rzecz będzie drukowana.



Rys. 2. Screenshot z programu ULTIMAKER Cura

Przygotowanie plików do modelowania numerycznego w QForm UK odbywa się w edytorze geometrii 3D QShape (działającym pod programem QForm). W tym celu wykorzystuje się geometrię wsadu oraz narzędzi narysowane w programie SolidWorks (lub innych typu CAD). Informacje o obiektach zapisuje się z rozszerzeniem step, a następnie przekształca na pliki z naniesioną siatką MES oraz oznaczeniem przeznaczenia obiektu (wsad, narzędzie górne, narzędzie dolne). Na rysunku 3 zostały przedstawione modele stempli użyte do modelowania kształtowania zawieszki w wersji wklęsłej oraz wypukłej.

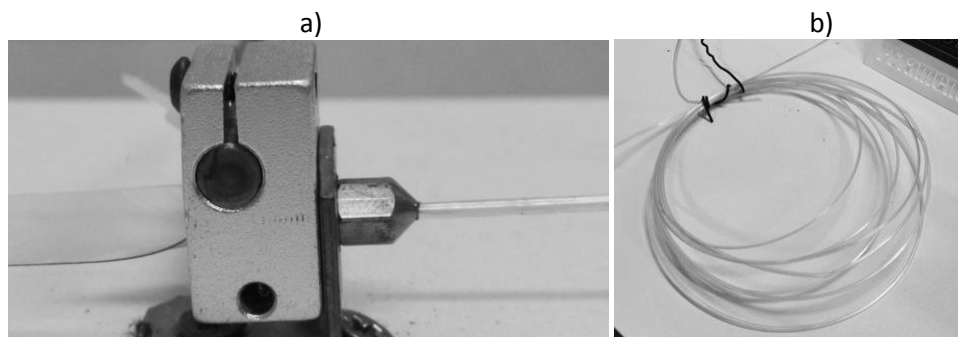


Rys. 3. Model stempla do kształtowania zawieszki w wersji wklęsłej (a) oraz wypukłej (b)

Druk 3D

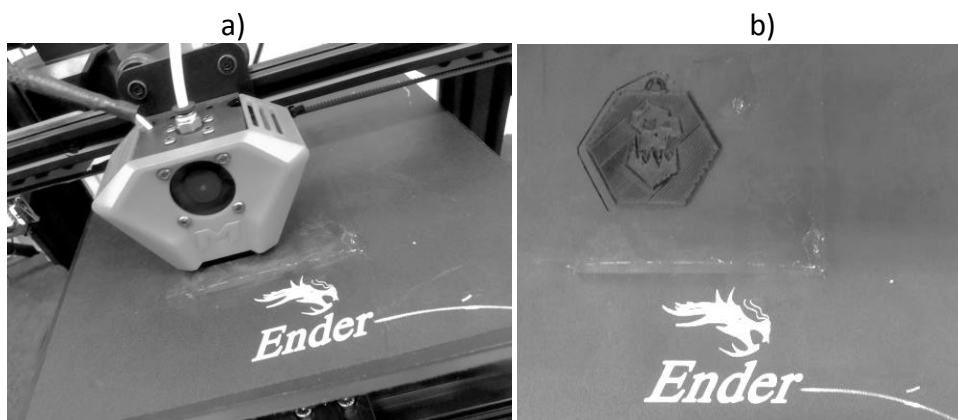
Drukowanie to technika wytwarzania przyrostowego, na potrzeby której wykorzystuje się wiele materiałów (w zależności od stosowanej drukarki) [2, 3]. W pracy skupiono się na opisie drukowania na urządzeniu Homers TARANTULA PRO/RS z filamentu. Filament 3D to materiał termoplastyczny w postaci nawiniętej na szpulę żyłki o określonej średnicy. Najczęściej filamenty wykonuje się z tworzyw takich jak

np.: PLA, ASA, PETG, TPU, nylon, dostępnych w różnych kolorach. W wykorzystanej drukarce stosuje się także filament z tworzywa PET (rys. 4), pochodzący z recyklingu plastikowych butelek [4].



Rys. 4. Powstawanie filamentu z tworzywa PET w procesie ciągnięcia z tasiemki (a) oraz gotowy filament (b)

Drukarki 3D drukujące za pomocą filamentu działają w taki sposób, że platforma robocza (rys. 5a), na której zostanie wydrukowany dany element (rys. 5b), porusza się w jednej osi, a ekstruder w dwóch pozostałych. Ekstruder topi filament i umieszcza go na platformie roboczej, po czym wentylator chłodzi i utwardza filament przed nałożeniem kolejnej warstwy. Celem tej części pracy było sprawdzenie jakości wydruku zawieszki dla optymalnych parametrów drukowania z PLA na urządzeniu Homers TARANTULA PRO/RS (prędkość druku: 60 mm/s; wypełnienie 10%, wysokość warstwy 0,15 mm, temperatura drukowania 210°C, temperatura podłoża 60°C). Wydruk zawieszki według zadanych parametrów zajął 30 minut.



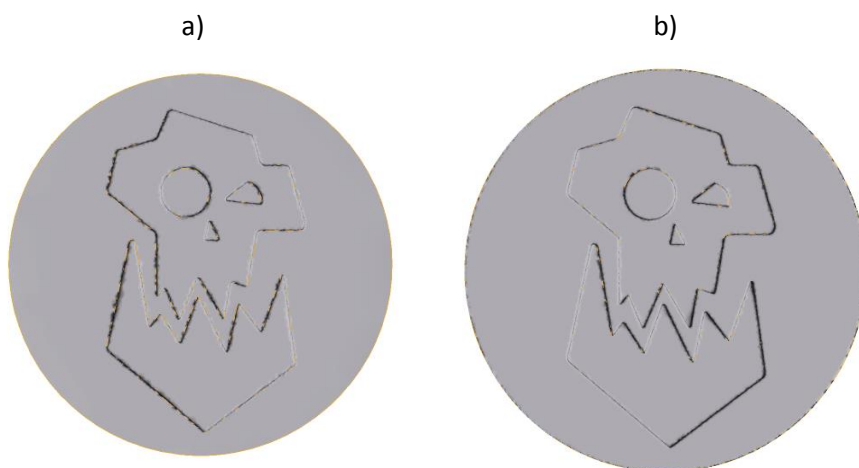
Rys. 5. Stół drukarki 3D podczas pracy (a) oraz po wydrukowaniu zawieszki (b)

Obliczenia Numeryczne

Obliczenia numeryczne przeprowadzono przy użyciu programu QForm UK [5], działającego w oparciu o metodę elementów skończonych. Modelowano proces

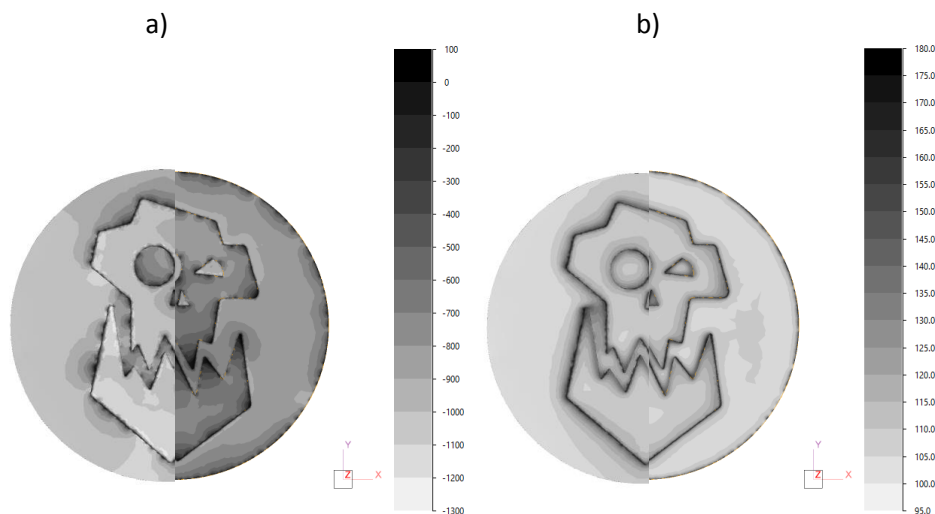
kształtowania zawieszki na prasie śrubowej. Założono materiał wejściowy do modelowania z aluminium AA1050 w postaci krążków o wysokości 3 mm i średnicy $\varnothing 35$ mm. Podczas symulacji przyjęto temperaturę materiału 100°C i narzędzi 50°C. Założono lepkoplastyczny model ciała.

W warunkach geometrycznych uwzględniono kształt wsadu oraz kształt narzędzi. Konstrukcja matrycy umożliwia wybijcie zawieszki bez wypłytki. Dla porównania technologii wybijania, założono wykonanie zawieszki ze wzorem wklęsłym (rys. 6a) oraz wzorem wypukłym (rys. 6b).



Rys. 6. Gotowy medal w wersji wklęsłej (a) oraz wypukłej (b) z modelowania numerycznego

W celu porównania obu sposobów wykonania zawieszki zestawiono rozkład naprężeń średnich (rys. 7a) oraz temperatury (rys. 7b) w materiale po kształtowaniu. Po lewej stronie zamieszczono wyniki dla zawieszki ze wzorem wklęsłym, a po prawej - z wypukłym. Ze względu na specyfikę kształtu, podczas wykonywania zawieszki z wykrojem wklęsłym maksymalne naprężenia średnie ściskające dochodzą do -1355 MPa i koncentrują się w obszarze zębów wybijanego wzoru. Średnia wartość naprężeń średnich w ostatnim kroku dla tego przypadku wynosi -980 MPa. W zawieszce ze wzorem wypukłym maksymalne naprężenia średnie ściskające wynoszą -1147 MPa i zlokalizowane są w obszarze oka dla wybijanego wzoru, a średnia wartość naprężeń średnich w ostatnim kroku dla tego przypadku wynosi -777 MPa. Analizując rozkład temperatury dla obu przypadków nie widać istotnych różnic. Mieści się ona w zakresie od 100 do 175°C (wzór wklęsły)/178°C (wzór wypukły). Wskutek sił tarcia oraz pracy odkształcenia plastycznego wzrasta ona o 75/78°C powyżej początkowej temperatury nagrzewu materiału wsadowego. Średnia temperatura w obu przypadkach wynosi 108°C.



Rys. 7. Rozkład naprężeń średnich (a) oraz temperatury (b) w materiale zawieszki ze wzorem wklęsłym (po lewej) i wypukłym (po prawej) po kształtowaniu

Podsumowanie i wnioski

Druk 3D wykonano dla parametrów domyślnych drukarki, co pozwoliło wykonać zawieszkę, w której widać założone detale (rys. 8), jednak jej jakość nie jest najlepsza. W dalszych krokach proponuje się wydruk dla innych parametrów drukowania: w tym zmniejszenie wysokości warstwy oraz zwiększenie stopnia wypełnienia, co pozwoli na dokładniejsze odwzorowanie modelu kosztem dłuższego czasu wydruku i większego zużycia materiału.



Rys. 8. Zawieszka wydrukowana dla parametrów domyślnych drukarki

Analizując wyniki modelowania numerycznego zawieszki dla dwóch wersji (wklęsłej i wypukłej) przy założonym materiale wsadowym AA1050, obserwujemy

dobrze wypełnienie wykroju, podobny rozkład temperatury dla obu przypadków. Największe różnice pojawiają się w rozkładzie naprężeń średnich, co przekłada się na maksymalną siłę, potrzebną do uzyskania finalnego kształtu. Siła w ostatnim etapie kształtowania dla wypukłej zawieszki wynosi 0,83 MN, a dla wklęsłej 1,04 MN.

Bibliografia

- [1] Warhammer 40k - opis świata. Internet: <https://warhammer40000.com/> (dostęp z dnia 20.04.2024).
- [2] Konstrukcja urządzenia przetwarzającego tworzywo PET uzyskane z recyklingu butelek na filament do druku 3D. Grant Rektora nr 69/GRANT/2023 dla Koła Naukowego PROMAT.
- [3] Szczepanik S., Nikiel P.: Influence of structural characteristics on the mechanical properties of FDM printed PLA material. *Journal of Casting & Materials Engineering*, 2020, vol. 4, no. 1, s. 1–8.
- [4] Szczepanik S., Bednarczyk P.: Bending and compression properties of ABS and PET structural materials printed using FDM technology. *Journal of Casting & Materials Engineering*, 2017, vol. 1, no. 2, s. 39–42.
- [5] QForm UK user guide. Micas Simulations Limited, 2024.



TUTORING JUNIOR NA WIMIIP

I Sesja Naukowa Młodzi odkrywcy inżynierii metali

ANALIZA STRUKTURALNA PRODUKTÓW WYSOKOTEMPERATUROWEJ KOROZJI CHEMICZNEJ STOPÓW METALI *czyli :„Niby zżarło, a jednak coś zostało?”*

Mateusz DYDUŁA

XLIV Liceum Ogólnokształcące im. ks. Stanisława Konarskiego w Krakowie

Tutor AGH: dr inż. Marcin GOŁY

Nauczyciel: mgr Elżbieta KORZENIAK

Streszczenie

Tematyka podjętego projektu badawczego dotyczyła analizy korozji stopów żelaza. Głównym celem było zweryfikowanie i scharakteryzowanie tego co pozostaje po tzw. „zżarciu stali” przez korozję. W projekcie przeanalizowane zostały próbki poddane sztucznie wywołanej korozji wysokotemperaturowej realizowanej w piecu w środowisku powietrza przy temperaturach 500 i 900°C i czasach wytrzymania 2 i 4 godziny. Oddziaływaniu korozyjnemu poddano stal austenityczną i stal do ulepszania cieplnego. Badania utlenionych/skorodowanych próbek obejmowały: analizę aerologiczną powierzchni utlenionych/skorodowanych, obserwacje mikroskopowe z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej, analizę postępu korozji oraz badania dyfrakcyjne mające na celu identyfikację fazową powstałych tlenków.

1. Wstęp

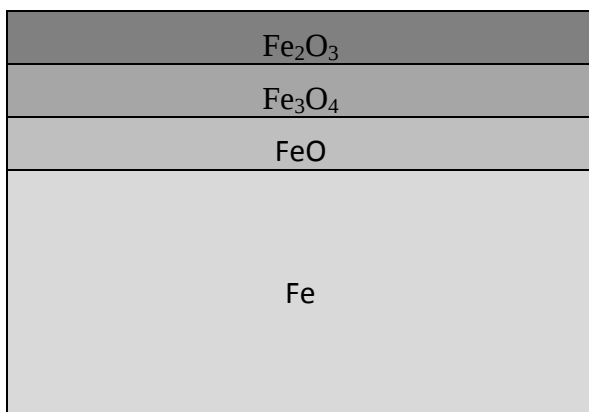
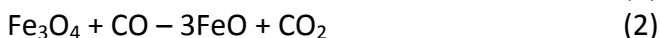
Czyste żelazo to srebrzystobiały miękki metal. Jest bardzo podatny na korozję. Łącząc (stapiając) go z węglem w odpowiednich warunkach można uzyskać stal. Zależnie od innych dodanych pierwiastków, ta jest bardziej lub mniej odporna na korozję [1].

Na proces korozji ma wpływ szereg czynników, takich jak: temperatura, ilość tlenu, wilgotność powietrza i wiele innych czynników.

W metalach wyróżnia się 3 typy korozji:

- Elektrochemiczna – na skutek kontaktu metalu z wilgocią,
- Chemiczna – na skutek kontaktu metalu z substancjami chemicznymi nie przewodzącymi prądu,
- Fizyczna – kiedy materiał jest narażony na czynniki fizyczne (np. wysoka temperatura).

Na powierzchni stali mogą się tworzyć różne tlenki. Gdy materiał może wytworzyć kilka tlenków, często dochodzi do powstania zgorzelin wielofazowych (rdzy). Rdza to mieszanina tlenków, wodorotlenków i węglanów żelaza. W przypadku stali kolejne warstwy od zewnątrz tworzy: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 oraz FeO . Poniżej zamieszczono klasyczne reakcje zachodzące w trakcie korozji (utleniania) [1, 2].



Rys. 1. Schematyczny układ warstw tlenków na podłożu stopów żelaza (opracowano na podstawie [1])

Fe_3O_4 znany jako magnetyt ukazuje się na powierzchni stali gdy dostarczona jest wystarczająca ilość tlenu oraz przekroczona została temperatura 400°C . Następnie, w temperaturach między 400 a 500°C można uzyskać nietrwały Fe_2O_3 o barwie czerwonej.

FeO powstaje w temperaturach powyżej 500°C [1, 2].

W warunkach laboratoryjnych te tlenki można łatwo otrzymać w wyniku korozji fizycznej używając odpowiednio wysokich temperatur w piecach pozbawionych atmosfery ochronnej.

Celem eksperymentu opisanego w niniejszej pracy była analiza budowy warstwy tlenkowej wytworzonej na powierzchni próbek stalowych różniących się odpornością korozyjną. Badania obejmowały swym zakresem obserwacje powierzchni w tym zmiany w barwie, teksturze, pomiary grubości warstw, zmiany masy w trakcie utleniania, analizę składu chemicznego oraz dyfrakcyjną analizę fazową. Te badania umożliwiły lepsze zrozumienie procesu korozji i budowy jej produktów.

2. Metodologia

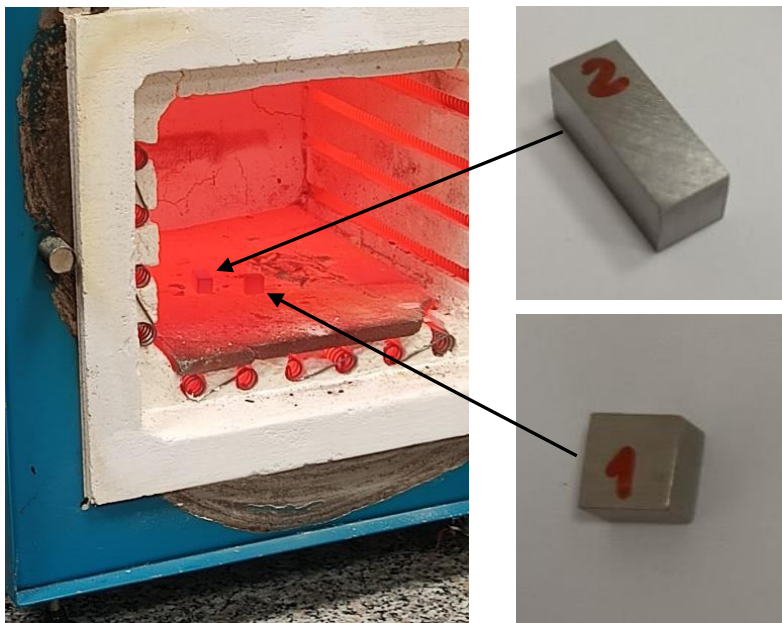
Badaniu poddano próbki po procesie korozji wysokotemperaturowej. Materiał badany stanowiły dwie powszechnie stosowane stale różniące się składem chemicznym. Pierwszą stalą była klasyczna stal austenityczna 304 odporna na korozję [3, 4] oraz stal węglowa 40H przeznaczona do ulepszania cieplnego [5]. Obie stale zostały poddane procesowi wysokotemperaturowej korozji. Proces realizowano w piecu komorowym w środowisku powietrza (rys. 1). Eksperyment był przeprowadzany w temperaturach 500 i 900°C oraz czasach wytrzymania 2 i 4 godziny.

Stal 304 jest to austenityczna stal odporna na korozję i na większość kwasów utleniających. Jest najbardziej uniwersalnie wykorzystywaną stalą nierdzewną do tworzenia urządzeń kuchennych, mleczarskich, w branży piwowarskiej i innych gałęziach przemysłu spożywczego [3]. Stal 40H charakteryzuje się niezwykłą trwałością oraz zwiększoną odpornością na duże obciążenia. To specjalny gatunek stali stopowej konstrukcyjnej do ulepszania cieplnego o średniej hartowności, do hartowania powierzchniowego, będący niezbędnym surowcem w nowoczesnym przemyśle [6, 7]. Składy chemiczne stali zamieszczono w tabeli 1.

Tab. 1. Skład chemiczny badanych stali w % masowych [4, 5]

Stal	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	S	P
40H	0,36-0,45	0,17-0,37	0,5-0,8	0,8-1,2	max. 0,1	max. 0,3	max. 0,035	max. 0,035
304	max. 0,08	max 1,0	max. 2,0	18-20		8-10,5	max. 0,03	max. 0,045

Przygotowanie próbek polegało na odpowiednim przycięciu i wyszlifowaniu powierzchni. Widok próbek poddanych korozji przedstawiono na rysunku 2. Analizie poddano zmianę masy próbek po procesie korozji co wymagało wykonania pomiarów masy przed i po eksperymencie. Szczegółowe badania przeprowadzono dla wariantu temperatury 500°C ze względu na nietrwałość warstw powstałych przy temperaturze 900°C zwłaszcza na stali 40H. Badania obejmowały obserwacje aerologiczne, badania metalograficzne przekrojów powstałych warstw tlenkowych, analizę składu chemicznego i badania dyfrakcyjne.



Rys. 2. Widok pieca z umieszczonymi próbkami w trakcie eksperymentu
(1 – stal 304; 2- stal 40H)

3. Wyniki i omówienie badań

3.1. Obserwacje aerologiczne powierzchni

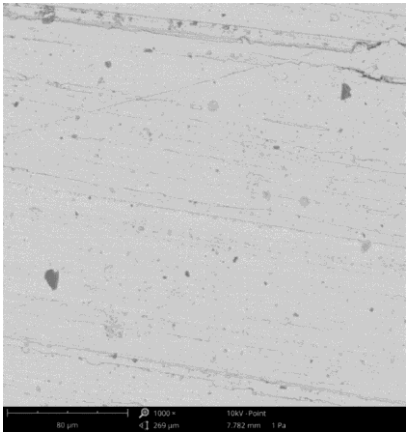
Pierwszy etap stanowiła obserwacja nieuzbrojonym okiem powierzchni próbek po procesie wysokotemperaturowej korozji. Widok poszczególnych próbek zamieszczono w tabeli 2. W przypadku stali 40H przy każdym wariancie widoczna jest bardzo wyraźnie powstała warstwa tlenkowa. Związane jest to z jej niewielką odpornością na korozję. Dla temperatury 900°C obserwuje się łuszczenie warstwy tlenków i odpadanie jej fragmentów. W przypadku stali 304 utlenianie przy temperaturze 500°C i czasie 2 godzin nie spowodowało powstania widocznych produktów korozji (co związane jest z jej odpornością na korozję), dopiero utlenianie przez 4 godziny jak i w wyższej temperaturze (900°C) wpłynęło na powstanie widocznych niewielkich efektów utlenienia.

Dalsze bardziej dokładne obserwacje wykonano na skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM). Widok poszczególnych powierzchni zamieszczono na rysunku 3.

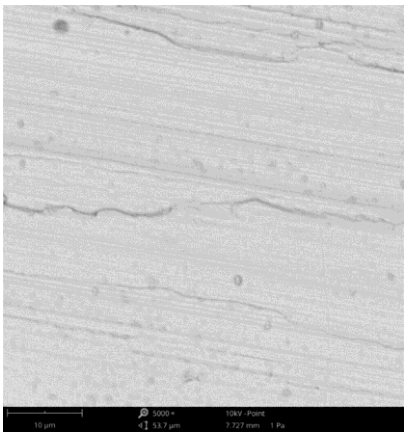
Na powierzchni stali 304 nie zaobserwowano wyraźnej warstwy tlenkowej (rys 3a i b). Widoczna jest praktycznie surowa powierzchnia ze śladami po wcześniejszym szlifowaniu. W przypadku stali 40H na powierzchni zaobserwowano zmianę tekstury oraz barwy. Obserwacje mikroskopowe wykazały obecność warstwy tlenkowej o charakterze porowatym (rys. 3 c i d). Nie obserwuje się rys ani innych śladów po przygotowawczej obróbce mechanicznej próbek do badań co potwierdza powstanie na powierzchni nowej warstwy.

Tab. 2. Zestawienie próbek po procesie wysokotemperaturowego utleniania (koro-
zji)

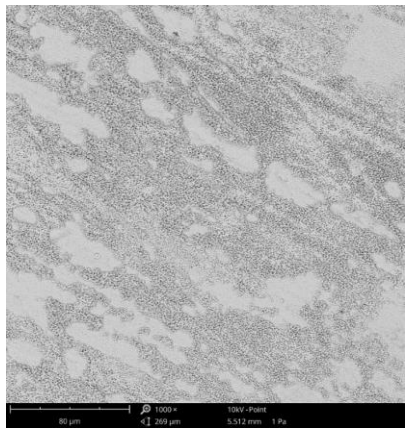
Stal	500°C		900°C	
	2h	4h	2h	4h
304				
40H				



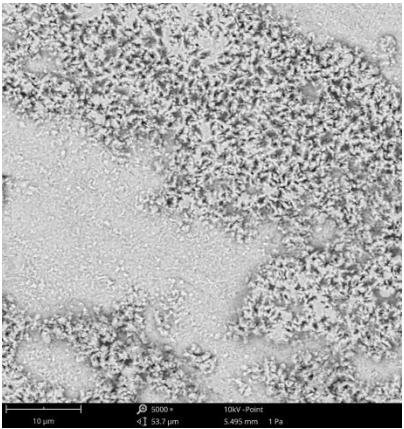
a)



b)



c)



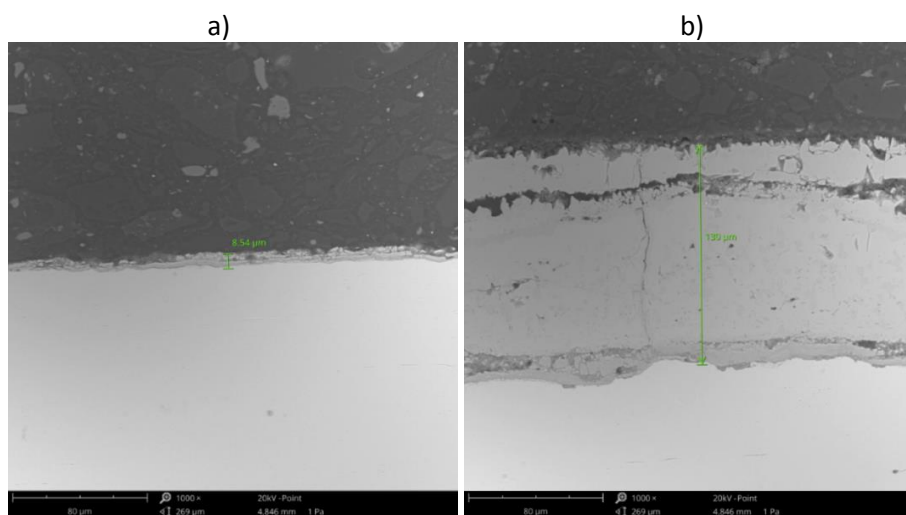
d)

Rys. 3. Obrazy SEM powierzchni utlenionych próbek przy 500°C i czasie 2 godziny:
a, b) stal 304; c, d) stal 40H

3.2. Obserwacje mikroskopowe

Kolejny etap badań obejmował obserwacje metalograficzne wykonanych zgłądów metalograficznych. Przygotowanie próbek do badań obejmowało przecięcie pod kątem prostym do powierzchni próbki, zatopienie w żywicy ułatwiającej wykonanie preparatyki, szlifowanie i następnie polerowanie próbek. Do obserwacji z wykorzystaniem elektronowego mikroskopu skaningowego wytypowano dwie próbki ze stali 40H gdzie była wyraźnie widoczna warstwa tlenków tj. dla czasów 4 godzin i temperatur 500 i 900°C. Widok uzyskanych przekrojów zamieszczono na rysunku 5. Zmierzono grubości powstałych warstw tlenkowych. Próbką wyjętą z 500°C miała grubość nieco ponad 8 μm (rys. 4a) natomiast próbka wyjęta z pieca o temperaturze 900°C posiadała grubość około 130 μm (rys. 4b). Przy tym samym czasie wytrzymania w piecu przyrost grubości warstwy tlenkowej przy temperaturze 900°C jest ponad 15 krotnie większy w stosunku do temperatury 500°C.

Warstwy tlenkowe w przypadku obu wariantów wykazywały budowę warstwową (rys 4), która odzwierciedla modelowy układ warstw tlenków na podłożu stopu żelaza (rys. 1).



Rys. 4. Mikrostruktury SEM przekroju warstw tlenkowych na stali 40H:
a) temp. 500°C/4h; b) temp. 900°C/4h.

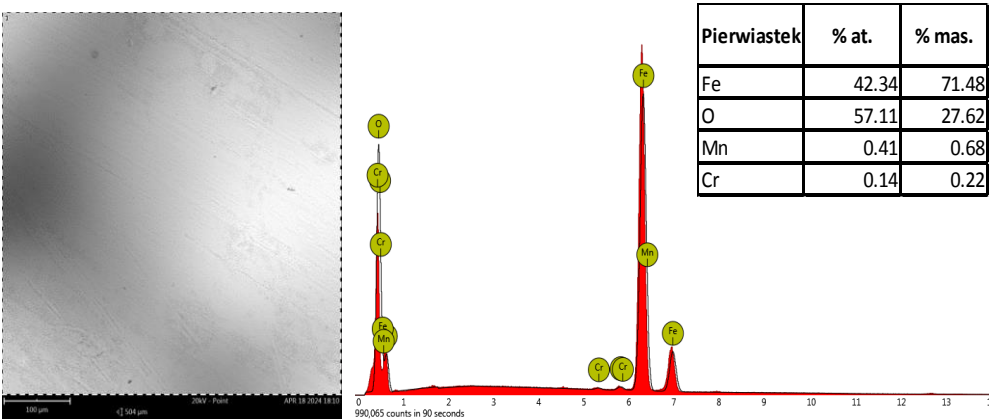
3.3. Analiza składu chemicznego próbek

Wykonując analizę składu chemicznego EDS w mikroobszarach określono składy chemiczne związków powstałych na powierzchni badanych próbek po wariacie utleniania przy temperaturze 500°C i czasie 2 godzin. Wyniki dla stali 40H zamieszczono na rysunku 5, a dla stali 304 na rysunku 6.

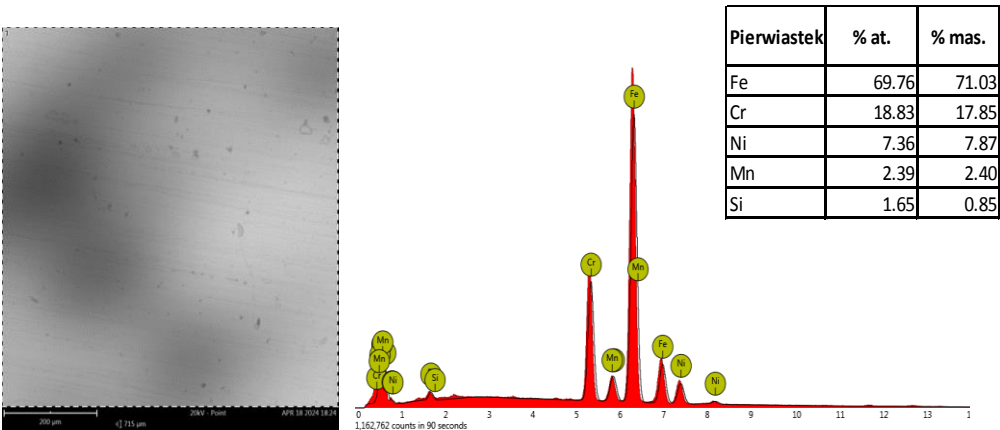
Dla próbki stali 40H otrzymany wynik wskazywał na dużą ilość tlenu i żelaza na powierzchni, co dowodzi obecności tlenków Fe_xO_y . Zarówno masowy jak i atomowy udział tych pierwiastków wskazuje na fakt możliwego występowania na powierzch-

ni tlenku Fe_3O_4 . Jednak złożony charakter warstwy tlenków może świadczyć na występowanie mieszaniny tlenków Fe_2O_3 i Fe_3O_4 .

Natomiast w przypadku próbki zestali 304 otrzymany wynik pokazał, że na powierzchni nie ma tlenu. Zarejestrowano duże stężenie chromu i niklu odpowiadające składowi chemicznemu stali (tab. 1.). To wskazuje na to, iż na powierzchni próbki nie tworzą się tlenki. Zarejestrowany skład odpowiada składowi chemicznemu stali 304.



Rys. 5. Wyniki analizy chemicznej EDS w mikroobszarze dla stali 40H

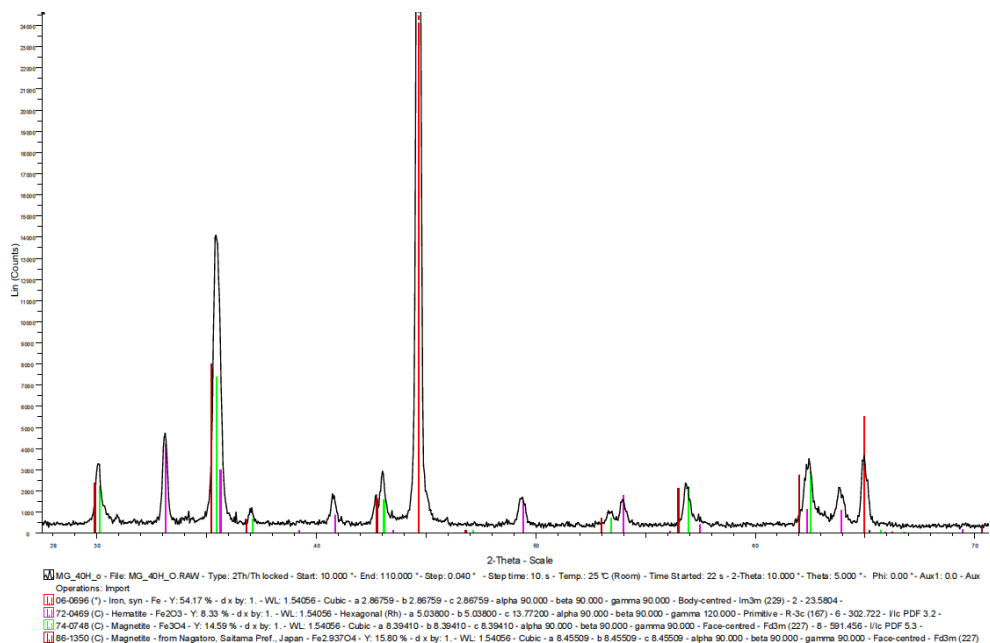


Rys. 6. Wyniki analizy chemicznej EDS w mikroobszarze dla stali 304

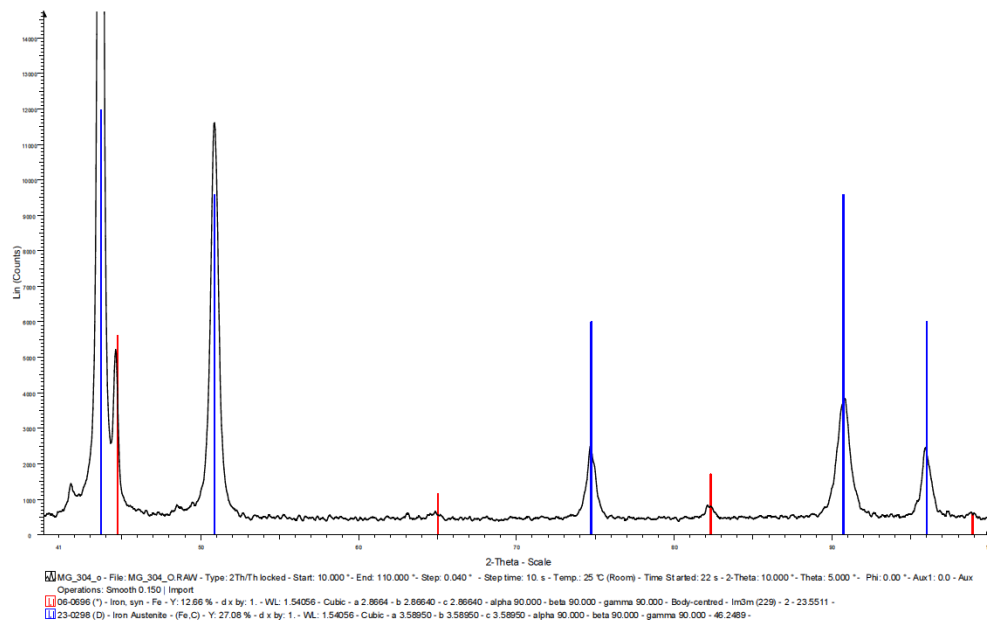
3.3. Badania dyfrakcyjne

W celu wykonania dokładnej identyfikacji związków chemicznych (tlenków) na powierzchni próbek przeprowadzono badania dyfrakcyjne. Pomiary wykonano na dyfraktometrze wykorzystując promieniowanie lampy o anodzie miedzianej dla próbek utlenianych przez 2 godziny przy temperaturze 500°C. Uzyskane zapisy pozwoliły na identyfikację faz na powierzchni badanych próbek. Wyniki badań dla stali 40H przedstawiono na rysunku 7. Obserwuje się piki dyfrakcyjne pochodzące od takich tlenków jak Fe_2O_3 i Fe_3O_4 co potwierdza złożoną budowę warstw tlenkowych

na podłożu stali. Można zauważyć również piki pochodzące od podłoża stalowego co świadczy, że warstwa nie jest bardzo gruba. W przypadku próbki ze stali 304 (rys. 8) nie obserwuje się pików pochodzących od tlenków co wskazuje na znacznie wyższą odporność na utlenianie (korozję).



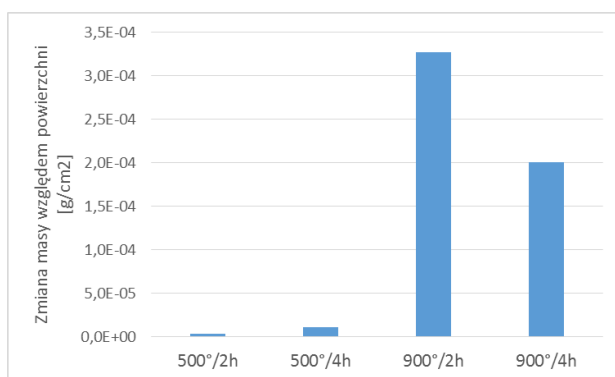
Rys. 7. Analiza fazowa powierzchni próbki ze stali 40H; (500°C/2h)



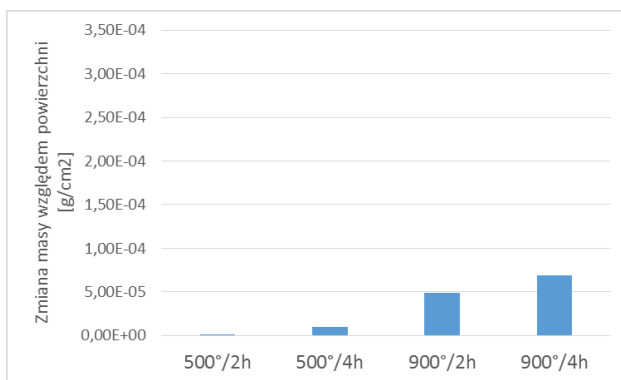
Rys. 8. Analiza fazowa powierzchni próbki ze stali 304; (500°C/2h)

3.5. Analiza zmiany masy

W celu określenia dynamiki procesu utleniania porównano początkowe i końcowe masy próbek po poszczególnych wariantach eksperymentu. Określono różnicę masy i odniesiono do powierzchni próbki, co pozwoliło na wyznaczenie wskaźnika pozwalającego ocenić dynamikę powstawania warstwy tlenkowej. Otrzymane wyniki zamieszczono w tabeli 3 oraz na rysunku 9. Dla próbek ze stali 40H zmiany masy były znacznie większe w stosunku do odpornej na korozję stali 304, gdzie zmiany były kilku krotnie mniejsze. Dla stali 40H po utlenianiu przy temperaturze 900°C przez 4 godziny zaobserwowano mniejszy przyrost masy niż po 2 godzinach, jest to związane z łuszczeniem i odpadaniem warstwy tlenkowej (patrz tab. 2). Analizując niewielkie przyrosty masy dla stali 304 można wywnioskować, że ulega one również korozji (utlenianiu) z tym, że dynamika jest nieporównywalna ze stalą 40H.



a)



b)

Rys. 9. Zmiany masy próbki w odniesieniu do powierzchni bocznej: a) stal 40H; b) stal 304

Tab. 3. Zestawienie wyników pomiarów zmian masy po procesie utleniania

40H		masa [g]				V			
Nr próbki	warunki korozji	przed	po	S [mm ²]	ρ [g/cm ³]	[mm ³]	[cm ³]	Δm [g]	$\Delta m/s$
1	500°/2h	19,747	19,751	1220	7,74	2550	25,5	0,004	3,28E-06
2	500°/4h	20,338	20,351	1248	7,76	2620	26,2	0,013	1,04E-05
3	900°/2h	15,322	15,649	1000	7,66	2000	20	0,327	3,27E-04
4	900°/4h	15,313	15,513	1000	7,66	2000	20	0,2	2,00E-04

304		masa [g]				V			
Nr próbki	warunki korozji	przed	po	S [mm ²]	ρ [g/cm ³]	[mm ³]	[cm ³]	Δm [g]	$\Delta m/s$
1	500°/2h	8,352	8,353	647,7	7,64	1093,1	25,5	0,001	1,54E-06
2	500°/4h	8,116	8,122	639,6	7,56	1073,6	26,2	0,006	9,38E-06
3	900°/2h	7,98	8,011	639,6	7,43	1073,6	20	0,031	4,85E-05
4	900°/4h	8,013	8,057	639,6	7,46	1073,6	20	0,044	6,88E-05

4. Posumowanie

Podsumowując otrzymane wyniki można zauważyć, że proces korozji nie jest tak oczywistym zjawiskiem. Zżeranie stali jakie mu się przypisuje jest procesem utleniania gdzie owszem podstawowego materiału na bazie żelaza (stali) ubywa, ale powstają inne związki zawierające żelazo. Jak wykazały badania w trakcie korozji masa badanych próbek nie malała z czasem korozji, tylko wręcz przeciwnie całkowita masa próbki rosła. Obserwacje powierzchni i badania metalograficzne wykazały, że tworzące się w trakcie korozji warstwy posiadają złożoną i bardzo zróżnicowaną budowę, która zależy od środowiska, składu chemicznego stali i czasu samej korozji. Porównanie stali 304 i stali 40H pod względem odporności na korozję wykazało, że obydwie stale uległy korozji. W przypadku stali 304 przyrosty warstwy tlenków są kilkakrotnie mniejsze w porównaniu ze stalą 40H co związane jest przede wszystkim z dużą zawartością chromu w stali, który odpowiada za odporność korozyjną. W przypadku analizy korozji w temperaturze pokojowej dla stali 304 należałoby się spodziewać praktycznie 100% odporności na korozję.

Podsumowując zżeranie stali przez korozję to nie jest całkowite znikanie żelaza. Żelazo zmienia swoją postać fazową ze składnika stali w związek z tlenem co jest zgodne ze stwierdzeniem, że w przyrodzie nic nie ginie. Proces korozji i produkty korozji są to zagadnienia, z którymi przemysł i wiele ośrodków badawczych jeszcze długo będą się zajmować.

Bibliografia

- [1] Zintegrowana Platforma Edukacyjna Ministerstwa Edukacji Narodowej. <https://zpe.gov.pl/>.
- [2] Pazdro K.M. Chemia podręcznik do kształcenia rozszerzonego w liceach. Warszawa 2014.

- [3] Strona internetowa Stowarzyszenia Stal Nierdzewna.
<https://www.stalenierdzewne.pl/>
- [4] PN-EN 10088-1:2024-06. Stale odporne na korozję -- Część 1: Wykaz stali odpornych na korozję
- [5] PN-EN ISO 683-2:2018-08. Stale do obróbki cieplnej, stale stopowe i stale automatowe -- Część 2: Stale stopowe do hartowania i odpuszczania
- [6] Portal Steel Trans. <https://steeltrans.com.pl/>
- [7] Blicharski M. Inżynieria materiałowa stal. WNT 2004.

