

Praca zbiorowa pod redakcją
Przemysława **DATY**
Dawida **JANASA**

MONOGRAFIA

MATERIAŁY PRZYSZŁOŚCI



Materiały
przyszłości

PRIORYTETOWE OBSZARY BADAWCZE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ



Gliwice 2023



**Praca zbiorowa pod redakcją
Przemysława DATY i Dawida JANASA**

MATERIAŁY PRZYSZŁOŚCI

**WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
GLIWICE 2023
UIW 48600**

Opiniodawcy

Dr hab. inż. Katarzyna LESZCZYŃSKA-SEJDA

Dr hab. inż. Gawęł ŻYŁA

Kolegium redakcyjne

REDAKTOR NACZELNY – Dr hab. inż. Barbara KULESZ, prof. PŚ

REDAKTOR DZIAŁU – Dr hab. inż. Wojciech SZCZEPANKIEWICZ, prof. PŚ

SEKRETARZ REDAKCJI – Mgr Monika MOSZCZYŃSKA-GŁOWACKA

Wydano za zgodą

Rektora Politechniki Śląskiej

Publikacja sfinansowana z projektu nr 41/990/SDU20/0010-19

Redakcja językowa

Justyna SZMYT

Redakcja techniczna

Ewa TENEROWICZ

Opracowanie edytorskie

Joanna JENCZEWSKA-PAJKA

Projekt okładki

Tomasz LAMORSKI

ISBN 978-83-7880-932-6

© Copyright by

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej

Gliwice 2023

SPIS TREŚCI

PRZEDMOWA	13
1. MATERIAŁY ORGANICZNE I NIEORGANICZNE DO ZASTOSOWAŃ W ELEKTRONICE	15
1.1. PROJEKTOWALNE N-DOMIESZKOWANE NANOSTRUKTURY WĘGLOWE JAKO KATALIZATORY MODELOWYCH PROCESÓW ELEKTROCHEMICZNYCH I CHEMICZNYCH	15
<i>Alina Brzęczek-Szafran, Anna Chrobok</i>	
1.2. JEDNOSTKA PERYMIDYNY JAKO NOWY BLOK DO KONSTRUOWANIA POLIMERÓW π-SPRZEŻONYCH W DRUGIM I TRZECIM WYMIARACH (2D I 3D)	20
<i>Małgorzata Czichy, Patryk Janasik, Mieczysław Łapkowski</i>	
1.3. BADANIA NAD WYTWARZANIEM I CHARAKTERYSTYKĄ DWUFUNKCYJNEGO CZUJNIKA TEMPERATURY I ZAWARTOŚCI WILGOCI W POWIETRZU NA BAZIE CELULOZY I NANORUREK WĘGLOWYCH	24
<i>Muhammad Omer Farooq, Grzegorz Dzido</i>	
1.4. SEPARACJA JEDNOŚCIENNYCH NANORUREK WĘGLOWYCH O OKREŚLONEJ CHARAKTERYSTYCE ZA POMOCĄ DWUFAZOWEJ EKSTRAKCJI WODNEJ	29
<i>Błażej Podleśny, Dawid Janas</i>	
1.5. ORGANICZNE URZĄDZENIA TERMOELEKTRYCZNE JAKO PRZYSZŁOŚĆ ENERGII ODNAWIALNEJ	34
<i>Szymon Gogoc, Przemysław Data</i>	
1.6. WARSTWY FALOWODOWE WYTWARZANE METODĄ ZOL-ŻEL – PLATFORMA OPTYKI ZINTEGROWANEJ	38
<i>Paweł Karasiński, Magdalena Zięba, Katarzyna Wojtasik, Cuma Tyszkiewicz</i>	
1.7. PROJEKTOWANIE I ANALIZA ORGANICZNYCH MATERIAŁÓW WIELOFUNKCYJNALNYCH DO ZASTOSOWAŃ W WYŚWIETLACZACH EMISYJNO-ODBICIOWYCH DMD (DUAL MODE DISPLAYS)	43
<i>Sandra Pluczyk-Małek</i>	

1.8. ANALIZA ELEKTROCHEMICZNA II-SPRZĘŻONYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH JAKO MATERIAŁÓW DO ORGANICZNYCH DIOD ELEKTROLUMINESCENCYJNYCH (OLED)	48
<i>Paola Zimmermann Crocomo, Dawid Nastula, Przemysław Data</i>	
1.9. TERMICZNIE AKTYWOWANA FLUORESCENCJA I FOSFORESCENCJA W TEMPERATURZE POKOJOWEJ JAKO PRZYSZŁOŚĆ ORGANICZNYCH DIOD ELEKTROLUMINESCENCYJNYCH (OLED)	52
<i>Massimiliano Sipala, Paola Zimmermann Crocomo, Nicolas Oliveira Decarli, Welisson De Pontes Silva, Leandro Espindola, Marli Ferreira, Aleksandra Nyga, Dawid Nastula, Przemysław Data</i>	
2. ULTRALEKKIE I WYSOKOODPORNE MATERIAŁY W KONSTRUKCJACH MOTORYZACYJNYCH I LOTNICZYCH	58
2.1. NOWE STALE O KONTROLOWANEJ STRUKTURZE I ZWIĘKSZONEJ PLASTYCZNOŚCI PRZEZNACZONE DLA PRZEMYSŁU MOTORYZACYJNEGO – BADANIA I MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWAŃ	58
<i>Magdalena Barbara Jabłońska, Adam Grajcar, Marek Tkocz, Marek Opiela, Janusz Mazurkiewicz, Iwona Bednarczyk, Monika Hycza-Michalska, Kinga Rodak, Dariusz Kuc, Tomasz Rzychoń, Grzegorz Junak, Bartosz Chmiela, Wojciech Borek, Aleksandra Kozłowska, Barbara Grzegorzczak, Mateusz Morawiec, Adam Skowronek, Anna Wojtacha, Mateusz Skwarski</i>	
2.2. MOŻLIWOŚCI POPRAWY WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH STOPÓW MAGNEZU Mg-AI ODLEWANYCH CIŚNIENIOWO	62
<i>Andrzej Kielbus, Tomasz Rzychoń</i>	
2.3. ZAAWANSOWANE TECHNOLOGIE KSZTAŁTOWANIA WYTŁOCZEK Z ŻAROWYTRZYMAŁYCH I ŻAROODPORNYCH NADSTOPÓW NIKLU	67
<i>Monika Hycza-Michalska, Bogusław Mendala, Dariusz Kuc, Magdalena Jabłońska, Tomasz Pieja, Paweł Płonka, Tomasz Mrugała, Marcin Hojny</i>	
2.4. ULTRALEKKIE STOPY Mg-Li DO ZASTOSOWAŃ W PRZEMYSŁE LOTNICZYM	72
<i>Mariusz Król</i>	
2.5. INTELIGENTNE MEMBRANY GRZEWCZE JAKO INTEGRALNY ELEMENT NOWOCZESNYCH KOMPOZYTÓW WIELOWARSTWOWYCH	76
<i>Agnieszka J. Nowak, Marek Rojczyk</i>	
2.6. UKŁADY O NANOMETRYCZNEJ GRUBOŚCI WARSTW WYTWORZONE METODĄ ELEKTROCHEMICZNĄ	79
<i>Monika Spilka, Rafał Babilas</i>	
2.7. MATERIAŁY KONSTRUKCYJNE I FUNKCJONALNE NA OSNOWIE TYTANU	84
<i>Wojciech Szkliniarz, Agnieszka Szkliniarz</i>	