TUTORING JUNIOR NA WIMIIP

I Sesja Naukowa Młodzi odkrywcy inżynierii metali

KOLORY KOROZJI

Julia ADAMSKA

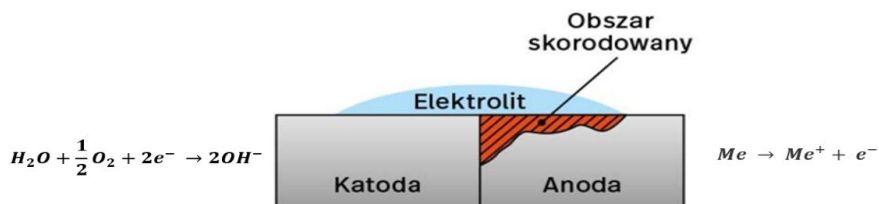
I Liceum Ogólnokształcące im. Króla Kazimierza Wielkiego w Bochni

Tutor AGH: dr inż. Izabela KALEMBA-REC

Nauczyciel: mgr Anna KUKUŁA-BIELECKA

1. Zjawisko korozji

Korozja - to proces powolnego niszczenia metali i ich stopów w wyniku oddziaływania ich z otaczającym środowiskiem. Środowisko to może być zarówno suche, jak i mokre (elektrolityczne). W środowisku naturalnym najczęściej mamy do czynienia z korozją w środowisku elektrolitów. W praktyce korozja ta przebiega w obecności tlenu rozpuszczonego w elektrolicie obecnym w miejscu styku dwóch metali. Dlatego też, podstawowym katodowym procesem korozyjnym jest redukcja tlenu. Zachodzi ona w roztworze na powierzchni fragmentu metalu. W przypadku wystąpienia różnicy między potencjałami fragmentów powierzchni metalu powstają ogniwa korozyjne, w których: na fragmentach o niższym potencjale – anodzie zachodzą reakcje utleniania, a z kolei na fragmentach o wyższym potencjale, czyli na katodzie zachodzą reakcje redukcji [1, 2]. Schemat ogniwa korozyjnego z reakcjami na anodzie i katodzie przedstawiono na rysunku 1.



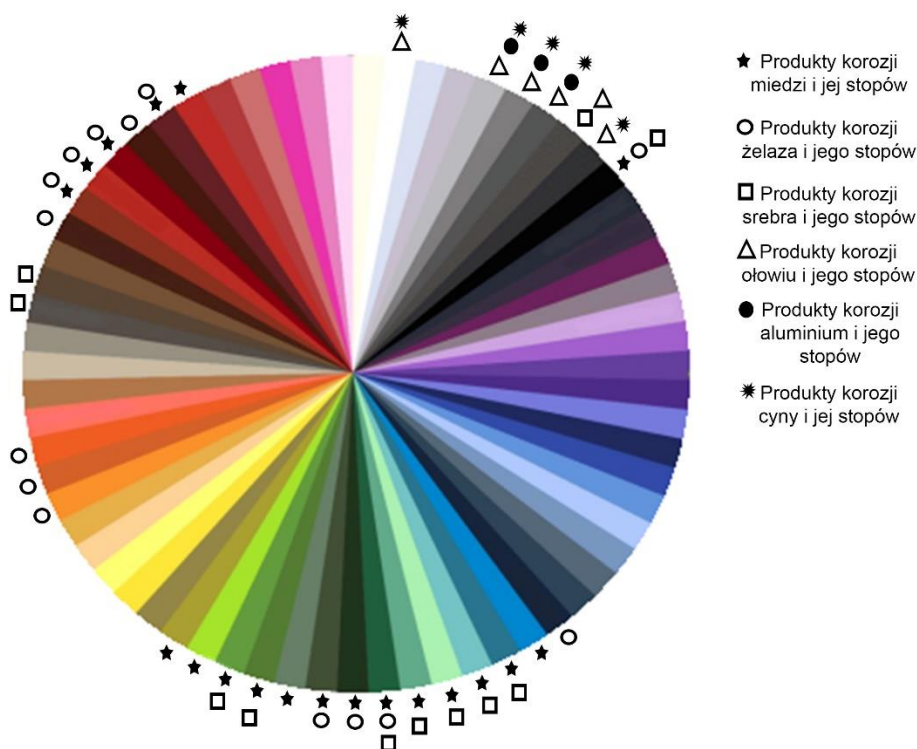
Rys. 1. Schemat ogniwa korozyjnego [3]

Na powstawanie korozji wpływa wiele czynników zależnych od materiału (np. jego składu chemicznego, struktury, stanu powierzchni), od środowiska (np. skład chemiczny, temperatura, wilgotność, obecność zanieczyszczeń), a także od konstrukcji i od czasu [1-3].

2. Produkty korozji i ich kolory

Proces korozyjny rozpoczyna się na powierzchni metalu. Początkowo powstaje bardzo cienka warstwa (najczęściej tlenków lub siarczków), która wraz z czasem się powiększa. Powstałe produkty korozji mogą doprowadzić do całkowitego zahamowania korozji lub całkowitego zniszczenia metalu. W pierwszym przypadku powstaje warstwa pasywna na powierzchni metalu (np. na aluminium), która chroni metal przed dalszymi procesami korozji. Jednak w większości metali warstwa skorodowana powiększa się i ma działanie destrukcyjne [1,2].

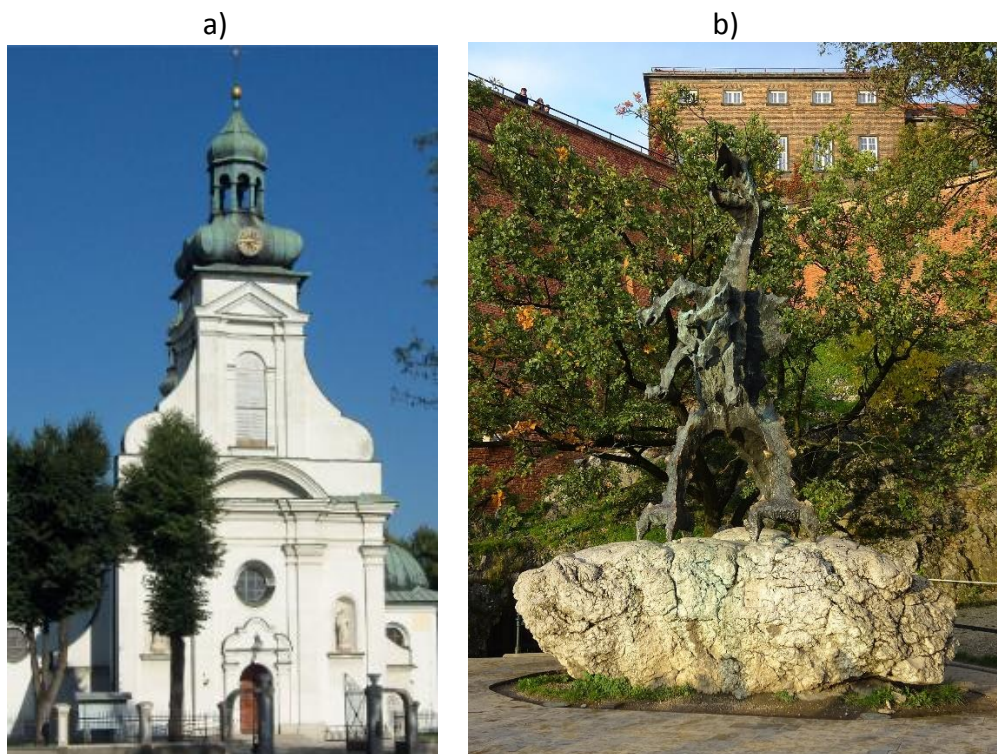
Produkty korozji metali i ich stopów charakteryzują się szerokim spektrum kolorów, od białego, przez odcienie pomarańczowego, czerwonego, zielonego i niebieskiego, aż do koloru czarnego (rys. 2).



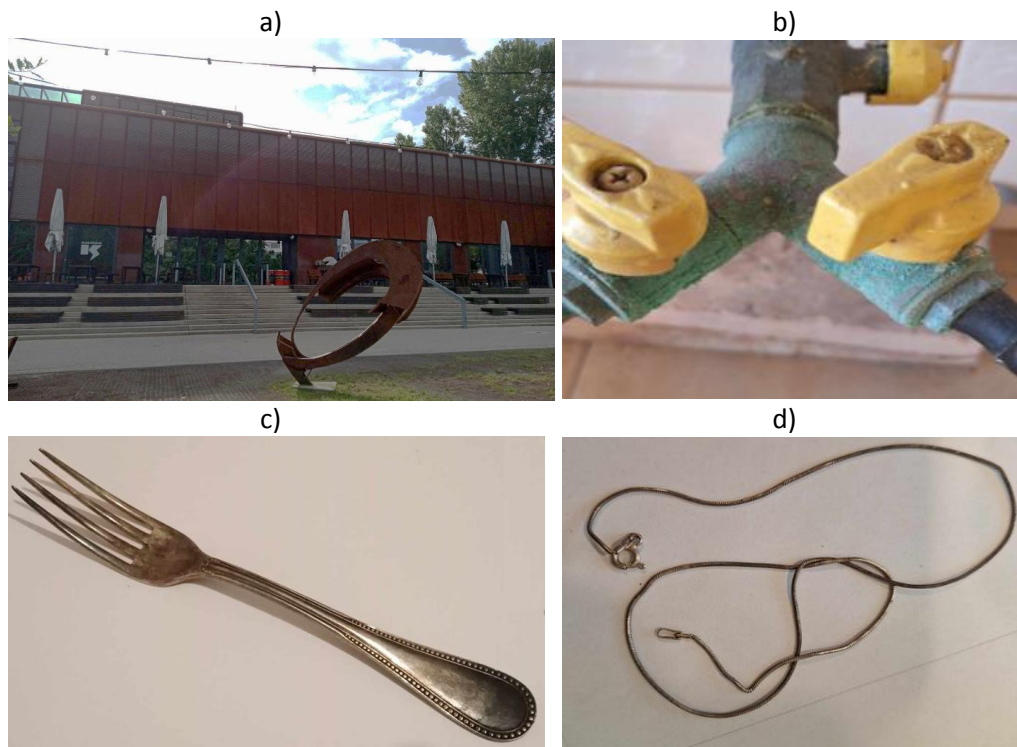
Rys. 2. Kolory produktów korozji wybranych metali i ich stopów

3. Dekoracyjny efekt korozji

Korozja powszechnie uznawana jest za zjawisko negatywne, jednakże w wielu przypadkach zjawiska korozyjne mogą być pożyteczne. Odpowiednie wykorzystanie oddziaływań korozyjnych może prowadzić do poprawy funkcjonowania lub nowych funkcjonalności materiału lub środowiska [4]. Jednym z walorów produktów korozji może być efekt dekoracyjny niektórych z nich. W ostatnich latach dość często wykorzystywana jest stal kortenowska (stal trudnordzewiejąca), która dzięki swojemu wyglądowi jest wykorzystywana w architekturze jako elementy elewacyjne lub jako dekoracje ogrodowe [5]. Jednakże z efektem dekoracyjnym produktów korozji spotykamy się na co dzień od wielu lat, często nawet o tym nie wiedząc. Zielone dachy, pomniki to efekt korozji stopów miedzi. Jednym z najpopularniejszych pomników pokrytych patyną jest Statua Wolności w Nowym Jorku. Na rysunku 3 przedstawiono zdjęcia z elementami z patyną, natomiast na rysunku 4 pokazano inne kolory produktów korozji wokół nas.



Rys. 3. Patyna a) dach Kościoła pw. Nawrócenia Świętego Pawła w Uściu Solnym b) Smok Wawelski - rzeźba Bronisława Chromeo [6]



Rys. 4. Produkty korozji a) pomarańczowe (stal kortenowska na elewacji Klubu Studio na Miasteczku Studenckim AGH) b) zielone (mosiężny zawór gazowy w laboratorium chemicznym KIPiAM WIMiP), c) i d) czarne (srebrny widelec i łańcuszek)

4. Badania własne – sztuczna patyna

4.1. Cel

Celem badań było wytworzenie sztucznej patyny w różnych kolorach na miedzi.

4.2. Opis eksperymentu

Sztuczną patynę wytworzono metodą elektrolityczną (w oparciu o publikację [7]). Zastosowano 3 różne elektrolity: węglan sodu, fosforan(V) sodu i chlorek wapnia. Na rysunku 5 przedstawiono zdjęcie układu do wytworzenia patyny.

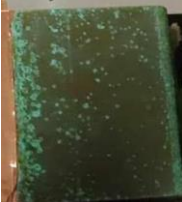


Rys. 5. Zdjęcie układu zastosowanego do wytworzenia sztucznej patyny

4.3. Wyniki

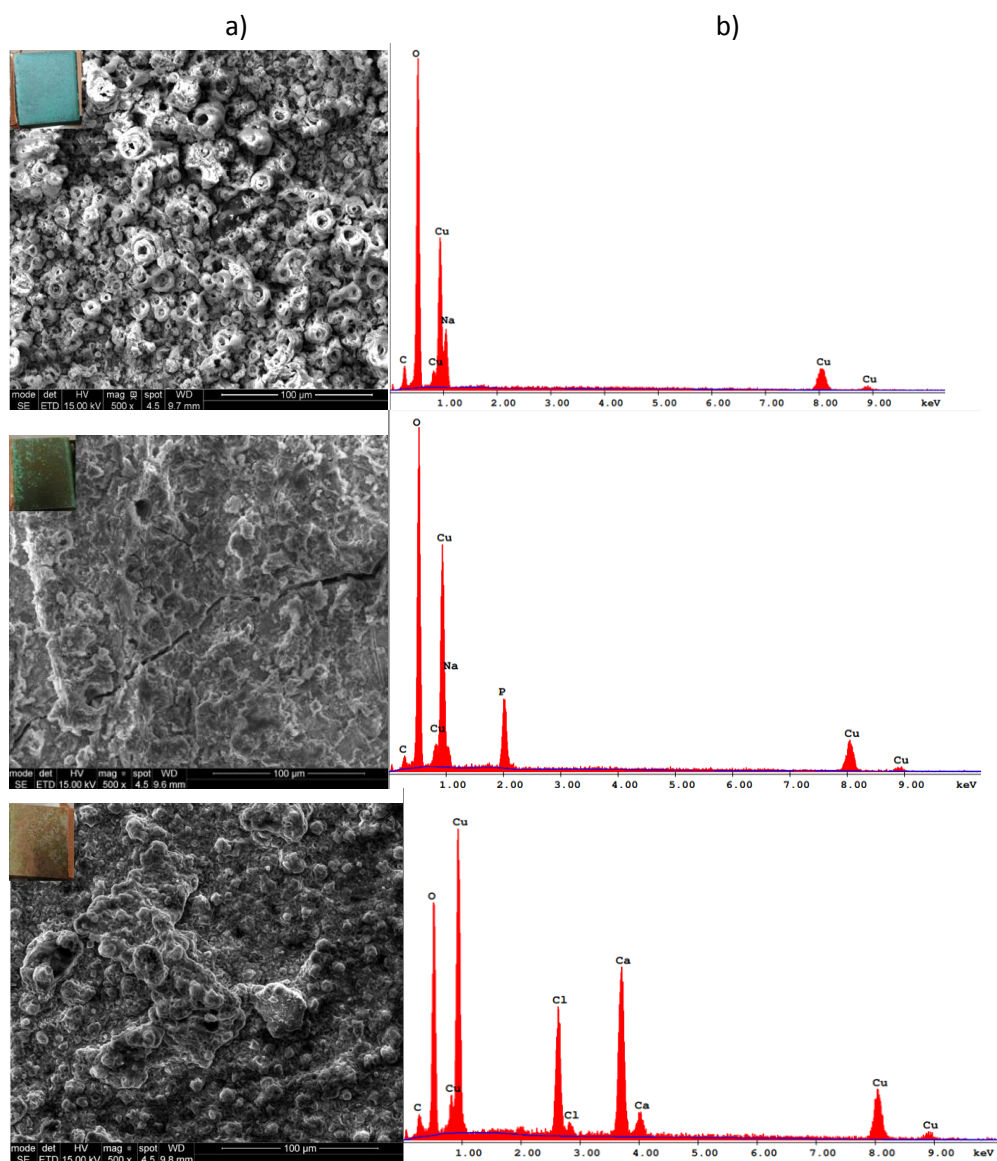
Zastosowanie trzech różnych odczynników chemicznych pozwoliło na uzyskanie trzech różnych kolorów patyny na miedzi. W tabeli 1 zestawiono uzyskane kolory patyny.

Tab. 1. Zestawienie uzyskanych kolorów patyny

Kolor	Zdjęcie	Elektrolit	Reakcja [6]
Niebieski		Węglan sodu Na_2CO_3	$6Cu_2O + 8CO_2 + 3O_2 + 4H_2O \rightarrow 4Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$
Morski		Fosforan sodu Na_3PO_4	$4Cu_2O + P_4O_{10} + 2O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Cu_2(PO_4)OH$
Jasno-zielony		Chlorek wapnia $CaCl_2$	$2Cu_2O + 2Cl^- + O_2 + 4H_2O \rightarrow 2Cu_2(OH)_3Cl + 2OH^-$

4.4. Kolory w biało-czarnym świetle skaningowej mikroskopii elektronowej

Dodatkowo próbki miedzi z wytworzoną sztucznie patyną poddano obserwacjom za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Inspect S50. Skaningowy mikroskop elektronowy pozwala na uzyskanie obrazu próbki o dużym powiększeniu i z wysoką rozdzielczością, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie obrazu przestrzennego. SEM nie tworzy obrazów o rzeczywistych kolorach. Uzyskane obrazy są czarno-białe. Na rysunku 6a pokazano kolorową patynę widzianą za pomocą



Rys. 6. a) Mikrofotografie powierzchni patyny (SEM) oraz b) analiza składu chemicznego (EDS)

skaningowego mikroskopu elektronowego. Patyna koloru niebieskiego charakteryzuje się bardzo rozbudowaną nieregularną powierzchnią, pokrytą kraterami. Z kolei patyna koloru morskiego ma powierzchnię bardzo chropowatą, nieregularną z pęknięciami. Natomiast powierzchnia patyny koloru jasnozielonego jest również chropowata, rozbudowana z małymi porami.

Zastosowany do badań mikroskop SEM był wyposażony w detektor EDS, służący do analizy składu chemicznego. Stąd sprawdzono skład chemiczny uzyskanej patyny. Na rysunku 6b zamieszczono wyniki analizy w formie spektrum przedstawiającego pierwiastki zawarte w patynie. Wyniki potwierdzają obecność miedzi, tlenu oraz pierwiastków zawartych w elektrolicie.

5. Podsumowanie

Powszechnie korozja uznawana jest za zjawisko negatywne, jednakże w wielu przypadkach zjawiska korozyjne mogą być pożyteczne. Jednym z plusów korozji jest dekoracyjny efekt niektórych produktów korozji. Takie produkty korozji możemy spotkać wokół nas albo samemu spróbować wytworzyć.

Bibliografia

- [1] Blicharski M. Inżynieria powierzchni. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2021.
- [2] Baszkiewicz J., Kamiński M. Korozja materiałów. Wydawnictwo PW, 2006.
- [3] Strona internetowa: <https://www.lakiernictwo.net/dzial/145-antykorozyja/artykuly/ogniwa-korozyjne> data dostępu: 24.04.2024
- [4] Strona internetowa: <https://psk.org.pl/aktualnosci/webinar-pozytki-z-korozji-podsumowanie>, data dostępu: 24.04.2024
- [5] Strona internetowa: <https://cortena.pl/stal-corten/>, data dostępu: 24.04.2024
- [6] fot. Mach240390, wikimedia.org, licencja: CC 4.0
- [7] Kuntzleman T. i in. Rapid Formation of Copper Patinas: A simple chemical demonstration of why the Statue of Liberty is green. Journal of Chemical Education 97, 2020.



TUTORING JUNIOR NA WIMIIP

I Sesja Naukowa Młodzi odkrywcy inżynierii metali

CO GRYZIE ŚRUBKI? KOROZJA MIĘDZYKRystaliczna W STALACH NIERDZEWIEJĄCYCH AUSTENITYCZNYCH I FERRYTYCZNYCH

Wojciech PANOCHA

II Liceum Ogólnokształcące im. Hetmana Jana Tarnowskiego w Tarnowie

Tutor AGH: dr hab. inż. Janusz KRAWCZYK, prof. AGH

Nauczyciel: mgr Edyta CIURUŚ

Streszczenie

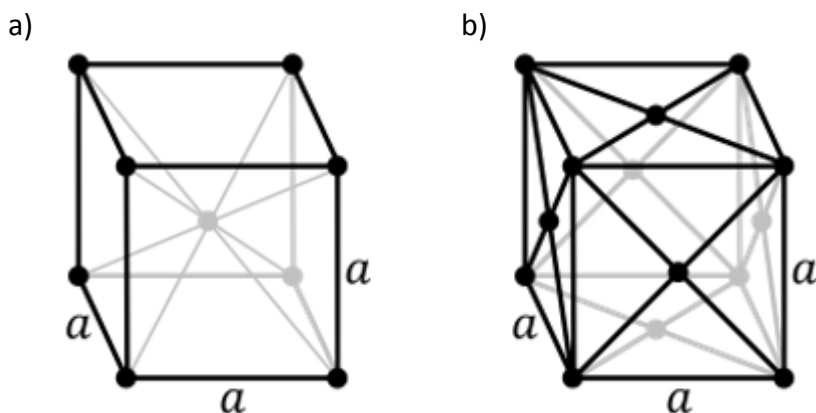
Celem artykułu jest przedstawienie tematyki korozji w elementach złącznych ze stali nierdzewiejących i powodu obecności tego zjawiska. Zdefiniowano pojęcie stali nierdzewiejących, ich składu chemicznego, najważniejszych właściwości oraz przedstawiono zasady podziału na stal ferrytyczną i austenityczną. Omówiono proces produkcji elementów złącznych z tego materiału, a także metody badań tych elementów. Podano definicję zjawiska korozji i przedstawiono problem, jaki ona stanowi. Wymieniono również najważniejsze i najczęstsze rodzaje korozji, jej przyczyny, a także metody zapobiegania temu zjawisku. Artykuł jest oparty o spostrzeżenia z wizyty w firmie Solvera Gawel Technology S.A, która jest liderem produkcji elementów złącznych.

1. Stal nierdzewiejąca

Stal nierdzewiejąca jest materiałem często używanym do produkcji między innymi naczyń kuchennych, sztućców, narzędzi chirurgicznych czy zbiorników na wyroby z ropy naftowej. Wynika to z jej odporności na korozję, w szczególności gazową oraz w cieczach. Taka stal powinna zawierać dodatek chromu, którego znajduje się w niej co najmniej 10% masowych, jednakże najczęściej w takich stalach zawartość wagowa tego pierwiastka wynosi ok. 18% [1,2].

1.1. Podział stali odpornych na korozję

Wyróżniamy cztery podstawowe rodzaje stali odpornych na korozję: stal ferrytyczna (rys. 1a), stal austenityczna (rys. 1b), stal martenzytyczna oraz stal ferrytyczno-austenityczna (tzw. duplex). W niniejszym artykule skupiono się na dwóch pierwszych stalach. Stal austenityczna zawiera nikiel, podczas gdy stal ferrytyczna nie posiada takiego dodatku stopowego. Nikiel pozwala na utrzymanie struktury austenitu w temperaturze pokojowej, co daje materiałowi o takiej strukturze większą plastyczność oraz właściwości paramagnetyczne (zamiast ferromagnetycznych) [1,2].



Rys. 1. Porównanie struktury krystalicznej: a) ferrytu, b) austenitu

1.2. Czy warunkowana jest odporność na korozję?

Zarówno stal ferrytyczna, jak i austenityczna zawdzięcza swoją odporność na korozję chromowi. Warstwa tlenku chromu dobrze zabezpiecza materiał przed agresywnymi czynnikami powodującymi korozję. Daje to lepszą odporność na korozję niż pokrywanie stali powłoką antykorozyjną np. chromowanie lub niklowanie [1, 2].

1.3. Korozja stali nierdzewiejących

Chociaż stal austenityczna i ferrytyczna są odporne na korozję wywołaną czynnikami atmosferycznymi, to są one podatne na szczególny rodzaj korozji – korozję międzykrystaliczną. Przebiega ona po granicach ziaren, z których złożone są materiały polikrystaliczne, przez wydzielanie się węglików chromu powstają strefy zubożone w chrom, co jest przyczyną tworzenia się mikroogniw. Taka korozja skutkuje spadkiem wytrzymałości oraz ciągliwości. Można ją zniwelować na kilka sposobów. Między innymi można zmniejszyć zawartość węgla do poniżej 0,03% lub dodać do stopu pierwiastki o większym powinowactwie do węgla. Przykładami takich pierwiastków są tytan czy niob. Inną przyczyną tworzenia się mikroogniw korozyjnych może być różnica w potencjale elektrochemicznym mikroobszarów o różnym stopniu odkształcenia [1, 2].

1.4. Charakterystyka materiału do badań

Wykonano badania na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie na elementach złącznych, które zostały scharakteryzowane w pracy [3]. Przygotowano do badań pięć kompletów zgładów metalograficznych wykonanych odpowiednio: ze stali austenitycznych zgłądy 1, 2, 3 i 4 oraz ze stali ferrytycznej zgłąd 5. Próbkki zostały uprzednio przecięte i zatopione w żywicy przewodzącej (rys. 2).



Rys. 2. Obraz zgładów metalograficznych: od lewej 1, 2, 3, 4 i 5

2. Elementy złączne

Tytuł niniejszej pracy odnosi się do tzw. „śrubek”, lecz dotyczy on dokładniej rzecz ujmując elementów złącznych. Nazywamy tak wszelkiego rodzaju śruby, wkręty, nity, kołki, gwoździe. Śruby ze stali odpornych na korozję nie są tak powszechnie stosowane jak ich odpowiedniki ze stali konstrukcyjnej ze względu na stosunkowo wysoką cenę, jednakże możemy spotkać je w produktach wysokiej jakości, w których ich ewentualna wymiana jest utrudniona. Mowa tu na przykład o samochodach, AGD, wyrobach elektronicznych, a także w budownictwie wodnym.

W zależności od rodzaju i materiału elementu złącznego procesy produkcyjne mogą być różne, jednakże można wyróżnić pewne główne etapy, które można zaobserwować prawie w każdej fabryce. Opierając się na działaniu fabryki firmy Solvera można stwierdzić, że takim procesem jest na przykład tłoczenie – operacja formowania łba, następnie w przypadku śrub konieczną operacją jest walcowanie – wytwarzanie gwintu.

3. Badania wyrobów ze stali odpornych na korozję

W obecnych czasach posiadamy ogromne możliwości badawcze w inżynierii materiałowej.

3.1. Komora solna

Jednym z łatwiejszych sposobów na przetestowanie odporności na korozję jest umieszczenie próbek w komorze solnej. Są one poddawane przez określony czas działaniu mgły solnej symulującej w przyspieszeniu wpływ warunków atmosferycznych np. na wyroby stalowe (rys. 3).



Rys. 3. Komora solna ASCOTT S450 XP [4]

3.2. Pomiar twardości metodą Vickersa

Dla wyrobów stalowych często ważnym parametrem jest twardość – odporność na miejscowe odkształcenia trwałe. Metoda Vickersa polega na wgniataniu w wybrane miejsce węgelnika diamentowego w kształcie ostrosłupa o podstawie

kwadratu. Istotnym wynikiem w tej próbie są wymiary, a konkretnie przekątne, od-
cisku, jakie wgłębnik pozostawił w materiale.

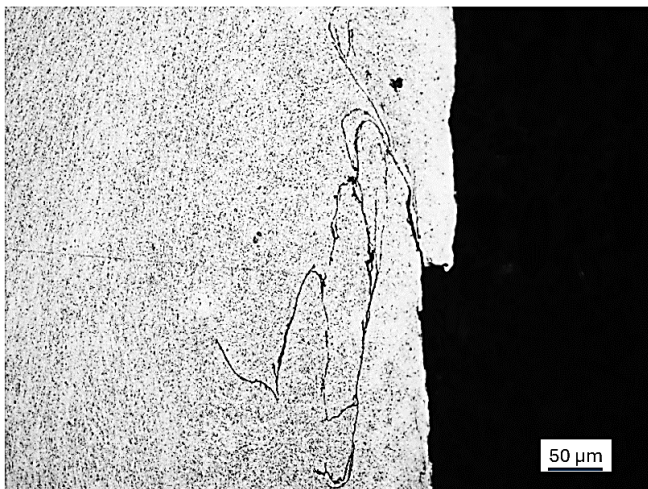
Na Wydziale Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej AGH przeprowadzo-
no pomiary twardości na próbkach przy działaniu siły o wartości 294,2 N (HV 30).
Uzyskane wyniki zostały zaprezentowane w tabeli 1. Jak widać element złączny ze
stali ferrytycznej nie charakteryzuje się istotnie różną twardością inną, niż elementy
złączne wykonane ze stali austenitycznej.

Tab. 1. Wyniki pomiaru twardości HV 30

	Pr 1	Pr 2	Pr 3	Pr 4	Pr 5
Pomiar 1 (prze- kątna 1)	242	244	230	227	230
Pomiar 2 (przekątna 2)	235	231	223	216	222
Średnia	238	237	225	221	226

3.3. Obserwacja powierzchni próbki z użyciem mikroskopu optycznego

Mikroskop świetlny jest dobrym narzędziem do ewentualnych efektów korozji
międzykrystalicznej na zgłędach metalograficznych. Badania metalograficzne wyko-
nano na elementach złącznych po ich testach w komorze solnej. Objawem korozji
są pęknięcia o charakterystycznym kształcie. Udało się zaobserwować takie pęknię-
cia w przypadku zgłędów metalograficznych wykonanych z elementu złącznego 2
wykonanego ze stali austenitycznej (rys. 4) oraz ze stali ferrytycznej wykonanego
z elementu złącznego 5 (rys. 5). W przypadku elementu złącznego 2 dokumentację
wykonano po próbie trawienia, która ujawniła efekty odkształcenia plastycznego
materiału podczas kształtowania gwintu. Wskazuje to, że tzw. zawalcowania mate-
riału mogą być zarodkami rozwoju pęknięć wspomaganych efektami korozyjnymi.



Rys. 4. Rozwój pęknięcia na próbce 2 (stal austenityczna), zgład trawiony, pow. obiektywu 50x



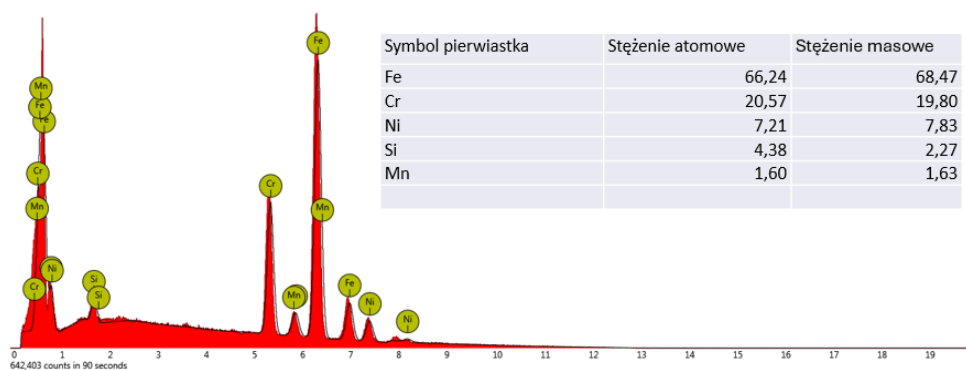
Rys. 5. Rozwój pęknięcia na próbce 5 (stal ferrytyczna), zgład nietrawiony, pow. obiektywu 50x

3.4. Wyniki badań przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego

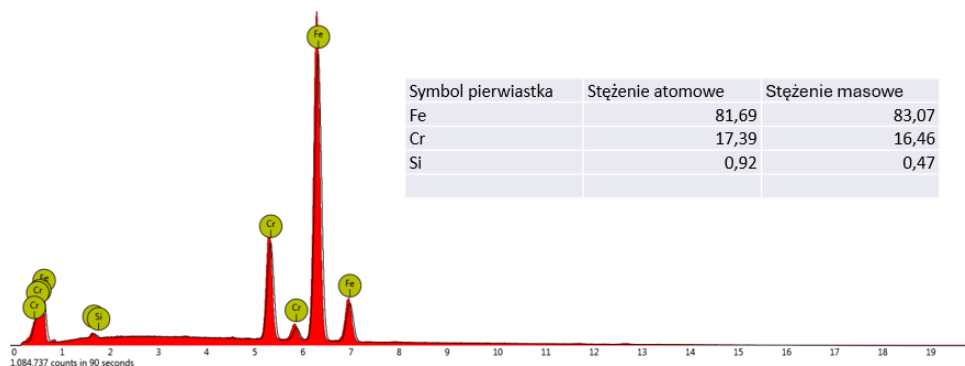
Przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego, nie tylko można użyć większego powiększenia, ale również skorzystać np. z mikroanalizy składu chemicznego (EDS). Aby uzyskać możliwość analizy preparaty badawcze powinny być przewodzące. Na rysunku 6 przedstawiono obraz umieszczonych w komorze elektronowego mikroskopu skaningowego zgładów metalograficznych poddanych analizie. Mikroanaliza składu chemicznego wskazała, że w przypadku próbki 2 mamy do czynienia ze stalą austenityczną (zawartość niklu około 7,5% - rys. 7), natomiast próbka 5 z uwagi na pomijalnie małą zawartość niklu jest na pewno wykonana ze stali ferrytycznej (rys. 8).



Rys. 6. Przykładowe umieszczenie próbek w mikroskopie



Rys. 7. Wykres i tabela z wynikami EDS dla próbki 2

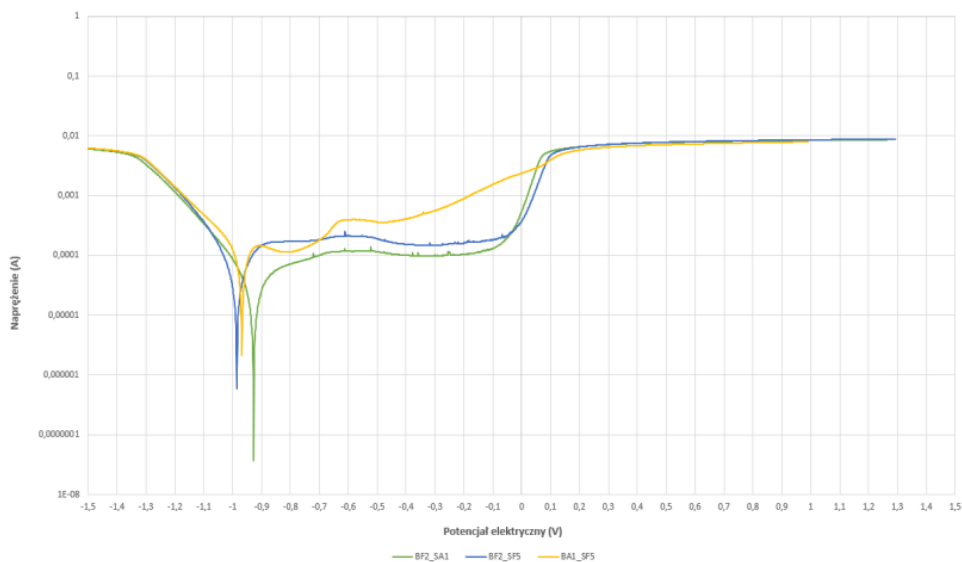


Rys. 8. Wykres i tabela z wynikami EDS dla próbki 5

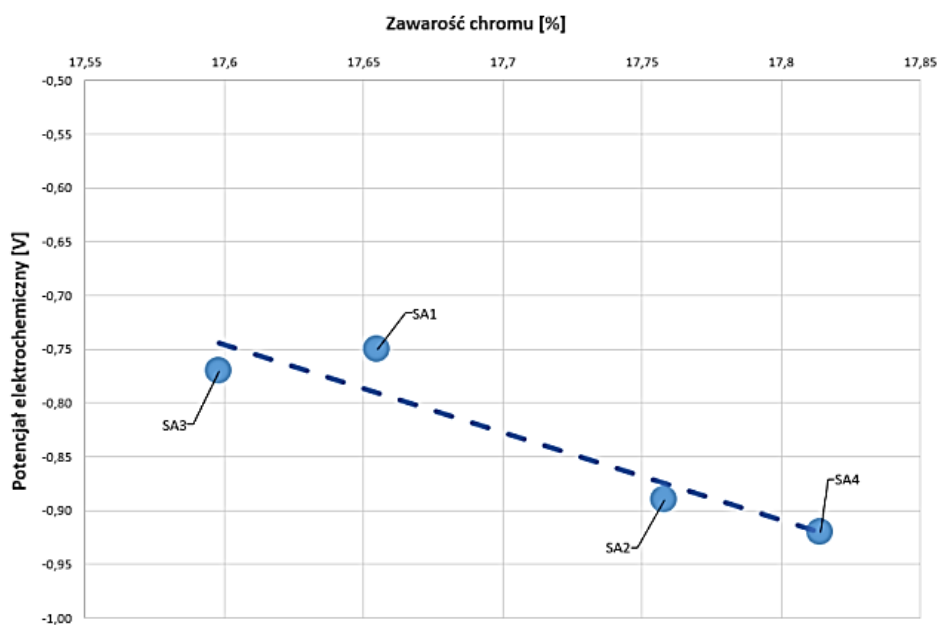
3.5. Badanie potencjału elektrochemicznego

Badania elektrochemiczne produktów ze stali odpornych na korozję mogą dostarczyć nam bardzo ciekawych, a nawet pozornie sprzecznych wniosków. W naczyniu z roztworem na przykład chlorku sodu podpiętym do dwóch elektrod umieszczono elementy złączne. Następnie stopniowo zwiększano napięcie prądu między elektrodami i zarejestrowano zmiany natężenia prądu (rys. 9).

Mniejszy potencjał przebicia mają próbki ze stali ferrytycznych, co oznacza mniejszą odporność na korozję ogólną niż stal austenityczna [5]. Jednakże ciekawe wnioski możemy wyprowadzić biorąc pod uwagę również inne czynniki, np. wpływ zawartości chromu na potencjał elektrochemiczny przebicia (rys. 10). Można się było spodziewać, że wraz ze wzrostem zawartości chromu, który ma sprzyjać odporności korozyjnej potencjał elektrochemiczny będzie bliższy zeru. Wykres zamieszczony na rysunku 10 wydaje się jednak wskazywać na odwrotną zależność. Jednakże chrom działając porywająco dawać powinien widoczny na rysunku 10 efekt. Natomiast pasywacja jest kolejnym czynnikiem sprzyjającym odporności na korozję



Rys. 9. Krzywe potencjału elektrochemicznego [3]: kolor zielony – element złączny ze stali austenitycznej, kolor niebieski i żółty – elementy złączne ze stali ferrytycznej



Rys. 10. Wykres zależności potencjału elektrochemicznego od zawartości procentowej chromu w próbkach austenitycznych [3]

4. Podsumowanie

Stal nierdzewiejąca to bez wątpienia ważny wynalazek dla człowieka. Wiele gałęzi inżynierii korzysta z niej w celu zwiększenia żywotności pewnych rozwiązań

technologicznych, a niektóre bez takich stali byłyby wręcz niemożliwe do wdrożenia. Jak jednak wiemy, nie ma doskonałych tworów ludzkich, a stal odporna na korozję nie należy do wyjątków. Nie wyeliminujemy korozji w stu procentach, a przez dodawanie chromu do stali narażamy się także na niebezpieczeństwo korozji międzykrystalicznej.

Na szczęście dzięki wszelkiego rodzaju badaniom możemy zauważyć kilka rzeczy, takich jak miejsca, w których korozja występuje najczęściej, korelacje zawartości chromu do potencjału elektrochemicznego, czy sam fakt, że chrom jest niezbędnym składnikiem stali nierdzewiejących. Między innymi takie oraz inne, mniej oczywiste prawidłowości pozwalają naukowcom i inżynierom na wytwarzanie i wdrażanie coraz to bliższych doskonałości materiałów.

Bibliografia

- [1] Blicharski M.: Inżynieria materiałowa Stal, PWN, 2024.
- [2] Pacyna J. (red.): Metaloznawstwo Wybrane zagadnienia, Wyd. AGH, 2005.
- [3] Krawczyk P.: Technologia wytwarzania i montażu elementów złącznych dla AGD w aspekcie odporności korozyjnej, promotor: J. Krawczyk, Kraków AGH 2023.
- [4] Solvera.pl, materiały promocyjne.
- [5] Domaradzki M.: „Ocena przyczyn obniżonej odporności na korozję wyrobów ze stali nierdzewiejącej, promotor: J. Krawczyk, Kraków AGH 2022.

Podziękowania

Dziękujemy Panu dr. inż. Mariuszowi Skórze za udostępnienie materiału badawczego oraz zorganizowanie pobytu w Firmie Solvera – Gawel Technology oraz pasjonującą opowieść o procesie technologicznym produkcji elementów złącznych.

Dziękujemy Panu dr. inż. Łukaszowi Frociszowi za instrukcję oraz pomoc w zakresie przygotowywania zgłędów metalograficznych.

Dziękujemy Panu dr. inż. Krzysztofowi Pańcikiewiczowi za instrukcję oraz pomoc w wykonaniu badań na skaningowym mikroskopie elektronowym.

Dziękujemy Panu dr. inż. Mateuszowi Kopyściańskiemu za instrukcję oraz pomoc w zakresie badań potencjału elektrochemicznego.

Dziękujemy Panu dr. inż. Grzegorzowi Michcie prodziekanowi Wydziału Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej za umożliwienie oraz motywowanie do przygotowania niniejszej pracy.



TUTORING JUNIOR NA WIMIIP

I Sesja Naukowa Młodzi odkrywcy inżynierii metali

WPŁYW OSADZANYCH ELEKTROLITYCZNIE POWŁOK NI NA CHROPOWATOŚĆ POWIERZCHNI METALOWYCH ELEMENTÓW DRUKOWANYCH W LPBF

Marcel ŚLUSARCZYK

XLIV Liceum Ogólnokształcące im. ks. Stanisława Konarskiego w Krakowie

Tutor AGH: dr inż. Piotr LEDWIG

Nauczyciel: mgr Elżbieta KORZENIAK

Streszczenie

Technologie druku 3D pozwalają na wytwarzanie skomplikowanych elementów. Jednak jednym z ograniczeń jest znaczna chropowatość powierzchni. W pracy postanowiono zbadać wpływ elektrolitycznie nanoszonych powłok Ni na jakość powierzchni stopu metalicznego, wytworzonego w procesie laserowego selektywnego spajania warstwy złoża proszku (LPBF). W LPBF wytworzono podłoża ze zmieszanego proszku stali 316L i Inconelu 625 w kształcie prostokątów o wymiarach 10 mm × 15 mm × 3 mm, a następnie pokryto je powłoką Ni. Zbadano wpływ natężenia prądu oraz czasu osadzania. Wytworzone próbki scharakteryzowano przy pomocy profilometru optycznego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego. Badania wykazały, że za chropowatość powierzchni materiałów drukowanych odpowiadają nieprzetopione cząstki proszku. Naniesienie powłok spowodowało zmniejszenie ogólnych nierówności powierzchni poprzez pokrycie cząstek warstwą Ni, co zostało potwierdzone przez zmniejszenie wartości R_t oraz obserwacje mikroskopowe.

1. Wstęp

Technologia Laserowego selektywnego spajania warstwy złoza proszku (LPBF, ang. Laser Powder Bed Fusion) jest jedną z najważniejszych metod druku 3D z materiałów metalicznych. Polega ona na selektywnym stapianiu złoza proszku, warstwa po warstwie przy użyciu lasera na podstawie cyfrowego modelu. Możliwości technologii LPBF są wykorzystywane w branżach takich jak lotnicza, samochodowa i kosmiczna, w których potrzebna jest precyzja kształtu, niska porowatość i wysoka wytrzymałość mechaniczna wytworzonych materiałów metalicznych. Zaletą druku 3D jest możliwość wytwarzania zróżnicowanych i nieregularnych kształtów, które są trudne lub niemożliwe do uzyskania przy pomocy innych metod. Technologia ta jest często stosowana przy wytwarzaniu prototypów, w produkcji niskoseryjnej oraz do wytwarzania elementów o skomplikowanym kształcie, a szczególnie znajduje zastosowanie przy wytwarzaniu kanałów chłodzących oraz wyrobów o obniżonej masie.

Ograniczeniem technologii LPBF jest niewielka szybkość wytwarzania, ograniczone wymiary komory roboczej, wysokie naprężenia własne oraz chropowatość powierzchni. Uzyskiwana w procesie LPBF jakość powierzchni ściśle zależy od parametrów procesu [1, 2], parametrów maszyny takich jak wielkość plamki lasera, jakości i wielkości użytego proszku, geometrii elementu oraz jego ułożenia na platformie budowania. Najczęstszymi bezpośrednimi przyczynami chropowatości jest wtapienie się cząstek proszku w powierzchnię oraz niedopasowanie modelu do geometrii ścieżek lasera.

W celu zmniejszenia chropowatości elementu po wydruku stosuje się metody takie jak obróbka ubytkowa, polerowanie, piaskowanie, śrutowanie, polerowanie chemiczne i elektrochemiczne [3]. Większość tych metod polega na usuwaniu warstwy materiału z powierzchni elementu co powoduje zmniejszenie jego wymiaru. Metody ubytkowe nie zawsze mogą być stosowane ze względu na skomplikowany kształt elementów oraz trudny dostęp dla narzędzi. Metodami alternatywnymi, które mogą zostać użyte do zmniejszenia chropowatości powierzchni są metody nakładania warstw na powierzchnię. Jednym z powszechnie stosowanych procesów jest osadzanie elektrolityczne (galwanizacja). Proces osadzania elektrolitycznego polega na wytwarzaniu warstwy metalu na podłożu materiału przewodzącego przy pomocy redukcji jonów metalu za pomocą prądu elektrycznego. Do zalet procesu należą m. in. niska temperatura procesu, dobra adhezja powłok do podłoża, brak ingerencji w materiał podłoża oraz wysoka czystość nakładanych powłok [4, 5].

Niniejsza praca rozwija zagadnienia związane z elektrolitycznym osadzaniem powłok na elementy drukowane. W pracy przedstawiono wpływ czasu oraz prądu osadzania elektrolitycznego powłok Ni na chropowatość oraz morfologię powierzchni elementów metalowych wytworzonych w LPBF. Zbadano również mikrostrukturę, skład chemiczny powłok i podłoża oraz ich adhezję.

2. Materiały i metody

2.1. Druk 3D

Przygotowano modele CAD podłoży o kształcie prostopadłościanu o wymiarach 15 mm x 10 mm x 3 mm, które zostały wydrukowane z mieszaniny proszków stali 316L i nadstopu niklu Inconel 625, które były pozostałością po innych badaniach. Mieszanina składała się z atomizowanych gazowo proszków komercyjnie dostępnych zawierających frakcje z przedziału 15-45 μm .

Do wytworzenia podłoży wykorzystano drukarkę 3D AYAS 120 ML (Inntec.pl) wyposażoną w laser Nd:YAG o długości fali 1064 nm i średnicę wiązki równej 35 μm . Do wytworzenia próbek zastosowano parametry podane w Tab. 1. Próbki po procesie zostały odcięte od podłoża i pozbawione podpór.

Tab. 1. Parametry procesu LPBF

Moc lasera [W]	Prędkość skanowania [mm/s]	Odległość pomiędzy ścieżkami [mm]	Grubość warstwy [mm]	Kąt obrotu [°]
130	900	0,07	0,03	67

2.2. Osadzanie elektrolityczne

Do osadzania elektrolitycznego powłok Ni wykorzystano parametry oraz kąpiel Wattsa o składzie chemicznym podanym w Tab. 2. Kąpiel została przygotowana z odczynników o klasie czystości: czyste do analizy. Przed osadzaniem wszystkie składniki zostały rozpuszczone w wodzie destylowanej w temperaturze 60 °C, a następnie po 15 minutach rozpoczęto osadzanie. Do osadzania wykorzystano potencjostat/galwanostat Autolab PGSTAT 302N (Metrohm). Osadzenie przeprowadzono w trybie trójelektrodowym, gdzie elektrodą pracującą była wytworzona w LPBF próbka, przeciw elektrodą blaszka Ni, a elektrodą referencyjną nasycona elektroda Ag/AgCl. W celu wyrównywania stężeń podczas procesu kąpiel była mieszana mechanicznie przy użyciu mieszadła magnetycznego. Pomiedzy osadzeniem poszczególnych próbek objętość roztworu była uzupełniana w celu zapewnienia stałego

Tab. 2. Skład kąpeli elektrolitycznej oraz wybrane parametry procesu osadzania elektrolitycznego

Składnik	Stężenie [g/L]	Parametr	Wartość
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200	Natężenie prądu	0,1A – 0,3A
$\text{NiCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	35	Temperatura [°C]	60
H_3BO_3	35	Szybkość mieszania	150 obr/min
Laurolysianczan sodu	1	Przeciw elektroda	Ni
Sacharynian sodu	1		

stężenia składników. Proces prowadzono przy stałym natężeniu prądu równym 0,1 A, 0,2 A lub 0,3 A przez 15 min. lub 30 min. Wytworzone próbki wraz z parametrami zebrano w Tab. 3.

Tab. 3. Spis wytworzonych próbek

Akronim	Natężenie prądu [A]	Czas osadzania [s]
LPBF	-	-
Ni_LPBF_1	0,1	900
Ni_LPBF_2	0,1	1800
Ni_LPBF_3	0,2	900
Ni_LPBF_4	0,2	1800
Ni_LPBF_5	0,3	900
Ni_LPBF_6	0,3	1800

2.3. Chropowatość

Chropowatość zbadano przy pomocy profilometru optycznego Wyko NT930 (Veeco). Zbadano powierzchnię boczną próbek bez powłoki oraz z naniesioną powłoką Ni. Na podstawie pomiarów wyznaczono parametry R_a (średnia arytmetyczna odchylenia profili od linii pomiarowej) oraz R_t (maksymalna wysokość profilu).

2.4. Badania mikrostruktury

Do badań mikrostruktury wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) Inspect S50 (FEI). Analizowano powierzchnię boczną próbek oraz przekroje poprzeczne. Do obrazowania powierzchni wykorzystano detektor elektronów wtórnych (SE), a do badania przekrojów detektor elektronów wstecznie rozproszonych (BSE).

Analiza składu chemicznego została przeprowadzona w SEM przy pomocy spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS).

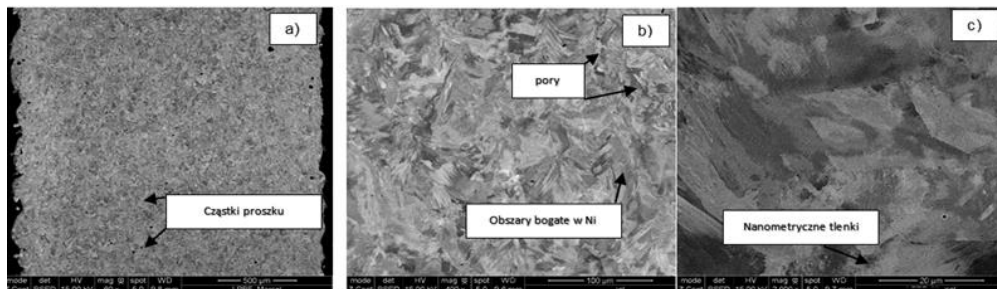
3. Wyniki i dyskusja

3.1. Druk 3D

Na Rys. 1. przedstawiono mikrostrukturę próbki po wytworzeniu w LPBF. Próbka charakteryzowała się niską porowatością, skoncentrowaną głównie w obszarze przy powierzchni bocznej, co wynika z koncentracji ciepła w tym obszarze. Powierzchnie boczne były symetryczne i charakteryzują się powtarzającą falistością. Wynika to z efektu nakładania kolejnych warstw przetopionego materiału. Na powierzchni bocznej można zaobserwować również nadtopione cząstki sferycznego proszku.

Mikrostruktura materiału była charakterystyczna dla procesu LPBF i charakteryzowała się drobnymi ziarnami, wydłużonymi w kierunku budowania, niewielkimi

wydzieleniami, oraz mikrostrukturą komórkową. Zaobserwowano liczne wtrącenia okrągłych, nanometrycznych tlenków, charakteryzujące się ciemnym kontrastem w SEM BSE. W materiale występowały nieliczne obszary różniące się kontrastem, co świadczy o niecałkowitym połączeniu się proszków podczas procesu – jaśniejsze obszary odpowiadały obszarom bardziej wzbogaconym w nikiel.

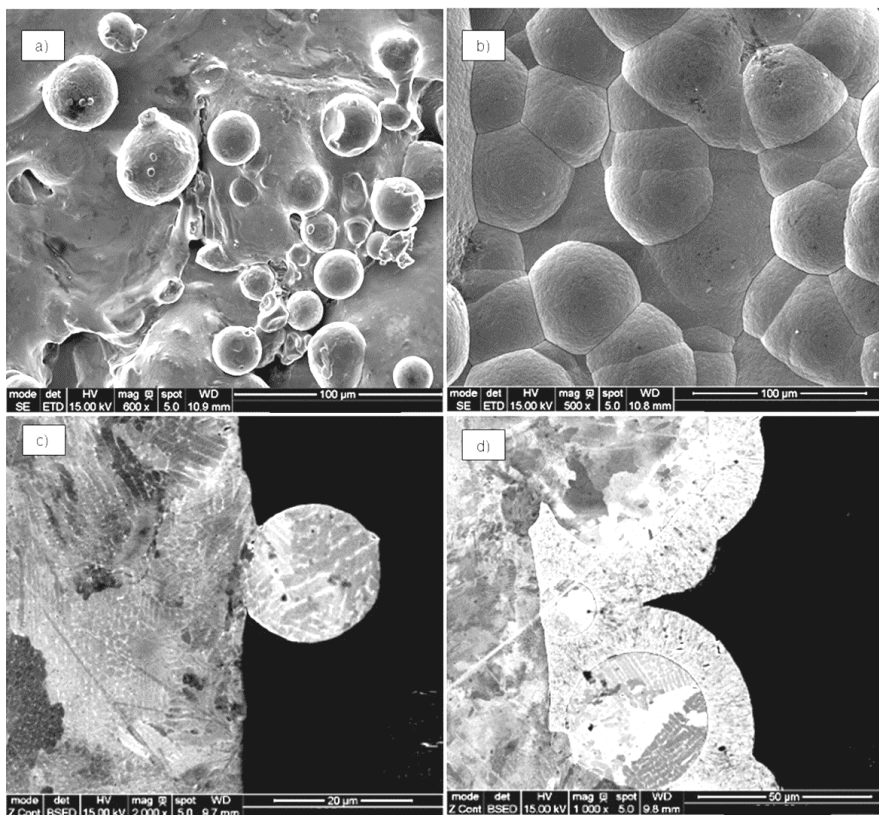


Rys. 1. Obrazy SEM BSE wytworzonych próbek w procesie LPBF: a) przekrój poprzeczny ukazujący powierzchnię boczną próbki, b) mikrostruktura próbki z drobnymi wydłużonymi ziarnami, w obszarze widoczne niewielkie pory i pęknięcia, c) widoczna mikrostruktura komórkowa wewnątrz ziaren oraz wtrącenia tlenkowe

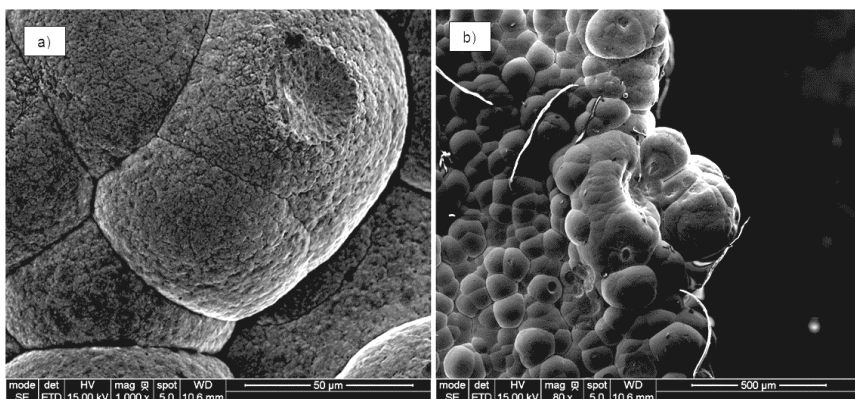
3.2. Osadzanie elektrolityczne

Proces osadzania prowadzony był przez 15 lub 30 minut przy trzech różnych napięciach na powierzchni próbek drukowanych. Wszystkie próbki charakteryzowały się wysokim połyskiem i srebrnym kolorem. Na Rys. 2. przedstawiono obrazy SEM z powierzchni oraz przekroju poprzecznego niepokrytej próbki oraz próbki z powłoką (Ni_LPBF_4). Powłoki charakteryzowały się makroskopową jednorodnością i dobrą przyczepnością do podłoża. Nie obserwowano żadnych znacznych defektów powierzchni oraz delaminacji. Wraz ze wzrostem czasu osadzania oraz natężenia prądu dochodziło do jednorodnego wzrostu grubości powłok. Zaobserwowano, że dla natężenia prądu 0,3 A, na brzegach próbek występowały ciemniejsze obszary, co najprawdopodobniej wynika z akumulacji prądu i selektywnego wzrostu powłoki Ni na krawędziach próbki. Dla dużych natężeń prądu podczas osadzania tworzyło się więcej pęcherzy gazowych, które negatywnie wpływały na jakość powierzchni. Wady powłok w postaci nierównomiernego wzrostu grubości oraz wpływu pęcherzy gazu przedstawiono na Rys. 3.

Zaobserwowano, że powłoka wzrasta prostopadłe od podłoża, w tym również od cząstek nadtopionego do powierzchni proszku. Zastosowana kąpiel elektrolityczna wpływa pomiędzy zagłębienia, w których dochodzi do redukcji jonów Ni i przez to wytworzenia równej warstwy. Zmniejsza to w znaczny sposób nierówności powierzchni i jednocześnie zapewnia dobrą przyczepność. Podczas osadzania elektrolitycznego na powierzchni tworzą się globularne twory, które swoim kształtem i rozmieszczeniem przypominają powiększone cząstki proszku.



Rys. 2. Powierzchnia przekrój poprzeczny a,c) podłoża LPBF oraz b, d) Ni_LPBF_4 z powłoką Ni



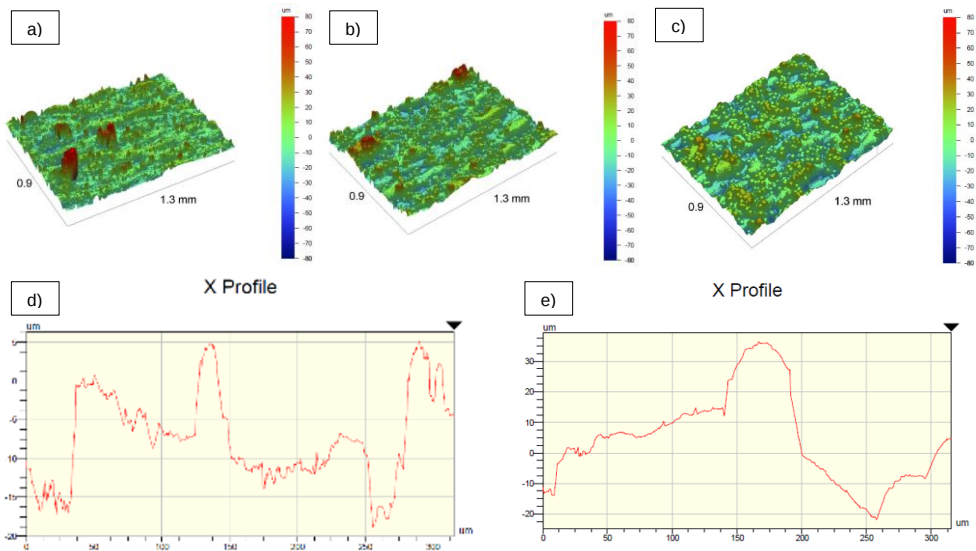
Rys. 3. a) Pozostałość po pęcherzu gazu, b) selektywny wzrost na krawędzi próbki

Wyniki pomiarów R_a i R_t wykonanych przy pomocy profilometrii optycznej zostały zebrane w Tab. 4, a na Rys. 4. przedstawiono wybrane mapy i profile chropowatości. Pomiary parametrów chropowatości wykazały, że dla wszystkich próbek zmniejszył się parametr R_t , co wynika z zaoblania ostrych krawędzi i nierówności na

powierzchni podłoża. Zaobserwowano, że profil chropowatości z nieregularnego z ostrymi przejściami uległ wyrównaniu. Z kolei nie zaobserwowano zmniejszenia parametru R_a dla większości próbek, a w przypadku najwyższego natężenia prądu i najdłuższego czasu (Ni_LPBF_6) zaobserwowano znaczne zwiększenie parametru R_a . Wynika to najprawdopodobniej z dużego rozrostu cech morfologicznych tworzących się podczas osadzania elektrolitycznego Ni.

Tab. 4. Parametry R_a i R_t dla wytworzonych próbek

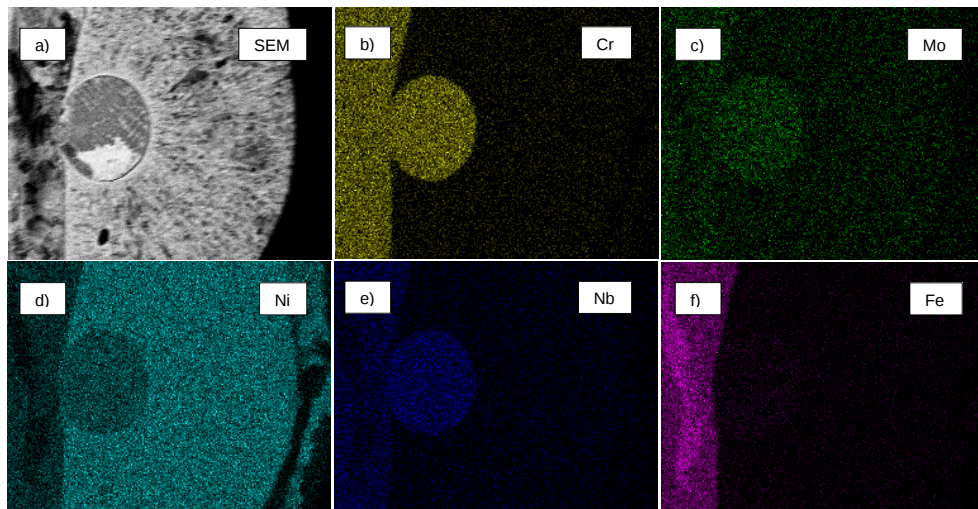
	Ni_LPBF_0	Ni_LPBF_1	Ni_LPBF_2	Ni_LPBF_3	Ni_LPBF_4	Ni_LPBF_5	Ni_LPBF_6
Natężenie prądu [A]	-	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3
Czas osadzania [min]	-	15	30	15	30	15	30
R_a [μm]	8,4	7,4	8,5	10,0	9,6	8,6	14,2
R_t [μm]	169,2	115,2	120,8	118,3	95,6	131,7	115,3



Rys. 4. Mapy chropowatości dla a) Ni_LPBF_0, b) Ni_LPBF_3, c) Ni_LPBF_4 oraz profile chropowatości dla d) Ni_LPBF_0 i e) Ni_LPBF_4

Przy pomocy EDS wykonano badania składu chemicznego. Na Rys. 4. przedstawiono mapy intensywności występowania dla Ni, Cr, Nb, Mo i Fe. Wyniki pomiarów wykazały, że wytworzona powłoka składa się tylko z Ni, a w obszarze wydru-

kowanego podłoża występują różnice w składzie chemicznym, wynikające z zastosowania mieszanki dwóch proszków (stal 316L i Inconel 625). Zaobserwowano obszary wzbogacone w Fe albo Ni, co wynika z nierównego rozkładu proszku podczas druku 3D.



Rys. 4. a) Obraz SEM powłoki Ni na powierzchni materiału drukowanego oraz mapy rozkładu b) Cr, c) Mo, d) Ni, e) Nb i f) Fe

4. Wnioski

W pracy przedstawiono wyniki osadzania powłoki Ni na chropowatość powierzchni elementów drukowanych 3D w procesie LPBF. Na podstawie obserwacji sformułowano następujące wnioski:

- Wytworzono próbki z mieszanki stali 316L oraz Inconelu 625 przy pomocy LPBF. Charakteryzowały się one znaczną chropowatością powierzchni ze względu na częściowo przytopyte do powierzchni cząstki proszku wykorzystane w procesie.
- Poprzez nałożenie warstw Ni udało się zmniejszyć chropowatość, co zostało potwierdzone przez zmniejszenie parametru R_t dla wszystkich wytworzonych powłok. Wynika to z dobrego połączenia powłoki z podłożem oraz zniwelowaniem nierówności powstających dookoła przyczepionych cząstek proszku,
- Najlepsze wyniki uzyskano dla prądu 0,2 A oraz czasu 30 minut osadzania, dla których warstwa była najbardziej jednorodna. Dla prądu 0,1 A powłoki były cienkie i nie pokrywały w dostatecznym stopniu powierzchni, z kolei dla prądu 0,3 A obserwowany był wzrost chropowatości R_a , wynikający z mniejszej stabilności procesu osadzania oraz tworzenia się dużej ilości pęcherzy wodoru.
- Wytworzone elektrolitycznie powłoki zawierały wyłącznie Ni, z kolei w mikroobszarach podłoża obserwowane były niewielkie różnice składu chemicznego wy-

nikające z niejednorodności mieszaniny dwóch proszków (stal 316L i Inconel 625).

- Druk 3D jest szczególnie wykorzystywany do wytwarzania elementów o skomplikowanych kształtach, dlatego osadzanie elektrolityczne powłok może być alternatywą dla zmniejszania chropowatości powierzchni stosowaną w szczególności w obszarach trudno dostępnych dla narzędzi skrawających.

Bibliografia

- [1] Deng, Y.; Mao, Z.; Yang, N.; Niu, X.; Lu, X. Collaborative Optimization of Density and Surface Roughness of 316L Stainless Steel in Selective Laser Melting. *Materials* 2020, *13*, 1601. <https://doi.org/10.3390/ma13071601>
- [2] Tonelli, L.; Fortunato, A.; Ceschini, L. CoCr alloy processed by Selective Laser Melting (SLM): effect of Laser Energy Density on microstructure, surface morphology, and hardness. *Journal of Manufacturing Processes* 2020, *52*, 106. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.01.052>
- [3] Bello, K.; Kanakana-Katumba, M. G.; Maladzhi, R. M. A Review of Additive Manufacturing Post-Treatment Techniques for Surface Quality Enhancement. *Procedia CIRP* 2023, *120*, 404. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2023.09.010>
- [4] Watanabe, T. *Microstructure Control Theory of Plated Films and Data Base of Plated Film Microstructure*, Elsevier Science, 2004
- [5] Gamburg, Y.D.; Giovanni, Z. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, Springer, New York, 2011. doi:10.1007/978-1-4419-9669-5.

TUTORING JUNIOR NA WIMIIP

I Sesja Naukowa Młodzi odkrywcy inżynierii metali

BADANIA ZDOLNOŚCI DO ZESZKLENIA STOPU $\text{Ti}_{41}\text{Zr}_{25}\text{Be}_{28}\text{Cu}_6$

Jakub DOBRZAŃSKI

VIII Prywatne Akademickie Liceum Ogólnokształcące w Krakowie

Tutor AGH: dr inż. Krzysztof PAJOR

Nauczyciel: dr inż. Antoni ŻYWCAK

Streszczenie

Masywne szkła metaliczne należą do nowoczesnych materiałów o niezwykłych własnościach fizycznych, chemicznych oraz mechanicznych o potencjalnie szerokich zastosowaniach. Jednak ich synteza zakłada spełnienie szeregu warunków termodynamicznych, wysokiej czystości składników oraz dużej szybkości chłodzenia. W niniejszej pracy odlano stop szklotwórczy $\text{Ti}_{41}\text{Zr}_{25}\text{Be}_{28}\text{Cu}_6$ metodą odlewania ssącego (ang. suction casting) do miedzianej formy o przekroju schodkowym. Średnicę krytyczną D_c wyznaczono w oparciu o badania mikrostrukturalne (SEM) i strukturalne (XRD). Otrzymane wyniki badań wskazują na wysoką szklotwórczość fazy szklistej ($D_c = 6 \text{ mm}$).

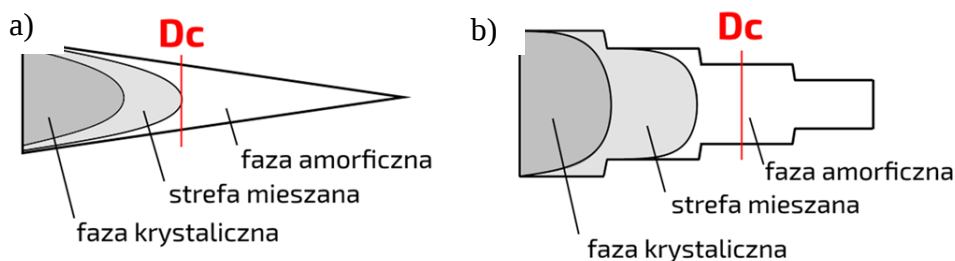
1. Wprowadzenie

Szklą metaliczne to nowoczesne materiały inżynierskie o strukturze amorficznej wytworzonej dzięki zastosowaniu dużej szybkości chłodzenia podczas odlewania [1]. Dzięki „nieuporządkowanej” strukturze, szkła metaliczne charakteryzują się niezwykłymi własnościami fizycznymi, chemicznymi i mechanicznymi, takimi jak

wysoka wytrzymałość i twardość, podwyższona odporność na korozję, relatywnie niski moduł Younga, czy też duży zakres odkształceń sprężystych. Czynniki te powodują bardzo szerokie potencjalne zastosowanie w wielu dziedzinach od zastosowań rekreacyjnych, poprzez medycynę, kończąc na przemyśle kosmicznym [2]. Głównymi wadami tych materiałów to ograniczona plastyczność oraz wysoki koszt produkcji. Ten drugi czynnik związany jest z wymogiem stosowania pierwiastków o bardzo wysokiej czystości, jak i skomplikowanego procesu odlewniczego z wykorzystaniem dużych szybkości chłodzenia [3]. W zależności od składu chemicznego i czystości pierwiastków wykorzystanych do syntezy, krytyczna szybkość chłodzenia waha się w szerokim zakresie od zaledwie 1 K/s do nawet 10^{10} K/s, co przekłada się na średnicę krytyczną stopu [3].

Średnica krytyczna to maksymalna średnica odlewu o strukturze amorficznej, która jest podstawowym parametrem opisującym zdolność do zeszklenia danego układu [4]. Ze względu na metodę można rozróżnić metodę dyskretną, polegającą na odlewaniu prętów o kolejno rosnących średnicach oraz badaniu ich przekrojów poprzecznych; metodę ciągłą (inaczej nazywaną w literaturze stożkową) polegającą na odlaniu stopu do formy o geometrii stożkowej oraz badaniu przekroju wzdłużnego (Rys. 1a); metodę schodkową, która łączy cechy dwóch poprzednich. Metoda dyskretna charakteryzuje się zazwyczaj lepszą dokładnością ze względu na brak wpływu geometrii formy na proces chłodzenia, jest jednak bardzo czasochłonna i kosztochłonna – należy wykonać wiele odlewów. Metoda stożkowa z kolei może wpłynąć na znaczne obniżenie średnicy krytycznej [5].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań zdolności do zeszklenia stopu $Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Cu_6$, wyznaczono jego średnicę krytyczną, przeprowadzono analizę mikrostrukturalną oraz strukturalną, a także zmierzono jego twardość.



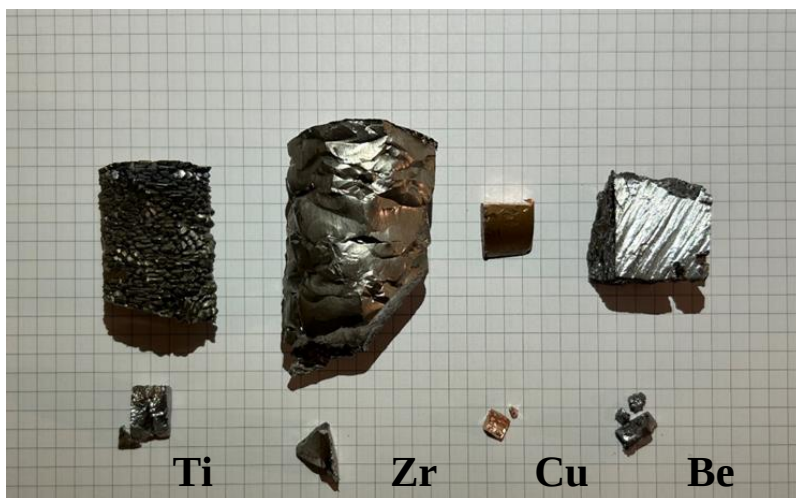
Rys. 1. Metody wyznaczania średnicy krytycznej: a) ciągła (stożkowa), b) schodkowa. Obszary białe – faza amorficzna, obszary czarne – faza krystaliczna, obszar szary – strefa mieszana, czerwona linia – średnica krytyczna

2. Metodyka i materiał do badań

Stop $Ti_{41}Zr_{25}Be_{28}Cu_6$ przygotowano z wykorzystaniem pierwiastków o wysokiej czystości (co najmniej 99,95%) (Rys. 2). Do syntezy użyto elektrycznego pieca łukowego (Edmund Bühler Arc Melter AM), stop topiono w atmosferze ochronnej argonu (99,9999%) w obecności tytanowego gettera. Komora pieca przed procesem

została trzykrotnie przepłukana argonem poprzez odpompowanie do próżni 5×10^{-2} mbar i ponowne jej napełnienie gazem w celu eliminacji tlenu. Stop przetopiono trzykrotnie dla uzyskania homogenicznego składu, a następnie odlano do miedzianej formy schodkowej za pomocą odlewania ssącego (ang. suction casting). Różnica ciśnień między komorą główną a rezerwuarem próżni wynosiła 800 mbar. Temperatura układu chłodzącego została ustawiona na $17 \pm 1^\circ\text{C}$ [6].

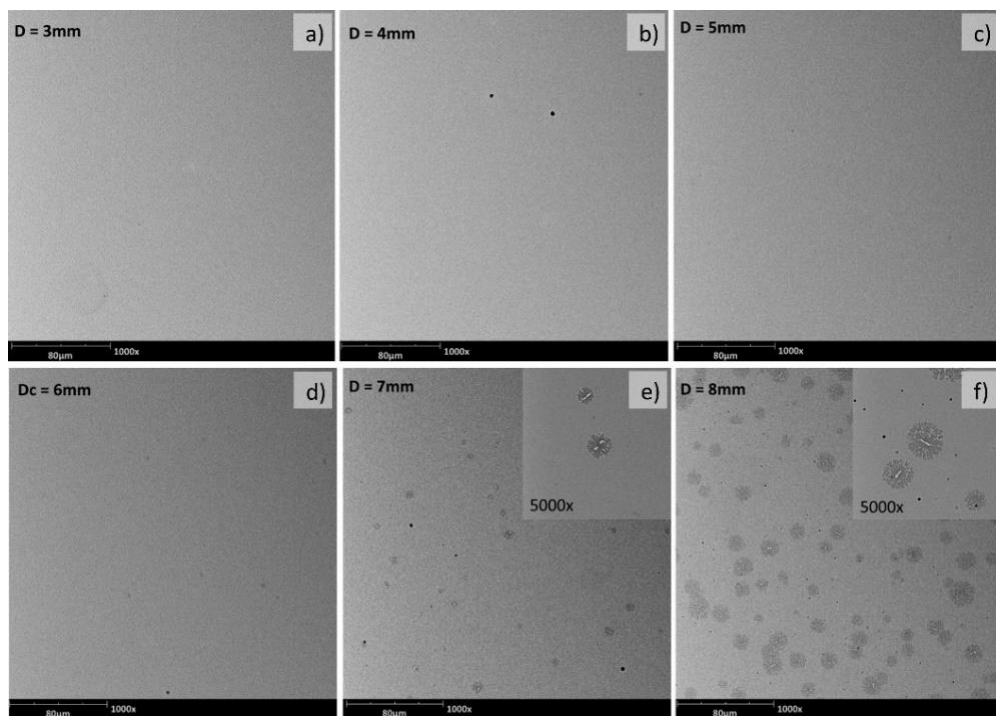
Otrzymany odlew przecięto wzdłużnie, zainkludowano w żywicy przewodzącej PolyFast, a następnie przygotowano zgłady metalograficzne poprzez szlifowanie i polerowanie. Mikrostrukturę stopu obserwowano przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej w trybie elektronów wstecznie rozproszonych oraz wykonano półilościową analizę składu chemicznego z wykorzystaniem detektora EDS (SEM-BSE, Phenom XL). Średnicę krytyczną wyznaczono w oparciu o kryterium 5% udziału objętościowego fazy krystalicznej. Rentgenowską analizę fazową przeprowadzoną z wykorzystaniem dyfraktometru wyposażonego w lampę Cu (Panalytical Empyrean). Twardość w osi odlewu zmierzono metodą Vickersa przy obciążeniu 98,1 N (Zwick/Roell Intendec).



Rys. 2. Materiały użyte do wykonania stopu

3. Wyniki badań

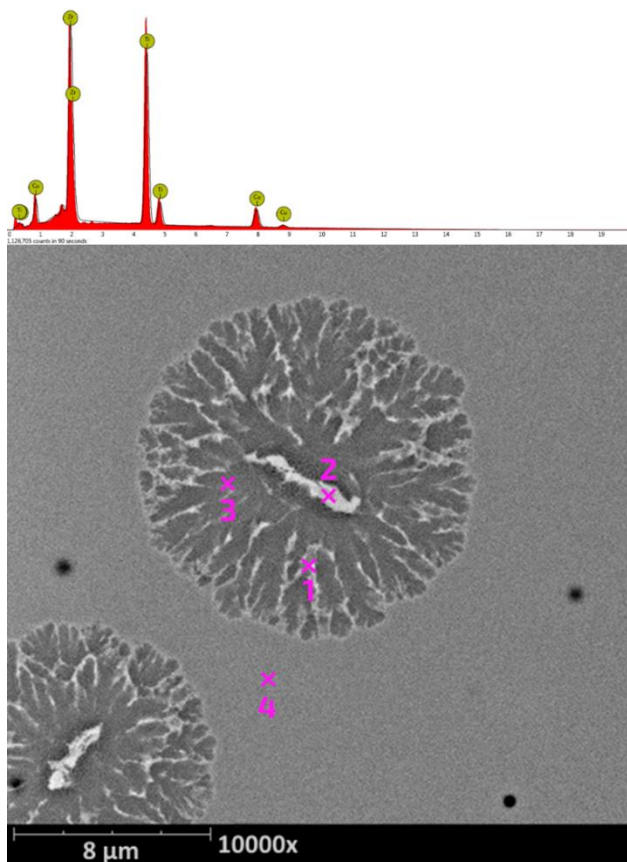
Na rysunku 3 przedstawiono mikrostrukturę stopu odlanego w formie schodkowej o średnicy od 3 mm do 8 mm. W przypadku niższych średnic $3 \div 5$ mm (Rys. 3a-c), nie zaobserwowano żadnych wydzieli fazy krystalicznych. W obszarach tych szybkość chłodzenia wynosi około 212 K/s, 106 K/s oraz 65 K/s, odpowiednio dla średnic 3 mm, 4 mm i 5 mm [6]. Oznacza to, że krytyczna szybkość chłodzenia tego układu została osiągnięta, pozwalając na zeszklenie stopu. Wraz z dalszym wzrostem średnicy odlewu następuje wzrost udziału fazy krystalicznej (Rys. 3d-f). Na podstawie ustalonego kryterium 5% udziału objętościowego fazy, wyznaczono średnicę krytyczną stopu jako 6 mm, co odpowiada szybkości chłodzenia 49 K/s.



Rys. 3. Mikrostruktura (SEM-BSE) stopu $\text{Ti}_{41}\text{Zr}_{25}\text{Be}_{28}\text{Cu}_6$ odlanego do formy o geometrii schodkowej. Zdjęcia wykonano dla średnic: a) 3 mm, b) 4 mm, c) 5 mm, d) 6 mm (średnica krytyczna), e) 7 mm, f) 8 mm

Na rysunku 4 przedstawiono mikrostrukturę wraz z półilościową analizą składu chemicznego EDS. Z uwagi na brak możliwości detekcji tą metodą pierwiastka Be, w tabeli 1 przedstawiono jedynie stosunek Ti, Zr oraz Cu. Z przedstawionych pomiarów wynika, że krystalizująca eutektyka składa się z dwóch faz: o ciemnym kontraście (Punkt pomiarowy 3), charakteryzująca się wyższą zawartością tytanu, oraz o jasnym kontraście (Punkt pomiarowy 2) zawierająca większą ilość cyrkonu i miedzi.

W celu identyfikacji faz krystalicznych przeprowadzono rentgenowską analizę fazową na części odlewu o największej średnicy (8 mm). Ze względu na najmniejszą szybkość chłodzenia, powodującą krystalizację znacznych obszarów próbki, możliwe było przypisanie faz do otrzymanego dyfraktogramu (Rys. 5). Analiza wykazała obecność dwóch faz Ti_3Zr oraz Be_2Zr . Porównując te wyniki z analizą składu chemicznego można przypuszczać, że wydzielenia krystaliczne o jasnym kontraście to faza Be_2Zr , podczas gdy otaczająca ją faza o ciemnym kontraście to Ti_3Zr .

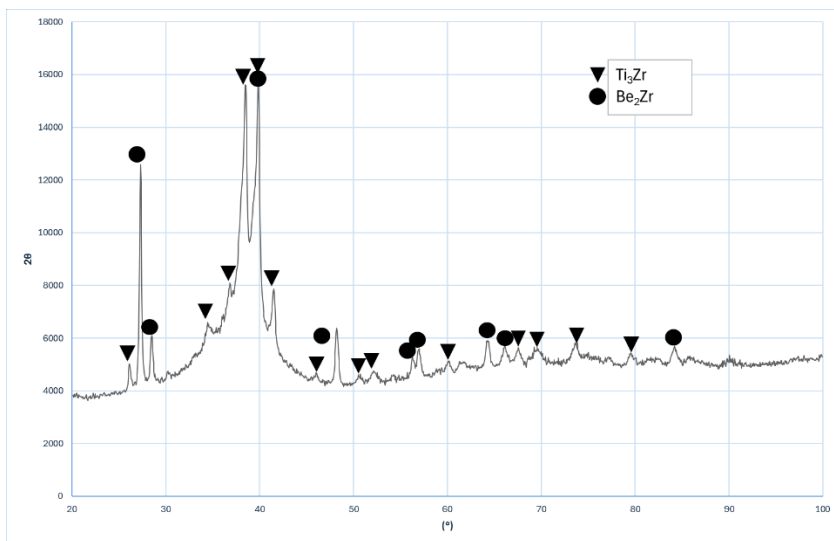


Rys. 4 Zdjęcie mikrostruktury wraz z punktami pomiarowymi półilościowej rentgenowskiej mikroanalizy składu chemicznego (SEM-EDS). Pomiary przedstawiono w tabeli 1

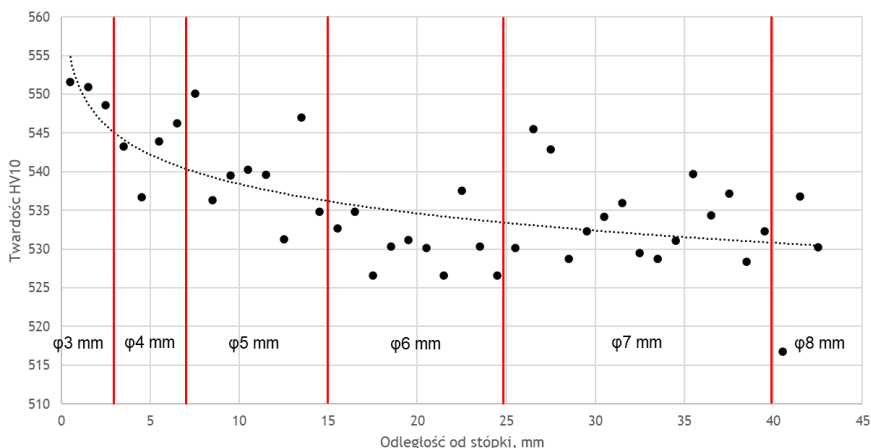
Tab. 1. Półilościowa analiza składu chemicznego SEM-EDS

	Ti	Zr	Be	Cu
1	39,1	48,7	X	12,2
2	35,1	48,6	X	16,3
3	45,2	48,6	X	6,2
4	42,2	48,0	X	9,8

Pomiar twardości wykonano metodą Vickersa w linii osi odlewu (Rys. 6). Największą twardość zaobserwowano w obszarach amorficznych, zwłaszcza o niższych średnicach. Wraz ze wzrostem średnicy, a tym samym spadkiem szybkości chłodzenia, nieznacznie spada wartość tej własności. Wynika to z faktu, że konfiguracja struktury amorficznej uzależniona jest od szybkości chłodzenia, a co za tym idzie, wpływa także na własności materiału [7]. Co interesujące, nie zaobserwowano znacznego spadku twardości w obszarze krystalicznym lub mieszanym.



Rys. 5 Dyfraktogram rentgenowski z próbki o średnicy 8 mm



Rys. 6 Twardość HV10 wzdłuż osi odlewu. Czerwone linie oddzielają poszczególne średnice.

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów wyciągnięto następujące wnioski:

- Średnica krytyczna stopu $\text{Ti}_{41}\text{Zr}_{25}\text{Be}_{28}\text{Cu}_6$ została wyznaczona jako 6 mm, co pozwala zaliczyć go do stopów charakteryzujących się dobrą zdolnością do zeszklenia.
- Krystalizującymi fazami w tym układzie są Ti_3Zr oraz Be_2Zr .
- Twardość wyniosła od około 526 do 552 HV10 i jest zależna od średnicy odlewu.

Bibliografia

- [1] E. Axinte, Metallic glasses from “ alchemy” to pure science: Present and future of design, processing and applications of glassy metals, *Mater. Des.* 35 (2012) 518–556. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.09.028>.
- [2] A. Sharma, V. Zadorozhnyy, Review of the recent development in metallic glass and its composites, *Metals* (Basel). 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/met11121933>.
- [3] C. Suryanarayana, A. Inoue, *Bulk Metallic Glasses*, Second Edition, CRC Press, Boca Raton, 2017. <https://doi.org/10.1201/9781315153483>.
- [4] K. Pajor, Teoretyczne podstawy wytwarzania masywnych szkielek metalicznych Theoretical basis for the production of bulk metallic glasses, in: *Badania i Rozw. Młodych Nauk. w Polsce Nauk. Tech. i Inżynieryjne, Młodzi Naukowcy*, Poznań, 2018: pp. 114–121.
- [5] K. Pajor, T. Kozieł, G. Cios, P. Błyskun, P. Bała, A. Zielińska-Lipiec, Glass forming ability of the Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ alloy with two oxygen levels, *J. Non. Cryst. Solids.* 496 (2018) 42–47. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.05.034>.
- [6] T. Kozieł, K. Pajor, Ł. Gondek, Cooling rate evaluation during solidification in the suction casting process, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 13502–13508. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.082>.
- [7] A.L. Greer, Y.Q. Cheng, E. Ma, Shear bands in metallic glasses, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 74 (2013) 71–132. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.04.001>.

TUTORING JUNIOR NA WIMIIP

I Sesja Naukowa Młodzi odkrywcy inżynierii metali

JAK ODDZIAŁUJEMY NA METALE

Norbert TOKARZ

I Liceum Ogólnokształcące im. Króla Kazimierza Wielkiego w Bochni

Tutor AGH: dr inż. Krzysztof PAŃCIKIEWICZ

Nauczyciel: mgr Anna KUKUŁA-BIELECKA

Streszczenie

Czy zastanawialiście się, jak doprowadzić metal do stanu, w którym można go zbadać? W pracy przedstawiono proces wytwarzania – spawanie, które istotnie oddziałuje na łączone metale, a także wyniki badań złącza spawanego, między innymi jego mikrostrukturę i właściwości mechaniczne.

1. Wstęp

Analizując układ okresowy pierwiastków można wyróżnić kilka charakterystycznych grup, takich jak metale, półmetale, niemetale i gazy. Metalami nazywa się te pierwiastki, które w stanie stałym charakteryzują się budową krystaliczną, a pomiędzy atomami działają wiązania metaliczne. W praktyce inżynierskiej najczęściej używa się jednak stopów metali, a więc tworzyw metalicznych składających się z co najmniej dwóch pierwiastków. Wyroby, jakie wytwarza się z metali i ich stopów, mogą mieć najróżniejsze kształty, a ze względu na mnogość pierwiastków w układzie okresowym pierwiastków, również przeróżny skład chemiczny i właściwości. Najpopularniejszym stopem metalicznym są stale, czyli stopy żelaza z węglem [1, 2].

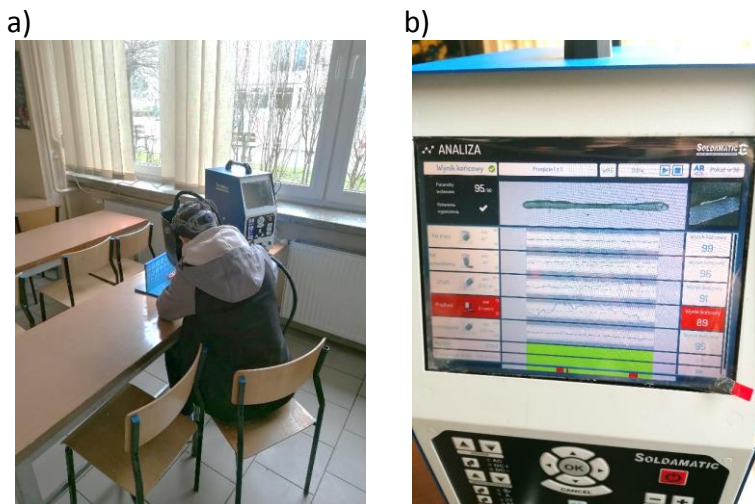
Uzyskanie zamierzonego kształtu wyrobu, sprawdzenie jego składu chemicznego czy zbadanie jego właściwości mechanicznych czy mikrostruktury wiąże się z ciągłym oddziaływaniem na metal. W pracy przedstawione zostaną przykłady tego jak oddziałujemy na metale.