3. NOWOCZESNE MATERIAŁY DO ZASTOSOWAŃ W BUDOWNICTWIE ...	89
3.1. ŁĄCZENIE BETONÓW O ZRÓŻNICOWANEJ ODKSZTAŁCALNOŚCI W CELU POPRAWY ODPORNOŚCI OBIEKTÓW MOSTOWYCH PODDANYCH WSTRZĄSOM I DEFORMACJOM TERENU	89
<i>Piotr Bętkowski</i>	
3.2. NOWE RODZAJE POŁĄCZEŃ W KONSTRUKCJACH MUROWYCH .	94
<i>Iwona Galman, Radosław Jasiński</i>	
3.3. NANOGEOPOLIMERY FUNKCJONALNE NA BAZIE ODPADÓW PRZEMYSŁOWYCH	99
<i>Marcin Górski, Natalia Wielgus, Anna Kuziel, Anna Kolanowska, Rafał Jędrzyiak, Sławomir Boncel, Pavel Chulkin</i>	
3.4. BIODEGRADOWALNE TWORZYWA NA BAZIE DREWNA DO ZASTOSOWAŃ W BUDOWNICTWIE	103
<i>Stefan Pradelok, Krzysztof Piotrowski, Piotr Sakiewicz</i>	
4. NOWOCZESNE MATERIAŁY DO ZASTOSOWAŃ W MEDYCYNIE.....	108
4.1. MATERIAŁY AMORFICZNE ORAZ NANOKRYSTALICZNE DO ZASTOSOWANIA NA IMPLANTY BIOMEDYCZNE.....	108
<i>Anna Kiljan</i>	
4.2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I MECHANICZNE ŻYWICY BIS-GMA/TEGDMA WZBOGACONEJ NANOCZĄSTKAMI CZWARTORZĘDOWEJ AMONIOWEJ POCHODNEJ POLIETYLENOIMINY	112
<i>Izabela Barszczewska-Rybarek, Marta Chrószcz, Grzegorz Chladek</i>	
4.3. SYSTEM FORMOWANIA HEMO- I BAKTERIOSTATYCZNYCH OPATRUNKÓW HYDROŻELOWYCH.....	117
<i>Bartosz Kopyciński, Agnieszka J. Nowak</i>	
4.4. RESORBOWALNE STOPY MAGNEZU DO ZASTOSOWAŃ W MEDYCYNIE	120
<i>Katarzyna Młynarek-Żak, Aneta Kania, Rafał Babilas</i>	
4.5. PROJEKTOWANIE INNOWACYJNYCH NANONOŚNIKÓW POLIMEROWYCH DO TRANSPORTU ZWIĄZKÓW BIOAKTYWNYCH	125
<i>Anna Mielńczyk, Justyna Odrobińska, Maria Kupczak, Katarzyna Niesyto, Dorota Neugebauer</i>	
4.6. ROZWIĄZANIA NANOTEKSTRONICZNE Z WYKORZYSTANIEM NANORUREK WĘGLOWYCH	131
<i>Sławomir Boncel, Rafał Jędrzyiak, Anna Kolanowska, Artur Herman, Bertrand Józwiak, Anna Kuziel, Maciej Imielski, Natalia Nowak, Bartosz Łagan</i>	
5. ZAAWANSOWANE METODY MODYFIKACJI POWIERZCHNI MATERIAŁÓW	136
5.1. LASEROWE POWIERZCHNIOWE WTAPIANIE NANOCZĄSTEK ZŁOTA DO PEEK	136
<i>Oktawian Bialas, Marcin Adamiak</i>	

5.2. STOPOWANIE LASEROWE POWIERZCHNI ŻELIWA SFEROIDALNEGO PROSZKIEM TYTANU	141
<i>Aleksandra Lont</i>	
5.3. KSZTAŁTOWANIE WŁASNOŚCI WARSTW POWIERZCHNIOWYCH STOPÓW MAGNEZU Z WYKORZYSTANIEM TECHNOLOGII NATRYSKIWANIA CIEPLNEGO	146
<i>Ewa Jonda</i>	
5.4. NOWY TRUDNOŚCIERALNY MATERIAŁ KOMPOZYTOWY STOPU KOBALTU Z CERAMIKĄ I SYNTETYCZNYM SPIEKIEM METALICZNO-DIAMENTOWYM	151
<i>Artur Czupryński, Marcin Adamiak</i>	
5.5. HYBRYDOWA OBRÓBKA POWIERZCHNIOWA STOPU Ti6Al4V ..	156
<i>Anna Woźniak, Marcin Adamiak</i>	
5.6. TRWAŁOŚĆ KATALIZATORÓW STOSOWANYCH W OGNIWACH PALIWOWYCH	161
<i>Mirosława Pawlyta, Agata Blacha-Grzechnik, Agata Jakóbiak-Kolon, Anna Tomiczek, Szymon Smykała</i>	
5.7. WARSTWY FOTOAKTYWNE JAKO ŹRÓDŁA TLENU SINGLETOWEGO	166
<i>Aleksandra Nyga, Agata Blacha-Grzechnik</i>	
6. MODELOWANIE I BADANIE WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH MATERIAŁÓW	171
6.1. KOMPUTEROWY SYSTEM WSPOMAGANIA PREDYKCJI I MODELOWANIA WŁASNOŚCI MECHANICZNYCH STALI KONSTRUKCYJNYCH	171
<i>Rafał Honysz</i>	
6.2. MODELOWANIE I PREDYKCJA WŁAŚCIWOŚCI I STRUKTURY MATERIAŁÓW	176
<i>Wojciech Sitek, Jacek Trzaska, Rafał Honysz</i>	
6.3. TECHNOLOGIA OTRZYMYWANIA ZWIĄZKÓW POSTACI A15B16C17	181
<i>Bartłomiej Toroń</i>	
6.4. TECHNOLOGIA OTRZYMYWANIA NANOKOMPOZYTÓW NA BAZIE ZWIĄZKÓW POSTACI A15B16C17 Z RÓŻNYMI MATERIAŁAMI FAZY WZMACNIAJĄCEJ	187
<i>Bartłomiej Toroń</i>	
6.5. ZASTOSOWANIA NANOMATERIAŁÓW ZWIĄZKÓW POSTACI A15B16C17	192
<i>Bartłomiej Toroń</i>	
6.6. WYTWARZANIE I WŁASNOŚCI KRYSZTAŁÓW FOTONICZNYCH NA BAZIE SbSI	198
<i>Bartłomiej Toroń</i>	

6.7. BADANIA POWIERZCHNI I GRANIC FAZOWYCH STRUKTUR NA BAZIE GaN DO ZASTOSOWAŃ W ZAAWANSOWANEJ MIKROELEKTRONICE	203
<i>Bogusława Adamowicz, Maciej Matys, Alina Domanowska, Anna Michalewicz</i>	
6.8. SPEKTROMIKROSKOPIA ELEKTRONÓW AUGERA W CHARAKTERYZACJI CHEMICZNEJ NISKOWYMIAROWYCH STRUKTUR WARSTWOWYCH	209
<i>Alina Domanowska, Anna Michalewicz, Bogusława Adamowicz</i>	
6.9. ANALIZA STEREOLOGICZNO-FRAKTALNA JAKO NARZĘDZIE PRZYDATNE W POSZUKIWANIU KORELACJI POMIĘDZY MORFOLOGIĄ A WŁAŚCIWOŚCIAMI FIZYKOCHEMICZNYMI MATERIAŁÓW	215
<i>Monika Krasowska, Anna Strzelewicz</i>	
Streszczenie.....	219

TABLE OF CONTENTS

PREFACE	13
1. ORGANIC AND INORGANIC MATERIALS FOR ELECTRONICS	15
1.1. N-DOPED CARBONS AS CATALYSTS FOR MODEL ELECTROCHEMICAL AND CHEMICAL PROCESSES	15
<i>Alina Brzęczek-Szafran, Anna Chrobok</i>	
1.2. PERIMIDINE UNIT AS A NEW BUILDING BLOCK FOR THE FORMATION OF π-CONJUGATED POLYMERS IN THE SECOND AND THIRD DIMENSIONS (2D AND 3D)	20
<i>Małgorzata Czichy, Patryk Janasik, Mieczysław Łapkowski</i>	
1.3. RESEARCH ON THE FABRICATION AND CHARACTERISATION OF A DUAL-FUNCTION SENSOR BASED ON CELLULOSE AND CARBON NANOTUBES FOR MEASUREMENT OF TEMPERATURE AND MOISTURE CONTENT IN THE AIR	24
<i>Muhammad Omer Farooq, Grzegorz Dzido</i>	
1.4. SEPARATION OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES OF SELECTED CHARACTERISTICS USING THE AQUEOUS TWO- PHASE EXTRACTION METHOD	29
<i>Błażej Podleśny, Dawid Janas</i>	
1.5. ORGANIC THERMOELECTRIC DEVICES AS FUTURE OF RENEWABLE ENERGY	34
<i>Szymon Gogoc, Przemysław Data</i>	
1.6. WAVEGUIDE FILMS FABRICATED VIA SOL-GEL METHOD – PLATFORM OF INTEGRATED OPTICS	38
<i>Paweł Karasiński, Magdalena Zięba, Katarzyna Wojtasik, Cuma Tyszkiewicz</i>	
1.7. DESIGN AND ANALYSIS OF ORGANIC MULTIFUNCTIONAL MATERIALS FOR DUAL MODE DISPLAYS (DMD)	43
<i>Sandra Pluczyk-Małek</i>	
1.8. ELECTROCHEMICAL ANALYSIS OF π-CONJUGATED ORGANIC COMPOUND AS MATERIALS FOR ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES (OLED)	48
<i>Paola Zimmermann Crocomo, Dawid Nastula, Przemysław Data</i>	

1.9. THERMALLY ACTIVATED DELAYED FLUORESCENCE AND ROOM-TEMPERATURE PHOSPHORESCENCE AS A FUTURE OF ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES (OLED)	52
<i>Massimiliano Sipala, Paola Zimmermann Crocorno, Nicolas Oliveira Decarli, Welisson De Pontes Silva, Leandro Espindola, Marli Ferreira, Aleksandra Nyga, Dawid Nastula, Przemysław Data</i>	
2. ULTRALIGHT AND HIGHLY DURABLE MATERIALS IN AUTOMOTIVE AND AVIATION CONSTRUCTIONS	58
2.1. NEW STEELS WITH CONTROLLED MICROSTRUCTURE AND INCREASED DUCTILITY FOR THE AUTOMOTIVE INDUSTRY – RESEARCH AND APPLICATION OPPORTUNITIES	58
<i>Magdalena Barbara Jabłońska, Adam Grajcar, Marek Tkocz, Marek Opiela, Janusz Mazurkiewicz, Iwona Bednarczyk, Monika Hycza-Michalska, Kinga Rodak, Dariusz Kuc, Tomasz Rzychoń, Grzegorz Junak, Bartosz Chmiela, Wojciech Borek, Aleksandra Kozłowska, Barbara Grzegorzczak, Mateusz Morawiec, Adam Skowronek, Anna Wojtacha, Mateusz Skwarski</i>	
2.2. POSSIBILITIES OF MECHANICAL PROPERTIES IMPROVEMENT OF Mg-Al MAGNESIUM DIE-CASTING ALLOYS	62
<i>Andrzej Kielbus, Tomasz Rzychoń</i>	
2.3. ADVANCED TECHNOLOGIES OF FORMING DRAWPIECES OF HEAT-RESISTANT AND CREEP-RESISTANT NICKEL SUPERALLOYS	67
<i>Monika Hycza-Michalska, Bogusław Mendala, Dariusz Kuc, Magdalena Jabłońska, Tomasz Pieja, Paweł Płonka, Tomasz Mrugała, Marcin Hojny</i>	
2.4. ULTRALIGHT Mg-Li ALLOYS FOR AEROSPACE APPLICATIONS .	72
<i>Mariusz Król</i>	
2.5. INTELLIGENT HEATING MEMBRANES AS AN INTEGRAL ELEMENT OF MODERN MULTI-LAYER COMPOSITES	76
<i>Agnieszka J. Nowak, Marek Rojczyk</i>	
2.6. SYSTEMS WITH NANOMETRIC LAYER THICKNESS PRODUCED BY ELECTROCHEMICAL METHOD	79
<i>Monika Spilka, Rafał Babilas</i>	
2.7. STRUCTURAL AND FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON TITANIUM	84
<i>Wojciech Szkliniarz, Agnieszka Szkliniarz</i>	
3. MODERN MATERIALS FOR USE IN CONSTRUCTION	89
3.1. JOINING CONCRETE WITH DIFFERENT DEFORMATION PROPERTIES IN ORDER TO IMPROVE THE RESISTANCE OF BRIDGE OBJECTS SUBJECTED TO SHOCKS AND AREA DEFORMATION	89
<i>Piotr Bętkowski</i>	
3.2. NEW TYPES OF JOINTS IN MASONRY STRUCTURES	94
<i>Iwona Galman, Radosław Jasiński</i>	

3.3. FUNCTIONAL NANOGEOPOLYMERS BASED ON INDUSTRIAL BY-PRODUCTS	99
<i>Marcin Górski, Natalia Wielgus, Anna Kuziel, Anna Kolanowska, Rafał Jędrzyiak, Sławomir Boncel, Pavel Chulkin</i>	
3.4. WOOD-BASED BIODEGRADABLE MATERIALS WITH REINFORCED STRUCTURE AND THEIR POTENTIAL CONSTRUCTION APPLICATIONS	103
<i>Stefan Pradelok, Krzysztof Piotrowski, Piotr Sakiewicz</i>	
4. MODERN MATERIALS FOR MEDICAL APPLICATIONS	108
4.1. AMORPHOUS AND NANOCRYSTALLINE MATERIALS FOR BIOMEDICAL APPLICATION	108
<i>Anna Kiljan</i>	
4.2. PHYSICOCHEMICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF Bis-GMA/TEGDMA RESIN ENRICHED WITH NANOPARTICLES OF A QUATERNARY AMMONIUM DERIVATIVE OF POLYETHYLENEIMINE	112
<i>Izabela Barszczewska-Rybarek, Marta Chrószcz, Grzegorz Chladek</i>	
4.3. HEMO- AND BACTERIOSTATIC HYDROGEL DRESSING FORMATION SYSTEM	117
<i>Bartosz Kopyciński, Agnieszka J. Nowak</i>	
4.4. RESORBABLE MAGNESIUM BASED ALLOYS FOR MEDICAL APPLICATIONS	120
<i>Katarzyna Młynarek-Żak, Aneta Kania, Rafał Babilas</i>	
4.5. DESIGNING INNOVATIVE POLYMERIC NANOCARRIERS FOR THE TRANSPORT OF BIOACTIVE COMPOUNDS	125
<i>Anna Mielanńczyk, Justyna Odrobińska, Maria Kupczak, Katarzyna Niesyto, Dorota Neugebauer</i>	
4.6. NANOTEXTRONIC SOLUTIONS WITH THE USE OF CARBON NANOTUBES	131
<i>Sławomir Boncel, Rafał Jędrzyiak, Anna Kolanowska, Artur Herman, Bertrand Józwiak, Anna Kuziel, Maciej Imielski, Natalia Nowak, Bartosz Łagan</i>	
5. ADVANCED METHODS OF MATERIAL SURFACE MODIFICATION	136
5.1. LASER SURFACE FUSION OF GOLD NANOPARTICLES INTO PEEK	136
<i>Oktawian Bialas, Marcin Adamiak</i>	
5.2. THE LASER ALLOYING PROCESS OF DUCTILE CAST IRON SURFACE WITH TITANIUM POWDER	141
<i>Aleksandra Lont</i>	
5.3. DESIGNING PROPERTIES OF THE SURFACE LAYERS OF MAGNESIUM ALLOYS WITH THE USE OF THERMAL SPRAYING TECHNOLOGY	146
<i>Ewa Jonda</i>	