2. Wytwarzanie

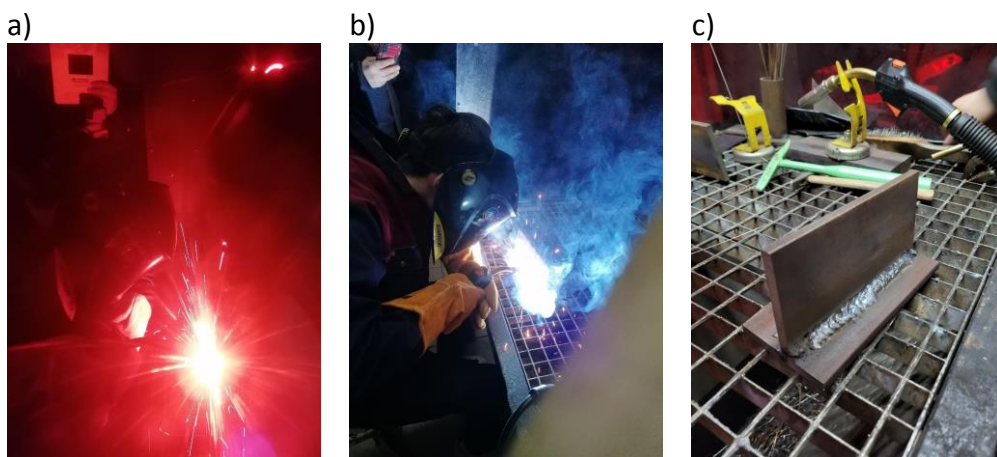
Jedną z podstawowych technik wytwarzania, zaraz po odlewaniu i przeróbce plastycznej, jest spawanie, czyli trwałe łączenie elementów w jedno. Do tego celu używa się skoncentrowanego źródła ciepła, które pozwala na lokalne stopienie metalu, a po usunięciu źródła ciepła jego ponowną krystalizację. W ten sposób uzyskuje się trwałe połączenie. Źródłami ciepła przy spawaniu są płomień gazowy (powstały w reakcji spalania gazu palnego w tlenie), łuk elektryczny (czyli plazmę – czwarty stan skupienia, gdzie między elektrodami przez gaz przepływa prąd o dużym natężeniu, powodujące jego zjonizowanie), wiązkę lasera (czyli skoncentrowaną wiązkę światła o szczególnych właściwościach) czy wiązkę elektronów. Sam proces spawania nie jest łatwy i wymaga od spawacza wielu godzin nauki, treningu i stałego utrzymywania nabytych umiejętności [3].

Naukę spawania, na przykładzie spawania łukiem elektrycznym, można rozpocząć od prób rzeczywistego spawania, ale współczesne rozwiązania umożliwiają wykorzystanie również nowoczesnych technologii informatycznych, takich jak symulację z użyciem symulatora. Rysunek 2 przedstawia przykładowe stanowisko do nauki i ćwiczeń spawania metodami łukowymi z użyciem symulatora spawania firmy Soldamatic. System ten umożliwia naukę w bezpiecznym środowisku, nie wymagającym dostępu do pomieszczeń zapewniających wymagane przy spawaniu warunki BHP. Urządzenie pracuje w technologii AR, czyli rozszerzonej rzeczywistości, gdzie obraz widoczny na ekranie w przyłbicy spawalniczej jest obrazem rzeczywistym, natomiast proces spawania jest „dołożony” komputerowo. Każde wykonane złącze spawane może zostać szczegółowo zanalizowane pod względem kluczowych parametrów spawania, takimi jak odpowiedni kąt prowadzenia uchwytu, odległość uchwytu od materiałów spawanych, szybkość prowadzenia uchwytu itp. (rys. 1b).

Nabyte umiejętności podczas ćwiczeń na symulatorze procentują w przypadku prowadzenia właściwego procesu spawania (rys. 2). Rysunek 2c przedstawia złącze spawane, wykonane po ok. 30 ćwiczeniach na symulatorze i kilku próbach napawania w rzeczywistości, osobiście przez Tutoranta nieposiadającego wcześniejszego doświadczenia.



Rys. 1. Spawanie z użyciem symulatora firmy Soldermatic



Rys. 2. a-b) spawanie procesem 135 - elektrodą topliwą w osłonie gazów,
c) złącze spawane

3. Badania

Złącza spawane bardzo często podlegają badaniom w celu sprawdzenia poprawności ich wykonania. Można to zbadać z użyciem metod które nie niszczą wyrobu (np. znane m.in. z medycyny badania ultradźwiękowe – w medycynie USG, czy radiograficzne – w medycynie RTG). Czasem złącza spawane wymagają dokładniejszej weryfikacji w badaniach niszczących, które wykonuje się na złączach próbnych – takich jak np. to na rysunku 2.2c. Przykładowymi badaniami niszczącymi są bada-

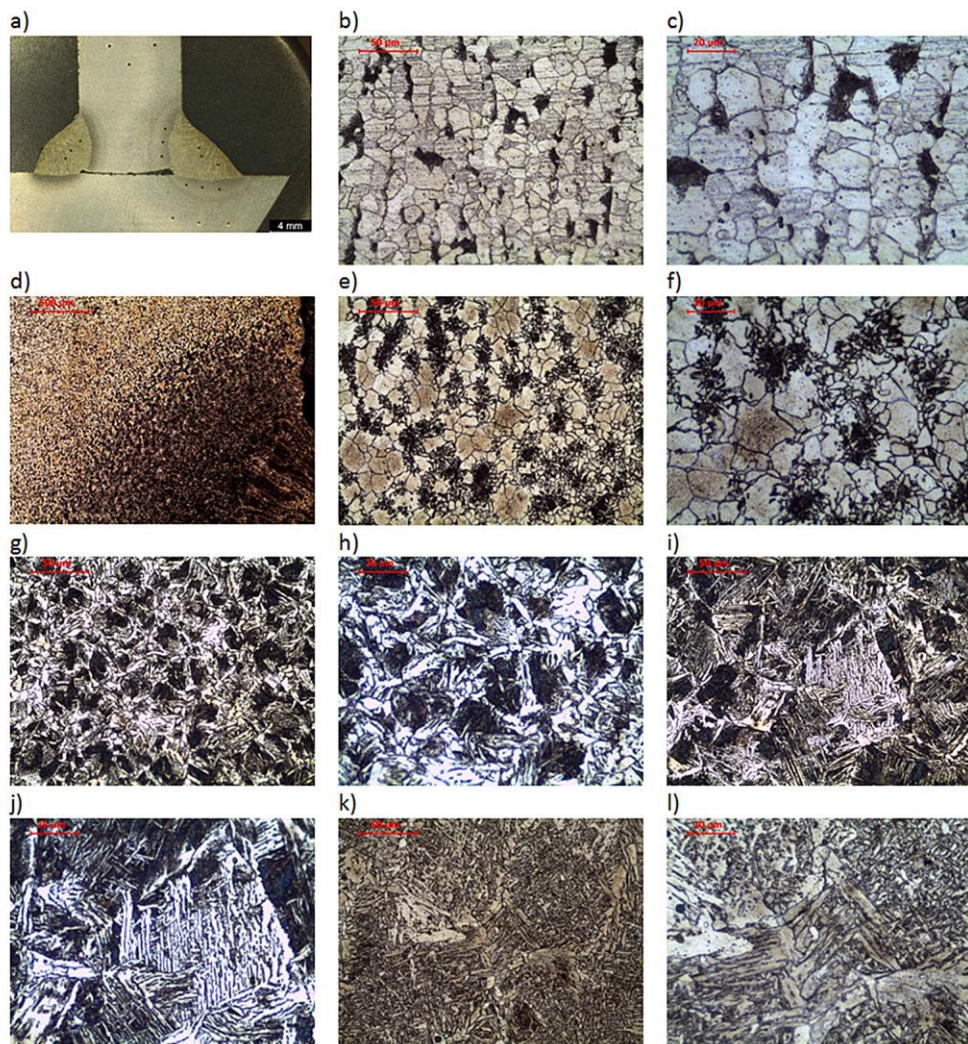
nie metalograficzne, pomiary twardości, statyczna próba rozciągania czy badania udarności.

3.1. Badania metalograficzne

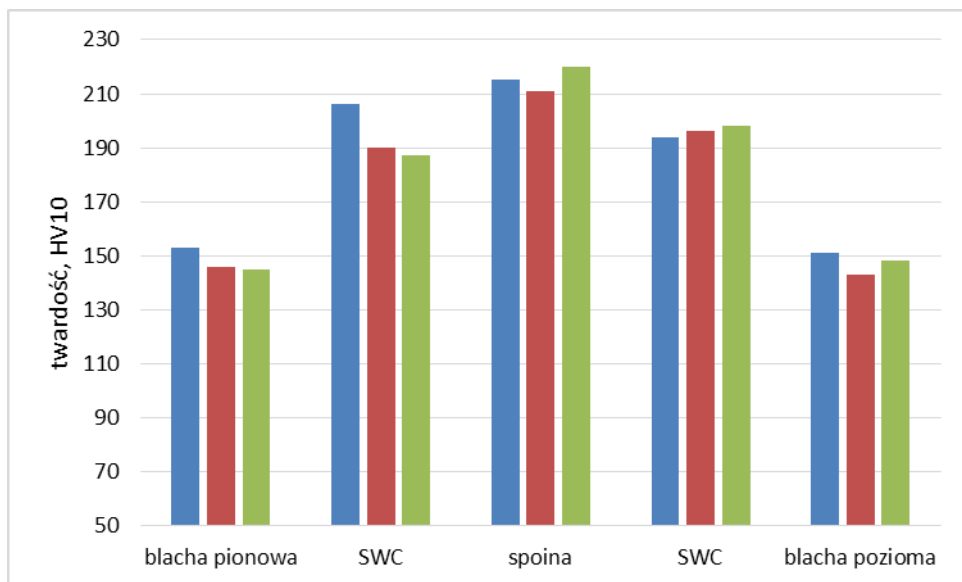
Aby poznać makrostrukturę i mikrostrukturę złącza spawanego konieczne jest kolejne oddziaływanie na metal – mechaniczne wycinanie piłą tarczową chłodzoną wodą na przekroju złącza spawanego (blachy pionowej, spoiny i blachy poziomej). Wyciętą próbkę zatapia się w specjalnej żywicy, a następnie oddziałuje się na próbkę poprzez szlifowanie na wodnych papierach ściernych a następnie poleruje na płótnie w zawiesinie roztworu wodnego tlenku aluminium. Uzyskuje się dzięki temu płaską powierzchnię próbki o lustrzanej powierzchni. Ostatnim etapem oddziaływania jest trawienie odczynnikami chemicznymi, który umożliwia ujawnienie mikrostruktury. Rysunek 3 przedstawia makrostrukturę i mikrostrukturę złącza spawanego stali konstrukcyjnej niestopowej (z rysunku 3c), obserwowaną za pomocą mikroskopu. Makrostruktura ujawnia poprawnie wykonane złącze spawane z dwoma spoinami po obu stronach blachy pionowej (rys. 3a). W materiale rodzimym obserwuje się mikrostrukturę ferrytyczno-perlityczną (ferryt jasny, perlit ciemny) złożoną z równoosiowych ziarn (rys. 3b-c). W obszarze w którym ciepło łuku elektrycznego oddziaływało na łączne blachy mikrostruktura uległa zmianie (rys. 3d). W obszarze nagrzanym do niskich temperatur (strefa częściowego przekrystalizowania) obserwuje się zarówno ziarna o wielości jak w materiale rodzimym, ale widoczne są również drobne ziarna (rys. 3e-f). Bliżej spoiny obserwuje się najpierw strukturę o drobnym ziarnie (strefa normalizowania) a następnie o grubym ziarnie, w którym widoczna jest struktura płytkowa (strefa przegrzania), odpowiednio przedstawiona na rysunkach 3g-h oraz 3i-j. W obszarze który uległ stopieniu i ponownej krystalizacji obserwuje się mikrostrukturę złożoną drobnopłytkowego, płytkowego i poligonalnego ferrytu (rys. 3k-l).

3.2. Pomiary twardości

Jednym z najprostszych sposobów na sprawdzenie właściwości mechanicznych jest pomiar twardości. Do badania twardości stosuje się różne metody (Brinella, Rockwela, Vickersa), ale dla złączy spawanych najczęściej wykorzystuje się tą ostatnią. Polega ona na wciśnięciu w materiał specjalnego diamentowego wgłębnika o kształcie piramidki o kącie wierzchołka 136° pod zadaniem obciążeniem (np. 10 kg) przez czas np. 10 s. Oddziałując w ten sposób na metal uzyskuje się odcisk w badanym materiale. Jeśli będzie on mały, oznacza to, że twardość badanego metalu jest duża, a jeśli odcisk jest duży, to materiał jest miękki. Poprzez pomiar przekątnych odcisku możliwe jest liczbowe określenie twardości, uwzględniające w sobie zadane obciążenie. Wyniki pomiarów twardości dla złącza spawanego z rysunku 2.2c przedstawiono na rysunku 4. Okazuje się, że najniższa twardość jest w materiale rodzimym, większa w strefie wpływu ciepła, a największa w spoinie.



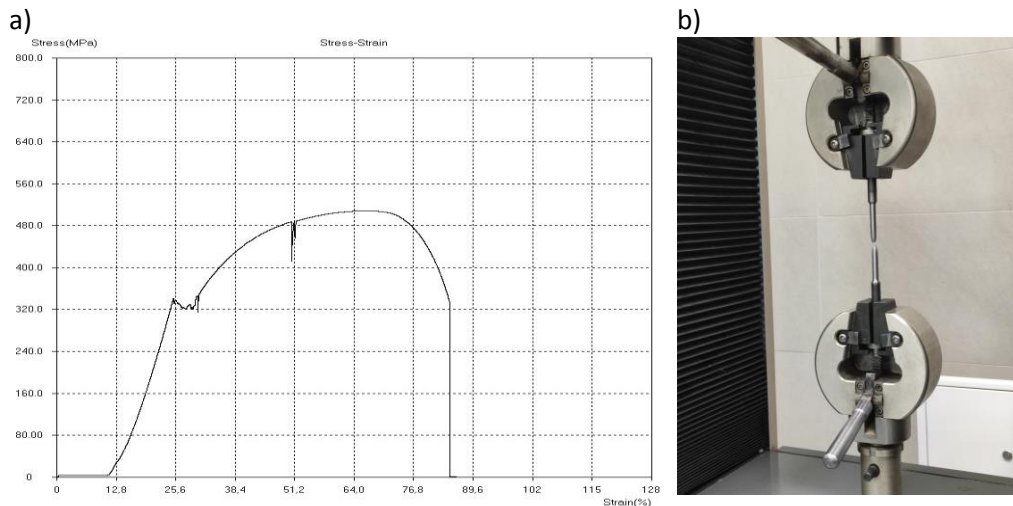
Rys. 3. Złącze spawane: a) makrostruktura po pomiarach twardości, b-c) mikrostruktura materiału rodzimego, d-j) mikrostruktura strefy wpływu ciepła, k-l) mikrostruktura spoiny



Rys. 4. Wyniki pomiarów twardości złącza spawanego. Wykonano po 3 odciski w każdej strefie

3.3. Statyczna próba rozciągania

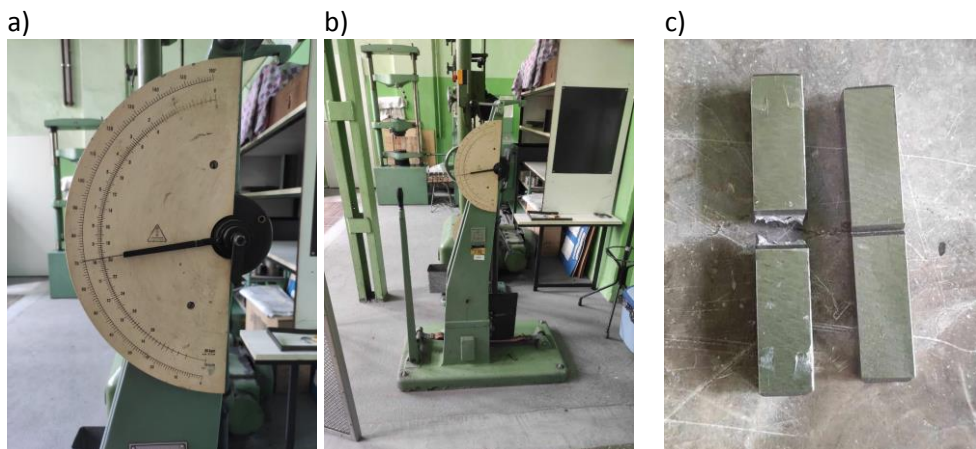
Aby lepiej poznać właściwości wytrzymałościowe stosuje się statyczną próbę rozciągania. Polega ona na rozciąganiu ze stałą szybkością próbki na maszynie zwanej zrywarką. Aby przygotować taką próbkę do badania należy oddziaływać na metal poprzez obróbkę skrawaniem (toczenie) który nada jej wymagany kształt. Podczas próby rejestrowana jest siła z jaką oddziałuje się na próbkę oraz przemieszczenie trawersy maszyny, która mówi o wydłużeniu próbki. Przykładowy wykres z rozciągania próbki w kształcie pocienionego w środku próbki walca o przekroju okrągłym i próbki po rozciąganiu przedstawiono na rysunku 5. Można z niej odczytać m.in. że naprężenie jakie było potrzebne do tego żeby próbka odkształciła się plastycznie bezpowrotnie (osiągnęła granicę plastyczności R_e) wyniosło 320 MPa, a wytrzymałość na rozciąganie R_m wyniosło 500 MPa. Po osiągnięciu R_m w próbce pojawia się szyjka w której koncentruje się odkształcenie i tak dochodzi do jej pęknięcia.



Rys. 5. Krzywa statycznej próby rozciągania (a) i widok próbki po rozciąganiu (b)

3.4. Badania udarności

Aby lepiej poznać właściwości plastyczne przy dynamicznym obciążeniu stosuje się badania udarności. Znowy aby przeprowadzić to badanie należy przygotować próbkę o specjalnym kształcie (prostokąt z naciętym na środku karbem, ponownie oddziałując na metal. Na tak przygotowaną próbkę opuszcza się młot o znanej energii potencjalnej, która po oddziaływaniu z próbką poprzez dynamiczne uderzenie zamienia się na energię kinetyczną powodującą złamanie próbki. Przykładowy widok młota oraz próbki przed i po badaniu przedstawia rysunek 6.



Rys. 6. a-b) młot Charpy'ego stosowany do badania udarności, c) próbki do badania

4. Podsumowanie

Zarówno powierzchowna jak i pogłębiona analiza różnych technik wytwarzania oraz metod badawczych metali i ich stopów wskazuje, że na każdym etapie wytwarzania czy badania oddziałuje się na metale. W przypadku spawania istotnie wpływa się przy tym na zmianę mikrostruktury i właściwości mechanicznych, a podczas badania najpierw nadawanie kształtu a później samo badanie prowadzone jest jako oddziaływanie na próbkę, najczęściej prowadząc do jej zniszczenia. Umożliwia to jednak poznanie charakterystyki badanych materiałów.

Bibliografia

- [1] Blicharski M. Wstęp do inżynierii materiałowej. Wydawnictwo WNT, Warszawa 2003.
- [2] Pacyna J. Stale na wyroby hutnicze – Tom I – Terminologia, Wyd. Rolls-Rolls Inc., Kraków 2016.
- [3] Tasak E. Metalurgia spawania. Wydawnictwo JAK, Kraków 2008.



TUTORING JUNIOR NA WIMIIP

I Sesja Naukowa Młodzi odkrywcy inżynierii metali

ABLACJA LASEROWA – MIKROORGANIZMY – DZIEŁA SZTUKI. CO JE ŁĄCZY?

Julia FRANKOWICZ

I Liceum Ogólnokształcące im. Króla Kazimierza Wielkiego w Bochni

Tutor AGH: dr hab. inż. Agnieszka RADZISZEWSKA, prof. AGH

Nauczyciel: mgr Anna KUKUŁA-BIELECKA

Streszczenie

Praca dotyczy oddziaływania światła laserowego z powierzchniami materiałów, z których wykonywane są artystyczne dzieła. W pracy przedstawiono wyniki badań powierzchni próbek: stalowej i stopu Cu przed i po czyszczeniu laserowym, wykazując zjawisko ablacji laserowej. Czyszczenie laserowe przeprowadzono stosując laser włóknowy Krakus S 200 L firmy ECLTECH. Powierzchnie materiałów poddano obserwacjom za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz analizie składu chemicznego stosując energo-dyspersyjną spektroskopię elektronową (EDS). Stwierdzono, że zastosowanie wiązki laserowej do oczyszczania powierzchni jest skuteczną metodą usuwania tlenków, nawarstwień i zanieczyszczeń z powierzchni materiałów.

1. Wstęp

Zabytki są domem dla różnorodnych zbiorowisk mikroorganizmów, w tym wielu gatunków bakterii i grzybów [1]. Rozkładają one elementy sztuki, takie jak kamień czy pigmenty, stanowiąc zagrożenie dla ich integralności. Paradoksalnie, niektóre drobnoustroje, mogą być nie tylko niszczytelami, ale także konserwatorami

dział sztuki. Zachodzące procesy biologiczne są często tańsze, mniej inwazyjne i specyficzne, a niektóre metody konserwacji mogą być bardziej skuteczne niż tradycyjne. Mikroorganizmy potrafią wzmacniać ulegający degradacji kamień, usuwać zanieczyszczenia niszczące obrazy lub nawet hamować wzrost innych mikroorganizmów szkodliwych dla dzieł sztuki [1]. Chociaż niektóre mikroby stanowią zagrożenie dla dzieł sztuki, inne są ich potencjalnymi sojusznikami. Zatem biodeterioracja to proces, w wyniku którego działalność drobnoustrojów powoduje niepożądane zmiany w materiale artystycznym, zarówno estetyczne (jak odbarwienia), jak i strukturalne (jak degradacja kamienia). To, jakie organizmy kolonizują dzieło sztuki, zależy od jego materiału i działającego na nie środowiska.

Strategie renowacji obejmują chemiczne, mechaniczne i fizyczne metody usuwania drobnoustrojów, każda z nich ma swoje zalety i wady. W niektórych przypadkach mogą być szkodliwe dla powierzchni dzieł sztuki, pozostawiając konserwatorów w trudnym położeniu. Jednakże konserwatorzy coraz częściej wykorzystują mikroby, jako narzędzia do odbudowy dzieł sztuki. W przypadku chęci odrestaurowania powierzchni zabytku konieczne jest wieloaspektowe spojrzenie badacza, czy konserwatora [1]. Zatem interdyscyplinarne podejście jest kluczem do efektywnej renowacji dzieł sztuki. Zastosowanie ablacji laserowej, mikrobiologii oraz dziedziny konserwacji dzieł sztuki pozwala spojrzeć kompleksowo na świat inżynierii powierzchni różnych materiałów. Dzięki zastosowaniu promieniowania laserowego możliwe jest precyzyjne i selektywne usuwanie nawarstwień, zanieczyszczeń (mikroorganizmów, tlenków i in.) z powierzchni różnych materiałów (metal, drewno, kamień, czy papier), z których wykonywane są dzieła sztuki [2-6]. Klasyczne metody czyszczenia, stosujące wodę ze ścierniwami pod dużym ciśnieniem, czy kompresy chemiczne prowadzą do mechanicznego usuwania zanieczyszczeń, jednocześnie narażając na częściowe ubytki szczegółów oryginalnej struktury powierzchni kunsztownego dzieła [2-6].

1.1. Klasyczne metody czyszczenia powierzchni dzieł sztuki

Już od XIX w. metody czyszczenia opierały się głównie na technikach mechanicznych, polegających na skrobaniu, skuwaniu, szlifowaniu lub czyszczeniu materiałem ściernym pod ciśnieniem. Metody te pozwalają na tanie, lecz niekoniecznie dokładne wyczyszczenie powierzchni różnych materiałów (drewna, metali, płótna, kamienia) [2-6]. Podobnie metody chemiczne, do których przeprowadzenia używa się silnie żrących kwasów, które są bardzo szkodliwe nie tylko w kontekście samego dzieła, ale również dla konserwatora wykonującego czyszczenie [2-6]. Ograniczeniem omawianych technik jest przede wszystkim słaba kontrola grubości usuwanego nawarstwienia/zanieczyszczenia, która może wiązać się z niszczeniem materiału dzieła sztuki. Przykładowo może prowadzić do niejednorodnego usuwania warstw pasywnych, stanowiących efekt dekoracyjny, a w niektórych przypadkach powłokę ochronną zabytku. Koniecznym jest zatem zastosowanie bardziej precyzyjnej techniki czyszczenia powierzchni materiałów, jaką jest czyszczenie laserowe [4].

1.2. Dlaczego wiązka laserowa?

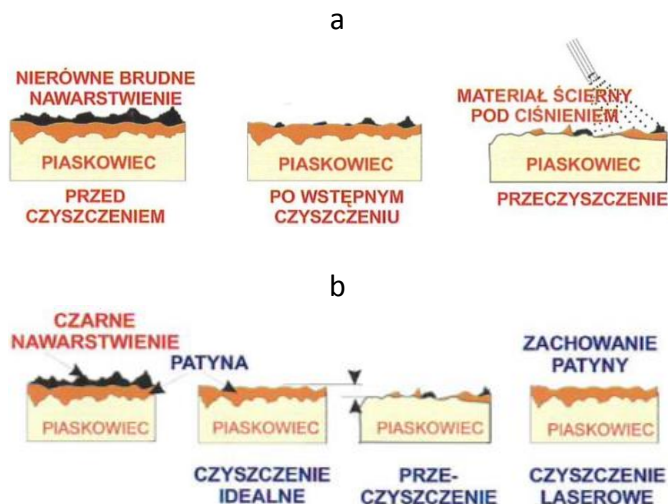
W kontekście dziedzictwa kulturowego, ablacja laserowa stanowi rewolucyjne rozwiązanie w procesie konserwacji i odrestaurowywania dzieł sztuki. Dzięki precyzyjnemu i kontrolowanemu usuwaniu warstw zabrudzeń, lakierów czy zanieczyszczeń z powierzchni obiektów kulturowych, ablacja laserowa umożliwia konserwatorom zachowanie integralności struktury dzieł sztuki, bez ryzyka uszkodzeń mechanicznych, które mogłyby wystąpić przy użyciu tradycyjnych metod [2, 4, 6].

Metody mechaniczne i chemiczne mimo swoich wielu zalet, a w szczególności finansowych korzyści, są mniej dokładne i w dużym stopniu mogą niekorzystnie wpływać na wygląd powierzchni konserwowanego dzieła sztuki [2, 4, 6]. Metody chemiczne, poprzez mniej kontrolowane oddziaływanie, mogą prowadzić do zbyt dużego wytrawienia warstwy wierzchniej dzieła sztuki. Z kolei metody mechaniczne nie są w stanie w pełni zapewnić bezpieczeństwa obiektu, powodując w niektórych przypadkach nieodwracalne straty powierzchni zabytkowej [2, 4, 6]. Klasyczne metody nie pozwalają także na zachowanie oryginalnej patyny obiektu, która często jest bardzo ważną zdobyczą historyczną [2]. Dlatego zaczęto szukać mniej inwazyjnej metody do przeprowadzenia czyszczenia obiektów dzieł sztuki. W 1973 roku J. Asmus [2, 4, 6] zaproponował użycie lasera do czyszczenia powierzchni dzieł sztuki. Dzięki temu czyszczenie dzieł sztuki stało się znacznie prostsze, a przede wszystkim dokładniejsze. Rysunek 1 przedstawia porównanie powierzchni piaskowca czyszczonego metodą laserową (Rys. 1a) oraz metodą mechaniczną czyszczenia strumieniem wody pod ciśnieniem (Rys. 1b).



Rys. 1. Obrazy powierzchni piaskowca po czyszczeniu: a) za pomocą wiązki laserowej; b) metodą mechaniczną [6]

Jak wspomniano metoda laserowa pozwala także na zachowanie oryginalnej patyny, która niejednokrotnie jest bardzo ważną częścią obrazu lub dzieła sztuki. Na rysunku 2 przedstawiono porównanie czyszczenia laserowego oraz metody mechanicznej: oddziaływanie strumieniem wody pod ciśnieniem oraz piaskowania. W przypadku klasycznej metody czyszczenia (Rys. 2a) oryginalna patyna została usunięta z powierzchni piaskowca. W kontraście przedstawiono także czyszczenie laserowe „idealne” dzięki któremu oryginalna patyna została zachowana (Rys. 2b).



Rys. 2. Porównanie metod czyszczenia powierzchni piaskowca: a) strumień wody z piaskiem; b) klasycznej i laserowej [6]

Do zalet czyszczenia laserowego należy zaliczyć następujące cechy:

- metoda bezkontaktowa
- precyzyjne, zlokalizowane oddziaływanie wiązki laserowej
- minimalny wpływ na strukturę podłoża
- ograniczenie używania substancji chemicznych.

W związku z powyższym w pracy podjęto się tematu czyszczenia laserowego powierzchni metalicznych dwóch stopów: żelaza i miedzi. Przeprowadzono obserwacje mikroskopowe za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz określono zmiany składu chemicznego na powierzchni próbek przed i po procesie ablacji laserowej.

2. Materiał i metodyka badań

Materiałem badań były próbki: stalowa i ze stopu Cu. Czyszczenie laserowe przeprowadzono w Katedrze Inżynierii Powierzchni i Analiz Materiałów, na Wydziale Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej AGH, stosując laser włóknowy Krakus S 200L firmy ECLTECH. Długość fali promieniowania laserowego wynosiła $\lambda=1070$ nm, moc wiązki laserowej wynosiła $P=200$ W, a częstotliwość padania impulsu laserowego $f=50$ kHz.

Przed oddziaływaniem wiązki laserowej na powierzchnie próbek nałożono matryce o różnych kształtach (np. ptaszków – dla próbki stalowej – Rys. 3) w celu uwidocznienia stopnia oczyszczenia powierzchni. Następnie powierzchnie próbek, przed i po ablacji laserowej, poddano obserwacjom za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Nova NanoSEM 450 firmy FEI, oraz badaniom składu chemicznego, stosując mikroanalizę rentgenowską (EDS), detektorem firmy EDAX.

Wyniki dla tlenu są analizą półilościową, przedstawiono ten pierwiastek jedynie dla potwierdzenia jego występowania.

3. Wyniki badań i ich dyskusja

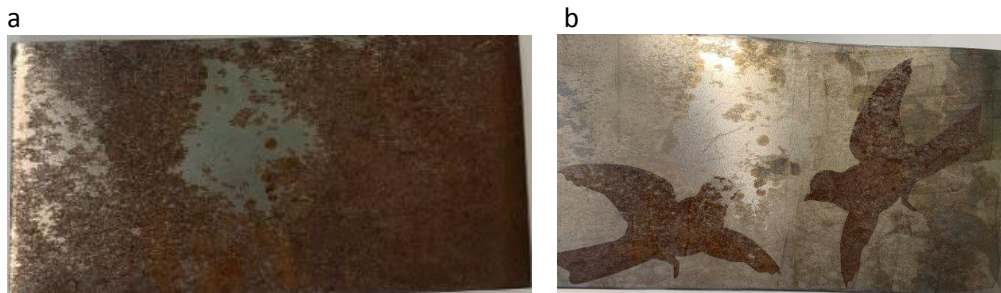
Na rysunkach 3-8 przedstawiono powierzchnie próbek stalowej (Rys. 3 – 5) i stopu miedzi (Rys. 6-8) przed (Rys. 3a, 5a, 6a, 8a) i po (Rys. 3b, 5c, 6b, 8c) ablacji laserowej.

Powierzchnie próbek dostarczonych do badań: stalowej i miedzianej pokryte były powłokami powstałymi w sposób naturalny. Na powierzchni stalowej widoczna jest rdza w kolorze brązowo-brunatnym (Rys. 3a), świadczy to o utlenieniu powierzchni i występowaniu tlenków żelaza. Podobnie w przypadku stopu miedzi, ze względu na dobre powinowactwo do tlenu na powierzchni utworzyła się powłoka tlenkowa, o kolorze brązowo-szarym (Rys. 6a).

Tlenki występujące na powierzchni próbki stalowej były rozłożone nierównomiernie (Rys. 5a), w porównaniu z powierzchnią próbki miedzianej, która była pokryta na całej powierzchni powłoką drobnych tlenków o niejednorodnej wielkości (Rys. 8a).

Powstałe tlenki na powierzchni stalowej miały kształt globularny o średnicach zastępczych od 1,8 do 6,9 μm (Rys. 5a).

Nałożenie na powierzchnie próbek matryc maskujących o różnym kształcie (np. ptaszków, w kształcie zębatek) umożliwiły przedstawienie efektu czyszczenia laserowego (Rys. 3b, 6b). Obserwacje mikroskopowe pozwoliły stwierdzić, iż w wyniku oddziaływania laserowego następowało usuwanie tlenków z powierzchni próbek. Na rysunku 4 i 7 pokazano granicę mikroobszarów przed i po czyszczeniu laserowym.



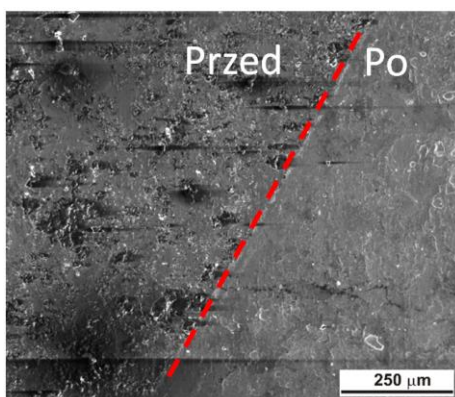
Rys. 3. Obrazy makroskopowe powierzchni stalowej: a) z tlenkami Fe (rdza); b) po czyszczeniu laserowym (zastosowana matryca maskującej w kształcie ptaszków)

Powierzchnie próbek poddano badaniu zmian składu chemicznego przed procesem czyszczenia oraz po ablacji laserowej. Energo-dyspersyjna mikroskopia elektronowa wykazała, że na powierzchni próbek stalowych występowały tlenki żelaza (66,3 % mas.) oraz zanieczyszczenia (Rys. 5a), w których występowały dodatkowo wapń (0,4 % mas.) i aluminium (0,1 % mas.) (Rys. 5b). Natomiast po procesie ablacji

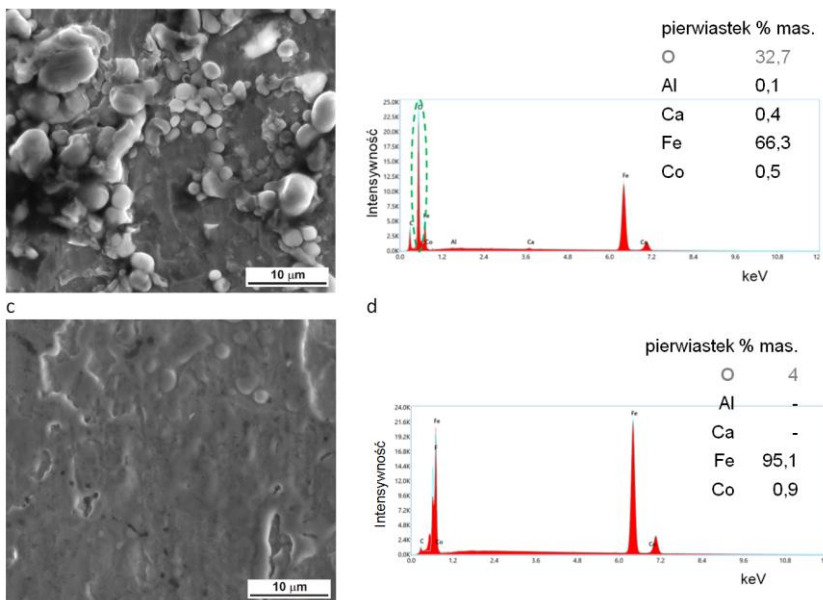
laserowej następowało usunięcie tlenków i oczyszczenie powierzchni (Rys. 5c), a zawartość żelaza na powierzchni próbek wynosiła 95,1 % mas.

Analiza składu chemicznego powierzchni stopu miedzi materiału dostarczonego do badań pozwoliła stwierdzić obecność tlenków miedzi (72,5 % mas) i aluminium (2,1 % mas.) oraz wapnia (0,5 % mas.) (Rys. 8b). Czyszczenie laserowe pozwoliło usunąć powłokę tlenkową wraz z zanieczyszczeniami. Zawartość miedzi wynosiła wówczas 96,6 % mas..

Podsumowując, należy stwierdzić, iż w wyniku oddziaływania otaczającego środowiska (wilgoć, tlen) na powierzchniach próbek stalowej i miedzianej powstały tlenki, które poprzez zastosowanie wiązki laserowej ulegały usunięciu. Podczas działania wiązki laserowej na powierzchnię z tlenkami następował proces absorpcji promieniowania laserowego, wówczas energia elektromagnetyczna wiązki laserowej przechodzi w energię cieplną, chemiczną, mechaniczną, elektryczną w cienkiej warstwie powierzchniowej zanieczyszczenia. Zachodzi wówczas proces sublimacji, czyli przejścia materiału (tlenku/zanieczyszczenia) ze stanu stałego w stan gazowy, czyli następuje jego odparowanie, a w konsekwencji jego usunięcie z powierzchni obrabianej laserowo. Należy zwrócić szczególną uwagę na dobór parametrów obróbki laserowej. W zależności od rodzaju materiałów metalicznych, różniących się składem chemicznym (stal, stop Cu), jak również materiałów niemetalicznych: kamień, drewno, czy papier, proces czyszczenia laserowego zależy od ich właściwości fizycznych.



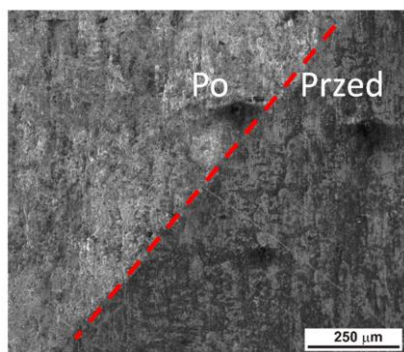
Rys. 4. Obraz SEM powierzchni stalowej na granicy pomiędzy obszarem z tlenkami Fe (rdzą) oraz obszarem po czyszczeniu laserowym



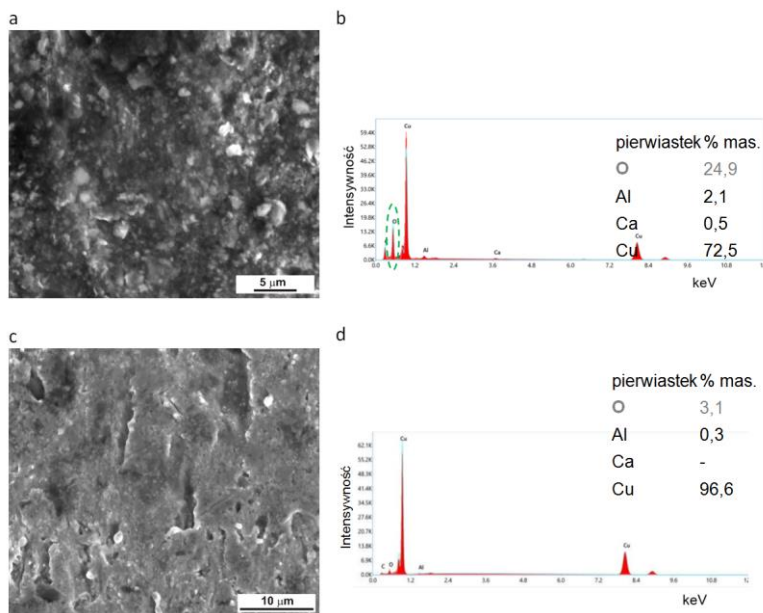
Rys. 5. Obrazy SEM i spektrogramy EDS powierzchni stalowej: a) w stanie dostarczonym - przed czyszczeniem laserowym; b) po czyszczeniu laserowym



Rys. 6. Obrazy makroskopowe powierzchni stopu Cu: a) z tlenkami Cu – przed czyszczeniem laserowym; b) po czyszczeniu laserowym. Zastosowano matryce maskujące o różnych kształtach



Rys. 7. Obraz SEM powierzchni stopu Cu na granicy pomiędzy obszarem po czyszczeniu laserowym i obszarem z tlenkami Fe (rdzą)



Rys. 8. Obrazy SEM i spektrogramy EDS powierzchni stopu Cu: a) w stanie dostarczonym przed czyszczeniem laserowym; b) po czyszczeniu laserowym

4. Wnioski

Na podstawie doniesień literaturowych i badań własnych można wysunąć następujące wnioski:

1. Interdyscyplinarne podejście do konserwacji powierzchni dzieł sztuki jest ważnym kierunkiem badawczym zarówno dla inżynierów, mikrobiologów, jak i mecenasów sztuki.
2. Powierzchniowa obróbka laserowa w porównaniu do metod klasycznych, pozwala na bezkontaktowe usunięcie niepożądanych nawarstwień, bez naruszenia struktury podłoża.
3. Impulsowe działanie wiązki laserowej, rodzaj materiału podłoża (np.: metaliczne, płótno), rodzaj nawarstwień (tlenki, bioorganizmy), współczynnik absorpcji promieniowania laserowego przez materiał, mają wpływ na ilość odparowanych cząsteczek, cienkich warstw, z powierzchni danego materiału.

Bibliografia

- [1] Barron M. Microbes as enemies and allies in the world of art conservation. American Society for Microbiology, dostęp: <https://asm.org/articles/2021/december/microbes-as-enemies-and-allies-in-the-world-of-art>, 1.03.2024
- [2] Marczak J. Zagadnienie wykorzystania ablacji laserowej w usuwaniu wtórnych nawarstwień z powierzchni dzieł sztuki i obiektów zabytkowych w architekturze. Ochrona Zabytków 54/3 (214), 2001, s. 233-251

- [3] Zanini A., Bartoli L.: The laser as a tool for the cleaning of cultural heritage. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 364, 2018, 012078
- [4] Koss A., Marczak J.: Czyszczenie laserem wybranych powierzchni kamiennych Grobu Nieznanego Żołnierza w Warszawie. *Ochrona Zabytków* 52/1 (204), 1999, s. 39-44
- [5] Płuska I., Mamoń A., Kubiena J. Konserwacja kaplicy Zygmuntowskiej przy katedrze wawelskiej. *Wiadomości Konserwatorskie*, nr 15, 2004, s. 5-25
- [6] Koss A., Marczak J.: Zastosowanie laserów w konserwacji zabytków i dzieł sztuki. *Prace naukowe Międzyuczelnianego Instytutu Konserwacji i Restauracji dzieł Sztuki*, Warszawa 2005.

TUTORING JUNIOR NA WIMIIP

I Sesja Naukowa Młodzi odkrywcy inżynierii metali

CHARAKTERYSTYKA MIKROSTRUKTURALNA STALI DO ULEPSZANIA CIEPLNEGO 37CrS4

Bogna BUDZYŃSKA

VIII Prywatne Akademickie Liceum Ogólnokształcące w Krakowie

Tutor AGH: dr inż. Edyta ROŻNIATA

Nauczyciel: mgr Wiktor BARDAN

Streszczenie

W pracy wykonano analizę mikrostrukturalną oraz pomiary twardości stali konstrukcyjnej do ulepszania cieplnego 37CrS4 po różnych etapach obróbki cieplnej. Badana stal jest stosowana na części średnio obciążone – głównie w budowie pojazdów mechanicznych, silników i maszyn. Poniższe badania polegały na wyznaczeniu takiej temperatury i dobraniu odpowiedniej szybkości chłodzenia, dla której badana stal będzie charakteryzowała się mikrostrukturą o wysokiej twardości.

1. Wprowadzenie

Stale konstrukcyjne do ulepszania cieplnego są stopami, które w swoim składzie chemicznym zawierają: 0,25 – 0,65% C oraz dodatki stopowe w następujących ilościach: Cr (0,55 – 2%); Ni (0,5 – 2%); Mn (0,45 – 1,6%); Si (0,25 – 1,25%); Mo (do 0,35%) oraz V (0,1%). Obróbka cieplna ww. stali polega na hartowaniu, czyli nagrzewaniu (w zakresie temperatur $850^{\circ}\text{C} \div 950^{\circ}\text{C}$), a następnie nagłym i szybkim schładzaniu w wodzie lub w oleju, a następnie wysokim odpuszczaniu, będącym nagrzewaniem wcześniej zahartowanej stali do określonej temperatury (w zakresie

540°C ÷ 680°C). W wyniku takiej obróbki cieplnej stale do ulepszania cieplnego charakteryzują się mikrostrukturą złożoną z ferrytu stopowego oraz drobnych węglików (czyli martenzytu wysokoodpuszczonego) [1-3]. Zmiany mikrostruktury w stanie stałym po obróbce cieplnej następują wskutek zmian temperatury i czasu trwania zabiegów cieplnych wykonanych na konkretnej stali, dzięki którym ich własności mechaniczne oraz fizyko-chemiczne mogą być poprawione. Dzięki temu, że stale konstrukcyjne do ulepszania cieplnego charakteryzują się m.in. dużą wytrzymałością oraz twardością mają one szerokie zastosowanie i są wykorzystywane do części średnio obciążonych stosowanych w budowie pojazdów mechanicznych, silników i maszyn, np.: śrub, nakrętek, zwrotnic, kół zębatach, drągów, osi przednich, dźwigni, drągów tłokowych, tulei, tarczy ciernych, wałów korbowych, niewielkich części pomp paliwowych, części układu kierownicy, nieazotowanych tulei cylindrów, zaworów ssących silników spalinowych oraz w budowie turbin: tarczy wirników, wieńców kół zębatach przekładni [1-6].