5.4. NEW WEAR-RESISTANT COMPOSITE MATERIAL BASED ON COBALT ALLOY WITH CERAMICS AND METAL-SYNTHETIC DIAMOND SINTER	151
<i>Artur Czupryński, Marcin Adamiak</i>	
5.5. HYBRID Ti6Al4V ALLOY SURFACE MODIFICATION	156
<i>Anna Woźniak, Marcin Adamiak</i>	
5.6. DURABILITY STUDY OF CATALYSTS USED IN FUEL CELLS	161
<i>Mirosława Pawlyta, Agata Blacha-Grzechnik, Agata Jakóbik-Kolon, Anna Tomiczek, Szymon Smykała</i>	
5.7. PHOTOACTIVE LAYERS AS SOURCES OF SINGLET OXYGEN	166
<i>Aleksandra Nyga, Agata Blacha-Grzechnik</i>	
6. MODELING AND EXAMINATION OF MATERIALS' PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES	171
6.1. COMPUTER-AIDED PREDICTION AND MODELING SYSTEM FOR MECHANICAL PROPERTIES OF STRUCTURAL STEELS	171
<i>Rafał Honysz</i>	
6.2. MODELING AND PREDICTION OF PROPERTIES AND STRUCTURE OF MATERIALS	176
<i>Wojciech Sitek, Jacek Trzaska, Rafał Honysz</i>	
6.3. FABRICATION TECHNOLOGY OF A15B16C17 COMPOUNDS	181
<i>Bartłomiej Toroń</i>	
6.4. FABRICATION TECHNOLOGY OF NANOCOMPOSITES BASED ON A15B16C17 NANOWIRES WITH VARIOUS MATRIXES	187
<i>Bartłomiej Toroń</i>	
6.5. APPLICATIONS OF A15B16C17 COMPOUNDS	192
<i>Bartłomiej Toroń</i>	
6.6. FABRICATION AND PROPERTIES OF SbSI PHOTONIC CRYSTALS..	198
<i>Bartłomiej Toroń</i>	
6.7. INVESTIGATIONS OF SURFACES AND INTERFACES OF GaN-BASED STRUCTURES FOR APPLICATIONS IN ADVANCED MICROELECTRONICS.....	203
<i>Bogusława Adamowicz, Maciej Matys, Alina Domanowska, Anna Michalewicz</i>	
6.8. AUGER ELECTRON SPECTROMICROSCOPY IN CHEMICAL CHARACTERISATION OF LOW DIMENSIONAL LAYERED NANOSTRUCTURES	209
<i>Alina Domanowska, Anna Michalewicz, Bogusława Adamowicz</i>	
6.9. STEREOLOGICAL-FRACTAL ANALYSIS AS A USEFUL TOOL IN DISCOVERING CORRELATION BETWEEN MORPHOLOGY AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF MATERIALS	215
<i>Monika Krasowska, Anna Strzelewicz</i>	
Abstract.....	221

PRZEDMOWA

Na Politechnice Śląskiej zdefiniowanych jest sześć Priorytetowych Obszarów Badawczych, których rozwój został uznany za kluczowy dla uczelni i dla samej cywilizacji. Jednostka prowadzi szczególnie intensywne badania w tych kierunkach dzięki uzyskaniu statusu Uczelni Badawczej w ramach programu Inicjatywy Doskonałości, czego efektem jest niniejsza publikacja, obejmująca tematykę trzeciego Priorytetowego Obszaru Badawczego – „Materiały Przyszłości”.

Nie ulega wątpliwości, że, by sprostać wymaganiom współczesnego świata potrzebne są materiały o odpowiednio korzystnych parametrach. Mając na uwadze dynamiczny rozwój technologiczny na całym świecie w ostatnich dekadach, wymagania stawiane materiałom stają się coraz bardziej surowe, a ich dostarczenie na rynek stanowi coraz większe wyzwanie. Stąd, by rozwój cywilizacji nie był ograniczony, niezbędne jest opracowywanie materiałów o nieobserwowanych wcześniej właściwościach ze stosownym wyprzedzeniem, nim nastąpi konieczność ich zastosowania w przyszłości. Przedstawiona monografia prezentuje osiągnięcia badawcze społeczności akademickiej Politechniki Śląskiej w tej kwestii. Monografia została podzielona na sześć rozdziałów, które podsumowują aktywności B+R we wskazanych obszarach:

- Materiały organiczne i nieorganiczne do zastosowań w elektronice.
- Ultralekkie i wysokoodporne materiały w konstrukcjach motoryzacyjnych i lotniczych.
- Nowoczesne materiały do zastosowań w budownictwie.
- Nowoczesne materiały do zastosowań w medycynie.
- Zaawansowane metody modyfikacji powierzchni materiałów.
- Modelowanie i badanie właściwości fizykochemicznych materiałów.

1. MATERIAŁY ORGANICZNE I NIEORGANICZNE DO ZASTOSOWAŃ W ELEKTRONICE

1.1. PROJEKTOWALNE N-DOMIESZKOWANE NANOSTRUKTURY WĘGLOWE JAKO KATALIZATORY MODELOWYCH PROCESÓW ELEKTROCHEMICZNYCH I CHEMICZNYCH

1.1.1. Identyfikacja problemu

Rosnące zapotrzebowanie na zrównoważony rozwój w zakresie energii i środowiska spowodowało, że jednym z najważniejszych trendów chemii materiałów stało się opracowanie wydajnych, niedrogich i przyjaznych dla środowiska urządzeń elektrochemicznych do wytwarzania, konwersji i magazynowania energii. Ogniwa paliwowe, w porównaniu z konwencjonalnymi metodami wytwarzania energii elektrycznej, charakteryzują się wyższą sprawnością i bardzo niską emisją szkodliwych związków, takich jak tlenki azotu, siarki, tlenek węgla czy węglowodory. W ogniwach paliwowych z jonowymienną membraną czy bateriach typu metal-powietrze, kluczową reakcją w wytwarzaniu czystej energii elektrycznej z wykorzystaniem O_2 i H_2O jest elektrochemiczna redukcja tlenu (ORR) [1]. Czynnikiem limitującym powszechne zastosowanie ww. urządzeń jest jednak wysoka cena katalizatorów katodowych, opartych głównie na platynie. Badania prowadzone w ramach POB3 skupiają się na opracowaniu wydajnych, trwałych i tanich materiałów węglowych o właściwościach katalitycznych do zastosowań w urządzeniach elektrochemicznych, a także w syntezie związków typu *fine chemicals*. Porównując homogenicznie katalizatory oparte na kompleksach metali, stosowane w tradycyjnej syntezie organicznej, mimo iż lepiej zdefiniowane, często wykazują niższą stabilność niż katalizatory heterogeniczne. Dodatkowo, te ostatnie cechuje możliwość łatwego wydzielenia z układu reakcyjnego i ponownego zastosowania, co wpisuje się w obecne

trendy badawcze, projektowania zrównoważonych procesów chemicznych, zgodne z zasadami zielonej chemii.

Ciecze jonowe, definiowane jako sole składające się z organicznego kationu i nieorganicznego lub organicznego anionu, które mają temperatury topnienia poniżej 100°C, są wykorzystywane w urządzeniach elektrochemicznych, głównie jako elektrolity. W ciągu ostatniej dekady ciecze jonowe zaczęły być także wykorzystywane jako prekursory materiałów węglowych stosowanych jako elektrody, niewymagające używania metali (tzw. *metal-free*) [2]. N-domieszkowane materiały węglowe są atrakcyjne do zastosowań katalitycznych, ze względu na wysokie przewodnictwo elektryczne, a przy tym wysoką stabilność termiczną i mechaniczną. Prócz zastosowań w urządzeniach elektrochemicznych, domieszkowane materiały węglowe wykazują potencjał w wykrywaniu, wychwytywaniu i separacji gazów czy jako katalizatory tradycyjnych reakcji chemicznych [3].

1.1.2. Zastosowana metoda badawcza

Ciecze jonowe mogą stanowić dogodne prekursory N-domieszkowanych materiałów węglowych ze względu na znikomą prężność par i wysoką stabilność termiczną, dzięki którym w trakcie karbonizacji nie ulegają całkowitemu rozkładowi do produktów lotnych, jak większość małocząsteczkowych związków organicznych [4]. Temperatury, w których ciecze jonowe ulegają degradacji, są znacznie niższe niż temperatury karbonizacji, jednak niektóre ciecze jonowe, w wyniku procesów termicznych, mogą przekształcić się do produktów polimerowych, a te z kolei do stabilnego materiału węglowego. Możliwość uformowania stabilnych produktów przejściowych podyktowana jest w dużej mierze strukturą kationu i anionu cieczy jonowej. Różnorodność cieczy jonowych (ze względu na ich strukturę) jest ogromna, co czyni je wyjątkowo atrakcyjnymi również pod kątem nadawania pożądanych właściwości finalnemu materiałowi węglowemu. Wprowadzenie do struktury cieczy jonowych kationu bądź anionu bogatego w atomy azotu, bądź innego pożądanego pierwiastka pozwala na otrzymanie w procesie zwęglania domieszkowanych materiałów węglowych bez użycia dodatkowego źródła domieszki. Przez odpowiedni dobór kationu bądź anionu można również wpływać na porowatość finalnego materiału węglowego, a więc kontrolować jego powierzchnię właściwą.

Możliwość otrzymania materiałów węglowych z cieczy jonowych opisano już ponad dekadę temu. Użyte ciecze jonowe miały grupy nitrylowe w kationie bądź anionie, które w wyższych temperaturach ulegają reakcji trimeryzacji, tworząc politriazyny, które wbudowują się w strukturę węglową, finalnie zapewniając regularne domieszkowanie azotem pożądanego materiału. Z uwagi na stosunkowo niską wydajność karbonizacji, skomplikowaną syntezę i wysoki koszt ich syntezy zwrócono się ku nowym prekursorom opartym na cieczach jonowych: mieszaninom głęboko eutektycznym (DES), polimerowym cieczom jonowym (poly-ILs) czy protycznym cieczom jonowym i solom (PILs).

1.1.3. Rozwiązanie

W procesie karbonizacji szczególne zainteresowanie przyciąga biomasa, jako tanie, dostępne i odnawialne źródło węgla. Prekursory takie jak m.in. cukry, celuloza czy lignina mogą być przekształcone w materiały węglowe na drodze procesów biologicznych, chemicznych czy termicznych [5]. Jednym ze sposobów nadawania materiałom węglowym pochodzenia naturalnego specyficznych właściwości, takich jak rozwinięta powierzchnia właściwa czy domieszkowanie heteroatomami, polega na zastosowaniu cieczy jonowych w procesie karbonizacji, które mogą pełnić funkcję domieszki, czynnika stabilizującego, generującego pory czy jako prekursor same w sobie [6]. W ramach prowadzonych badań, jako alternatywa dla konwencjonalnych cieczy jonowych, pochodzących ze źródeł nieodnawialnych (ropy naftowej), stosowane są ciecze jonowe pochodzenia naturalnego [7–9]. Ciecze takie łączą właściwości biomasy (wysoka zawartość węgla) z właściwościami charakterystycznymi dla cieczy jonowych (wysoka stabilność termiczna, niska prężność par czy wysoka zawartość atomów azotu w strukturze). Surowce takie jak cukry, aminokwasy czy kwas fitowy przekształcone w ciecze jonowe na drodze transformacji organicznych wykorzystywane są jako prekursory materiałów węglowych bądź czynniki modyfikujące właściwości materiałów węglowych otrzymanych z biomasy [10, 11]. Opracowane rozwiązania pokazują, że przez projektowanie struktury prekursorów na poziomie molekularnym można precyzyjnie kontrolować właściwości otrzymanych z nich materiałów węglowych, takie jak domieszkowanie heteroatomami czy struktura materiału, a w konsekwencji ich aktywność katalityczną [6].

1.1.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Opracowywane rozwiązania wpisują się w POB3.1 Materiały organiczne, nieorganiczne i nanostruktury węglowe do zastosowań w elektronice, w ramach którego zespół naukowców Politechniki Śląskiej dąży do opracowania alternatywnych materiałów o właściwościach katalitycznych, opartych na domieszkowanych azotem strukturach węglowych, dedykowanych dla elektrokatalizy i czystych technologii chemicznych.

Bibliografia

1. Lin L., Miao N., Wallace G.G., Chen J., Allwood D.A.: Engineering Carbon Materials for Electrochemical Oxygen Reduction Reactions. „Advanced Energy Materials”, 2021, Vol. 11(32), 2100695.
2. Watanabe M., Thomas M.L., Zhang S., Ueno K., Yasuda T., Dokko K.: Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices. „Chemical Reviews”, 2017, Vol. 117(10), 7190–7239.
3. Cao Y., Mao S., Li M., Chen Y., Wang Y.: Metal/Porous Carbon Composites for Heterogeneous Catalysis: Old Catalysts with Improved Performance Promoted by N-Doping. „ACS Catalysis”, 2017, Vol. 7(12), 8090–8112.
4. Zhang S., Dokko K., Watanabe M.: Carbon materialization of ionic liquids: from solvents to materials. „Materials Horizons”, 2015, Vol. 2(2), 168–197.
5. Yang D.P., Li Z., Liu M., Zhang X., Chen Y., Xue H., Ye E., Luque R.: Biomass-Derived Carbonaceous Materials: Recent Progress in Synthetic Approaches, Advantages, and Applications. „ACS Sustainable Chemistry & Engineering”, 2019, Vol. 7(5), 4564–4585.
6. Brzeczek-Szafran A., Erfurt K., Blacha-Grzechnik A., Krzywiecki M., Boncel S., and Chrobok A.: Carbohydrate Ionic Liquids and Salts as All-in-One Precursors for N-Doped Carbon. „ACS Sustainable Chemistry & Engineering”, 2019, Vol. 7(24), 19880–19888.
7. Gaida B., Brzeczek-Szafran A.: Insights into the Properties and Potential Applications of Renewable Carbohydrate-Based Ionic Liquids: A Review. „Molecules”, 2020, Vol. 25(14), 3285.
8. Erfurt K., Wandzik I., Walczak K., Matuszek K., Chrobok A.: Hydrogen-bond-rich ionic liquids as effective organocatalysts for Diels-Alder reactions. „Green Chemistry”, 2014, Vol. 16(7), 3508–3514.
9. Erfurt K., Markiewicz M., Siewniak A., Lisicki D., Zalewski M., Stolte S., Chrobok A.: Biodegradable Surface Active D-Glucose Based Quaternary Ammonium Ionic Liquids in the Solventless Synthesis of Chloroprene. „ACS Sustainable Chemistry & Engineering”, 2020, Vol. 8(29), 10911–10919.

10. Brzęczek-Szafran A., Więcek P., Guzik M., Chrobok A.: Combining amino acids and carbohydrates into readily biodegradable, task specific ionic liquids. „RSC Advances”, 2020, Vol. 10(31), 18355–18359.
11. Brzęczek-Szafran A., Gwóźdź M., Kolanowska A., Krzywiecki M., Latos P., Chrobok A.: N-Doped carbon as a solid base catalyst for continuous flow Knoevenagel condensation. „Reaction Chemistry & Engineering”, 2021, Vol. 6(7), 1246–1253.

1.2. JEDNOSTKA PERYMIDYNY JAKO NOWY BLOK DO KONSTRUOWANIA POLIMERÓW π -SPRZEŻONYCH W DRUGIM I TRZECIM WYMIARACH (2D I 3D)

1.2.1. Identyfikacja problemu

Polimery przewodzące odgrywają ważną rolę w kilku kluczowych technologiach, takich jak m.in. drukowana elektronika, w tym np. w produkcji organicznych ogniw słonecznych [1], baterii [2] czy organicznych tranzystorów polowych (OFET) [3]. Właściwości tych materiałów nie spełniają wymagań dotyczących wielu wspomnianych, potencjalnych zastosowań, m.in. z uwagi na brak uporządkowania dalekiego zasięgu [4]. Podejmuje się różne próby otrzymania nowych struktur, np. kopolimerów blokowych, w których występuje dobra separacja i agregacja w domeny segmentów o charakterze elektronodonorowym i elektronoakceptorowym [5]. Uporządkowanie materiału można także osiągnąć przez oddziaływania dalekiego zasięgu (np. wiązania wodorowe) występujące w kryształach związków zawierających m.in. ugrupowania karboksylowe, imidowe, amidowe [6] czy oddziaływania kooperatywne – przez wiązania wielokrotne (π) [7] itd. Skupienie molekuł czy makromolekuł w kryształach, specyficzność tych orientacji i właściwości koordynacyjne są uzależnione od liczby i rodzaju kontaktów międzycząsteczkowych.

Docelowe produkty, tzn. oligomery, polimery wytworzone z monomerów zawierających jednostkę perymidyny, mogą charakteryzować się uporządkowaniem na poziomie supramolekularnym, zwiększonym przewodnictwem typu n częściowo wymieszanym z przewodnictwem o charakterze redoks (tzw. samoasocjujące półprzewodniki), z docelowym przeznaczeniem w zastosowaniach elektroniki molekularnej, spintroniki oraz fotowoltaiki.