2. Metodyka i materiał do badań

Badania metalograficzne wykonano na mikroskopie świetlnym Axiovert 200 MAT firmy Carl Zeiss, gdzie zastosowano różne rodzaje obiektywów (20x, 50x lub 100x). Zgłady metalograficzne zostały wytrawione 3%-owym nitałem (3% HNO₃ w C₂H₅OH).

Pomiary twardości wykonano aparatem Vickersa typu HPO250 przy obciążeniu $F = 294\text{N}$ (HV30) lub $F = 98\text{N}$ (HV10).

Badania dylatometryczne zostały wykonane przy użyciu dylatometu L78 R.I.T.A. niemieckiej firmy LINSEIS. Rejestrowano cyfrowo zmiany wydłużenia (Δl) próbek o wymiarach $\phi 3 \times 10\text{mm}$ w zależności od temperatury (T) przy nagrzewaniu i/lub chłodzeniu badanej stali. Następnie, otrzymane krzywe nagrzewania różniczkowano w celu wyznaczenia temperatur krytycznych po hartowaniu i odpuszczaniu przy temperaturze 700°C (czyli w stanie wyjściowym), i ponownie po zastosowanym wyżarzaniu zupełnym. Z kolei, krzywe chłodzenia także różniczkowano, aby wyznaczyć temperatury początku i końca następujących przemian: martenzytycznej i bainitycznej.

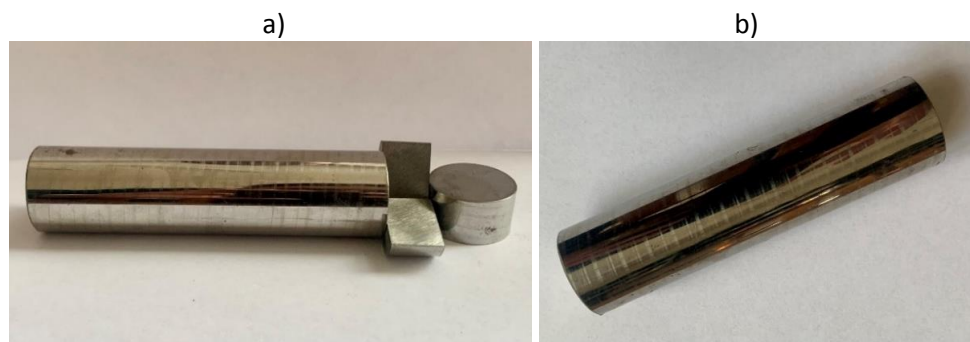
Skład chemiczny badanej stali 37CrS4 przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Skład chemiczny (% masowy) stali 37CrS4

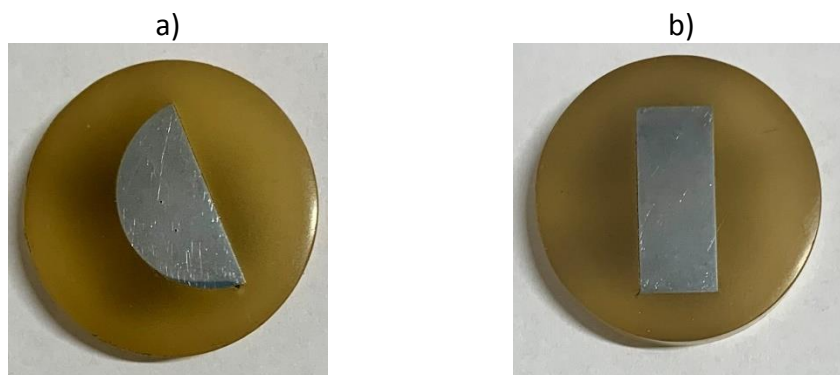
Symbol stali	C	Si	Mn	P	S	Al	Mo	Ni	Cu	Cr
37CrS4	0,37	0,26	0,74	0,012	0,026	0,014	0,01	0,05	0,05	1,04

Materiałem do badań była stal podeutektoidalna 37CrS4 w postaci pręta o wymiarach $\phi 27 \times 200\text{mm}$. Pręt oraz sposób wycięcia próbek do badań przedstawiono na rysunku 1. Z wyciętych próbek zostały przygotowane

zgłady metalograficzne (poprzeczny i wzdłużny), które przedstawiono na rysunku 2.

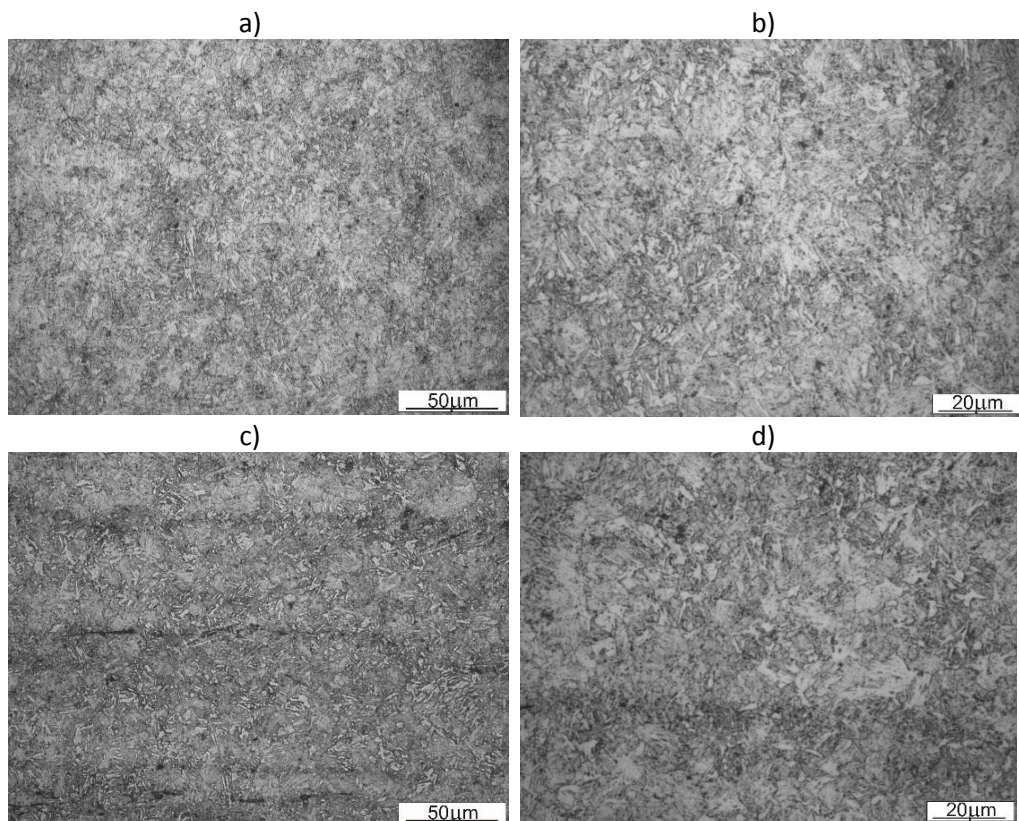


Rys. 1. Sposób pobrania próbek do badań (a) i pręt ze stali 37CrS4 (b)



Rys. 2. Przykładowe zgłady metalograficzne – poprzeczny (a) oraz wzdłużny (b)

Szczegółowe wyniki badań metalograficznych badanej stali 37CrS4 w stanie dostawy, czyli po hartowaniu i wysokim odpuszczaniu przedstawiono na rysunku 3. Badana stal po tak zastosowanej obróbce cieplnej charakteryzuje się mikrostrukturą martenzytu wysokoodpuszczonego. Na zgładzie wzdłużnym w mikrostrukturze stali można zaobserwować widoczną pasmowość (por. rys. 3 c,d). Twardość stali 37CrS4 po hartowaniu i odpuszczaniu przy temperaturze 700°C wynosi 293HV30.



Rys. 3. Mikrostruktura stali 37CrS4 w stanie dostawy (wyjściowym) – zgląd poprzeczny (a,b); wzdłużny (c,d). Trawiono 3% nitałem. Twardość 293HV30

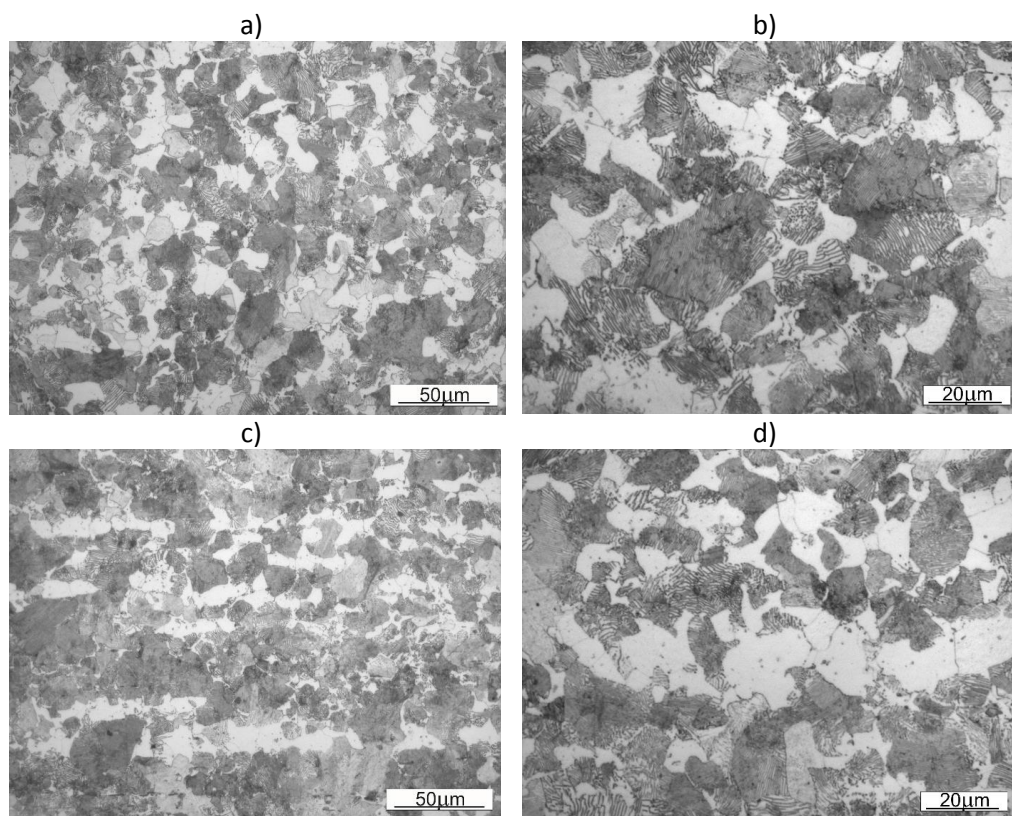
3. Wyniki badań i ich dyskusja

3.1. *Temperatury krytyczne stali 37CrS4*

Po analizie mikrostrukturalnej stali 37CrS4 w stanie wyjściowym wyznaczono dla niej punkty przełomowe przy użyciu metody dylatometrycznej. Punkty przełomowe, to tzw. temperatury krytyczne. W przypadku stali podeutektoidalnych są to temperatury początku i końca przemiany perlitycznej: Ac_{1s} i Ac_{1f} oraz temperatura Ac_3 , czyli temperatura całkowitej przemiany ferrytu w austenit podczas nagrzewania, która jest niezbędna do ustalenia właściwej temperatury austenitowania T_A . Dla stali 37CrS4 w stanie wyjściowym punkty przełomowe wynoszą: $Ac_{1s} = 720^{\circ}C$, $Ac_{1f} = 760^{\circ}C$ i $Ac_3 = 800^{\circ}C$. Określenie ww. temperatur pozwoliło na ustalenie prawidłowych warunków obróbki cieplnej, której celem było doprowadzenie do optymalizacji mikrostruktury badanej stali. Dlatego, kolejnym etapem badań było wykonanie wyżarzania zupełnego.

3.2. Wyżarzanie zupełne

Wyżarzanie zupełne wykonano w piecu laboratoryjnym RHF16/19 firmy Carbolite. Pręt ze stali 37CrS4 nagrzano do temperatury 850°C, wytrzymało 2 godziny, chłodzono z szybkością 3°C/min do temperatury 300°C, a następnie chłodzono z szybkością 30°C/min do temperatury pokojowej. Mikrostruktura badanej stali po takim wyżarzaniu została przedstawiona na rysunku 3.1. Twardość stali 37CrS4 po wyżarzaniu zupełnym wynosiła 184HV30.



Rys. 4. Mikrostruktura stali 37CrS4 po wyżarzaniu – zgląd poprzeczny (a,b); wzdłużny (c,d). Trawiono 3% nitałem. Twardość 184HV30

Jak widać (por. rys. 4), mikrostrukturą badanej stali po wyżarzaniu zupełnym jest struktura ferrytyczno – perlityczna z widoczną pasmowością ferrytu w przypadku zglądu wzdłużnego (rys. 4c,d). Jak wiadomo, celem wyżarzania zupełnego było zbliżenie stali 37CrS4 do stanu równowagi, czyli w przypadku stali podeutektoidalnych uzyskanie mikrostruktury ferrytyczno – perlitycznej [7-9].

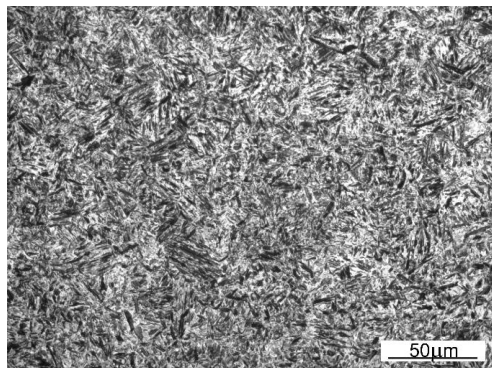
Ponownie (po wyżarzaniu zupełnym) określono temperatury krytyczne, które wyniosły: $Ac_{1s} = 720^{\circ}\text{C}$, $Ac_{1f} = 750^{\circ}\text{C}$ i $Ac_3 = 800^{\circ}\text{C}$. W ten sposób, zgodnie z zasadą, że temperatura austenitizowania jest równa $T_A = Ac_3 + 50^{\circ}\text{C}$, określono ją dla stali 37CrS4, i wynosi ona $-T_A = 850^{\circ}\text{C}$.

3.3. Hartowanie

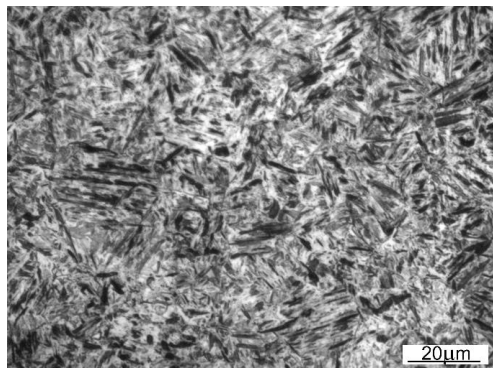
Po wykonaniu wyżarzania oraz wyznaczeniu temperatury austenityzowania dla badanej stali podeutektoidalnej 37CrS4 wykonano hartowanie. Jest to etap obróbki cieplnej, którego celem jest powstanie mikrostruktury martenzytycznej i/lub bainitycznej w badanym materiale.

Przy użyciu dylatometru próbki ze stali 37CrS4 nagrzewano do $T_A = 850^{\circ}\text{C}$ i austenityzowano przez 30 minut, a następnie chłodzono z różnymi szybkościami (50°C/s i 28°C/s) do temperatury pokojowej. Zastosowanie różnych szybkości chłodzenia pozwoliło określić właściwą, po zastosowaniu której w mikrostrukturze stali będzie występował tylko martenzyt (por. rys. 5). Jest to tzw. krytyczna szybkość chłodzenia (V_{kr}), która ściśle związana jest z hartownością stali, czyli zdolnością stali do tworzenia mikrostruktury martenzytycznej. Im krytyczna szybkość chłodzenia jest większa, tym hartowność badanej stali jest mniejsza [2-3].

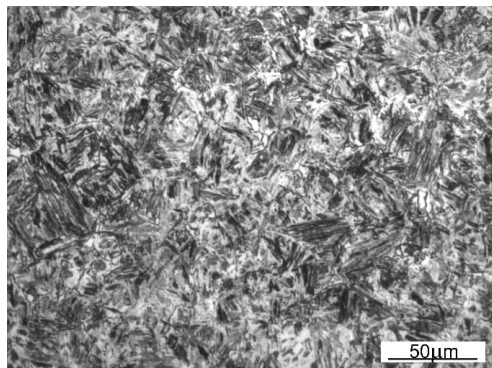
a) $T_A = 850^{\circ}\text{C}$; $V_{chl.} = 50^{\circ}\text{C/s}$; Twardość 622HV10



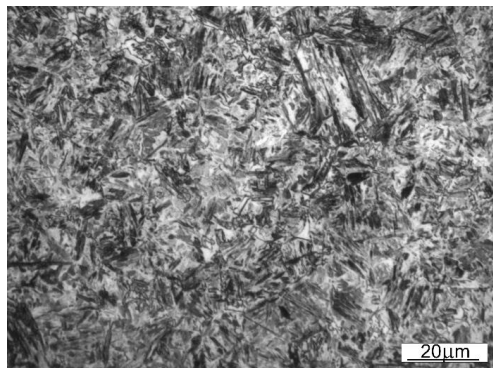
b) $T_A = 850^{\circ}\text{C}$; $V_{chl.} = 50^{\circ}\text{C/s}$; Twardość 622HV10



c) $T_A = 850^{\circ}\text{C}$; $V_{chl.} = 28^{\circ}\text{C/s}$; Twardość 619HV10



d) $T_A = 850^{\circ}\text{C}$; $V_{chl.} = 28^{\circ}\text{C/s}$; Twardość 619HV10



Rys. 5. Mikrostruktura stali 37CrS4 po zastosowanych szybkościach chłodzenia: 50°C/s (a,b); 28°C/s (c,d)

Jak widać, analiza metalograficzna próbek ze stali 37CrS4 wykazała, że dla szybkości chłodzenia 50°C/s w mikrostrukturze występuje martenzyt (por. rys. 3.2a,b). Natomiast dla szybkości chłodzenia 28°C/s obok martenzytu występują także obszary bainitu (por. rys. 3.2c,d). W związku z powyższym, aby w badanej stali 37CrS4 uzyskać tylko mikrostrukturę martenzytu pręty należy nagrzewać do temperatury austenitowania równej 850°C, a następnie chłodzić z szybkością większą od krytycznej, czyli $V_{kr} > 28^\circ\text{C/s}$.

4. Podsumowanie

W ramach badań wykonanych na stali do ulepszania cieplnego 37CrS4 dokonano analizy dylatometrycznej i mikrostrukturalnej, którą uzupełniono o pomiary twardości.

Na tej podstawie :

- wyznaczono temperatury krytyczne stali w stanie wyjściowym oraz po wykonaniu wyżarzania zupełnego. Dzięki temu określono temperaturę austenitowania dla badanej stali, która wyniosła 850°C.
- zastosowano następujące szybkości chłodzenia: 50°C/s i 28°C/s, które pozwoliły na wyznaczenie krytycznej szybkości chłodzenia. Po analizie mikrostrukturalnej stwierdzono, że pręty ze stali 37CrS4 należy chłodzić z szybkością większą od 28°C/s, aby w mikrostrukturze występował martenzyt.

Podziękowania

Autorka pracy składa podziękowania dr inż. Edycie Roźniata za ogromną pomoc, serdeczność, poświęcony czas, zaangażowanie i opiekę nad wykonaniem badań, wygłoszeniem referatu oraz napisaniem artykułu, a także mgr Wiktorowi Bardanowi za wprowadzenie w świat fizyki i zaproszenie do wzięcia udziału w programie tutoringowym "Młodzi Naukowcy Inżynierii Metali". Autorka jest też wdzięczna wszystkim organizatorom ww. przedsięwzięcia i osobom zaangażowanym, dzięki którym mogła doświadczyć prawdziwej pracy badawczej i zmierzyć się z nieznanym światem inżynierii materiałowej.

Bibliografia

- [1] Przybyłowicz K. Metaloznawstwo. Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Wyd. VII. Warszawa, 2003.
- [2] Dobrzański L.A. Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Gliwice – Warszawa, 2002.
- [3] Pacyna J. Projektowanie składów chemicznych stali. Wydawnictwo WMiIM AGH, Kraków, 1997.
- [4] Blicharski M. Wstęp do inżynierii materiałowej. Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa, 1998.

- [5] Przybyłowicz K. Inżynieria stopów żelaza. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce, 2008.
- [6] Pacyna J. [red.]. Metaloznawstwo. Wybrane zagadnienia. Uczelniane Wydawnictwo Naukowo – Dydaktyczne AGH, 2005.
- [7] Blicharski M. Inżynieria materiałowa. Stal, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, 2004.
- [8] Skrzypek S., Przybyłowicz K. Inżynieria metali i ich stopów. Wydawnictwo Naukowo – Dydaktyczne AGH, Kraków, 2012.
- [9] Rudnik S. Metaloznawstwo. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1996.



TUTORING JUNIOR NA WIMIIP

I Sesja Naukowa Młodzi odkrywcy inżynierii metali

WSZYSTKO PŁYNIE, CZYLI CZYM STAL PRZYPOMINA WODĘ

Zuzanna STAŚTO

I Liceum Ogólnokształcące im. Króla Kazimierza Wielkiego w Bochni

Tutor AGH: dr inż. Marta ŚLĘZAK

Nauczyciel: mgr Anna KUKUŁA-BIELECKA

Streszczenie

Referat podejmuje temat reologii oraz rodzajów płynów reologicznych. W artykule naukowym zaprezentowane są sposoby reologicznego opisu płynów, które zostaną poparte przykładami substancji spotykanych w naszym życiu codziennym, np. keczupu, majonezu, ale także stali, stopów magnezu oraz żużli metalurgicznych.

1. Wprowadzenie

Reologia jest nauką zajmującą się wieloma aspektami odkształcania się ciał rzeczywistych pod wpływem przyłożonych do nich naprężeń. Obejmuje ona zarówno zjawiska nieodwracalnego przepływu, jak i wiele innych przypadków odkształcania, które mogą prowadzić do zmiany wzajemnego położenia elementów danego materiału. W badaniach reologicznych nie skupiamy się na ruchach ciała jako całości, lecz jednych elementów tego ciała względem innych [1]. Wyniki badań reometrycznych przedstawiane są za pomocą krzywych lepkości oraz krzywych płynięcia [1].

2. Rodzaje płynów

Podstawowym prawem reologicznym sformułowanym po raz pierwszy przez Newtona jest równanie (1) [1]:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

gdzie:

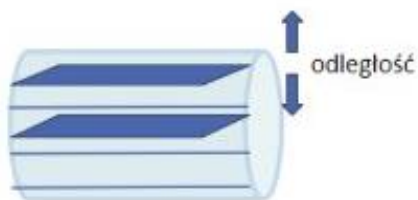
η - współczynnik proporcjonalności, zwany współczynnikiem lepkości dynamicznej [Pa·s],

τ - naprężenie ścinające [Pa], przedstawione graficznie na Rys. 1.,

$\dot{\gamma}$ - szybkość ścinania [s^{-1}], przedstawiona graficznie na Rys. 2.



Rys. 1. Naprężenie ścinające τ



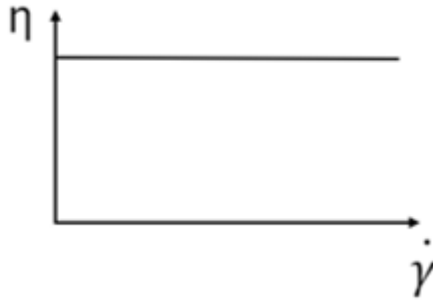
Rys. 2. Szybkość ścinania $\dot{\gamma}$

W uproszczeniu naprężenie ścinające jest to siła (F) oddziałująca na oddalone od siebie warstwy płynu. Z kolei szybkość ścinania to różnica w prędkościach przemieszczających się względem siebie warstw płynu.

Jeżeli wartość współczynnika lepkości dynamicznej η jest stała w danej temperaturze i niezależna od szybkości ścinania oraz czasu, to takie płyny nazywamy newtonowskimi. Z kolei, kiedy wartość współczynnika lepkości dynamicznej η nie jest stała w danej temperaturze i jest zależna od szybkości ścinania oraz czasu ścinania, to takie płyny nazywamy płynami nienewtonowskimi. Należą do nich m.in. płyny nienewtonowskie rozrzedzane ścinaniem oraz płyny nienewtonowskie zagęszczane ścinaniem [1,2].

2.1. Płyny newtonowskie

Ciecze, które spełniają równanie Newtona (1) nazywane są płynami newtonowskimi - idealnymi cieczami Newtona. Płyny newtonowskie to takie płyny, których wartość lepkości jest stała w danej temperaturze i ciśnieniu, a wartość współczynnika lepkości dynamicznej nie jest zależna od szybkości i/lub czasu ścinania. Wykres na Rys. 3. przedstawia krzywą lepkości charakterystyczną dla płynu newtonowskiego.



Rys. 3. Krzywa lepkości płynu newtonowskiego [1]

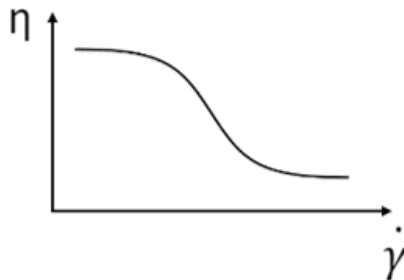
Krzywa lepkości przedstawia wykres zależności wartości współczynnika lepkości dynamicznej od szybkości ścinania. Krzywa lepkości płynu idealnego Newtona jest linią prostą, o stałej wartości współczynnika lepkości dynamicznej.

2.2. Płyny nienewtonowskie

Ciecze, które nie spełniają równania Newtona (1) nazywane są płynami nienewtonowskimi. Płyny nienewtonowskie to takie płyny, których wartość współczynnika lepkości dynamicznej nie jest stała w danej temperaturze i ciśnieniu. Wartość lepkości takich płynów jest zależna od szybkości i/lub czasu ścinania. Wyróżniamy różne rodzaje płynów nienewtonowskich, m.in.: płyny rozrzedzane ścinaniem oraz płyny zagęszczane ścinaniem [1].

2.3. Płyny nienewtonowskie rozrzedzane ścinaniem

Płyny nienewtonowskie rozrzedzane ścinaniem stanowią najliczniejszą grupę płynów nienewtonowskich. Należą do nich roztwory polimerów, zawiesiny, emulsje, wiele mediów spożywczych (sery, jogurty, śmietana), ale również krew, maźle stawowe i wiele innych. Płyny nienewtonowskie rozrzedzane ścinaniem to płyny, których wartość współczynnika lepkości maleje na skutek wzrostu szybkości ścinania. Wykres na Rys. 4. przedstawia krzywą lepkości charakterystyczną dla płynu nienewtonowskiego rozrzedzanego ścinaniem.

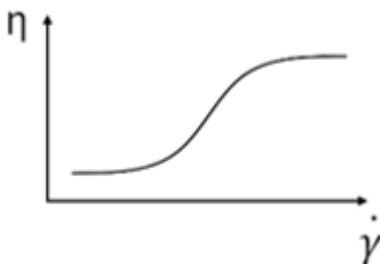


Rys. 4. Krzywa lepkości płynu nienewtonowskiego rozrzedzanego ścinaniem [1]

Krzywa lepkości przedstawia wykres zależności wartości współczynnika lepkości dynamicznej od szybkości ścinania. Krzywa lepkości płynu rozrzedzanego ścinaniem przyjmuje mniejsze wartości współczynnika lepkości dynamicznej, wraz ze wzrostem wartości prędkości ścinania [1].

2.4. Płyny nienewtonowskie zagęszczane ścinaniem

Płynami nienewtonowskimi zagęszczanymi ścinaniem nazywamy płyny, których wartość współczynnika lepkości dynamicznej rośnie wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Wykres na Rys. 5. przedstawia krzywą lepkości charakterystyczną dla płynu nienewtonowskiego zagęszczanego ścinaniem.



Rys. 5. Krzywa lepkości płynu nienewtonowskiego zagęszczanego ścinaniem [1]

Krzywa lepkości przedstawia wykres zależności wartości współczynnika lepkości dynamicznej od szybkości ścinania. Krzywa lepkości płynu zagęszczanego ścinaniem przyjmuje większe wartości współczynnika lepkości dynamicznej wraz ze wzrostem wartości prędkości ścinania [1].

3. Urządzenia wykonujące badania reometryczne

3.1 Wiskozymetr

Wiskozymetr, nazywany także lepkościomierzem, jest przyrządem pomiarowym służącym do pomiaru lepkości płynów. Przykładem jest lepkościomierz kapilarny, który wyznacza lepkość na podstawie czasu przepływu danej ilości płynu przez odpowiednio skalibrowane rurki kapilarne pod działaniem znanej różnicy ciśnień [1].

3.2. Reometr

Reometr, jest to urządzenie umożliwiające pomiar lepkości dynamicznej, zarówno płynów, jak i ciał półstałych. Można wykonać nim pomiary punktowe, jak i możliwe jest ustalenie krzywej płynięcia oraz krzywych lepkości, co pozwala na dokładne przeanalizowanie cech reologicznych charakteryzujących daną próbkę [1]. Reometr jest urządzeniem umożliwiającym prowadzenie pomiarów w warunkach

zmiennych wartości parametrów reologicznych, m.in. szybkości ścinania, naprężenia ścinającego.

4. Charakterystyki reologiczne płynów z życia wziętych (pomiaru niskotemperaturowe)

4.1. Gliceryna, mieszanina gliceryny i soli

Na Rys. 6. przedstawiony jest wykres, który przedstawia krzywe lepkości dla gliceryny oraz jej mieszaniny z solą.

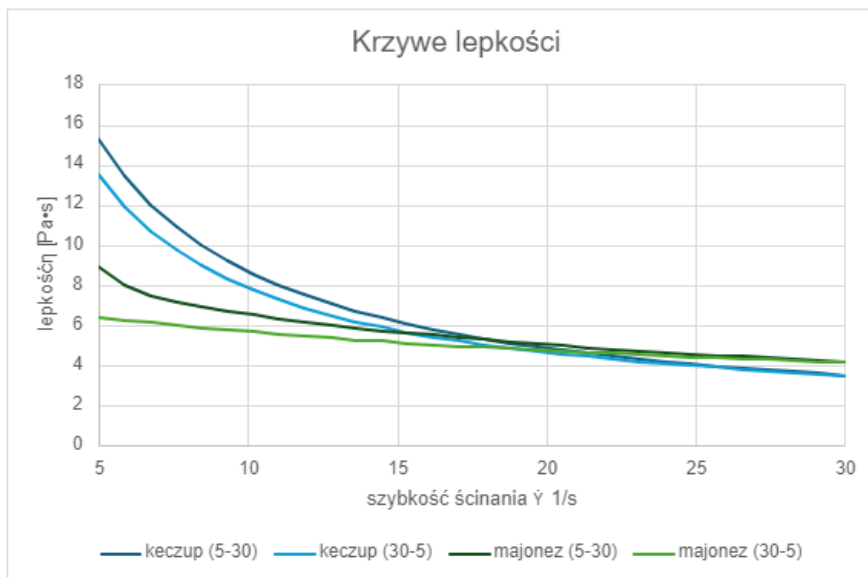


Rys. 6. Krzywe lepkości – gliceryna (linia niebieska), gliceryna + sól (linia zielona)

Na wykresie możemy zauważyć, że gliceryna (oznaczona kolorem niebieskim) zachowuje się jak idealna ciecz Newtona – wartość współczynnika lepkości nie zmienia się wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Z kolei mieszanina gliceryny z solą (oznaczona kolorem zielonym) nie jest już idealną cieczą Newtona, ponieważ wartość współczynnika lepkości dynamicznej tej mieszaniny jest zależny od szybkości ścinania.

4.2. Ketchup, majonez

Na Rys. 7. przedstawiony jest wykres, który przedstawia krzywe lepkości dla keczupu i majonezu.



Rys. 7. Krzywe lepkości – keczup (linie niebieskie) i majonez (linie zielone)

Z analizy wykresu wynika, że keczup (oznaczony kolorem niebieskim) i majonez (oznaczony kolorem zielonym) są przykładem płynów nienewtonowskich rozrzedzanych ścinaniem: ich wartości współczynnika lepkości dynamicznej maleją na skutek wzrostu szybkości ścinania. Prezentowane krzywe prowadzone były dla dwuetapowego cyklu pomiarowego, w trakcie którego wartości prędkości ścinania dla każdego z badanych płynów najpierw rosły od 5 do 30 s^{-1} , a w drugiej części badania malały od 30 do 5 s^{-1} . Warto zaznaczyć, że keczup i majonez są polimerami, co w uogólnieniu oznacza to, że zbudowane są z długich łańcuchów cząstek. Gdy szybkość ścinania wzrasta w pierwszej fazie badania, to budowa polimerów ulega zniszczeniu i tym samym wartości współczynnika lepkości dynamicznej maleją. W drugiej fazie badania, gdy szybkość ścinania maleje, cząsteczki polimerów odbudowują się i wartości współczynnika lepkości dynamicznej ponownie rosną, jednak z uwagi na niewystarczający czas do całkowitej odbudowy struktury wewnętrznej badanych płynów, „końcowe” wartości współczynnika lepkości dynamicznej badanych mediów były niższe niż wartości początkowe dla tożsamyh prędkości ścinania, dla danego płynu.

4.3. Mieszanina wody i skrobi ziemniaczanej

Na Rys. 8. przedstawiony jest wykres krzywej lepkości dla mieszaniny wody i skrobi ziemniaczanej.



Rys. 8. Krzywa lepkości - woda + skrobia ziemniaczana

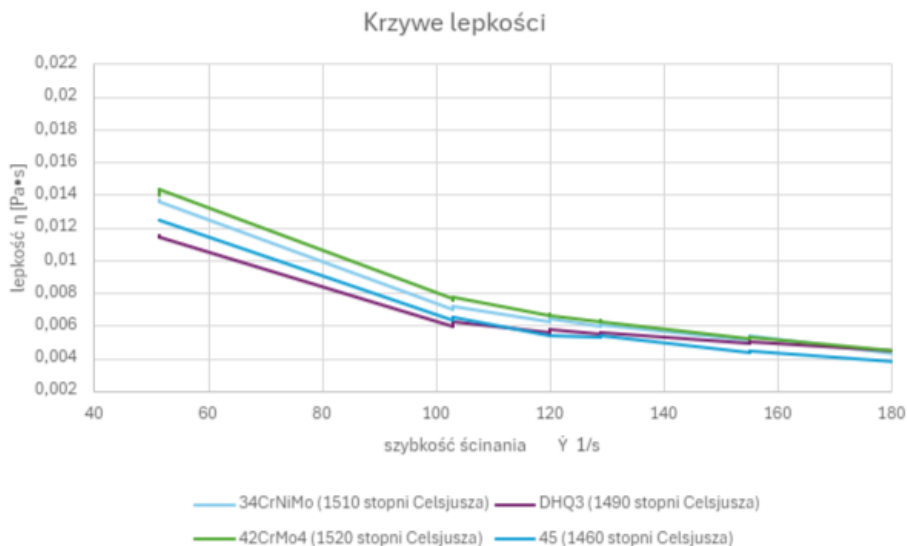
Mieszanina wody i skrobi ziemniaczanej jest przykładem płynu nienewtonowskiego zagęszczanego ścinaniem. Jej wartości współczynnika lepkości dynamicznej rosną wraz ze wzrostem szybkości ścinania, co powoduje, że wraz ze zwiększającą się siłą oddziaływania na badany płyn, ów płyn zachowuje się jak ciało stałe.

5. Charakterystyki reologiczne płynów wysokotemperaturowych

5.1. Stal

Stal jest to stop żelaza i węgla oraz innych pierwiastków [3]. Głównymi cechami, którymi charakteryzuje się stal są: wytrzymałość na rozciąganie i ściskanie, sprężystość, plastyczność, ciągliwość, twardość, odporność na działanie środowiska. Dzięki tym właściwościom stal znajduje swoje zastosowanie w wielu dziedzinach życia, zaczynając od sztuców, przez pokrycia dachów, po konstrukcje mostów. Na Rys. 9. przedstawiono krzywe lepkości dla czterech wybranych gatunków stali narzędziowych.

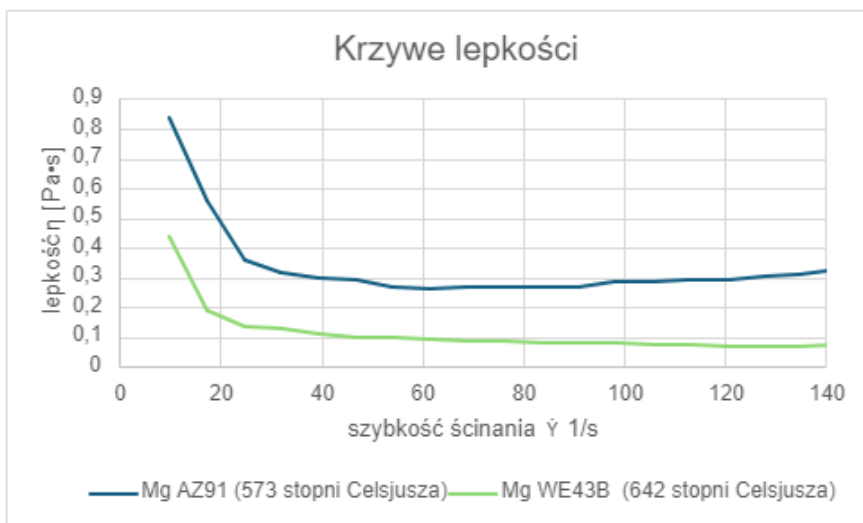
Stal pod względem reologicznym w wysokich temperaturach wykazuje podobieństwo do wody – idealnej cieczy Newtona. Krzywe lepkości stali zbliżone są do krzywych lepkości płynu newtonowskiego. Na początku badania, przy niższych szybkościach ścinania, w warunkach wysokiej temperatury (powyżej 1450 °C) wartość współczynnika lepkości jest nieco wyższa, co związane jest prawdopodobnie z homogenizacją składu i temperatury w objętości badanych próbek.



Rys. 9. Krzywe lepkości - stal

5.2. Stopy magnezu

Stopy magnezu to stopy, w których głównym składnikiem jest magnez [4]. Stopy te cechuje niewielki ciężar właściwy i duża wytrzymałość mechaniczna. Te cechy charakterystyczne decydują o zastosowaniu tych materiałów w różnych dziedzinach przemysłu, takich jak: samochodowy, lotniczy, produkcja wózków inwalidzkich, sprzętu sportowego, jak i obudów, np. aparatów fotograficznych. Na Rys. 10. przedstawiono krzywe lepkości dla wybranych, dwóch stopów magnezu.

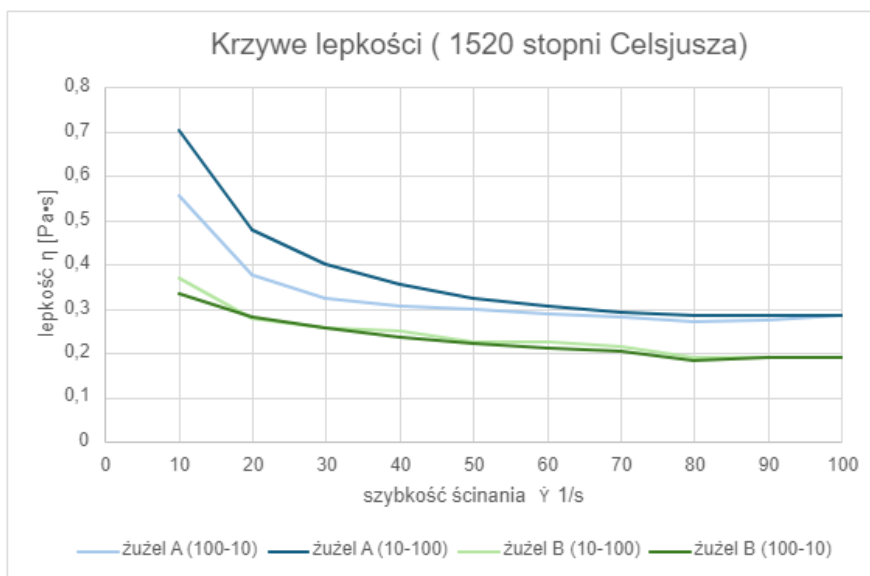


Rys. 10. Krzywe lepkości - stopów magnezu

Stopy magnezu w wysokich temperaturach (powyżej 550 °C) zachowują się podobnie do idealnej cieczy Newtona. Na początku badania, przy niskich wartościach prędkości ścinania wartości współczynnika lepkości dynamicznej są wyższe, ponieważ następuje ujednorodnienie temperatury oraz składu chemicznego badanych stopów. W późniejszym etapie badania krzywe lepkości analizowanych stopów magnezu upodabniają się do krzywej lepkości dla wody – idealnej cieczy Newtona.

5.3. Żużle metalurgiczne

Żużel metalurgiczny jest to produkt odpadowy procesów hutniczych. Odpady hutnicze zwane żużlami wykorzystywane są m.in. do produkcji nawozów i w budownictwie [5]. Na Rys. 11. zaprezentowano krzywe lepkości wybranych żużli rafinacyjnych po spuszcie stali z elektrycznego pieca łukowego.



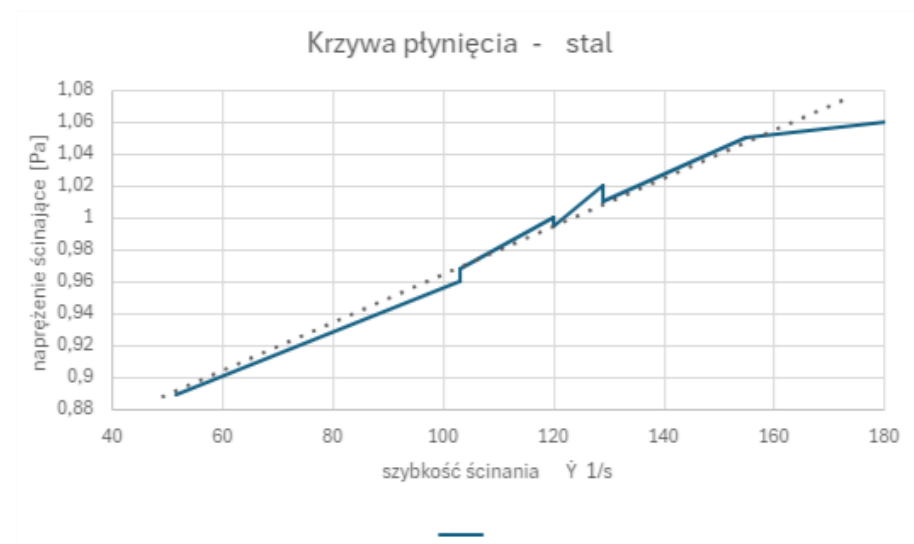
Rys. 11. Krzywe lepkości - żużli metalurgicznych

Żużle metalurgiczne pod względem reologicznym, w badaniach wysokotemperaturowych, w stanie całkowicie ciekłym (1520 °C) zachowują się podobnie do płynów newtonowskich. W pierwszej fazie pomiaru, przy niskich wartościach prędkości ścinania wartości współczynnika lepkości dynamicznej analizowanych żużli metalurgicznych były nieco wyższe, prawdopodobnie ze względu na homogenizację składu oraz temperatury w objętości badanych próbek.