1.2.2. Zastosowana metoda badawcza

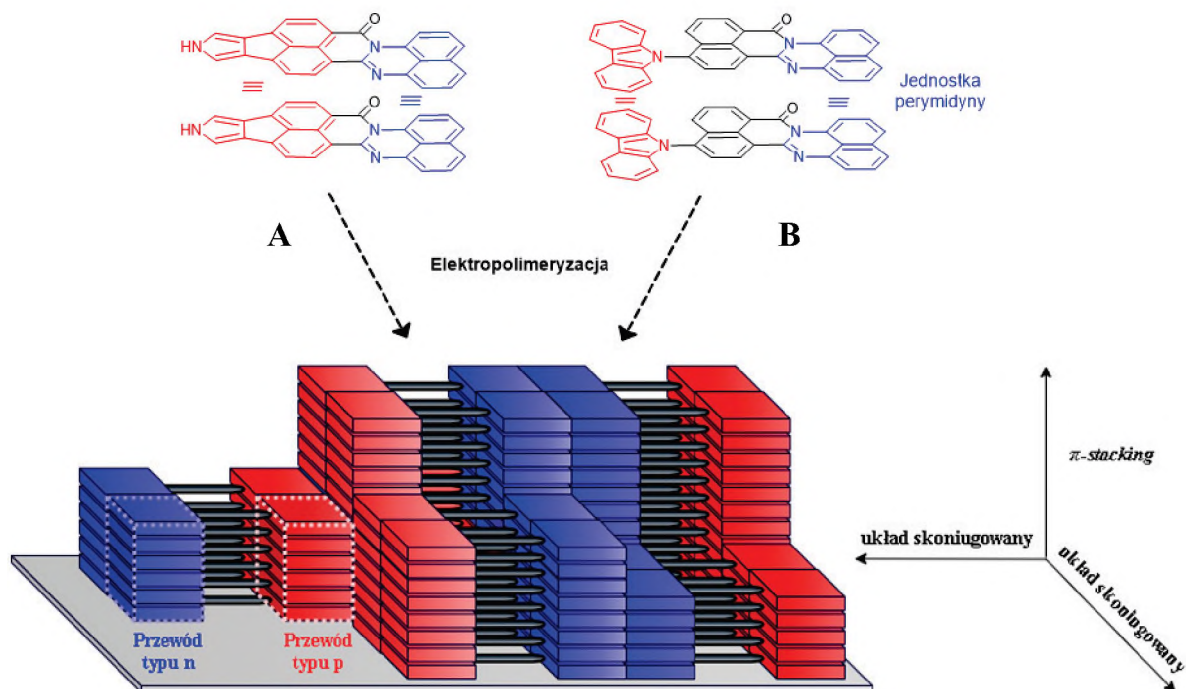
Cześć eksperymentalna została podzielona na trzy części – w pierwszej zostały przeprowadzone obliczenia kwantowo-chemiczne DFT oraz TD-DFT, które posłużyły do prognozowania i określania najbardziej optymalnych kierunków modyfikacji struktury prekursorów wielowymiarowo π -skoniugowanych polimerów. Druga część obejmowała syntezę zaprojektowanych monomerów oraz potwierdzenie ich struktury technikami spektroskopowymi (np. NMR, IR, MS). W ostatniej części przeprowadzone zostały badania elektrochemiczne oraz spektroelektrochemiczne monomerów, a następnie ich elektropolimeryzacja. Otrzymane polimerowe warstwy przewodzące poddano badaniom spektroelektrochemicznym UV-Vis oraz EPR. Zarówno monomery, jak i produkty ich polimeryzacji mogą zostać także wykorzystane jako aktywne elementy urządzeń optoelektronicznych (np. organiczne tranzystory polowe).

1.2.3. Rozwiązanie

Fuzja nominalnie bogatego w elektrony acenafto-pirolu z ubogą w elektrony jednostką perimidynową (rys. 1.2.1A) daje monomery o reaktywności wielowymiarowej, które można sprzęgać w struktury liniowe, częściowo drabinkowe i usieciowane. Zastosowanie takich monomerów do elektropolimeryzacji daje w wyniku polimery, które mają małe elektronowe przerwy wzbronione i wykazują ambipolarny charakter w bardzo szerokim zakresie potencjału polaryzacji. Znaczące zmiany właściwości filmu zostały wywołane przez blokowanie określonych miejsc reakcji, co wskazuje na znaczną zmianę topologii i konformacji polimeru. Otrzymane wyniki wskazują, że właściwości takich polimerów można regulować przez rozsądną modyfikację struktur monomerów [8].

Następnie zaproponowana została synteza monomerów jako pochodnych karbazolu – 3,6-niepodstawiony (rys. 1.2.1B) i 3,6-podstawiony pierścieniami decyloksytyiofenowymi. Perymidyna charakteryzuje się zarówno układami π -nadmiarowymi, jak i π -deficytowymi, w których pojedyncze pary atomów azotu przenoszą swoją gęstość elektronową na pierścień naftalenowy, co zwiększa prawdopodobieństwo wystąpienia reakcji elektrofilowych i nukleofilowych. Połączenie technik obliczeniowych i elektrochemicznych umożliwiło precyzyjne dostrojenie stopnia utlenienia prekursora i sterowanie procesem polimeryzacji w kierunku 1D. Propagacja dwuwymiarowa

może być także uskuteczniiona przez tendencję perimidyny do układania w stopy molekularne. Zostały zatem przedstawione badania nad powstawaniem szczególnych rodzajów rodnikokationów oraz ich π -interakcji [9].



Rys. 1.2.1. Przykład badanych monomerów; jednostka perymidyny jako nowy blok do konstruowania polimerów sprzężonych w drugim i trzecim wymiarach (2D i 3D)

Fig. 1.2.1. Example of an investigated monomer; perimidine unit as a new block for the construction of conjugated polymers in 2-nd and 3-rd dimensions

Źródło: opracowanie własne.

1.2.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Podczas przeprowadzonych badań otrzymane zostały nowe, organiczne warstwy przewodzące. Elektropolimeryzacja związków aromatycznych zawierających jednostkę perymidyny w strukturze prowadzi do otrzymania oligomerów i/lub polimerów, które osiadając na elektrodzie, tworzą elektroaktywną warstwę.

W zależności od struktury prekursora można uzyskać polimery o odmiennych właściwościach elektrochemicznych, otrzymane przewodzące warstwy organiczne charakteryzują się zaś niską przerwą energetyczną oraz stabilnością w szerokim zakresie przykładanego potencjału, co kwalifikuje te materiały do dalszych badań pod kątem zastosowań w budowie organicznych urządzeń optoelektronicznych, takich jak organiczne tranzystory polowe czy organiczna fotowoltaika.

Bibliografia

1. Jia X., Ge Y., Shao L., Wang C., Wallace G.G.: Tunable Conducting Polymers: Toward Sustainable and Versatile Batteries. „ACS Sustainable Chemistry & Engineering”, 2019, Vol. 7(17), 14321–14340.
2. Hou W., Xiao Y., Han G., Lin J-Y.: The Applications of Polymers in Solar Cells: A Review. „Polymers”, 2019, Vol. 11(1), 143.
3. Yang J., Zhao Z., Wang S., Guo Y., Liu Y.: Insight into High-Performance Conjugated Polymers for Organic Field-Effect Transistors. „Chemical Reviews”, 2018, Vol. 4(12), 2748–2785.
4. Rout C.S.: Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. „RSC Advances”, 2021, Vol. 11(10), 5659–5697.
5. McCullough L.A., Matyjaszewski K.: Conjugated Conducting Polymers as Components in Block Copolymer Systems. „Molecular Crystals and Liquid Crystals”, 2010, Vol. 521(1), 1–55.
6. Akpinar H., Nurioglu A.G., Toppare L.: Influence of hydrogen bonding on electrochromic properties of conducting polymers. „Journal of Electroanalytical Chemistry”, 2012, Vol. 683, 62–69.
7. Son S.Y., Kim J-H., Song E., Choi K., Lee J., Cho K., Kim T-S., Park T.: Exploiting π - π Stacking for Stretchable Semiconducting Polymers. „Macromolecules”, 2018, Vol. 51(7), 2572–2579.
8. Czichy M., Zhylitskaya H., Zassowski P., Navakouski M., Chulkin P., Janasik P., Lapkowski M., Stępień M.: Electrochemical Polymerization of Pyrrole–Perimidine Hybrids: Low-Band-Gap Materials with High n-Doping Activity. „Journal of Physical Chemistry C”, 2020, Vol. 124(26), 14350–14362.
9. Czichy M., Janasik P., Wagner P., Officer D.L., Lapkowski M.: Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies on the Reactivity of Perimidine–Carbazole–Thiophene Monomers towards the Formation of Multidimensional Macromolecules versus Stable π -Dimeric States. „Materials”, 2021, Vol. 14(9), 2167.