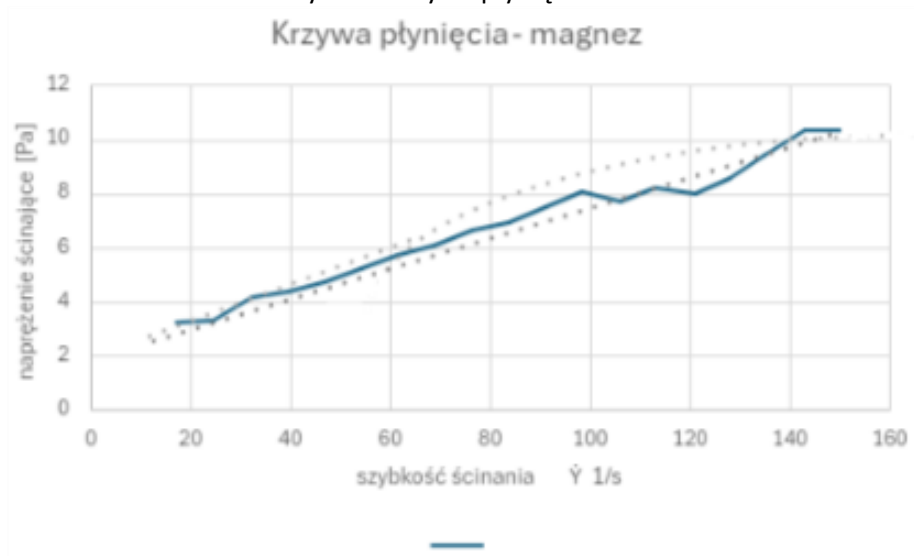
6. Przedstawienie wyników badań wysokotemperaturowych za pomocą krzywych płynięcia

Krzywa płynięcia jest kolejnym sposobem przedstawiania wyników badań reometrycznych. Jest to wykres zależności naprężenia ścinającego τ od szybkości ścinania $\dot{\gamma}$.

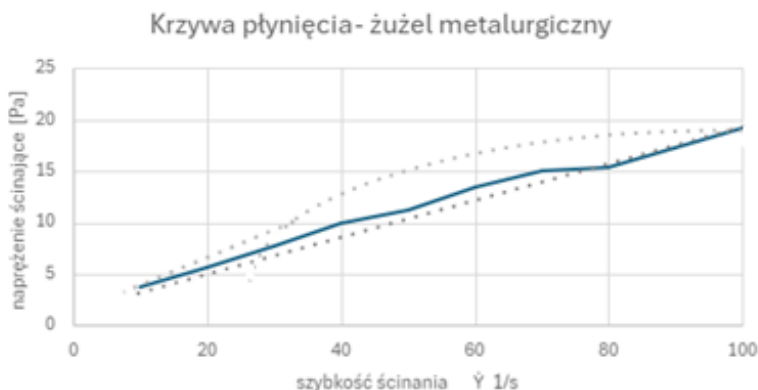
Na Rys. 12., 13. i 14. przedstawiono krzywe płynięcia dla prezentowanych wcześniej układów wysokotemperaturowych, tj. odpowiednio dla: stali, stopów magnezu, żużli metalurgicznych.



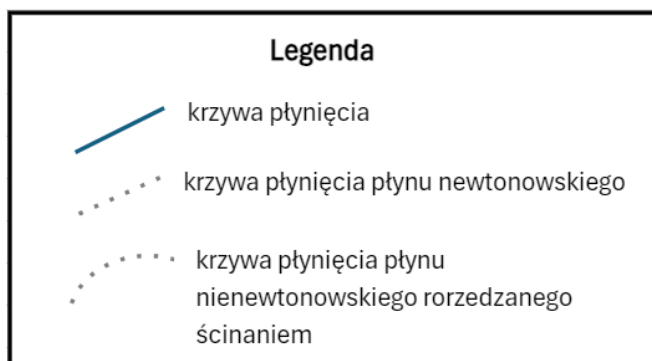
Rys. 12. Krzywa płynięcia- stal



Rys. 13. Krzywa płynięcia - stop magnezu



Rys. 14. Krzywa płynięcia - żużel metalurgiczny



Zaprezentowane krzywe płynięcia dla próbek znajdujących się w stanie całkowicie ciekłym są charakterystyczne dla płynów newtonowskich. Lecz kiedy analizowane próbki znajdowałyby się w stanie stało-ciekłym ich krzywe płynięcia przypominałyby krzywe płynięcia charakterystyczne dla płynów nienewtonowskich rozrzedzanych ścinaniem.

Podsumowanie

Reologia jest nauką, która znajduje szerokie zastosowanie w odniesieniu do wszystkich stosowanych, spożywanych i używanych przez nas płynów: past, klejów, farb, jogurtów itd.

Badania reologiczne prowadzone dla cieczy wysokotemperaturowych, poza istotnym walorem poznawczym (badania podstawowe), znajdują zastosowanie m.in. w trakcie modelowania procesów metalurgicznych, np. odlewania, dynamiki przepływów, tiksoformowania itd.

Zaprezentowane układy wysokotemperaturowe w stanie całkowicie ciekłym prezentują podobieństwo do cieczy idealnie lepkiej. W stanach stało-ciekłych są już układami nienewtonowskimi.

Podziękowania

Prezentowane wyniki badań zostały sfinansowane z projektów: NCBiR, LIDER/007/151/L-5/13/NCBR/2014 „Opracowanie innowacyjnej technologii formowania ze stanu stało-ciekłego nowej generacji stopów magnezu oraz nanokompozytów magnezowych” oraz subwencji AGH nr 16.16.110.663.

Bibliografia

- [1] Dziubiński M., Kijański T., Sęk J., Podstawy teoretyczne i metody pomiarowe reologii, Monografie Politechniki Łódzkiej 2014
- [2] Paszyńska E., Jurga-Krokowicz J., Deręgowska-Nosowicz P., Czarnecka B., Shaw H., Leszczyński R., Wpływ płukanek do jamy ustnej na właściwości reologiczne śliny całkowitej, Dent. Med. Probl. 2006, 43, 4, s. 541–547
- [3] Szruba M., Kruszywa w budownictwie, Nowoczesne Budownictwo Inżynierskie, 2018, Nr 3, s. 88-93
- [4] Dziadoń A., Mola R., Magnez – kierunki kształtowania własności mechanicznych, Obróbka Plastyczna Metali, 2013, T 24, Nr 4, s. 253-277
- [5] Sitko J., Technologie utylizacji żużli metalurgicznych – studium literaturowe, Systemy Wspomagania w Inżynierii Produkcji, 2014, z 2(8), s. 200-210



TUTORING JUNIOR NA WIMIIP

I Sesja Naukowa Młodzi odkrywcy inżynierii metali

OKREŚLENIE RYZYKA WYSTĘPOWANIA SZLAKOWANIA I ŻUŻLOWANIA DLA BIOMASY AGRO I POCHODZENIA LIGNOCELULOZOWEGO

Zuzanna HORACEK

VIII Prywatne Akademickie Liceum Ogólnokształcące w Krakowie

Tutor AGH: dr hab. inż. Małgorzata WILK, prof. AGH

Nauczyciel: dr inż. Antoni ŻYWCZAK

Streszczenie

Biomasa jako odnawialne źródło energii jest alternatywą dla konwencjonalnych paliw stałych. Jej własności fizykochemiczne wpływają na przebieg procesu spalania, który może powodować niekorzystne zjawiska wpływające na degradację metalicznych elementów urządzeń grzewczych takich jak szlakowanie i żużlowanie. Celem pracy jest określenie wskaźników opisujących ryzyko występowania tych dwóch zjawisk na podstawie wyznaczonych eksperymentalnie własności fizykochemicznych biomasy. Badaną biomasą była biomasa lignocelulozowa tj. dąb oraz biomasa pochodzenia rolniczego tzw. "agro", tj. wyśładki buraczane. Wyznaczono podstawowe własności palne obu rodzajów biomasy m.in. skład elementarny, zawartość wilgoci, popiołu i części lotnych oraz ciepło spalania. W oparciu o skład tlenkowy popiołu, zanalizowany fluorescencją rentgenowską, wyznaczono ww. wskaźniki.

1. Wprowadzenie

Biomasa jako odnawialne źródło energii jest alternatywą dla konwencjonalnych paliw stałych. Biomasa może być spalana w celu produkcji ciepła lub przekształcana w biogaz, który może być wykorzystywany jako paliwo do produkcji energii elektrycznej. Wykorzystanie biomasy jako paliwa odnawialnego ma potencjał do zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych i ograniczenia zależności od paliw kopalnych [1].

W trakcie spalania biomasy powstający popiół osadza na powierzchniach grzewczych elementów kotłów i piecy [2]. Takie zjawisko może prowadzić do ograniczenia lub zaburzenia wymiany ciepła pomiędzy ciepłymi spalinami, a metalicznymi elementami grzewczymi, a w związku z tym do nieefektywnej pracy tych urządzeń [3]. Zjawiskami powodującymi problemy eksploatacyjne są między innymi:

- szlakowanie (z ang. fouling) – to tworzenia się osadów popiołu na powierzchniach wymiany ciepła w częściach konwekcyjnych pieca wpływających na zaburzenia konwekcji i redukcję przenikania ciepła [3].
- żużlowanie (z ang. slagging) – to akumulacja żużli na różnych elementach układu grzewczego zależna od reakcji chemicznych występujących pomiędzy składnikami popiołu i innymi związkami nieorganicznymi obecnymi w środowisku [4].

W celu określenia tendencji paliwa do szlakowania i żużlowania wykonano analizę fizykochemiczną paliw pochodzenia lignocelulozowego i typu „agro”. Wytworzono z paliw popioły, które zostały przebadane pod kątem składu chemicznego. W oparciu o powstałe tlenki obliczono wskaźniki żużlowania i szlakowania. Dzięki nim oszacowano ryzyko występowania tendencji do tworzenia się tych zjawisk.

2. Metodologia

2.1. Materiał

Badaną biomasą była biomasa typu lignocelulozowego tj. dąb oraz biomasa pochodzenia rolniczego tj. wysłodki buraczane.



Rys. 1. Materiał badawczy: dąb i wysłodki buraczane

2.2. Metody badawcze

W celu określenia własności fizykochemicznych badanych paliw wyznaczono podstawowe własności palne obu rodzajów biomasy:

- skład elementarny: zawartość węgla, wodoru, azotu i siarki
- analiza techniczna: zawartość wilgoci, popiołu i części lotnych
- ciepło spalania
- skład tlenkowy popiołu

W Tab. 1 zebrano wykonane analizy oraz normy, według których je wykonano, jak również zastosowaną do tego celu aparaturę badawczą.

Tab. 1. Zastosowane analizy, normy i aparatura w celu wyznaczenia własności fizykochemicznych badanych materiałów

Typ analizy	Normy/metoda	Aparatura
Analiza techniczna (zawartość wilgoci, popiołu i części lotnych)	ASTM D7582, ISO 17246:2010	Analizator termograwimetryczny do jednoczesnego wyznaczania wilgoci, popiołu i części lotnych 5E-MAC6710 Changsha Kaiyuan Instrument Co., Ltd, Chiny
Węgiel związany (z ang. fixed carbon)	Węgiel związany, % = 100, % – wilgoć, % - popiół, % - części lotne, %	
Analiza elementarna (zawartość węgla, wodoru, azotu i siarki)	PKN-ISO/TS 12902:2007	Analizator Elementarny CHNS 628 Leco, Stany Zjednoczone
Zawartość tlenu	Tlen, % = 100, % - węgiel, % - wodór, % - azot, % - siarka, % - wilgoć, % - popiół, %	
Stosunki atomowe H/C i O/C	$H:C=(H, \%/1):(C, \%/12)$ oraz $O:C=(O, \%/16):(C, \%/12)$	
Ciepło spalania i wartość	ASTM D5865, ASTM D4809, DIN 51900, ISO 1928, PN-81/G-04518	Kalorymetr izoperiboliczny Leco AC 500, Stany Zjednoczone
Zawartość popiołu	PN-EN ISO 18122:2023-05	Piec muflowy FCF 22SHM CZYŁOK Sp. zo.o., Polska
Zawartość tlenków w popiele	XRF fluorescencyjna spektrometria rentgenowska	Riau ZSX Primus II, Rigagu Corporation, Japonia

W Tab. 2 zebrano wskaźniki, na podstawie których wyznaczono tendencję popiołu badanego materiału do szlakowania i żużlowania.

Tab. 2. Wskaźniki szlakowania i żużlowania

Wskaźnik	Wzór	Ryzyko występowania
Szlakowania	$F_u = R_{B/A}(Na_2O + K_2O)$ gdzie: $R_{B/A} = \frac{CaO + MgO + Na_2O + K_2O + Fe_2O_3}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2}$	0,6 niskie 0,6 ÷ 40 wysokie > 40 ekstremalnie wysokie
Żużlowania	$R_S = R_{B/A}S^d$ gdzie: S^d = oznacza udział % masowy siarki w popiele	< 0,6 niskie 0,6 ÷ 2,0 średnie > 2,0 wysokie

3. Wyniki

Wyniki analiz fizykochemicznych obu badanych materiałów zostały zebrane w Tab. 3.

Tab. 3. Wyniki badań eksperymentalnych obejmujących analizę elementarną, techniczną i ciepło spalania oraz obliczonego tlenu i stosunków molowych

	Popiół, %	Wilgoć, %	Części lotne, %	Węgiel związany, %	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %	O/C	H/C	Ciepło spalania, MJ/kg
dąb	0,84	6,1	81,2	11,92	47,95	6,30	0,28	0,24	39,19	0,6	1,57	17,71
Wystódki burczane	3,99	6,86	82,15	7,2	42,66	6,44	1,95	0,03	44,63	0,78	1,81	18,85

W Tab. 4 zebrano wyniki analizy XRF określających zawartości tlenków w popiele.

W Tab. 5 zebrano wyniki obliczeń, na podstawie których oszacowano występowanie obu zjawisk powodujących problemy podczas spalania badanych paliw.

Tab. 4. Wyniki analizy XRF zawartości tlenków w popiele badanych materiałów

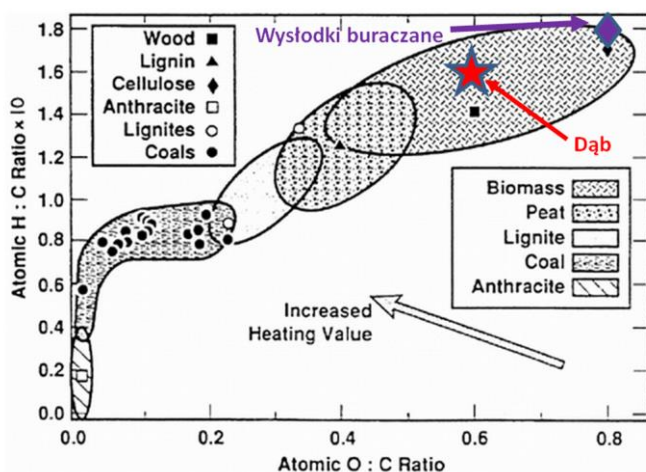
Składnik popiołu	Materiał	
	dąb, %	wysłodki buraczane, %
Na ₂ O	0,0688	1,4132
MgO	2,6157	11,4405
Al ₂ O ₃	0,355	1,9799
SiO ₂	1,434	7,968
P ₂ O ₅	1,3289	7,6712
SO ₃	0,7011	7,1229
Cl	0,024	1,3195
K ₂ O	7,006	25,2591
CaO	83,8666	31,7105
Fe ₂ O ₃	0,8542	0,1152
ZnO	0,0195	1,95
PbO	0	0,1556
Cr ₂ O ₃	0	0,0523
NiO	0,008	0,0439
CuO	0,0201	0,116
TiO ₂	0,0964	0,1152

Tab. 5. Wyniki ryzyka występowania szlakowania i żużlowania

Materiał	Ryzyko występowania szlakowania F_u		Ryzyko występowania żużlowania R_s	
Dąb	12,19	Ekstremalnie wysokie	359,26	Ekstremalnie wysokie
Wysłodki buraczane	0,23	Niskie	185,37	Ekstremalnie wysokie

3. Dyskusja wyników

Analiza techniczna wykazała, że obie biomasy mają niskie zawartości popiołu (poniżej 1% - dąb i poniżej 4% - wysłodki buraczane) (Tab. 1) [5]. Zawartość części lotnych dla obu materiałów jest na takim samym poziomie ok. 82%, a węgiel związany wynosi ok. 12% dla dębu i 7% dla wysłodków buraczanych [6]. Analiza elementarna wykazała, że dąb ma większą zawartość węgla niż wysłodki o ok. 5% i mniejszą zawartość tlenu o ok. 5%. Zawartość wodoru jest na tym samym poziomie, ale dąb ma mniej siarki i azotu. W oparciu o wyniki analizy elementarnej wyznaczano stosunki atomowe H/C i O/C, według których wskazano miejsce obu materiałów na wykresie van Krevelena w porównaniu do innych paliw. Oba materiały znajdują się w obszarze wskazującym na biomasę [7].



Rys. 2. Wykres van Krevelena z zaznaczonymi badanymi materiałami.

Ciepła spalania obu materiałów mają wartości zbliżone, z tym, że wystłodki buraczane mają nieznacznie większą wartość [6]. Zazwyczaj wystłodki buraczane, będące produktem ubocznym w produkcji cukru, są stosowane w rolnictwie jako bardzo odżywcza pasza dla zwierząt, zazwyczaj dla koni, lub jako wsad w biogazowniach rolniczych do produkcji energii. Jeżeli cukrownia nie posiada biogazowni, a rolnicy nie odbierają wystłodków można rozważyć zastosowanie ich jako biopaliwo.

W celu oszacowania ryzyka występowania problemów eksploatacyjnych wyznaczono zawartości tlenków w popiele metodą XRF (Tab. 4). Obliczono oba wskaźniki zgodnie ze wzorami zebranymi w Tab. 2 [7]. Dąb wykazuje bardzo wysoką tendencję do występowania obu tych zjawisk. W przypadku wystłodków buraczanych oszacowano niskie ryzyko występowania szlakowania i ekstremalnie wysokie występowanie żużlowania [7]. Natomiast w trakcie spalania obu materiałów występują niewielkie lub śladowe (dąb) ilości popiołu, a więc problem występowania obu zjawisk jest nieznaczne.

3. Podsumowanie

W oparciu o wykonaną analizę własności fizykochemicznych sformułowano następujące wnioski:

- Biomasa może być efektywnie spalana.
- Skutki uboczne to szlakowanie i żużlowanie.
- Dąb wykazuje wysokie ryzyko szlakowania natomiast średnie ryzyko żużlowania.
- Wystłodki buraczane wykazują wysokie ryzyko szlakowania i żużlowania.
- Oba te zjawiska ograniczają efektywną wymianę ciepła części metalicznych urządzeń grzewczych.
- Trzeba je wziąć pod uwagę przy projektowaniu urządzeń grzewczych i dobrać odpowiedni materiał.

Bibliografia

- [1] Kordylewski w (red.). Spalanie i paliwa Oficyna Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2008.
- [2] Werle S. Termiczne przetwarzanie biomasy odpadowej jako element gospodarki obiegu zamkniętego. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2021.
- [3] Ciupek B. Laboratorium spalania paliw kopalnych i biomasy, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2022.
- [4] Komada P. Analiza procesu termicznej przeróbki biomasy. Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, Komitet Inżynierii Środowiska, Warszawa 2019
- [5] Borycka B. Walory ekologiczne spalania biomasy z odpadów owocowo-warzywnych. Energetyka i Ekologia, 2009, str. 847-851.
- [6] Wilk M., Śliz M., Gajek M., The effects of hydrothermal carbonization operating parameters on high-value hydrochar derived from beet pulp. Renewable Energy 177 (2021) 216–228.
- [7] Dyjakon A. Analysis of slagging and fouling propensities of biofuels in terms of their combustion and co-combustion in the boilers. Polskie Towarzystwo Inżynierii Rolniczej. Inżynieria Rolnicza 2012, R. 16, nr 4, t. 2, str. 5-18



TUTORING JUNIOR NA WIMIIP

I Sesja Naukowa Młodzi odkrywcy inżynierii metali

WPŁYW WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH ODPADÓW ORGANICZNYCH NA PROBLEMY EKSPLOATACYJNE PODZAS PROCESÓW SPALANIA

Piotr MACHNIK

VIII Prywatne Akademickie Liceum Ogólnokształcące w Krakowie

Tutor AGH: dr hab. inż. Małgorzata WILK, prof. AGH

Nauczyciel: dr inż. Antoni ŻYWCZAK

Streszczenie

Minimalizowanie i zagospodarowanie odpadów z jednoczesnym ich wykorzystaniem jako biopaliwa stałe wpisuje się w cele zrównoważonego rozwoju oraz gospodarki o obiegu zamkniętym. Odpady organiczne, w tym zielone takie jak akacja, oraz osady ściekowe, mogą być z powodzeniem stosowane jako biopaliwa stałe. Celem pracy było określenie własności fizykochemicznych oraz wyznaczenie składu tlenkowego popiołu ww. odpadów organicznych. Na podstawie tych własności oszacowano ryzyko występowania problemów eksploatacyjnych podczas ich termicznego przetwarzania. Przeprowadzono eksperymentalnie analizę elementarną i techniczną oraz wyznaczono ciepło spalania odpadów. Za pomocą fluorescencji rentgenowskiej (metody XRF) wyznaczono skład chemiczny popiołu w postaci tlenkowej oraz określono wskaźniki szlakowania i żużlowania.

1. Wstęp

W obliczu postępującego ocieplenia klimatu oraz restrykcyjnych przepisów Unii Europejskiej znalezienie alternatywnego źródła energii jest celem o wysokim priorytecie [1]. Odpady organiczne, będące jednym z rodzajów biomasy, po odpowiedniej obróbce, mogą służyć jako taka właśnie alternatywa ze względu na ich niższy koszt i łatwiejszy dostęp względem klasycznych źródeł energii tj. węgla i gazu ziemnego [2]. Są to takie materiały, które zawierają związki organiczne i podlegają procesom biodegradacji, a zaliczają się do nich między innymi: zrębki, obierki i resztki żywności, pozostałości z procesowania materiałów organicznych oraz osady ściekowe [3]. Dodatkowo odpady organiczne podczas utylizacji termicznej wydzielają mniej gazów cieplarnianych [4].

Spalanie odpadów organicznych, wiąże się z pewnymi trudnościami eksploatacyjnymi, głównie z osadzaniem się niepożądanych popiołów na powierzchni elementów układów grzewczych, w których dochodzi do ich termicznej utylizacji [5]. Osadzanie się popiołu podczas wymiany ciepła na powierzchni kotła zależy od składu chemicznego paliwa i parametrów procesu spalania. Obecność tych osadów może powodować ograniczenie lub zaburzenie wymiany ciepła pomiędzy ciepłymi spalinami, a materiałem metalicznym [6]. W związku z tym może to prowadzić do nieefektywnej pod względem energetycznym pracy urządzeń grzewczych oraz może powodować uszkodzenia w komorach spalania, gdy odrywają się duże cząstki popiołu. Zjawiskami takimi są między innymi szlakowanie i żużlowanie [7]. Termin żużlowanie (z ang. slagging) jest używany do opisu powstawania i akumulacji żużli na różnych elementach pracy grzewczej układu grzewczego m.in. na ścianach ogniotrwałych, ścianach wodnych lub rusztach. Formy strukturalne żużli i aglomeracji złoża mogą się różnić, a ich reaktywność zależy od reakcji chemicznej występującej pomiędzy składnikami popiołu i innymi związkami nieorganicznymi obecnymi w środowisku [8]. Szlakowanie czyli „obrastanie” (z ang. fouling) używany jest do wskazania tendencji do tworzenia się osadów popiołu na powierzchniach wymiany ciepła w częściach konwekcyjnych pieca [9]. Proces ten powoduje zakłócenie przepływów konwekcyjnych, a w konsekwencji zaburzenie i redukcję przenikania ciepła. W celu przewidywania tendencji paliwa do żużlowania i szlakowania badane są popioły powstałe z paliwa stałego, a w tym przypadku z odpadów organicznych. Istnieją pewne wskaźniki empiryczne, które pozwalają na oszacowanie tendencji do tworzenia się tych zjawisk na podstawie standaryzowanego składu chemicznego powstałych popiołów [10].

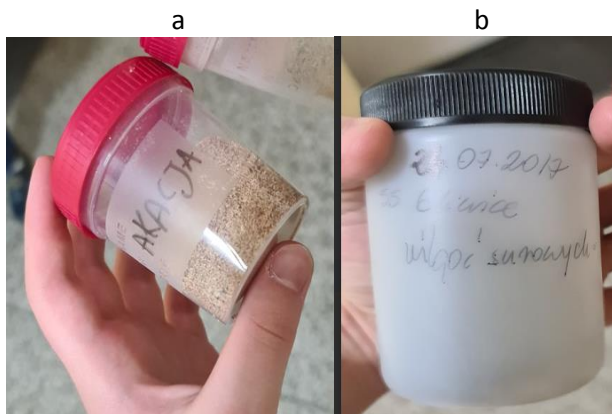
Celem niniejszej pracy jest właśnie ocena wpływu własności fizykochemicznych odpadów organicznych na problemy eksploatacyjne występujące podczas procesów spalania, a przede wszystkim określenie ryzyka występowania zjawisk szlakowania i żużlowania.

2. Opis materiału

Materiałami badawczymi były:

- zmielone zrębki z drewna akacjowego pobrane z tartaku w Libertowie,
- wysuszone osady ściekowe pobrane latem z miejskiej oczyszczalni ścieków w Gliwicach.

Pierwszy materiał miał formę bardzo lekkiego proszku o średnicy ok. 1-3 mm i był koloru jasno żółtego. Wysuszone osady ściekowe były zmielone na proszek o średnicy 1 mm. Materiał był jasno szary i miał charakterystyczny intensywny zapach.



Rys. 1. Materiał badawczy: akacja i osady ściekowe

Drugim materiałem były osady ściekowe. Wysuszone i zmielone osady miały formę gęstych zielonych granulek niewielkiego rozmiaru (średnica ok. 1 mm). Wydęlały również intensywnie drażniący zapach.

3. Metody badawcze

W celu oszacowania ryzyka występowania niepożądanych zjawisk podczas spalania należy wyznaczyć własności fizykochemiczne badanych materiałów, a w szczególności własności palne materiałów oraz skład chemiczny popiołu. W tym celu wyznaczono:

1. Analizę zawartości wilgoci, popiołu i części lotnych - za pomocą analizatora termograwimetrycznego do jednoczesnego wyznaczania wilgoci, popiołu i części lotnych 5E-MAC6710 Changsha Kaiyuan Instrument Co., Ltd (China).



Rys. 2. Analizator techniczny 5E-MAC6710

2. Analizę elementarną - za pomocą analizatora elementarnego Truespec CHNS 628 Leco(USA) wyznaczono podstawowe pierwiastki organiczne występujące w badanych materiałach, a mianowicie: węgiel (C), wodór (H), azot (N) i siarkę (S). Wyznaczono jednocześnie pierwiastki C, H i N w czystym tlenie podczas wysokotemperaturowego spalania w temperaturze 950 °C, a S w temperaturze 1350 °C. Węgiel i wodór wykrywany jest detektorami absorpcji w podczerwieni, a azot detektorem termoprzewodnościowym.



Rys. 3. Analizator elementarny Truespec CHNS 628

3. Ciepło spalania i wartość opałowa – za pomocą kalorymetra izoperibolicznego Leco AC 500 (USA) zgodnie z normami ASTM D5865, ASTM D4809, DIN 51900, ISO 1928 i PN-81/G-04518.



Rys. 4. Kalorymetr Leco AC 500

4. Wytworzono popiół zgodnie z normą PN-EN ISO 18122:2023-05 w celu wykonania analizy składu tlenkowego.
5. Skład chemiczny popiołu wyznaczono metodą fluorescencji rentgenowskiej (WD-XRF) za pomocą spektrometru WD-XRF ZSX Primus II Rigaku (lampa Rh) (Japonia) w postaci tlenkowej. Jakościową analizę widma wykonano poprzez identyfikację linii spektralnych i określenie ich ewentualnych koincydencji. Analizę półilościową opracowano z użyciem programu SQX Calculation (metoda parametrów fundamentalnych).

Wskaźniki, na podstawie których oszacowano tendencję do szlakowania i żużlowania wyznaczono w oparciu o następujące wzory:

- $R_{B/A}$ to współczynnik ilości tlenków zasadowych do tlenków kwasowych. Jeśli jednak $R_{B/A} < 0,75$ to wtedy tendencja jest niska, a jeżeli wynosi $R_{B/A} = 0,75 \div 2,0$ to wtedy ryzyko jest średnie.

$$R_{B/A} = \frac{CaO + MgO + Na_2O + K_2O + Fe_2O_3}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \quad (1)$$

- R_S – wskaźnik żużlowania. Jeżeli $R_S < 0,6$ wtedy popiół wykazuje niską tendencję do żużlowania. Jeżeli natomiast wynosi $R_S = 0,6 \div 2,0$, wtedy ryzyko jest średnie, a jeżeli natomiast wynosi $R_S > 2,0$ wtedy popiół wykazuje wysokie ryzyko związane z tendencją do żużlowania.

$$R_S = R_{B/A} S^d \quad (2)$$

gdzie S^d oznacza udział % masowy siarki w popiele.

- F_u - wskaźnik szlakowania (obrastania). Jeżeli wskaźnik wynosi $F_u = 0,6$ to wtedy popiół ma niską tendencję do kumulowania zanieczyszczeń. Natomiast jeżeli $0,6 < F_u \leq 40$, wtedy charakteryzuje się wysoką tendencją. W przypadku gdy $F_u > 40$, wtedy popiół ma bardzo wysoką tendencję do szlakowania i osadzania się popiołów na metalicznych elementach.

$$F_u = R_{B/A}(Na_2O + K_2O) \quad (3)$$

3. Wyniki

Wyniki własności fizykochemicznych dla akacji i osadów ściekowych zostały zebrane w Tab. 1. Analiza techniczna składa się z wyznaczonej zawartości wilgoci, popiołu, części lotnych i węgla związanego (z ang. fixed carbon). Węgiel związany oblicza się jako różnicę między sto procent, a pozostałymi składnikami analizy technicznej. Skład elementarny obejmuje zawartość pierwiastków organicznych wyznaczonych eksperymentalnie, tj. węgla, wodoru, azotu, siarki. Tlen wyznaczono analitycznie jako różnicę pomiędzy sto procent, a pozostałymi pierwiastkami oraz wilgoć i popiół.

Tab. 1. Wyniki własności fizykochemicznych dla akacji i osadów ściekowych

Materiał	Parametry									
	M, %	A, %	VM, %	FC, %	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %	Qs, MJ/kg
Zrębki akacji	5,84	0,32	80,92	12,92	46,35	6,25	0,35	0,10	40,89	18
Osady ściekowe	4,66	33,07	58,04	4,23	35,08	5,30	4,69	1,04	16,16	15

M – wilgoć, A – popiół, VM – części lotne, FC – węgiel związany, C- węgiel, H – wodór, N – azot, S – siarka, O – tlen, Qs – ciepło spalania

Analizę składu tlenkowego popiołu dla obu badanych materiałów zebrano w Tab. 2.

Tab. 2. Wyniki analizy XRF popiołów zrębków akacji i osadu ściekowego

Składnik popiołu	Materiał	
	Zrębki akacji, %	Osad ściekowy, %
Na ₂ O	0,8994	0,9536
MgO	5,8987	4,1528
Al ₂ O ₃	0,5754	9,7442
SiO ₂	2,1583	27,1340
P ₂ O ₅	1,3504	18,1545
SO ₃	6,4720	5,5972
Cl	0,0956	0,0798
K ₂ O	29,8791	2,1588
CaO	49,9675	14,8164
Fe ₂ O ₃	0,4596	14,5714
ZnO	0,0672	1,0454
PbO	Brak	0,0880
Cr ₂ O ₃	Brak	0,0417
NiO	0,0215	0,0210
CuO	0,0747	0,0819
TiO ₂	0,6727	0,8745

Na podstawie wzorów przytoczonych w punkcie 3 wyliczono wskaźniki żużlowania i szlakowania oraz oszacowano tendencję do tych procesów dla badanych materiałów próbek, które zebrano w Tab. 3.

Tab. 3. Wskaźniki szlakowania i żużlowania dla zrębków akacji i osadów ściekowych

Wskaźnik	Materiał			
	Zrębki akacji		Osad ściekowy	
	Wartość	Ocena	Wartość	Ryzyko
R _{B/A}	25,57	Ekstremalnie wysokie ryzyko żużlowania	1,45	Wysokie ryzyko żużlowania
R _S	2,17	Ekstremalnie wysokie ryzyko żużlowania	1,67	Średnie ryzyko żużlowania
F _u	786,86	Ekstremalnie wysokie ryzyko szlakowania	4,52	Średnie ryzyko szlakowania

4. Dyskusja wyników

Analiza techniczna wykonana eksperymentalnie dla materiałów badawczych wskazała na podstawowe różnice występujące pomiędzy badanymi próbkami. Przede wszystkim próbki różnią się zawartością popiołu, która dla akacji jest pomijalnie mała, natomiast w przypadku osadów ściekowych jest 100 razy większa. Tak wysoka zawartość popiołu w trakcie procesu spalania może powodować degradację

części metalicznych kotłów czy układów, w których realizuje się proces spalania [2]. Druga znaczna różnica to zawartość części lotne, które dla zrębków akacji są bardzo wysokie, typowe dla odpadów organicznych pochodzenia lignocellulozowego, natomiast dla osadów, ze względu na ich sposób przetwarzania na oczyszczalni ścieków, mniejsza o 40% [11]. Z kolei różnice w zawartościach związanego węgla wynikają z obu tych różnic i dla osadów ściekowych ta wartość jest 3 razy mniejsza. W przypadku analizy elementarnej zawartości węgla i wodoru dla osadów ściekowych były odpowiednio niższe od zrębków akacji o ok. 11 i 1%, a występujące większe różnice zaobserwowano w zawartości azotu, siarki i tlenu. Dla osadów ściekowych zawartość azotu była ok. 13 razy większa, siarki ok. 10 razy większa, a zawartość tlenu ok. 13 razy mniejsza niż w przypadku zrębków akacji.

W przypadku ciepła spalania dla obu próbek wartości były zbliżone. Zrębki akacji miały porównywalne ciepło spalania do podanego w literaturze [12]. Ciepło spalania osadów ściekowych zależy głównie od ich składu, na który mogą mieć wpływ takie czynniki jak miejsce z którego zostało pobrane, sposób ich przetwarzania a nawet pora roku, w tym przypadku wynosiło ok. 15 MJ/kg [13].

Najważniejszą techniką w celu oszacowania ryzyka występowania problemów eksploatacyjnych jest jednak analiza zawartości tlenków w popiele ponieważ to właśnie skład chemiczny i ilość popiołu prowadzą do występowania zjawisk szlakowania i żużlowania. Należy zaznaczyć, że skład chemiczny obu badanych materiałów znacznie się różni. Dla zrębków akacji najwięcej w składzie popiołu jest w kolejności uszeregowania $\text{CaO} < \text{K}_2\text{O} < \text{SO}_3 < \text{MgO} < \text{SiO}_2 < \text{P}_2\text{O}_5$, a dla osadów natomiast $\text{SiO}_2 < \text{P}_2\text{O}_5 < \text{CaO} = \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{MgO} < \text{ZnO}$, przy czym w przypadku akacji CaO to ok. 50% składu. Dla obu przypadków obliczone wskaźniki wskazują tendencje występowania obu tych zjawisk. Oznacza to, że spalanie tych materiałów bez odpowiednich zabezpieczeń może doprowadzić do zmniejszenia wydajności lub zupełnego uniemożliwienia korzystania z układu grzewczego. Warto również zaznaczyć, że ilość pozostawionego popiołu po spalaniu ma znaczący wpływ na degradację materiału, z którego wykonane jest urządzenie grzewcze. W przypadku akacji wskaźniki żużlowania i szlakowania wskazują wręcz na ekstremalną tendencję do występowania tych zjawisk. Na szczęście podczas spalania akacji powstają śladowe ilości popiołu, a więc pomimo bardzo wysokiego indeksu szlakowania korzystanie z niej jako źródła energii nie powinno stanowić dużych kłopotów przy odpowiedniej konserwacji urządzeń. Jeżeli chodzi o spalania osadów ściekowych to występuje wysoki i średnie ryzyko występowania żużlowania i średnie ryzyko szlakowania.

5. Podsumowanie

Oba odpady organiczne wykazują bardzo wysoką tendencję do występowania niekorzystnych zjawisk podczas procesu spalania tj. zjawisk szlakowania oraz żużlowania. Należy jednak zaznaczyć, że wskaźniki zastosowane do obliczeń zwykle są stosowane do określenia ryzyka dla węgla i jego współspalania z biomasą odpadową m.in. odpadami organicznymi. Ze względu na to, że odpady organiczne mają bardzo różnorodny skład chemiczny brak specjalnie dedykowanych wskaźników dla

tych materiałów. Należy zatem przeprowadzić szczegółowe badania pod kątem własności fizykochemicznych tych paliw, aby przeanalizować badany materiał pod kątem problemów eksploatacyjnych występujących podczas procesu spalania.

Bibliografia

- [1] commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en
- [2] Werle S. Termiczne przetwarzanie biomasy odpadowej jako element gospodarki obiegu zamkniętego. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2021.
- [3] Komada P. Analiza procesu termicznej przeróbki biomasy. Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, Komitet Inżynierii Środowiska, Warszawa 2019.
- [4] Borycka B. Walory ekologiczne spalania biomasy z odpadów owocowo-warzywnych. *Energetyka i Ekologia*, 2009, str. 847-851.
- [5] Dyjakon A. Analysis of slagging and fouling propensities of biofuels in terms of their combustion and co-combustion in the boilers. *Polskie Towarzystwo Inżynierii Rolniczej. Inżynieria Rolnicza* 2012, R. 16, nr 4, t. 2, str. 5-18.
- [6] Magdziarz A., Wilk M., Gajek M., Nowak-Woźny D., Kopia A., Kalemba-Rec I., Koziński J.A. Properties of ash generated during sewage sludge combustion: A multifaceted analysis. *Energy* 113 (2016) 85-94.
- [7] Teixeira P., Lopes H., Gulyurtlu I., Lapa N., Abelha P. Evaluation of slagging and fouling tendency during biomass co-firing with coal in a fluidized bed. *Biomass and Bioenergy* 39 (2012) 192-203.
- [8] Magdziarz A., Wilk M., Gajek M., Nowak-Woźny D., Wilk M. Mineral phase transformation of biomass ashes experimental and thermochemical calculations. *Renewable Energy* 128 (2018) 446-459.
- [9] Pronobis M., Kalisz S., Majcher J., Wasylów J., Sołtys J. Możliwości zastosowania biomasy w ciepłownictwie ze szczególnym podkreśleniem biomasy AGRO jako paliwa zastępującego węgiel z uwzględnieniem aspektów ekonomicznych i technicznych. *Źródła ciepła i energii elektryczne. Instal* 3 (2020) 17-25.
- [10] Pronobis M., Kalisz S., Polok M. The impact of coal characteristics on the fouling of stoker-fired boiler convection surfaces. *Fuel* 112 (2013) 473-482.
- [11] Dhaundiyal A., Toth L., Bacskai I., Atsu D. Analysis of pyrolysis reactor for hardwood (Acacia) chips. *Renewable Energy* 147 (2020) 1979-1989.
- [12] Wilk M., Magdziarz A., Kalemba-Rec I., Szymańska-Chargot M., Upgrading of green waste into carbon-rich solid biofuel by hydrothermal carbonization: The effect of process parameters on hydrochar derived from acacia. *Energy* 202 (2020) 117717.
- [13] Magdziarz A., Werle S. Analysis of the combustion and pyrolysis of dried sewage sludge by TGA and MS. *Waste Management* 34 (2014) 174-179

TUTORING JUNIOR NA WIMIIP

I Sesja Naukowa Młodzi odkrywcy inżynierii metali

MAŁE SATELITY, OPTYMALNY MATERIAŁ DO BUDOWY RAMY

Urszula ULANOWSKA

XXXVII Liceum Ogólnokształcące im. Jarosława Dąbrowskiego w Warszawie

Tutor AGH: dr hab. inż. Mirosław WRÓBEL, prof. AGH

Nauczyciel: mgr Iwona GRABOWSKA

Streszczenie

Podstawowe wymagania stawiane ramie nośnej małych satelitów (*ang. CubeSat frame*) dotyczą gęstości, drgań własnych, wyboczenia i łatwości kształtowania. W oparciu o nie wykonano ranking materiałów inżynierskich oraz wybrano optymalny materiał konstrukcyjny.

Wstęp

W przypadku jednostkowej lub małoseryjnej produkcji, satelity są konstruowane indywidualnie i materiały na ich budowę dobierane są w oparciu o wiedzę oraz możliwości instytucji je produkującej. Aktualnie realizowane są jednak projekty przewidujące pokrycie całej powierzchni Ziemi zasięgiem pracy sieci satelitów. Na przykład realizowany przez E. Muska projekt Starlink będzie wykorzystywał 12 000 satelitów. Realizacja takich założeń wymaga systemowego podejścia i optymalizacji kosztów, w tym materiałowych i produkcyjnych. Pomimo tego, że koszt wyniesienia na orbitę 1 kg ładunku w latach 2010-2020 spadł z około 10 000 USD do ok. 200 USD (Rys. 20 w [1]), nawet stosunkowo niewielka redukcja masy pojedynczego

satelity nadal może przynieść znaczące zyski. Zasadną wydaje się więc być daleko idąca optymalizacja konstrukcji. Zależnie od konstrukcji rama satelity zajmuje ok. 10% jego masy, czyli ok. 130g/U [2]. Optymalizacja materiału ramy jest tematem niniejszej pracy. Oprócz minimalizacji masy i kosztu istotnym jest przy tym zabezpieczenie konstrukcji ramy przed wyboczeniem podczas startu oraz niedopuszczenie do rezonansu jej drgań z drganiami rakiety nośnej. Wymaga to aby minimalna częstota rezonansowa drgań własnych konstrukcji satelity była większa od częstoty drgań własnych rakiety nośnej, dochodzącymi do 10 000 Hz. W praktyce można to sprowadzić do doboru materiałów zapewniających maksymalizację częstoty drgań własnych. Czynniki powyższe zostały wzięte pod uwagę podczas wstępnej selekcji materiałów przeznaczonych do konstrukcji ram małych satelitów.

Materiały stosowane do budowy ramy małych satelitów

Aktualnie ramy małych satelitów wykonuje się z termopolimeru akrylonitrylobutadieno-strenowego (ABS), kevlaru 49 lub kompozytów na jego osnowie umacnianych włóknami aramidowymi, zwykle ułożonymi pod kątem 90° do kierunku maksymalnego obciążenia (KMO) lub włóknami węglowymi ułożonymi wzdłuż KMO, umacnianych włóknami węglowymi kompozytów na osnowie żywic epoksydowych oraz z metali (beryl, stopy magnezu, stopy tytanu, stopy aluminium, oraz stopy żelaza). Wymienione tworzywa sztuczne są stosunkowo łatwo dostępne i kształtowlne, ale kształtowanie kompozytów na ich osnowie jest trudne do automatyzacji. Koszt ich szacowny jest od około 2 USD/kg [3] dla ABS, do ok 300 USD/kg [4] dla kompozytów węglowo-epoksydowych i 20-50 USD/kg [5] dla kompozytu keklarowo-aramidowego oraz 50-200 USD/kg dla kevlaru 49 [6].

Spółród metali konstrukcyjnych najmniejszą gęstość ma magnez ($1,738 \text{ g/cm}^3$). Na elementy struktury satelitów aktualnie stosuje się stop Mg-3%Al-1%Zn. Testowane są także stopy Mg-8%Li o gęstości około $1,57\text{--}1,65 \text{ g/cm}^3$ [7]. Stopy te są stosunkowo tanie (10-50 USD/kg [8]), ale mogą stwarzać trudności podczas obróbki ubytkowej i spajania wykonanych z nich elementów.

Gęstość berylu wynosi 1.848 g/cm^3 . Jest on dostępny w postaci prętów i płyt [9]. Wystarczającą plastyczność do zastosowań strukturalnych posiada jedynie beryl wyciskany, ale jest on stosunkowo trudny w obróbce ubytkowej. Pomimo ceny rzędu 300 USD/kg [10] był on stosowany jako materiał strukturalny satelity TACSAT1 [11]. Proponowane są także stopy aluminium-beryl o gęstości około $2,1 \text{ g/cm}^3$ [12].

Kolejną grupą metali, które mogą być wykorzystane na elementy struktury satelitów są wieloskładnikowe, przeznaczone dla lotnictwa stopy aluminium, o gęstości $2,7\text{--}2,8 \text{ g/cm}^3$, zawierające lit, miedź, mangan, magnez, krzem oraz cynk. Są one stosunkowo tanie, a domieszki zapewniają im dużą wytrzymałość względną [13]. Cena ich kilograma wynosi jedynie kilka USD [14].

Zaletami stopów żelaza jest odporność na korozję oraz na zmiany temperatury. Gęstość stopów żelaza stosowanych na elementy strukturalne satelitów wynosi jednak aż ok. $7,8\text{--}9 \text{ g/cm}^3$. Pomimo tego, do budowy ramy satelity rekomendowane są stale typu 304L. Są one łatwo dostępne w korzystnych kształtach płyt, rurek

i kształtowników, a ich koszt jest rzędu 12 USD/kg [15]. Znacznie droższe są stopy żelaza (54-64%) z niklem (36-46%) o handlowej nazwie Invar. Charakteryzują się one bardzo małym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, a ich koszt dochodzi do 50 USD/kg [16]. Dotychczas stopy te jedynie sporadycznie były wykorzystywane do budowy nanosatelitów. Bardziej popularnym materiałem są stopy tytanu, o gęstości ok. 4.5 g/cm³. Mają one dużą wytrzymałość względną i odporność na korozję [17]. Ich cena jest rzędu kilku USD/kg [18].

Aktualnie do konstrukcji ramy satelity proponuje się nowe materiały, na przykład wysokoentropowe stopy CrCoNi o gęstości rzędu 8,5 g/cm³ [19].

Analiza materiałów ze względu na częstość drgań własnych

Częstość drgań własnych zależy od geometrii oraz od danych materiałowych poprzez pierwiastek z ilorazu modułu Younga i gęstości. Wartości tego modułu, gęstości i względne częstotliwości drgań własnych belki ramy o takiej samej geometrii wykonanej z wybranych materiałów zestawiono w tab. 1. Widać z niej, że największą częstość własną ma belka wykonana z płyt kompozytu grafitowo-epoksydowego. Materiał ten jest jednak stosunkowo drogi, a jego kształtowanie jest trudne do automatyzacji co podnosi koszty warsztatowe. Dla produkcji seryjnej

Tab. 1. Względne częstości drgań własnych

Materiał	Gęstość, g/cm ³	Moduł Younga, GPa	Częstość względna	Ranking
Kompozyt węglowo-epoksydowy	1,62	282	1	1
Kevlar 49	1,38	76	0,56	4
Kompozyt kevlar-aramid (włókna 90°)	1,38	5,5	0,15	7
ABS	1,05	2	0,1	7
Beryl	2	304	0,93	2
Mg alloy-AZ31b	1,7	45	0,39	5
Mg-8%Li	1,157	62,5	0,48	4
Al-Be alloy 310/311	2,131	237/240	0,8	3
Al-8%Li	1,6	45	0,4	5
AA2050T84	2,71	73	0,39	5
AA2195T8	2,71	69	0,38	5
AA2198T8	2,68	74,9	0,4	5
AA6061T6	2,7	68	0,38	5
AA7075T6	2,8	71	0,38	5
Ti gr 5(Ti-6%Al-4%V)	4,45	114	0,38	5
Stal AM350 (16%Cr,4%Ni,2,5%Mo)	7,7	200	0,39	5
Stal 304L-wyżarzona (19%Cr, 10%Ni, 2%Mn, 0,03%C)	7,8	193	0,38	5
Invar (Fe-41%Ni)	8,1	150	0,33	6

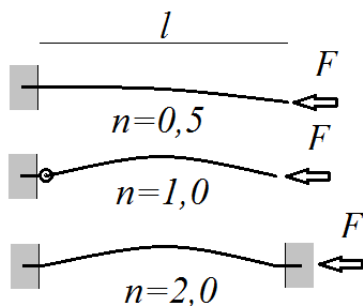
znacznie korzystniejszymi są metale. Biorąc pod uwagę częstotliwość drgań własnych najkorzystniej wypada beryl i stopy Be-Al, ale koszt jednostkowy stopów manganu lub aluminium jest znacznie mniejszy, więc metale te można również brać pod uwagę przy precyzyjnym szacowaniu kosztów.

Analiza wyboczenia konstrukcji

Wyboczenie jest przykładem utraty stateczności polegającym na nagłym wygięciu osiowo ściskanego pręta. Wyboczenie może zachodzić wtedy, gdy siła obciążająca pręt osiągnie wartość krytyczną F_{cr} , zależną zarówno od smukłości pręta, jak i od sposobu jego zamocowania. Dla prętów smukłych (mających duży stosunek długości do wymiarów przekroju) wyboczenie zachodzi w zakresie odkształcenia sprężystego. W takim przypadku siłę krytyczną można obliczyć ze wzoru Eulera:

$$F_{cr} = (n\pi)^2 \frac{EI}{l^2}, \quad (1)$$

w którym E oznacza moduł Younga materiału, I oznacza minimalny moment bezwładności przekroju ściskanego osiowo pręta o długości l , zaś wartość współczynnika n zależy od sposobu zamocowania końców pręta (rys. 1). Długość pręta jest narzucona przez wymiary konstrukcji i dla małego satelity zwykle wynosi 100 mm. Pozostałe wartości można zmienić w celu maksymalizacji wartości F_{cr} . Z rys. 1 wynika, że najkorzystniejszym jest obustronne utwierdzenie pręta ($n=2$), co 4 i 16 razy zwiększa wartość siły krytycznej w stosunku do tej dla pozostałych sposobów mocowania pręta pokazanych na rys. 1 dla których odpowiednio $n=1$ i $0,5$.



Rys. 1. Współczynnik n dla wybranych sposobów zamocowania pręta o długości l .

Moduł bezwładności przekroju I zależy od jego wymiarów. Stosunki wartości I wyznaczone dla takiego samego pola przekroju prętów o różnym kształcie tego przekroju (tab. 2) wyraźnie pokazują, że najkorzystniejsze jest stosowanie rurek. Zaskakującym wydaje się, że rama jednostkowo wykonywanych małych satelitów zwykle zbudowana jest z płyt lub kątowników. Wskazuje to, że obliczenia sztywności wykonywane były dla całej konstrukcji, nie dla pojedynczej belki jak w obecnej pracy. Z tab. 2 wynika jednak, że warto jednak powtórzyć obliczenia sztywności konstrukcji zbudowanej z rurek.

Tab. 2. Wpływ kształtu przekroju pręta o takim samym polu powierzchni na względny moduł bezwładności (do obliczeń przyjęto powierzchnię przekroju 100 mm^2 i grubość ścianki rurek wynoszącą 1 mm)

Kształt	Względny moduł bezwładności przekroju
Pręt kwadratowy	0,060
Pręt okrągły	0,057
Rurka o przekroju okrągłym	1
Rurka o przekroju kwadratowym	0,59

W równaniu (1) zmienną zależną jedynie od materiału jest moduł Younga E. Maksymalizacja siły wybaczącej wymaga więc doboru materiału konstrukcyjnego o możliwie największej wartości modułu Younga (to jest berylu, kompozytu węglowo-epoksydowego, stopów Al-Be lub stali AM350 albo 304L, tab. 1).

Ze względu na przyjęte kryteria najkorzystniejszymi materiałami są beryl, stopy Al-Be i kompozyty epoksydowe umacniane włóknami węglowymi (choć technologia kształtowania tych ostatnich jest trudna do automatyzacji). W przypadku tych materiałów dużej wartości modułu Younga towarzyszy stosunkowo mała gęstość, co jest korzystne ze względu na minimalizację masy konstrukcji, odporność na wyboczenie i na częstotści drgań własnych.

Wniosek

Ze względu na przyjęte kryteria najlepszymi materiałami do budowy ram seryjnie produkowanych małych satelitów są beryl, stopy Be-Al i kompozyty epoksydowe umacniane włóknami węglowymi.

Bibliografia

- [1] J. Olson, S. Butow, E. Felt, T. Cooley, J. Mozer, *State of the Space Industrial Base 2021*, Summary Report, ed. By P. Garretson, Nov. 2021
- [2] *Cubesat Structures*, AAC Clyde Space, <https://www.aac-clyde.space/what-we-do/space-products-components/cubesat-structures> (dostęp w dniu 23.06. 2024)
- [3] *Acrylonitrile butadiene styrene (ABS) price index*, Business Analytiq, <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/acrylonitrile-butadiene-styrene-abs-usa-price-index-2/> (dostęp w dniu 23.06. 2024)
- [4] *Epoxy Laminated Sheets*, Indiamarkt, <https://dir.indiamart.com/impcat/epoxy-laminated-sheets.html> (dostęp w dniu 23.06. 2024)
- [5] *Kevlar Aramid Fabric Price*, Made-in-China, https://www.made-in-china.com/products-search/hot-china-products/Kevlar_Aramid_Fabric_Price.html (dostęp w dniu 23.06. 2024)
- [6] *ABS Plastic Granules*, Indiamarkt, <https://dir.indiamart.com/impcat/abs-plastic-granules.html> (dostęp w dniu 23.06. 2024)

- [7] G. Tian, J. Wang, Ch. Xue, X. Yang, S. Wang, H. Su, *Ultra-light Mg–Li alloy by design to achieve unprecedented high stiffness using the CALPHAD approach*, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 81 (2023) 102556
- [8] M. Ashby, *Dobór materiałów w projektowaniu inżynierskim*, WNT, Warszawa 1998
- [9] *Beryllium Plate*, American Elements,
<https://www.americanelements.com/beryllium-plate-7440-41-7>
- [10] *The Beryllium Science & Technology Association*,
<https://www.beryllium.eu/facts-figures> (dostęp w dniu 23.06. 2024)
- [11] *References for Engineering Mechanics from dr Stone's OPTI 222 class*, lectures on Mechanical Design in Optical Engineering, Wyant College of Optical Sciences, The University of Arizona, USA,
<https://chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/>
https://wp.optics.arizona.edu/optomech/wp-content/uploads/sites/53/2016/10/OPTI_222_W2.pdf (dostęp w dniu 23.06. 2024)
- [12] Li, J.; Xie, Y.; Yang, Y.; Liu, Z.; Wang, D.; Yin, Y. *Research Progress of Low Density and High Stiffness of Be-Al Alloy Fabricated by Investment Casting*. Metals, 12 (2022) 1379, <https://doi.org/10.3390/met12081379> (dostęp w dniu 23.06. 2024)
- [13] *Polskiprzemysł*, portal przemysłowy, QUMA Media, Łódź,
<https://polskiprzemysl.com.pl/obrobka-metali/rodzaje-stopow-aluminium/>
- [14] Money.pl, <https://www.money.pl/gielda/surowce/dane,stopy-aluminium,7.html> (dostęp w dniu 23.06. 2024)
- [15] *Stainless Steel Round Bar Price list*, Sanghvi Enterprise,
<https://www.sanghvienterprise.com/stainless-steel-round-bar-price-list.html> (dostęp w dniu 23.06. 2024)
- [16] *Invar 36 price per kg*, Alibaba.com,
<https://www.alibaba.com/showroom/invar-36-price-per-kg.html>
- [17] *Tytan i stopy tytanu*, Kronos EDM, Centrum Dystrybucji,
<https://www.kronosedm.pl/tytan-i-jego-stopy/> (dostęp w dniu 23.06. 2024)
- [18] *Ti*, Stellmelt, <https://zlomweglika.pl/skup-tytanu> (dostęp w dniu 23.06. 2024)
- [19] *Znamy najmocniejszy materiał na Ziemi. "Odpowiedni do użycia w kosmosie"*, Bankier.pl,
<https://www.bankier.pl/wiadomosc/Znamy-najmocniejszy-material-na-Ziemi-Odpowiedni-do-uzycia-w-kosmosie-8457030.html> (dostęp w dniu 23.06. 2024)

TUTORING JUNIOR NA WIMIIP

I Sesja Naukowa Młodzi odkrywcy inżynierii metali

„STEELCRAFT”: INTERAKTYWNA APLIKACJA DO NAUKI INŻYNIERII METALI

Dominik BRYDNIAK

I Liceum Ogólnokształcące im. Króla Kazimierza Wielkiego w Bochni

Tutor AGH: dr inż. Krystian ZYGUŁA

Nauczyciel: mgr Anna KUKUŁA-BIELECKA

Streszczenie

Projekt polegał na stworzeniu interaktywnej aplikacji, która angażuje uczniów poprzez połączenie nauki z grą logiczną. Aplikacja umożliwia graczom wydobycie żelaza poprzez klikanie w odpowiedni przycisk. Po uzyskaniu odpowiedniej ilości żelaza, gracz odblokowuje dostęp do kolejnego pierwiastka, jakim będzie węgiel. Gracz będzie mógł łączyć różne zasoby, aby tworzyć nowe gatunki stali. Po zdobyciu wystarczającej ilości żelaza i węgla, będzie mógł połączyć je, aby uzyskać stal węglową. Po wykonaniu określonych zadań, takich jak wytworzenie nowych gatunków stali, gracz odblokuje nowe pierwiastki, takie jak chrom, nikiel czy molibden. Te pierwiastki będą dostępne do wydobycia i łączenia w kolejne rodzaje stali. Każde odblokowanie nowego pierwiastka czy rodzaju stali jest poprzedzone krótką notatką, prezentującą jego znaczenie w inżynierii metali. Proces tworzenia stali pozwala graczom na samodzielne ustalanie proporcji, co wprowadza element interaktywności i nauki poprzez eksperymentowanie.

1. Wstęp

Wyróżnia się trzy podstawowe grupy metod nauczania jakimi są metody oglądowe, takie jak pomiar lub pokaz, słowne, do których zalicza się między innymi wykład oraz metody praktyczne, czyli ćwiczenia [1]. Wymienione metody zalicza się do klasycznych i powszechnie używanych sposobów nauczania. W ostatnich latach dużo większą wagę przywiązuje się do nowoczesnych metod nauczania opartych na wykorzystywaniu nowych technologii oraz narzędzi informatycznych [2]. Najlepsze wyniki osiąga się poprzez zastosowanie metod aktywizujących i interaktywnych, w których uczestnicy, pracując w grupach, lub samodzielnie zdobywają wiedzę poprzez rozwiązywanie problemów. Najmniej rekomendowaną metodą jest przekazywanie gotowych treści za pomocą metod podających, ponieważ bierne przyswajanie materiału ogranicza zdolność do jego zrozumienia i zapamiętania. W tej metodzie brakuje również informacji zwrotnej od odbiorców, choć jej zaletą jest możliwość przekazania dużej ilości informacji w krótkim czasie do szerokiej grupy osób. Wśród metod podających szczególnie wyróżnia się dyskusja, gdzie dwukierunkowa komunikacja pozwala na usystematyzowanie wiedzy. Wybór metody i techniki zależy głównie od celów edukacyjnych i oczekiwanych rezultatów, jak również od liczby uczestników i ich indywidualnych cech.

W ostatnich latach obserwuje się spadek zainteresowania, ze strony kandydatów na studia wyższe kierunkami technicznymi. Zgodnie z raportem udostępnionym przez portal RAD-on, w latach 2019–2022 liczba studentów nauk inżynieryjnych i technicznych zmniejszyła się o 6%. Z kolei wśród kierunków z dziedziny nauk inżynieryjnych i technicznych największym zainteresowaniem cieszą się, te związane z informatyką i telekomunikacją [3]. Dlatego, obecnie uczelnie techniczne stoją przed wyzwaniem zachęcenia studentów do podjęcia nauki na kierunkach związanych między innymi z inżynierią materiałową. Przemysł przetwórczy materiałów, w tym stali, stanowi bardzo ważną gałąź polskiego przemysłu, przez co istnieje wysokie zapotrzebowanie na wykwalifikowanych pracowników kadry inżynieryjno-technicznej. Zainteresowanie potencjalnych kandydatów na studia z dziedziny inżynierii metali jest wciąż otwartym problemem, przed którym stoi kadra dydaktyczna.

Przewiduje się, że edukacja w dziedzinie inżynierii metali, odegra ważną rolę w kolejnych latach, ze względu na toczącą się transformację przemysłu ciężkiego i wymagania stawiane przez organy regulujące w stosunku do kierunku rozwoju przemysłu ciężkiego. Unia Europejska intensyfikuje swoje działania w odpowiedzi na kryzys klimatyczny, coraz większą uwagę poświęca się trudnym do ograniczenia przemysłom energochłonnym. Głównym wśród nich jest przemysł stalowy, stanowiący fundament europejskiej gospodarki i przemysłu. Wraz z pojawieniem się nowych metod wytwarzania stali, szczególnie poprzez bezpośrednią redukcję wodoru, struktura globalnej produkcji stali i łańcuchów dostaw przekształca się [4]. Dlatego tym ważniejsze staje się opracowanie przyszłościowej strategii zachęcania uczniów od najmłodszych lat do podjęcia studiów na kierunkach związanych z inżynierią metali. Niniejsza praca powstała w oparciu o zrealizowany projekt, który dotyczył stworzenia interaktywnej aplikacji do nauki podstaw wytwarzania stali, która łączy

w sobie elementy gry logicznej oraz nauki. Aplikacja edukacyjna pod tytułem "Steel Craft" posiada cechy gry typu „klikcer” oraz jest skierowana do uczniów szkoły podstawowej, ze względu na prosty system rozgrywki oraz zawarte w niej przystępne treści edukacyjne.

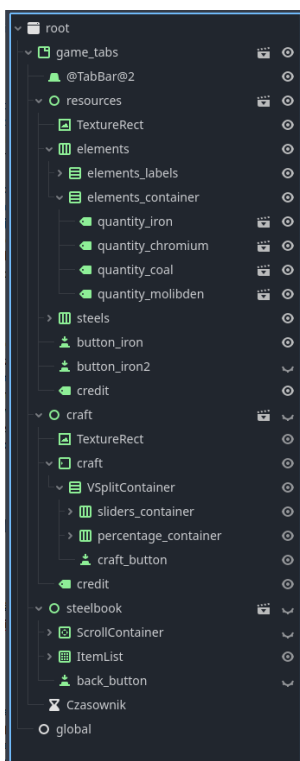
2. Metodologia i użyte narzędzia programistyczne

Do stworzenia gry edukacyjnej „SteelCraft” zastosowano silnik Godot, służący do tworzenia aplikacji i gier, wykorzystujący intuicyjny system węzłów, który pozwala na łatwe uporządkowanie obiektów w grze. Wybrany on został ze względu na:

- dostępność – licencja open source,
- łatwość i intuicyjność w obsłudze,
- rozbudowaną dokumentację oraz dostęp do wielu poradników.

Silnik pozwala na programowanie w C++ i C#, jednak zdecydowano się na pracę w gdscript, czyli języku stworzonym specjalnie na potrzeby silnika Godot.

Węzły to kategoria obiektów, które można łączyć w strukturę drzew. Węzły podzielone są na różne typy z wbudowanymi funkcjonalnościami co pozwala na łatwą implementację nowych elementów do gry. Przykład struktury węzłów przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Struktura węzłów w drzewie

3. Założenia gry i podstawowe cechy

Mechanika rozgrywki będzie opierała się na grze typu „clicker”. Gracz będzie rozpoczynał od możliwości klikania w przycisk, aby wydobywać żelazo. Każde kliknięcie wydobywa pewną ilość żelaza, która będzie wyświetlana jako "surowiec" na ekranie. Na podstawowe elementy rozgrywki składają się:

- Kopanie: Gracz będzie mógł kliknąć na przycisk, aby wydobyć dany pierwiastek. Im więcej razy kliknie, tym więcej surowca wydobędzie.
- Zasoby: Na ekranie widoczna będzie ilość posiadanych zasobów, takich jak żelazo, węgiel, chrom, itp. Te zasoby będą wykorzystywane do tworzenia nowych gatunków stali.
- Łączenie Zasobów: Gracz będzie mógł łączyć różne zasoby, aby tworzyć nowe gatunki stali. Przykładowo, po zdobyciu wystarczającej ilości żelaza i węgla, będzie mógł połączyć je, aby uzyskać stal.
- Odblokowywanie Nowych Pierwiastków: Po wykonaniu określonych zadań, takich jak wytworzenie danego gatunku stali, gracz odblokuje nowe pierwiastki, takie jak chrom, nikiel, molibden, itp. Te pierwiastki będą dostępne do wydobycia i łączenia w kolejne rodzaje stali.
- Cele i Misje: Gra będzie zawierać cele i misje, które musi realizować, takie jak wydobycie określonej ilości żelaza czy wytworzenie konkretnej ilości stali.

Te elementy stanowią podstawę rozbudowanej mechaniki rozgrywki, który pozwoli graczom na długotrwałe zaangażowanie się w rozgrywkę i zdobywanie wiedzy.

4. Wyniki - fragmenty kodu i implementacja

Głównym elementem wyróżniającym grę jest system tworzenia. Gracz chcąc stworzyć dany typ stali musi samodzielnie ustawić proporcje pierwiastków chemicznych w składzie chemicznym tej stali. Gracz ma do dyspozycji informacje o właściwościach stali oraz notatki na temat pierwiastków wchodzących w jej skład. Na tej podstawie, metodą prób i błędów musi on stworzyć daną stal. Taki wymagający myślenia i zaangażowania proces tworzenia pozwala graczowi zaznajomić się i zainteresować procesem wytwarzania rzeczywistej stali.

Dzięki funkcjom takim jak na rysunku 2 wprowadzanie modyfikacji i wprowadzanie nowych zasobów są uproszczone i odbywa się za pomocą dodawania w pętli do słownika nazw nowych pierwiastka i danych na jego temat, takich jak liczba kliknięć potrzebna do jego pozyskania lub kolor w jakim ma się wyświetlać. Funkcja *resource_changed(elements, steels)* aktualizuje etykiety ilości zasobów na ekranie na podstawie podanych ilości elementów i stali. Funkcja działa na dwóch typach zasobów: *elements* i *steels*, i wykonuje podobne operacje dla obu. Dla każdego elementu w słowniku *elements* lub *steels* próbuje znaleźć istniejącą etykietę ilości dla danego elementu. Jeśli ilość elementu jest różna od zera i etykieta nie istnieje, emituje sygnał *s_new_element* dla nowego elementu, a następnie tworzy nową

etykietę ilości, nową etykietę opisu i ustawia tekst etykiety ilości. Jeśli etykieta już istnieje, aktualizuje jej tekst. Kod ten zapewnia, że na ekranie zawsze wyświetlane są aktualne ilości zasobów, tworząc nowe etykiety, jeśli jeszcze ich nie ma, lub aktualizując istniejące, jeśli już są.

```

17 func resource_changed(elements, steels):
18     for element in elements:
19         var prelabel = %elements_container.get_node_or_null("quantity_"+element)
20         if elements[element]!=0 and not(prelabel):
21             s_new_element.emit(element)
22             #create label
23             var quantity=label_template.instantiate()
24             %elements_container.add_child(quantity)
25             quantity.name="quantity_"+element
26             quantity.horizontal_alignment=0
27             quantity.set("theme_override_colors/font_color",(font_colours[element][0]))
28             var label=label_template.instantiate()
29             %elements_labels.add_child(label)
30             label.name="quantity_"+element
31             label.set("theme_override_colors/font_color",(font_colours[element][0]))
32             label.text=font_colours[element][1]
33             quantity.text=str(elements[element])
34         elif prelabel:
35             %elements_container.get_node("quantity_"+element).text=str(elements[element])
36     for steel in steels:
37         var prelabel = %steels_container.get_node_or_null("quantity_"+steel)
38         if steels[steel]!=0 and not(prelabel):
39             #create label
40             var new_label=label_template.instantiate()
41             %steels_container.add_child(new_label)
42             var quantity = %steels_container.get_node("label_template")
43             quantity.name="quantity_"+steel
44             quantity.horizontal_alignment=0
45             quantity.set("theme_override_colors/font_color",(font_colours[steel][0]))
46             new_label=label_template.instantiate()
47             %steels_labels.add_child(new_label)
48             var label = %steels_labels.get_node("label_template")
49             label.name="quantity_"+steel
50             label.set("theme_override_colors/font_color",(font_colours[steel][0]))
51             label.text=font_colours[steel][1]
52             quantity.text=str(steels[steel])
53         elif prelabel:
54             %steels_container.get_node("quantity_"+steel).text=str(steels[steel])

```

Rys. 2. Funkcja odpowiadająca za aktualizowanie wyświetlanej liczby zasobów oraz dodawanie nowych węzłów typu *label*, jeżeli zasób jest pozyskany pierwszy raz

Na rysunku 3 przedstawiono fragment kodu, który definiuje funkcję *sf_add_resources(element_value, element)*, która aktualizuje wartości zasobów oraz przelicza procentowy udział każdego elementu w sumie zasobów. Funkcja wykorzystuje globalne zmienne *added_elements*, *added_elements_percentage* i *added_sum* oraz modyfikuje interfejs użytkownika, aby wyświetlić aktualne wartości procentowe zasobów.

```

114 func sf_add_resources(element_value, element):
115     element=element.erase(element.find("_"),7)
116     added_sum+=added_elements[element]
117     added_elements[element]=element_value
118     added_sum+=added_elements[element]
119     for temp_element in added_elements_percentage:
120         if added_sum==0: added_elements_percentage[temp_element]=0
121         else:added_elements_percentage[temp_element]=float(added_elements[temp_element])/added_sum*100
122         var label=%percentage_container.get_node_or_null(temp_element+"_label")
123         if label: label.text=str(snapped(added_elements_percentage[temp_element],0.01))+ "%"

```

Rys. 3. Funkcja obliczająca zawartość procentową każdego pierwiastka

Funkcja *sf_button_craft_pressed()* przedstawiona na rysunku 4 jest wywoływana po naciśnięciu przycisku "craft". Funkcja ta sprawdza, czy aktualnie dodane elementy pasują do którejś z receptur w *recipes_list* i, jeśli tak, emituje sygnał tworzenia przedmiotu (*s_crafted*). Jeśli nie ma pasującej receptury, wyświetla wskazówkę na temat tego, co jest nie tak. Funkcja ta składa się z zagnieżdżonych pętli. Pętla zewnętrzna *for recipe_key in recipes_list* Przechodzi przez każdy klucz *recipe_key* w *recipes_list*. Ustawia *recipe_matching* na *true*, zakładając, że receptura będzie pasować, dopóki nie udowodni się inaczej. Inicjalizuje licznik 'i' i pobiera bieżącą recepturę *recipe*. Pętla wewnętrzna *for element in added_elements* przechodzi

```

89 func sf_button_craft_pressed():
90     var hint_info=[]
91     var recipe_matching
92     for recipe_key in recipes_list:
93         recipe_matching = true
94         var i = 0
95         var recipe = recipes_list[recipe_key]
96         for element in added_elements:
97             var expected
98             if i > recipe.size()-1: expected=0
99             else: expected=recipe[i]
100             var pelement=added_elements_percentage[element]
101             if abs(pelement-expected)>tolerance:
102                 recipe_matching=false
103                 if element!="iron":
104                     if discovered_steels[recipe_key]==0 && hint_info==[]:
105                         hint_info=[element, pelement, expected]
106                     break
107                 i+=1
108             if recipe_matching:
109                 s_crafted.emit(added_elements, recipe_key)
110                 break
111             if not recipe_matching: global.popup("hint",hint_info)

```

Rys. 4. Funkcja wywoływana po naciśnięciu przycisku tworzenia. Sprawdza ona zgodność zawartości dodanych pierwiastków z dostępnymi recepturami i w razie braku tejże wywołuje funkcję wyświetlającą powiadomienie z podpowiedzią

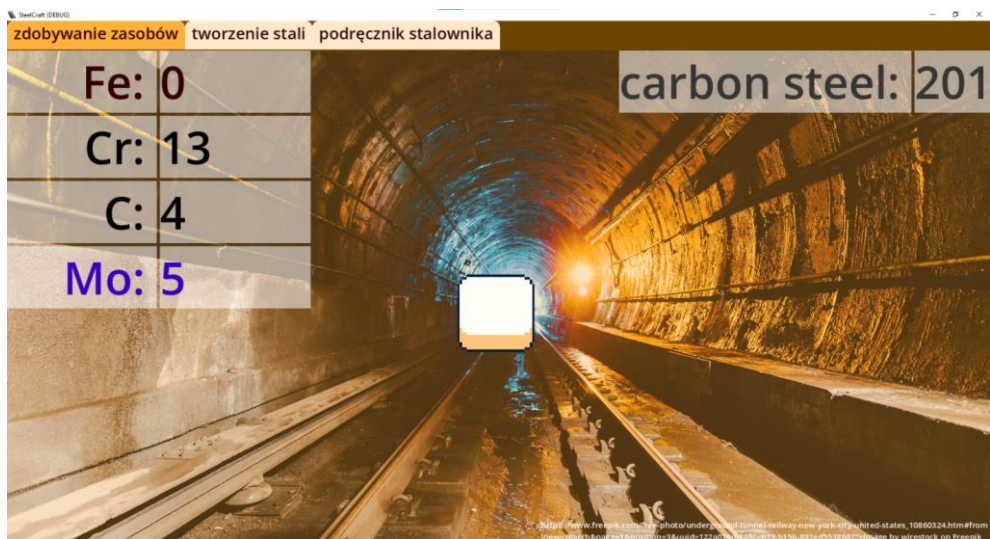
przez każdy element w *added_elements*. Ustawia oczekiwaną wartość *expected* na odpowiednią wartość z receptury lub na 0, jeśli przekroczono długość receptury. Pobiera procentowy udział bieżącego elementu *pelement*.

Rysunek 5 przedstawia przykład zmiennej *elements_data* będącej słownikiem, który zawiera dane dotyczące różnych zasobów. Każdy zasób ma przypisane różne atrybuty, takie jak kolor, opis i liczba kliknięć potrzebna do zdobycia zasobu. Struktura wpisów w słowniku składa się z klucza zawierającego różne atrybuty zasobu, takie jak kolor, opis i liczba kliknięć potrzebna do zdobycia zasobu.

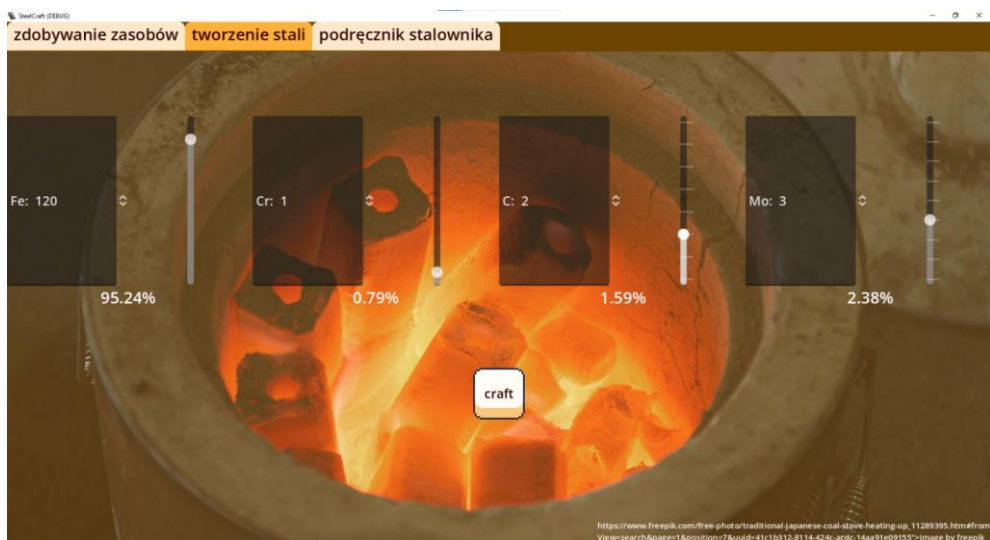
```
@export var elements_data = {  
>|  #"example_resource":[Color("HexNum"),"Expl: ",clicks_to_gain]  
>|  "iron":[Color("330000"),"Fe: ",1.0/5.0],  
>|  "coal":[Color("000000"),"C: ",8],  
>|  "molibden":[Color("3300ca"),"Mo: ",8],  
>|  "chromium":[Color("000000"),"Cr: ",3],  
>|  " ":0,  
>|  "carbon_steel":[Color("353535"),"carbon steel: "],  
>|  "tool_steel":[Color("353535"),"tool steel: "],  
>|  "stainless_steel":[Color("353535"),"stainless steel: "],  
>|  }
```

Rys. 5. Słownik z danymi na temat zasobów

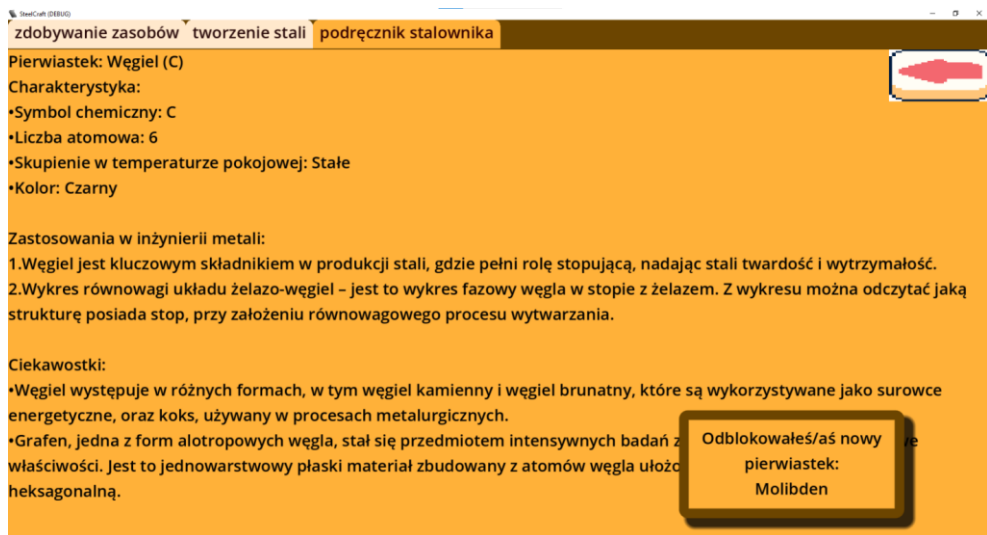
Główna zasada funkcjonowania gry opiera się na interaktywnej symulacji wydobycia i przetwarzania pierwiastków chemicznych w celu wytwarzania różnych gatunków stali. Gracz, poprzez wielokrotne naciskanie przycisku na ekranie związanym z zasobami (rysunek 6), zdobywa różne pierwiastki chemiczne w zróżnicowanych ilościach. Na oddzielnym ekranie, gracz może za pomocą suwaków precyzyjnie dostosować proporcje poszczególnych pierwiastków w celu uzyskania pożądanego rodzaju stali (rysunek 7). Proces ten jest kluczowy dla realizacji zadań zlecanych przez tak zwane postaci niezależne. Postaci niezależne pełnią rolę zleceńodawców, którzy w miarę postępów gracza w grze, przedstawiają mu coraz bardziej złożone wyzwania. Zadania te wymagają produkcji stali o specyficznych właściwościach, co wymusza na gracz eksperymentowanie z różnymi proporcjami pierwiastków. Sukces w realizacji tych zadań umożliwia graczowi postęp w grze, odblokowując nowe pierwiastki do wydobycia. W celu wspomaganie gracza w procesie wytwarzania stali, gra oferuje notatki i materiały edukacyjne na temat różnych typów stali oraz ich właściwości (rysunek 8). Te zasoby informacyjne są integralną częścią gry, umożliwiając graczowi zdobycie niezbędnej wiedzy teoretycznej, która jest nieodzowna do skutecznego tworzenia stali o wymaganych właściwościach. Dzięki tej mechanice, gra łączy elementy edukacyjne z interaktywną rozgrywką, oferując graczom zarówno satysfakcję z odkrywania nowych kombinacji pierwiastków, jak i spełniania zadań praktycznych.



Rys. 6. Ekran zasobów służący do zdobywania kolejnych pierwiastków. Wyświetla on również aktualną ilość posiadanych zasobów – pierwiastków i stali



Rys. 7. Ekran tworzenia stali. Zawiera suwaki pozwalające użytkownikowi samodzielnie ustalić proporcje składu chemicznego danej stali



Rys. 8. Przykładowa notatka na temat jednego z zasobów

4. Podsumowanie i wnioski

Zrealizowanie projektu gry edukacyjnej "Steel Craft" pozwoliło na opracowanie następujących wniosków:

- Interaktywna nauka: Gry edukacyjne stanowią skuteczną platformę do interaktywnej nauki, umożliwiając graczom zgłębianie tematów w sposób angażujący i przyjemny. "Steel Craft" pokazuje, że poprzez zabawę uczniowie mogą lepiej przyswoić zagadnienia związane z inżynierią metali.
- Zwiększone zaangażowanie: Projekt potwierdził, że elementy gier, takie jak cele, osiągnięcia i możliwość eksperymentowania, mogą zwiększyć zaangażowanie w proces nauki. Mechanizmy motywacyjne, takie jak odblokowywanie nowych poziomów i misji, pobudzają do dalszego eksplorowania tematu.
- Wieloaspektowy proces uczenia się: Aplikacja "Steel Craft" pokazuje, że gry edukacyjne mogą adresować różnorodne aspekty procesu uczenia się. Gracze nie tylko zdobywają wiedzę na temat inżynierii metali, ale także rozwijają umiejętności logicznego myślenia, planowania i eksperymentowania.

Bibliografia

- [1] Kupisiewicz C. Podstawy dydaktyki. Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 2005.
- [2] D'Andrea L. M., Waters C., & Rudd R. Using computer assisted qualitative software (CAQDAS) to evaluate a novel teaching method for introductory statistics. International Journal of Technology in Teaching and Learning, 7(1), 48-60, 2011.
- [3] Rad-on. Studenci nauk inżynieryjnych i technicznych na poszczególnych kierunkach studiów. Raport z 2022 roku.

https://radon.nauka.gov.pl/raporty/studenci_kierunki_techiczne_2022.

Dostęp: 11.06.2024.

- [4] Lopez G., Galimova T., Fasihi M., Bogdanov D., Breyer C. Towards defossilised steel: Supply chain options for a green European steel industry. *Energy*, 273, 127236, 2023.

TUTORING JUNIOR NA WIMIIP

I Sesja Naukowa Młodzi odkrywcy inżynierii metali

SPORTOWA MELODIA - CZYLI PROFESJONALNE GWIZDKI SĘDZIOWSKIE - MATERIAŁY, BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI

Julia DUDEK

*Uniwersyteckie II Liceum Ogólnokształcące im. Stefana Żeromskiego
w Dąbrowie Górniczej*

Tutor AGH: dr inż. Grzegorz MICHTA

Nauczyciel: mgr Magdalena KAŃSKA-PRZYBYSZ

Streszczenie

Gwizdki, urządzenia znane przez każdego, niektórzy używają ich na co dzień inni zaś wcale. Niewiele osób zna historię gwizdków, ich budowę i materiały z jakich się je wytwarza. W artykule podano definicję gwizdka oraz jego etymologię. Przedstawiono także historię gwizdków sędziowskich od ich powstania do dzisiaj. Dokonano podziału gwizdków ze względu na ich budowę i używane do produkcji materiały. Zaprezentowano akustyczne wyniki badań gwizdków kulowych, bezkulowych i gwizdka elektronicznego, które przeprowadzono w komorze bezdechowej i pogłosowej. W pracy zamieszczono wyniki badań mikrostrukturalnych wybranych gwizdków, które wykonano przy użyciu mikroskopu świetlnego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego, w różnych technikach obrazowania. Dokonano także analizy składu chemicznego SEM EDS wybranych obszarów badanych materiałów. Zamieszczono również akustyczne wyniki badań gwizdków bezkulowych dwukomorowych wydrukowanych metodą druku 3D (FDM) oraz przedstawiono ich budowę wewnętrzną w różnych przekrojach.

1. Wprowadzenie

Gwizdek swoją historię zawdzięcza muzyce. Sama nazwa wywodzi się od naśladownictwa śpiewu ptaków. Starano się zasłyszane dźwięki wydobyć z odpowiednio obrobionych, dostępnych materiałów. Surowce, z których budowano i buduje się gwizdki są bardzo różnorodne, a te powstałe z gałązek wierzby zaliczono do aerofonów. Ich dźwięk był wydobywany różnorodnie. Otwory zatykano palcem („wylot żurawia”) lub wprowadzano w ruch tłoczek („wylot słowika”). Gwizdek drewniany służył za wabik na sowy i przeszedł do historii, jako instrument ludowy. Do dziś w różnych regionach Polski możemy spotkać gwizdki gliniane. Teraz pełnią głównie rolę zabawek. Wykonane są z wypalanej gliny, pokrytej kolorową mozaiką. Po napełnieniu wodą wydają dźwięki naśladujące świergot ptaków. Tego rodzaju instrumenty można spotkać w innych kulturach. W Peru taki aerofon to dwuczęściowe naczynie wydrążone w środku i napełniane wodą. Powietrze wdmuchiwane przez szyjkę do pierwszego naczynia wtłacza wodę do drugiego, a ona wypycha powietrze, co powoduje powstanie dźwięku, czyli gwizdu [1, 2].

Wszystko zmieniło się, gdy Joseph Hudson założył firmę w 1870 r. J. Hudson & Co w Birmingham, w której wyprodukowano pierwsze gwizdki policyjne i sędziowskie.

2. Historia gwizdków sędziowskich

Pierwsze w historii użycie gwizdka do sędziowania meczu piłki nożnej nastąpiło w 1878 roku w Anglii podczas meczu pomiędzy drużynami Nottingham Forest i Sheffield [3, 5], herby grających drużyn pokazano na rysunku 1. Gwizdek użyty do sędziowania meczu był przypadkowym odkryciem słynnego producenta narzędzi Josepha Hudsona. Po sukcesie w 1878 roku, Hudson dopracował swój wynalazek i stworzył pierwszy w historii gwizdek sędziowski. Gwizdek ten pod nazwą „Acme Thunderer” w roku 1884 został wprowadzony na rynek sprzedaży. Był on wykonany z mosiądzu i dzięki swojej niezawodnej budowie stosowany jest podczas meczów od ponad 140 lat [4, 5].



Rys. 1. Herby drużyn piłkarskich Nottingham Forest Football Club [6]
i Sheffield United Football Club [7]

Pierwszy gwizdek sędziowski (sportowy) stworzony przez Hudsona nosił nazwę „pea whistle” (rys. 2a), nazywał się tak, ponieważ miał w sobie jedną komorę, w której znajdowała się kulka. Początkowo gwizdek był przeznaczony tylko do użytku przez policję (rys. 2b), ale po początkowych sukcesach w czasie meczów piłkarskich, został przyjęty przez Football Association. Następnie jego użycie rozprzestrzeniło się na mecze piłki nożnej rozgrywane na całym świecie. Gwizdki stworzone przez Hudsona są używane do dziś przez sędziów we wszystkich zakątkach globu [3].



Rys. 2. Gwizdki mosiężne wytworzone przez firmę J. Hudson & Co., 2a) pierwszy na świecie gwizdek sportowy, 2b) gwizdek policyjny, [4]

W 1987 firma Fox40 założona przez Rona Foxcrofta wprowadza na rynek polimerowy gwizdek sędziowski bez kulki. Innowacyjne podejście do konstrukcji polega na tym, że nie ma ruchomych części, które mogłyby się zaciąć podczas użytkowania. Działanie opiera się na powietrzu wdmuchiwanym do gwizdka, które jest dzielone na dwa oddzielne strumienie, z których każdy wytwarza dźwięk o różnej częstotliwości. Następnie łączą się one w komorze rezonansowej gwizdka, wzmacniając się, tworząc jeden głośny, przenikliwy dźwięk [3, 5].

Ostatnim dodatkiem do asortymentu gwizdków jest gwizdek elektroniczny, który zasilany jest przez baterie, jest on higieniczną opcją z różnymi tonami i obsługą za pomocą przycisku [3].

3. Podział gwizdków ze względu na budowę i używane do ich produkcji materiały

Gwizdki możemy podzielić na kulowe i bezkulowe, jest to najczęściej stosowany podział. Kulowe są to gwizdki jednokomorowe z kulką w środku oraz bezkulowe, które mogą posiadać od jednej do kilku komór roboczych. Stosowane kulki mogą być wykonane z różnych materiałów np. polimeru czy korka oraz mogą mieć różny kształt. Przykładowe kulki stosowane w gwizdkach pokazano na rysunku 3.



Rys. 3. Kształt kulek stosowanych w gwizdkach, a) kulka polimerowa, b i c) kulka wykonana z korka

Gwizdki można podzielić również ze względu na zastosowane materiały użyte do ich wytwarzania. Pierwsze produkowane metalowe gwizdki były mosiężne, charakteryzowały się łagodnym, głośnym oraz ciepłym tonem, tworząc jasny, czysty dźwięk. W celu zapewnienia trwałości i długowieczności gwizdków podniesiono ich odporność na korozję przez pokrycie mosiądzu warstwą niklu lub cyny z zastosowaniem (lub nie) miedzianej warstwy pośredniej. Gwizdki z nałożoną warstwą niklu są bardzo głośne oraz mają wysoką ostrość tonalną. Innym materiałem metalicznym, z którego wykonuje się gwizdki jest miedź. Gwizdki miedziane ze względu na użyty materiał do ich wytworzenia, są najmniej odporne na korozję oraz wszelkiego rodzaju urazy mechaniczne, za to mają bardzo jasną jakość tonalną.

Obecnie największą grupę wytwarzanych gwizdków stanowią gwizdki polimerowe, które dają atrakcyjne połączenie taniej konstrukcji oraz słodkiego i głośnego dźwięku. Jedną z kluczowych zalet gwizdków, polimerowych jest ich lekka konstrukcja, która pozwala na łatwiejszą obsługę i zmniejszone zmęczenie użytkownika. Jest to szczególnie korzystne dla tych, którzy sądzą długie mecze lub wolą „zwinniejszy” instrument muzyczny.