1.3. BADANIA NAD WYTWARZANIEM I CHARAKTERYSTYKĄ DWUFUNKCYJNEGO CZUJNIKA TEMPERATURY I ZAWARTOŚCI WILGOCI W POWIETRZU NA BAZIE CELULOZY I NANORUREK WĘGLOWYCH

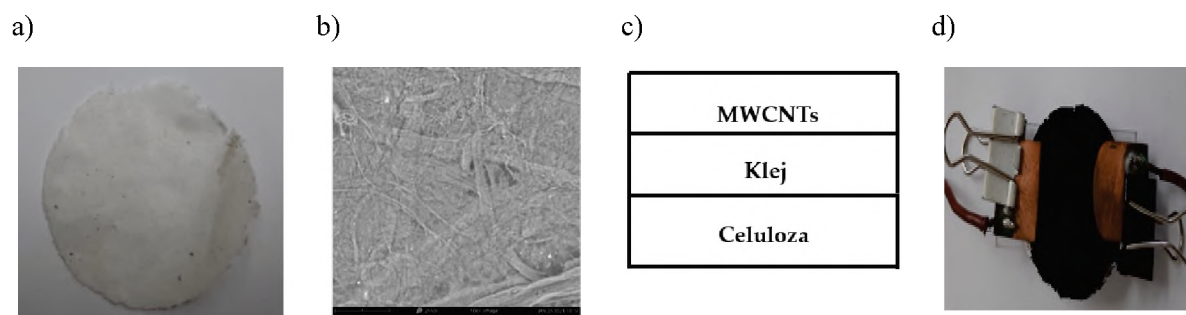
1.3.1. Identyfikacja problemu

Celuloza jest najczęściej występującym w przyrodzie biopolimerem, który charakteryzuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi i możliwością łatwego deponowania na jego powierzchni dodatkowych substancji. Zalety tego materiału to również stosunkowo niski koszt, brak toksyczności, możliwość łatwej i bezpiecznej utylizacji lub ponownego wykorzystania. Celuloza jest zaliczana do izolatorów elektrycznych, dlatego też w celu praktycznego wykorzystania w rozwiązaniach elektrotechnicznych lub elektronicznych niezbędne jest wprowadzenie do struktury materiału substancji charakteryzujących się dobrym przewodnictwem elektryczności. Stosunkowo tanim dodatkiem mogą być nanomateriały wytwarzane na bazie metali (srebro, miedź) lub węgla (grafit, nanorurki węglowe, grafen). Przeprowadzone badania literaturowe wykazały, że połączenia kompozytowe wymienionych wyżej klas materiałów mogą stanowić bazę do wytwarzania czujników temperatury i wilgotności powietrza. Niewielka liczba publikacji dotyczących zagadnienia pomiaru wspomnianych parametrów stanowiła impuls do podjęcia prac nad tym zagadnieniem. W pracy przedstawiono wyniki wstępnych badań nad wykorzystaniem celulozy i nanorurek węglowych do budowy czujnika umożliwiającego pomiar temperatury i zawartości wilgoci w powietrzu.

1.3.2. Zastosowana metoda badawcza

Źródłem celulozy zastosowanej do przygotowania czujnika była pulpa papiernicza, produkowana przez firmę Arboceł, o przeciętnej długości włókien 20 μm . Do kolby zawierającej 200 ml wody dejonizowanej dodawano 30 g pulpy, następnie całość

rozdrabniano przy użyciu homogenizatora MICCRA D-9 DIGITRONIC przez 60 min, w celu uzyskania jednorodnej zawiesiny. Tak otrzymaną zawiesinę (5 g) sączono pod zmniejszonym ciśnieniem na teflonowej membranie filtracyjnej. Całość suszono przez 30 min w temperaturze 30°C, a następnie oddzielono od podłoża, uzyskując materiał pokazany na rys. 1.3.1a. Na rys. 1.3.1b zaprezentowano obraz SEM tak wytworzonego podłoża. Stwierdzono, że przedstawiona metoda może być również z powodzeniem wykorzystana do wprowadzania materiałów elektroprzewodzących, jak nanodruty srebra lub nanorurki węglowe, do struktury wewnętrznej podłoża.



Rys. 1.3.1. a) Podłoże uzyskane na bazie pulpy papierniczej, b) obraz SEM podłoża powiększony 2950 razy, c) schemat ideowy czujnika temperatury, d) widok czujnika przygotowanego do pomiarów

Fig. 1.3.1. a) Pristine cellulose substrate, b) SEM image of the substrate enlarged 2,950 times, c) schematic diagram of the temperature sensor, d) view of the sensor ready for measurements

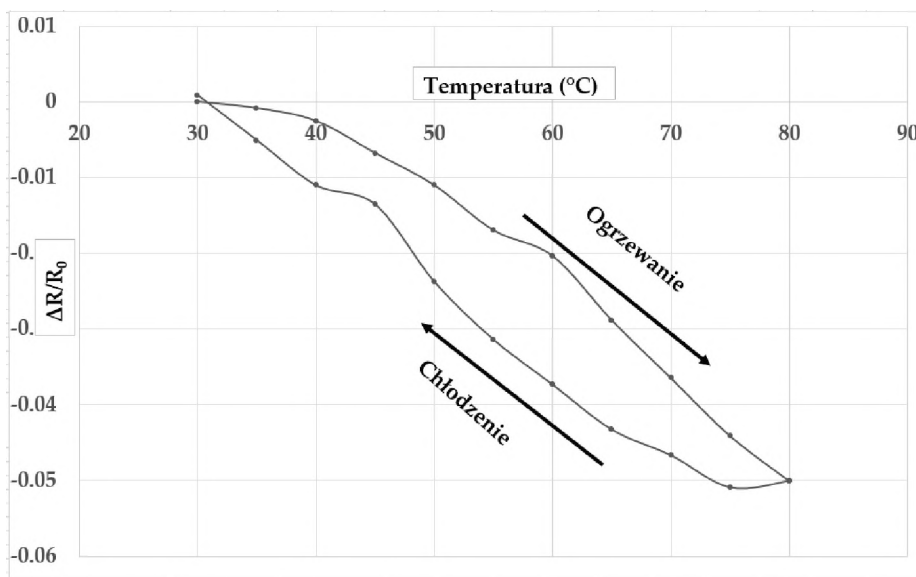
Źródło: ze zbiorów autora.

Czujnik temperatury przygotowano z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody opisanej w literaturze [1]. Na podłożu celulozowym nałożono cienką warstwę kleju polimerowego (Fevi stik). Następnie na podłożu deponowano równomiernie 0,1 g nanorurek węglowych wielościennych (MWCNT, NC7000). Po wyschnięciu całość była prasowana pod ciśnieniem 20 MPa w czasie 30 s. Na rys. 1.3.1c przedstawiono schemat ideowy czujnika temperatury. Rysunek 1.3.1d pokazuje widok czujnika gotowego do pomiarów. W celu zapewnienia połączenia galwanicznego i uniknięcia wpływu zewnętrznych sił na pomiar, położenie czujnika było stabilizowane z użyciem folii miedzianej, płytki szklanej i zacisków. Czujnik o identycznej konstrukcji wykorzystano w badaniach nad możliwością pomiaru zawartości wilgoci w powietrzu.

1.3.3. Rozwiązanie

Charakterystyka czujnika temperatury

Badany czujnik umieszczano w komorze suszarki laboratoryjnej, która zapewniała utrzymanie zadanej temperatury w zakresie od 30 do 80°C. Bieżącą rezystancję czujnika R w zadanej temperaturze mierzono multimetrem DM PC5000. Temperatura wewnątrz suszarki mierzona była termometrem cyfrowym PT-215 z dokładnością $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Rezystancję początkową czujnika $R_0 = 11,70 \Omega$ mierzono w temperaturze 30°C. Badania czujnika prowadzono podczas wzrostu i obniżania temperatury. Na rys. 1.3.2 przedstawiono zależność zmiany względnej rezystancji czujnika $((R-R_0)/R_0)$ w funkcji temperatury powietrza. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury rezystancja maleje, a całkowita zmiana względnej rezystancji w przebadanym zakresie temperatur nie przekraczała 5%.