4. Gwizdki użyte do badań

Ze względów poznawczych i badawczych z licznej grupy gwizdków dostępnych w sprzedaży wybrano te, które są najczęściej używane przez sędziów lig sportowych na całym świecie: NBA, NHL, FIFA, FIBA, NCAA oraz przez muzyków. Gwizdki przeznaczone do badań różniły się kształtem i materiałem, z którego zostały wykonane (metal, polimer, drewno), budową (kulowe i bez kulowe), sposobem powstawania dźwięku (przy użyciu wdmuchiwanego powietrza, elektroniczne). Do badań użyto gwizdków firmy Fox 40 International Inc. - Fox 40 Classic, Fox 40 Sonik Blast CMG, Fox 40 Pearl, Fox 40 elektroniczny, metalowy firmy Wilson Sporting Goods, metalowy zwykły - firma nieznana, metalowy Acme Thunderer 58.5 firmy J. Hudson & Co, muzyczny drewniany (firma nieznana), gwizdki wydrukowane 3D metodą FDM przy użyciu filamentu PLA (polilaktyd). Gwizdki użyte do badań akustycznych pokazano na rysunku 4.

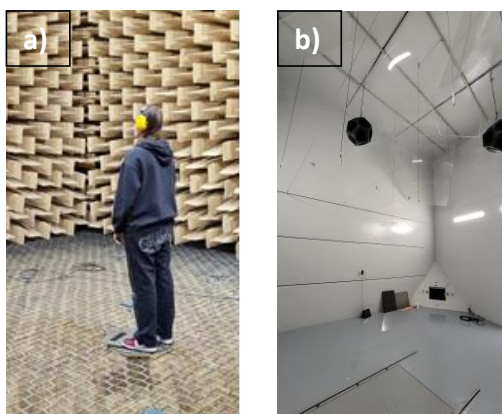


Rys. 4. Gwizdki użyte do badań akustycznych

5. Badania akustyczne

Badania akustyczne wybranych gwizdków wykonano w Laboratorium Akustyki Technicznej działającym na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Robotyki AGH. Badania przeprowadzono w komorze bezechowej i w komorze pogłosowej.

W komorze bezechowej zbadano kierunkowość dźwięków wydawanych przez gwizdki. Zbadano również poziom ciśnienia akustycznego, aby sprawdzić czy z każdego rogu boiska będzie słyhać sędziego tak samo. Następnie wykonano badania w komorze pogłosowej, aby zmierzyć poziom głośności gwizdków oraz zbadać ich moc akustyczną. Komorę pogłosową i bezechową podczas wykonywanych pomiarów właściwości akustycznych gwizdków pokazano na rysunku 5. Badania i obliczenia wykonano zgodnie z instrukcją przeznaczoną do badań laboratoryjnych Pomiary poziomu mocy akustycznej w komorze pogłosowej [8], która jest zgodna z normą PN-EN ISO 3741:2011 [9].



Rys. 5. Laboratorium Akustyki Technicznej WIMiR AGH, a) pomiary akustyczne w komorze bezechowej, b) pomiary akustyczne w komorze pogłosowej

W wyniku przeprowadzonych badań akustycznych wykazano, że z każdego rogu boiska będzie słychać sędziego inaczej. Na przykład przy użyciu gwizdka Fox 40 Classic można zauważyć, że stojąc pod kątem 90 stopni sędziego słychać najgłośniej, pod kątem 180 stopni słychać najciszej. Taka tendencja wyników badań wystąpiła we wszystkich użytych gwizdkach (tabela 1).

Wyniki badań otrzymanych w komorze pogłosowej wykazały, że użyte do badań gwizdki miały takie same lub wyższe parametry akustyczne niż te podawane przez producenta (tendencja ta dotyczy tych gwizdków, których parametry akustyczne są udostępnione przez producenta). Dobrym przykładem jest gwizdek Fox 40 Pearl, którego głośność określona przez producenta wynosi 90dB, a jak pokazano w zestawieniu wyników badań akustycznych (tabela 1) jest możliwe wytworzyć znacznie wyższy poziom głośności sięgający 110dB.

Ciekawostką były wyniki badań akustycznych wydrukowanych gwizdków. Obydwa gwizdki wytworzone metodą addytywną FDM wykazały bardzo dobre właściwości, nieustępujące profesjonalnym gwizdkom sędziowskim (tabela 1).

Tabela 1. Zestawienie wyników badań oraz danych akustycznych producentów gwizdków

rodzaj gwizdka	kierunek	kierunkowość - poziom ciśnienia akustycznego [dB]	rodzaj gwizdka	poziom głośności gwizdka - moc akustyczna [dB]	poziom głośności gwizdka [dB] dane producenta
Fox 40 Classic	0	99,0	Fox 40 Classic	116	115
	90	102,1			
	180	87,7			
Fox 40 Sonik Blast CMG	0	95,8	Fox 40 Sonik Blast CMG	120	120
	90	103,7			
	180	91,1			
Fox 40 Pearl	0	95,0	Fox 40 Pearl	110	90
	90	93,9			
	180	84,2			
Metalowy zwykły	0	96,1	Metalowy zwykły	109	brak danych
	90	92,1			
	180	76,9			
Wilson	0	97,3	Wilson	112	brak danych
	90	93,9			
	180	80,5			
Fox 40 elektroniczny	0	80,9	Fox 40 elektroniczny	96	90
	90	80,5			
	180	68,5			
Drewniany	0	88,4	Drewniany	107	brak danych
	90	87,9			
	180	76,3			
Wydruk zielony	0	86,7	Wydruk zielony	108	brak danych
	90	98,6			
	180	81,6			
Wydruk fioletowy	0	85,6	Wydruk fioletowy	110	brak danych
	90	88,5			
	180	79,7			

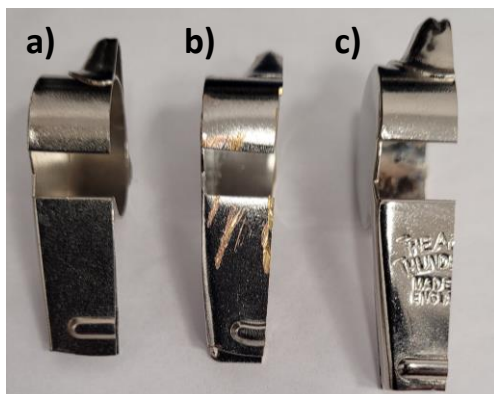
6. Badania mikrostruktury

W celu wykonania obserwacji metalograficznych gwizdki metalowe (firmy Wilson Sporting Goods, zwykły - firma nieznana, Acme Thunderer 58.5 firmy J. Hudson & Co.) odpowiednio pocięto (rys. 6) oraz wykonano z nich zgłady metalograficzne

(rys. 7). Obserwacje zglądów w różnych technikach badawczych zostały wykonane przy użyciu mikroskopów:

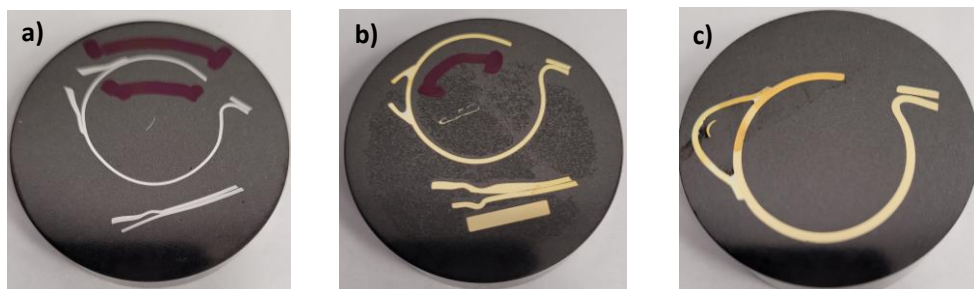
- mikroskop świetlny Axio Imager M1m firmy ZEISS,
- skaningowy mikroskop elektronowy Merlin Gemini II firmy ZEISS.

Badania mikrostruktury zostały wykonane w Centrum Mikroskopii Elektronowej (CME) działającym w ramach Wydziału Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej AGH.



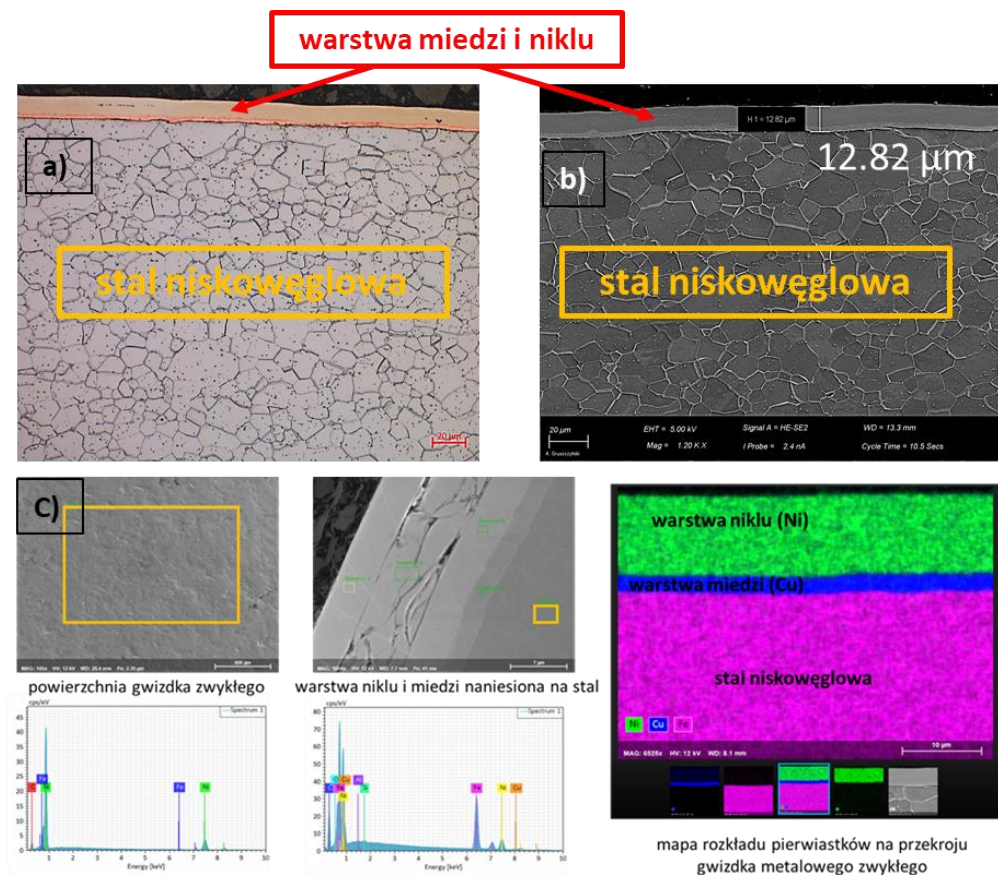
Rys. 6. Gwizdki użyte do badań metalograficznych, a) metalowy zwykły - firma nieznana, b) metalowy firmy Wilson Sporting Goods, c) metalowy Acme Thunderer 58.5 firmy J. Hudson & Co.

Gwizdki użyte do badań zostały pocięte przy użyciu wolnoobrotowej piły, która podczas cięcia była odpowiednio chłodzona wodą. Dzięki temu cięta powierzchnia nie nagrzewała się, co zapewniło przy obserwacjach mikroskopowych zachowanie niezmięnionej mikrostruktury. Następnie pocięte elementy gwizdków zainkludowano w specjalnej przewodzącej masie. Na rysunku 7 pokazano wygląd zglądów metalograficznych badanych gwizdków.

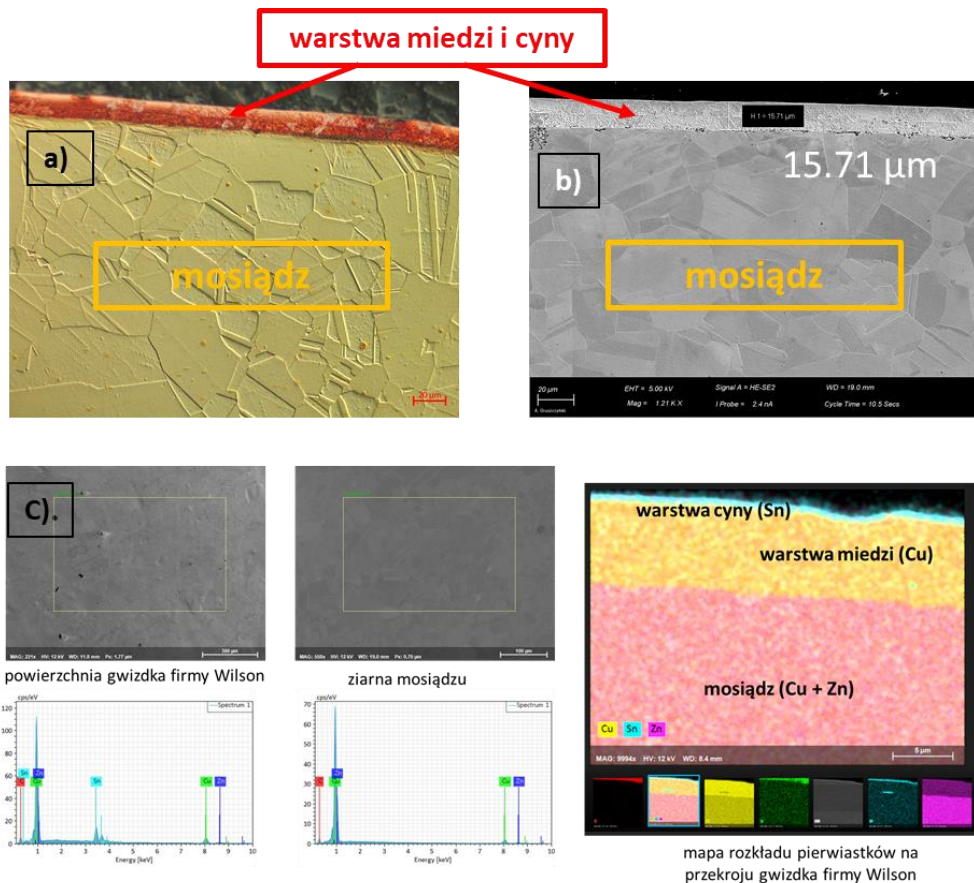


Rys. 7. Wygląd zglądów metalograficznych badanych gwizdków, a) metalowy zwykły - firma nieznana, b) metalowy firmy Wilson Sporting Goods, c) metalowy Acme Thunderer 58.5 firmy J. Hudson & Co.

Badania wykonane przy użyciu mikroskopu świetlnego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego miały na celu zobrazowanie mikrostruktury wewnętrznej materiałów metalicznych użytych do produkcji gwizdków oraz sprawdzenie iloma warstwami zabezpieczającymi są one pokryte (rys. 8, 9, 10).

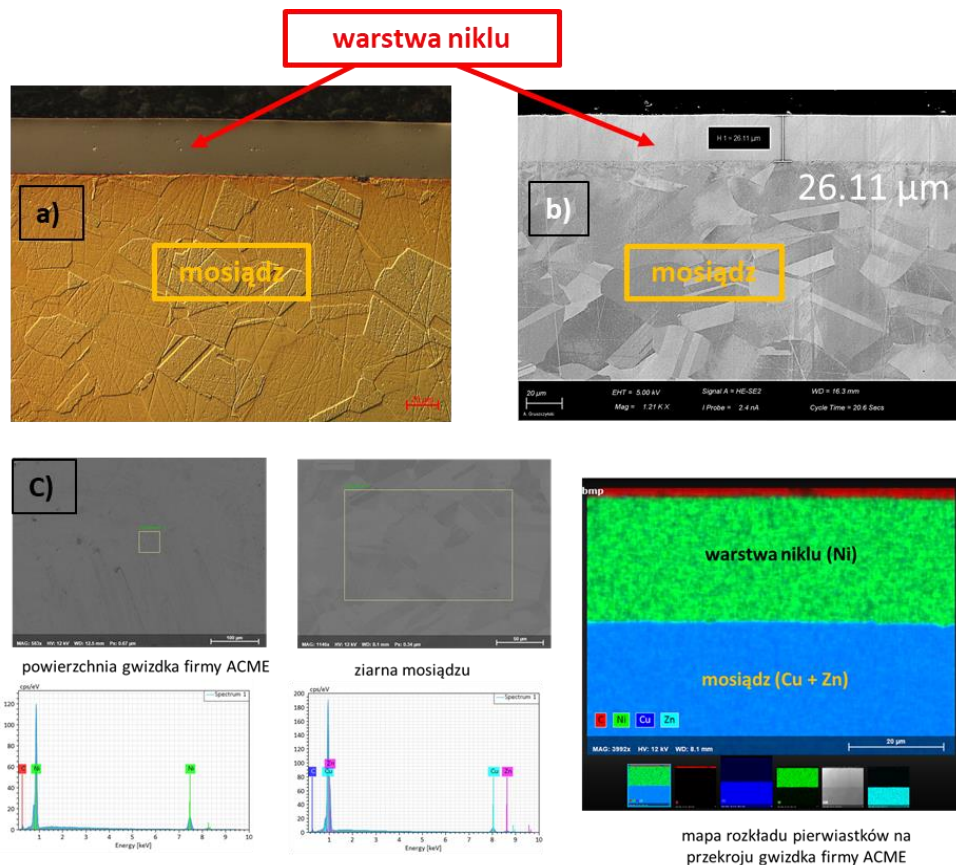


Rys. 8. Mikrostruktura gwizdka metalowego zwykłego,
a) mikroskop świetlny, b) skaningowy mikroskop elektroodowy, c) widmo EDS i mapa rozkładu pierwiastków na przekroju gwizdka



Rys. 9. Mikrostruktura gwizdka metalowego firmy Wilson Sporting Goods, a) mikroskop świetlny, b) skaningowy mikroskop elektroodowy, c) widmo EDS i mapa rozkładu pierwiastków na przekroju gwizdka

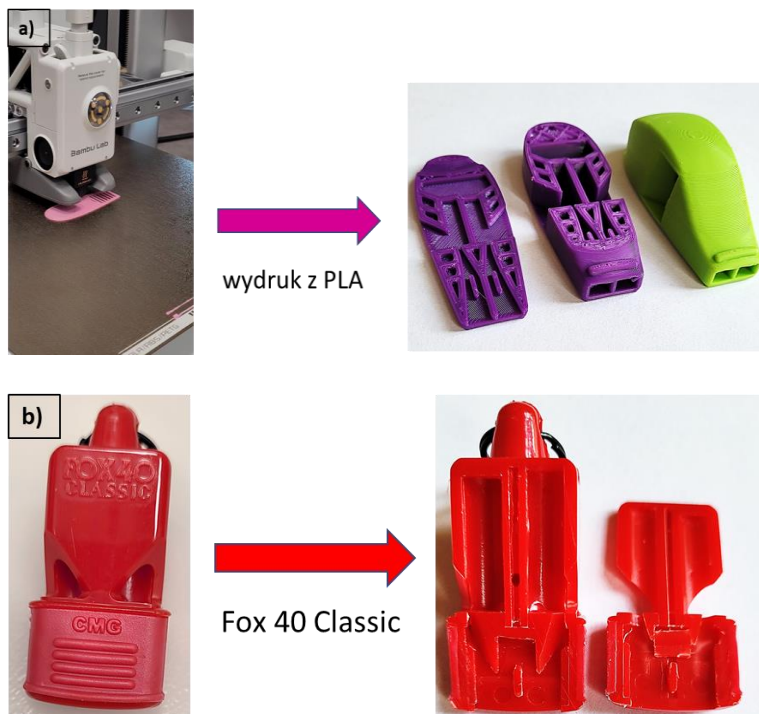
Przeprowadzone badania wykazały, że gwizdek metalowy zwykły jest wykonany z niskowęglowej stali o równomiernie rozłożonym ziarnie ferrytu (rys. 8). Natomiast gwizdki firmy Wilson i Hudson wykonane są z mosiądzu, którego ziarna mają także równomierny rozkład (rys. 9 i 10). Na każdym z badanych gwizdków znajduje się ochronna warstwa, przy czym jest ona złożona z jednej lub dwóch podwarstw. W przypadku gwizdka metalowego zwykłego na jego powierzchni znajdują się dwie podwarstwy o łącznej grubości ok. 13 μm , złożone z miedzi nałożonej od strony niskowęglowej stali i niklu od strony zewnętrznej. Warstwa niklu daje srebrzysty, dekoracyjny wygląd. Gwizdek firmy Wilson posiada także nałożone dwie podwarstwy o łącznej grubości ok. 16 μm , przy czym od strony mosiądzu znajduje się nałożona miedź a na zewnątrz znajduje się dekoracyjna podwarstwa cyny dająca także srebrzysty wygląd. W przypadku gwizdka firmy Hudson na mosiądz nałożona jest tylko jedna warstwa niklu o grubości ok. 26 μm , dająca jak w dwóch pozostałych gwizdkach, srebrzysty wygląd.



Rys. 10. Mikrostruktura gwizdka metalowego Acme Thunderer 58.5 firmy J. Hudson & Co., a) mikroskop świetlny, b) skaningowy mikroskop elektrodowy, c) widmo EDS i mapa rozkładu pierwiastków na przekroju gwizdka

7. Próbnny wydruk gwizdka w drukarce 3D

Próbnny wydruk gwizdka dwukomorowego bezkulowego wykonano przy użyciu drukarki 3D metodą FDM. Metoda FDM polega na przetłaczaniu termoplastów (filamentów) przez rozgrzany tip, co umożliwia warstwową budowę modelu. Filament w kolorze fioletowym i zielonym stanowił poliaktyd (PLA) czyli biodegradowalny bioplastik produkowany ze sfermentowanej skrobi. Przekroje wydrukowanych gwizdków oraz profesjonalnego gwizdka Fox 40 Classic pokazano na rys. 11.



Rys. 11. Budowa wewnętrzna gwizdków, a) przekroje gwizdków drukowanych 3D, b) przekrój gwizdka Fox 40 Classic

Wewnętrzna budowa wydrukowanych gwizdków jest zbliżona do budowy wewnętrznej profesjonalnego gwizdka Fox 40 Classic, używanego przez 90% sędziów i jest ona wielokomorowa. Powstający dźwięk jest superpozycją dźwięków powstających w każdej z komór. Parametry akustyczne gwizdków drukowanych są nieco niższe, gdyż osiągnęły poziom głośności 110 i 108dB w porównaniu do gwizdka Fox 40 Classic, którego głośność osiągnęła poziom 116dB (tabela 1).

Podsumowanie

Historia gwizdków sędziowskich jest doskonałym przykładem jak może rozwijać się technologia produkcji i zakres stosowania różnych urządzeń. W opisywanym przypadku od gwizdków policyjnych po profesjonalne gwizdki sędziowskie. Od pierwszych metalowych jednokomorowych gwizdków firmy J. Hudson & Co. po współczesne wielokomorowe polimerowe modele Fox 40, od gwizdków kulowych do bezkulowych i coraz częściej stosowanych elektronicznych. Gwizdek stał się niezastąpionym narzędziem sędziego, który pozwala na skuteczniejszą kontrolę nad sportowymi wydarzeniami. Poziom głośności gwizdków powinien zapewnić jego słyszalność w dowolnym miejscu boiska, co w dużej mierze przyczynia się do zwiększenia bezpieczeństwa i sprawiedliwości w sporcie.

Badane gwizdki niezależnie od budowy wykazały wysoką moc akustyczną od 109 do 120dB, chociaż w każdym z badanych gwizdków słyszalność wydobywanego dźwięku była uzależniona od kierunku jego powstawania.

Mikrostrukturalne badania wykazały użycie dwóch materiałów metalicznych do produkcji gwizdków tj. stali niskowęglowej (gwizdki tańsze) oraz mosiądzu (gwizdki droższe). Niezależnie od materiału podstawowego, z którego były wykonane gwizdki były one pokryte jedną lub dwoma warstwami zewnętrznymi. Zastosowanie warstwy zewnętrznej nie tylko zapewnia zwiększenie żywotności gwizdków, ale także ma charakter dekoracyjny dając ładny, srebrzysty wygląd.

W celach poznawczych wydrukowano metodą FDM gwizdek dwukomorowy, który swoimi parametrami nieznacznie odbiegał od profesjonalnego gwizdka trójkomorowego Fox 40 Classic, używanego najczęściej przez sędziów podczas zawodów sportowych. Obecnie gwizdek stał się nie tylko praktycznym narzędziem, ale również symbolem autorytetu sędziego. Jest sygnałem do zatrzymania gry, zmiany decyzji czy rozpoczęcia akcji, a jego dźwięk wyznacza porządek i dyscyplinę na boisku.

Podziękowania

Autorzy dziękują dr hab. inż. Adamowi Pilchowi za pomoc w badaniach akustycznych, mgr inż. Adamowi Gruszczyńskiemu za pomoc w badaniach przy użyciu SEM oraz mgr inż. Krzysztofowi Baranowi za pomoc w przygotowaniu zglądów metalograficznych.

Bibliografia

- [1] S. Olędzki: Polskie instrumenty ludowe, Polskie Wydawnictwo Muzyczne, Kraków 1978
- [2] Diagram Group, przekład K. Jachimczak, R. Wojnakowski: Encyklopedia instrumentów muzycznych świata, Wydawnictwo Bellona, Warszawa 1996
- [3] <https://www.living2022.com/football/football-buzz/through-decades-whistles/>, dostęp 02.04.2024
- [4] <https://www.acmewhistles.co.uk/>, dostęp 02.04.2024
- [5] https://www.gdfra.org.au/history_of_the_whistle.htm, dostęp 02.04.2024
- [6] <https://www.nottinghamforest.co.uk/>, herb drużyny piłkarskiej Nottingham Forest Football Club, dostęp 03.04.2024
- [7] <https://www.sufc.co.uk/>, herb drużyny piłkarskiej Sheffield United Football Club, dostęp 03.05.2024
- [8] Instrukcja do zajęć laboratoryjnych „Pomiary poziomu mocy akustycznej w komorze pogłosowej”, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki AGH, Kraków 2010
- [9] norma PN-EN ISO 3741:2011 – Akustyka -- Wyznaczanie poziomów mocy akustycznej i poziomów energii akustycznej źródeł hałasu na podstawie pomiarów ciśnienia akustycznego -- Metody dokładne w komorach pogłosowych

TUTORING JUNIOR NA WIMIIP

I Sesja Naukowa Młodzi odkrywcy inżynierii metali

STOPY Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU, CZYLI MIĘŚNIE Z METALU

Wojciech ZIĘBA

Technikum Łączności nr 14 w Krakowie

Tutor AGH: dr inż. Grzegorz CIOS

Nauczyciel: dr inż. Szymon ŚWIONTEK

Streszczenie

Przeprowadzone badania miały na celu określenie maksymalnej siły generowanej przez drut z nitinolu, stopu z pamięcią kształtu (SMA), w odpowiedzi na nagrzewanie. Eksperymenty obejmowały dwa podejścia: wyznaczenie temperatury początkowej przemiany fazowej (As) oraz analizę siły uciągu sprężyny wykonanej z nitinolu podczas nagrzewania oporowego. W pierwszym eksperymencie, poprzez stopniowe podgrzewanie zdeformowanego drutu w wodzie, wyznaczono temperaturę As na poziomie 70°C. W drugim, sprężyna nitinolowa, podłączona do zasilacza i obciążona ciężarkiem, wykazała maksymalną siłę uciągu wynoszącą 3,83 N dla drutu o średnicy 0,375 mm. Wyniki te podkreślają wyjątkowe właściwości mechaniczne nitinolu, w tym zdolność do generowania dużej siły przy niewielkich wymiarach, co czyni go materiałem o dużym potencjale aplikacyjnym w wielu dziedzinach.

Wstęp

Stopy z pamięcią kształtu (ang. *Shape Memory Alloys*, SMA) to wyjątkowe materiały, które charakteryzują się zdolnością do "zapamiętywania" pierwotnego kształtu i powracania do niego po odkształceniu w wyniku podgrzewania powyżej określonej temperatury [1]. Jednym z najbardziej znanych i szeroko stosowanych

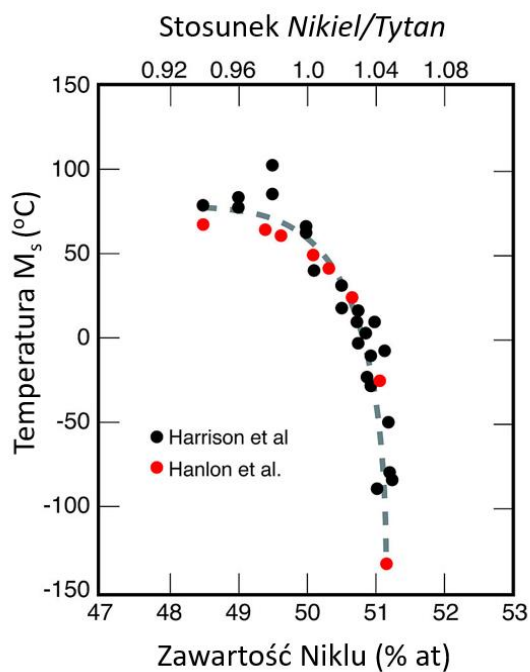
przedstawicieli tej grupy jest nitinol – stop niklu i tytanu, odkryty w latach 60. XX wieku przez badaczy z Naval Ordnance Laboratory w Stanach Zjednoczonych [2]. Nazwa tego materiału pochodzi od składników stopu (NiTi – nikiel i tytan) oraz instytucji, w której został opracowany (Naval Ordnance Laboratory).

Nitinole znalazły szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach, od medycyny przez przemysł lotniczy po elektronikę, dzięki swoim unikalnym właściwościom, takim jak pamięć kształtu, nadprężystość, odporność na korozję oraz doskonałe właściwości mechaniczne [2].

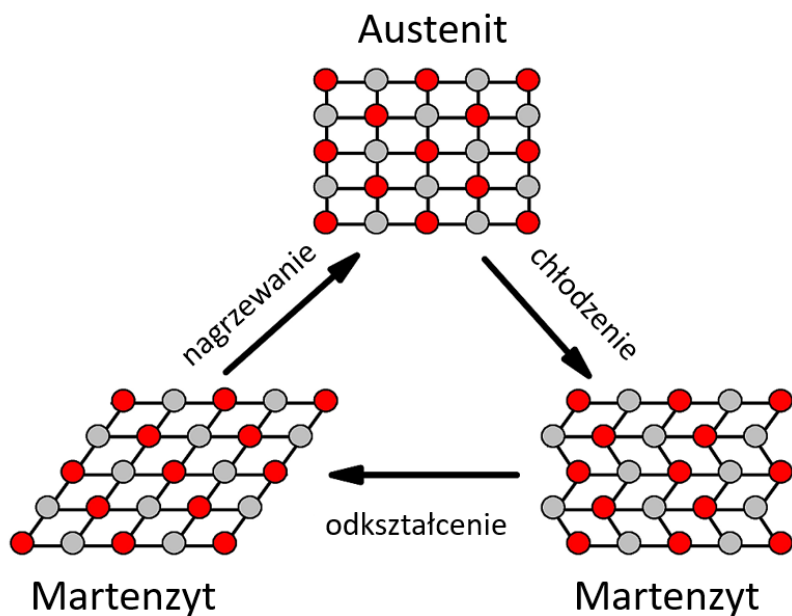
Stopy z pamięcią kształtu to materiały metaliczne, które mogą odkształcać się w sposób elastyczny i plastyczny w odpowiedzi na działanie naprężeń, a następnie odzyskiwać pierwotny kształt w wyniku zmiany temperatury. Kluczowym mechanizmem odpowiedzialnym za to zachowanie jest odwracalna przemiana fazowa między austenitem (wysokotemperaturową fazą o uporządkowanej strukturze) a martenzytem (niskotemperaturową fazą o zdeformowanej strukturze) [3]. Ta transformacja termiczna jest charakterystyczna dla niektórych stopów metali, takich jak np. nikiel-tytan (NiTi), miedź-aluminium-nikiel (Cu-Al-Ni) czy miedź-cynk-glin (Cu-Zn-Al) [4]. Historia nitinoli rozpoczyna się na początku lat 60. XX wieku, kiedy badacze William J. Buehler i Frederick Wang z Naval Ordnance Laboratory eksperymentowali z różnymi stopami w celu opracowania materiałów o lepszej odporności na korozję i większej wytrzymałości mechanicznej [2]. Przypadkowe odkrycie pamięci kształtu w stopie NiTi miało miejsce podczas demonstracji mechanicznych właściwości próbki, która po deformacji powróciła do swojego pierwotnego kształtu po podgrzaniu. To odkrycie zainicjowało intensywne badania nad tym materiałem, prowadząc do jego komercjalizacji i licznych zastosowań [1].

Nitinole mają skład chemiczny bliski równomolowej proporcji niklu i tytanu (około 50:50). Precyzyjna kontrola składu i warunków produkcji, takich jak procesy obróbki cieplnej, jest kluczowa dla uzyskania pożądanych właściwości materiału [5]. Małe domieszki innych pierwiastków, takich jak miedź czy żelazo, mogą być wprowadzone do stopu w celu zmiany jego temperatury przemiany fazowej i innych właściwości [5]. Jak przedstawiono na Rys. 1 niewielkie zmiany składu chemicznego, przykładowo zmiana z 50 do 51% Niklu mogą znacznie zmienić zakres zastosowania stopu poprzez obniżenie temperatury początku przemiany martenzytycznej.

Mechanizm pamięci kształtu opiera się na procesie, w którym deformacja martenzytu zostaje wyeliminowana po podgrzaniu materiału do temperatury powstawania austenitu. Dzięki temu materiał powraca do swojego pierwotnego, "zapamiętanego" kształtu [5]. Nitinole wyróżniają się wśród innych stopów SMA dzięki wyjątkowej stabilności fazowej, wysokiej temperaturze użytkowania i korzystnym właściwościom mechanicznym. Schematycznie mechanizm pamięci kształtu przedstawiony jest na Rys. 2.



Rys. 1. Wpływ zawartości niklu na temperaturę M_s początku przemiany martenzytycznej [5]



Rys. 2. Schemat odwrótej przemiany martenzytycznej w stopach z pamięcią kształtu [5]

Nitinole wykazują dwie główne cechy, które czynią je niezwykle atrakcyjnymi z punktu widzenia zastosowań:

1) Pamięć kształtu

Zdolność do odzyskiwania pierwotnego kształtu po odkształceniu jest wynikiem odwracalnej transformacji fazowej. W temperaturze poniżej temperatury martenzytycznej (M_s), nitinol znajduje się w fazie martenzytu, który może ulegać odkształceniom bez trwałych uszkodzeń. Po podgrzaniu powyżej temperatury austenitycznej (A_f), materiał przechodzi w fazę austenitu, odzyskując pierwotny kształt [5].

2) Nadsprężystość (superelastyczność)

W określonym zakresie temperatur, nitinol wykazuje zjawisko nadsprężystości, które polega na dużym odkształceniu sprężystym w odpowiedzi na stosunkowo niewielkie naprężenia. Po usunięciu naprężenia materiał wraca do swojego pierwotnego kształtu bez potrzeby podgrzewania. Ta właściwość jest szczególnie przydatna w zastosowaniach wymagających dużej elastyczności, takich jak okulary czy stenty medyczne [6].

Zarówno pamięć kształtu jak i nadsprężystość są powiązane z temperaturą przemiany martenzytycznej. Materiały wykazujące pamięć kształtu w temperaturze otoczenia będą znajdowały się w stanie martenzytycznym. Odkształcone poprzez bliźniakowanie i podgrzane będą wykazywały efekt pamięci kształtu. Materiały nadsprężyste w temperaturze otoczenia będą znajdowały się w stanie austenitycznym. Podczas odkształcenia będzie w nich powstawał martenzyt, który będzie stabilny tylko w stanie naprężenia. Po odjęciu z materiału obciążenia materiał będzie samistnie bez konieczności podgrzewania wracał do swojego pierwotnego kształtu. Na Rys. 1. dla mniejszych zawartości niklu możemy zatem znaleźć materiały wykazujące pamięć kształtu, a dla większych zawartości niklu kiedy temperatura M_s spadnie poniżej temperatury otoczenia będziemy mieli do czynienia z materiałami nadsprężystymi.

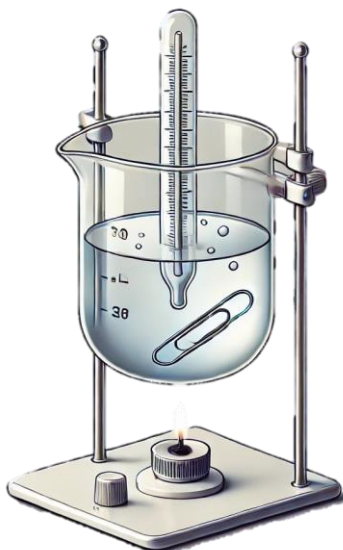
Właściwości nitinoli sprawiają, że znalazły one zastosowanie w wielu dziedzinach, w tym:

- **W medycynie:** Nitinol jest szeroko stosowany w urządzeniach medycznych, takich jak stenty naczyniowe, przewodniki angiograficzne, nici chirurgiczne czy implanty ortodontyczne [9]. Biokompatybilność i odporność na korozję czynią go idealnym materiałem do zastosowań w organizmach żywych [7].
- **W przemyśle lotniczym i kosmicznym:** Dzięki niskiej gęstości, wytrzymałości i zdolności do pracy w ekstremalnych warunkach temperaturowych, nitinol jest używany w mechanizmach sterujących, amortyzatorach i złączach termicznych [8].
- **W elektronice i robotyce:** W tej dziedzinie nitinole są wykorzystywane w siłownikach, czujnikach i urządzeniach mikroelektromechanicznych (MEMS). Zdolność do odzyskiwania kształtu po podgrzaniu umożliwia tworzenie precyzyjnych elementów ruchomych [9].
- **W Budownictwie:** W konstrukcjach budowlanych nitinol stosuje się jako elementy tłumiące wibracje i przeciwdziałające skutkom trzęsień ziemi [10].

Teleskop Hubble'a wyniesiony w 1990 roku na orbitę okołozemską zasilany jest panelami fotowoltaicznymi. Mechanizm pozwalający na rozłożenie paneli został wykonany właśnie z Nitinolu [11].

Część eksperymentalna

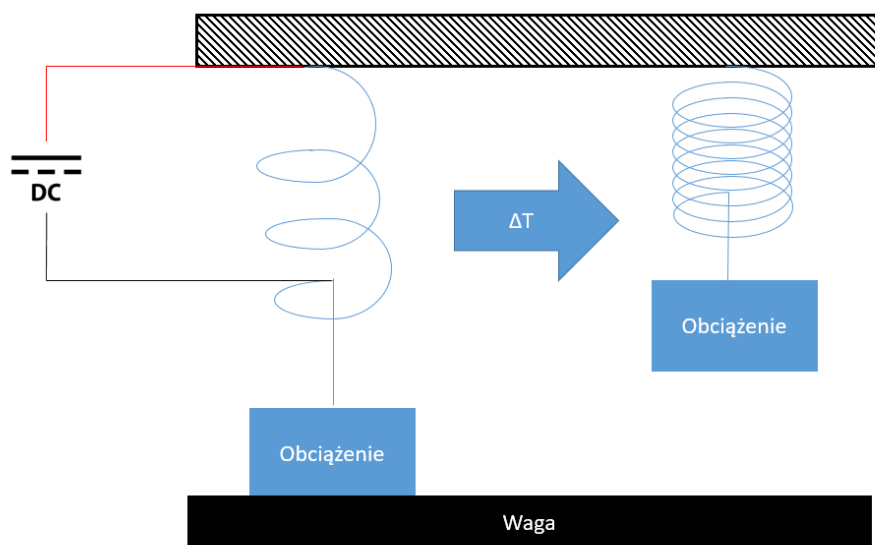
W trakcie eksperymentu przeprowadzonego w celu wyznaczenia temperatury A_s nitinolu wykorzystano prostą aparaturę składającą się ze zlewki wypełnionej wodą, grzałki oraz termometru. Próbkę nitinolu została zdeformowana w stanie martenzytycznym, co pozwoliło na łatwiejsze zaobserwowanie zmiany kształtu podczas przemiany fazowej. Układ eksperymentalny przedstawiono schematycznie na Rys. 3.



Rys. 3. Schemat uproszczonego układu eksperymentalnego do wyznaczenia temperatury A_s

Zlewkę wypełniono wodą o temperaturze pokojowej, a próbkę zanurzono w wodzie, upewniając się, że jest całkowicie otoczona cieczą. Następnie rozpoczęto podgrzewanie wody za pomocą grzałki, jednocześnie monitorując jej temperaturę za pomocą precyzyjnego termometru. W miarę wzrostu temperatury wody obserwowano zachowanie próbki nitinolu, szukając momentu, w którym zaczynała wracać do swojego pierwotnego kształtu, co wskazywało na początek przemiany fazowej. W trakcie podgrzewania zauważono, że próbka zaczęła zmieniać swój kształt w temperaturze ok. 70°C . Ten moment uznano za punkt odpowiadający temperaturze A_s nitinolu. Eksperyment zakończono, gdy temperatura wody przekroczyła wyraźnie ten próg, a próbka całkowicie powróciła do swojego pierwotnego kształtu. Wynik wskazujący temperaturę A_s około 70°C pozwolił na potwierdzenie temperatury aktywacji jednokierunkowej pamięci kształtu badanej próbki nitinolu.

Drugi eksperyment polegał na zbadaniu zmiany siły uciągu generowanej przez sprężynę z nitinolu podczas nagrzewania oporowego. Sprężyna z nitinolu została zamontowana na statywie w pozycji pionowej, a jej dolny koniec łączył się z ciężarkiem, który spoczywał na wadze. Waga umożliwia rejestrację siły uciągu generowanej przez sprężynę w czasie rzeczywistym. Sprężyna była podłączona do zasilacza DC, który dostarczał prąd elektryczny powodujący jej nagrzewanie na skutek oporu elektrycznego materiału. W miarę wzrostu temperatury nastąpiła przemiana fazowa w materiale sprężyny z fazy martenzytycznej do austenitycznej, co skutkowało zmianą jej kształtu. Zmiana kształtu sprężyny w trakcie efektu pamięci kształtu powoduje zwiększenie siły uciągu. Waga zarejestrowała te zmiany w czasie rzeczywistym, co pozwoliło na analizę wpływu temperatury na właściwości sprężyny z nitinolu. Sprężyna wykonana z drutu o średnicy 0,375 mm była w opisywanym eksperymencie w stanie unieść ciężarek masie 0,383 kilogramów.



Rys. 4. Schemat układu eksperymentalnego służącego do pomiaru maksymalnej siły uciągu sprężyny.

Wnioski

Przeprowadzone badania potwierdziły wyjątkowe właściwości mechaniczne drutu z nitinolu, wynikające z efektu pamięci kształtu możliwego dzięki przemianom fazowym. Drut o średnicy 0,375 mm wykazał zdolność do generowania maksymalnej siły uciągu wynoszącej 3,83 N podczas nagrzewania, co jest imponującym wynikiem, szczególnie biorąc pod uwagę niewielkie rozmiary. Eksperymenty wykazały również, że temperatura początkowa przemiany fazowej (A_s) badanej próbki nitinolu wynosi około 70°C, co odpowiada jego właściwościom termomechanicznym. Wyniki te podkreślają potencjał nitinolu w zastosowaniach wymagających połączenia wysokiej siły, niskiej masy i kompaktowych rozmiarów, takich jak urządze-

nia medyczne, siłowniki czy elementy konstrukcyjne w przemyśle lotniczym i kosmicznym.

Bibliografia

- [1] https://en.wikipedia.org/wiki/Shape-memory_alloy [dostęp 19.11.2024]
- [2] W.J. Buehler, F.E. Wang, A summary of recent research on the nitinol alloys and their potential application in ocean engineering, *Ocean Engineering*, Vol 1(1), s. 105-120, 1968
- [3] Morawiec H. Metale z pamięcią kształtu i ich zastosowanie, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 2014.
- [4] J.M. Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials & Design*, Vol 56, s. 1078-1113, 2014
- [5] https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel_titanium [dostęp 19.11.2024]
- [6] <https://en.wikipedia.org/wiki/Pseudoelasticity> [dostęp 19.11.2024]
- [7] T. Duerig, A. Pelton, D. Stöckel, An overview of nitinol medical applications, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 273–275, s. 149-160, 1999
- [8] Hartl D.J., Lagoudas D.C., Aerospace applications of shape memory alloys. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*, vol. 221(4), s. 535-552, 2007
- [9] M. Mehrpouya, H. C. Bidsorkhi, MEMS Applications of NiTi Based Shape Memory Alloys: A Review, *Micro and Nanosystems*, Vol. 8(2), 2016
- [10] G. Song, N. Ma, H.-N. Li, Applications of shape memory alloys in civil structures, *Engineering Structures*, Vol. 28(9), s. 1266-1274, 2006
- [11] Huang, W., Pellegrino, S., and Bashford, D. P., "Shape memory alloy actuators for deployable structures", in *Spacecraft Structures, Materials and Mechanical Engineering*, Vol. 386, s. 53, 1996