Rys. 1.3.2. Zależność wartości względnej rezystancji czujnika od temperatury

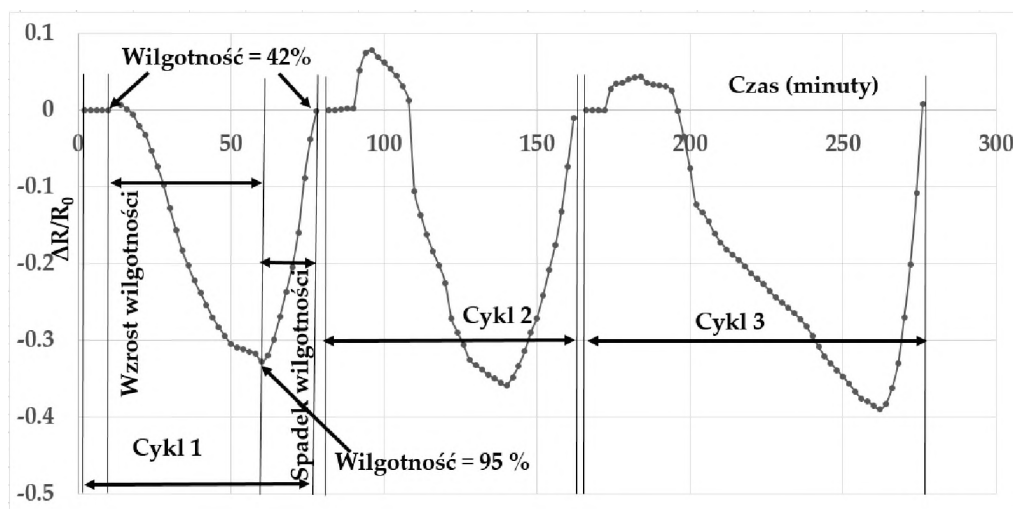
Fig. 1.3.2. Impact of temperature on relative resistance of the sensor

Źródło: ze zbiorów autora.

Spadek wartości względnej rezystancji jest prawdopodobnie efektem dylatacji cieplnej składników podłoża [1]. Na rys. 1.3.2 można również zaobserwować wpływ kierunku zmian temperatury na odpowiedź układu w postaci histerezy, co pokrywa się z obserwacjami innych autorów [1]. Warto dodać, że przebieg taki obserwowano również podczas kolejnych powtórzeń pomiarów. Wyeliminowanie niekorzystnego wpływu obecności histerezy na precyzję pomiarów będzie stanowiło przedmiot dalszych prac.

Charakterystyka czujnika zawartości wilgoci w powietrzu

Pomiary rezystancji czujnika były prowadzone w stałej temperaturze 26°C, w komorze umożliwiającej utrzymanie stałej wilgotności powietrza, którą mierzono higrometrem cyfrowym TFA. Wilgotność względną powietrza podczas pomiarów zmieniano cyklicznie dla dwóch poziomów, tj. 42 i 95%. Na rys. 1.3.3 przedstawiono przebieg zmian względnej rezystancji czujnika w funkcji czasu. Zaobserwowano znaczący spadek względnej rezystancji czujnika (0–39%), towarzyszący wzrostowi wilgotności względnej powietrza. Efekt ten jest prawdopodobnie związany z procesem pęcznienia włókien celulozy [2]. Zmieniając cyklicznie zawartość wilgoci w powietrzu, stwierdzono, że obserwowane zmiany rezystancji mają charakter odwracalny. Na obecnym etapie prac problem stanowi stosunkowo długi czas reakcji czujnika (ok. 60 min), podczas gdy tzw. czas odnowy wynosi ok. 19 min. Minimalizacja wartości tych parametrów będzie stanowiła cel kolejnych etapów badań.



Rys. 1.3.3. Zmiany rezystancji względnej czujnika w zależności od wilgotności względnej powietrza
 Fig. 1.3.3. Impact of air relative humidity on relative resistance of the sensor
 Źródło: ze zbiorów autora.

1.3.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Przeprowadzone badania wykazały możliwość wykorzystania czujnika opierającego się na kompozycie nanorurek węglowych i celulozy do pomiaru temperatury i wilgotności powietrza. Równocześnie ujawniono problemy związane z funkcjonowaniem proponowanego rozwiązania, których rozwiązanie będzie

przedmiotem dalszych prac. W przyszłości planowane jest opracowanie zespolonego czujnika, który będzie umożliwiał równoczesny pomiar przedmiotowych parametrów. W podsumowaniu można stwierdzić, że proponowane rozwiązanie stanowi alternatywę dla stosunkowo drogich, komercyjnych czujników. Dodatkowe zalety stosowanych materiałów to niska uciążliwość dla środowiska i możliwość łatwej utylizacji.

Bibliografia

1. Karimov K.S., Chani M.T.S., Khalid F.A.: Carbon nanotubes film based temperature sensors. „Physica E”, 2011, Vol. 43(9), 1701–1703.
2. Zhang H., Dhou C., Hubbe M.A.: Review of Electrical Conductive Composites and Films Containing Cellulosic Fibers or Nanocellulose. „Bio Resources”, 2019, Vol. 14 (3), 7494–7542.

1.4. SEPARACJA JEDNOŚCIENNYCH NANORUREK WĘGLOWYCH O OKREŚLONEJ CHARAKTERYSTYCE ZA POMOCĄ DWUFAZOWEJ EKSTRAKЦИИ WODNEJ

1.4.1. Identyfikacja problemu

Jednościenne nanorurki węglowe (SWCNTs – *Single-Walled Carbon Nanotubes*) są na przestrzeni ostatnich lat jednymi z najczęściej badanych nanomateriałów, czego przyczyną są ich obiecujące właściwości fizyczne [1]. Mimo że wszystkie niemodyfikowane SWCNTs składają się wyłącznie z atomów węgla, to wskazany materiał klasyfikuje się na struktury różniące się od siebie teoretycznym sposobem zwinięcia płaszczyzny grafenowej w cylindryczną formę. Sposób ułożenia atomów węgla, nazywany chiralnością, jest definiowany przez kąt chiralny oraz indeks chiralności, w uproszczeniu mówiące o kącie zwinięcia i długości płaszczyzny grafenowej tworzącej nanorurkę. Chiralność jest głównym czynnikiem wpływającym na właściwości SWCNTs, między innymi takie jak charakter przewodnictwa elektrycznego (półprzewodnikowość lub metaliczność) i charakterystykę spektralną (długość fali odpowiadająca absorpcji i emisji światła).

W związku z tym, maksymalne wykorzystanie właściwości elektrycznych i optycznych SWCNTs wymaga użycia materiałów o ściśle określonych właściwościach. Niestety, nie opracowano jeszcze metod syntez tych nanomateriałów, które byłyby zarazem selektywne, wydajne i ekonomiczne, dlatego alternatywnym sposobem na otrzymanie frakcji o jednorodnych właściwościach pozostaje ich separacja z mieszanin poprodukcyjnych. Do tego celu użyto już wielu z klasycznych technik separacji, obejmujących elektroforezę, cieczową chromatografię kolumnową, ultrawierowanie w gradiencie gęstości, a także techniki ekstrakcyjne, wśród których szczególne miejsce zajmuje dwufazowa ekstrakcja wodna (ATPE – *Aqueous Two-Phase Extraction*) [2].

ATPE (podobnie jak klasyczna ekstrakcja ciecz-ciecz) opiera się na wykorzystaniu dwóch, niemieszających się ze sobą faz ciekłych do wyodrębnienia pożądanego

związku chemicznego bądź materiału w jednej z faz, wykorzystując odpowiednie powinowactwo. Co ciekawe, w przypadku ATPE obie z nich są fazami wodnymi. By osiągnąć taki efekt, wprowadza się dobrze rozpuszczalne w wodzie związki chemiczne (polimery, sole i alkohole) aż do osiągnięcia odpowiednio wysokiego stężenia, w którym wskazane odczynniki zaczynają konkurować o cząsteczki wody. W ostatniej dekadzie zaobserwowano, że metoda ATPE, opracowana w XIX w., umożliwia skuteczną izolację SWCNTs o określonych właściwościach z ich mieszanin [3]. Głównym ograniczeniem procesu jest konieczność przeprowadzenia wielu podziałów ATPE krok po kroku, by rozdzielić mieszaninę SWCNTs na składniki.

1.4.2. Zastosowana metoda badawcza

Celem prowadzonych badań było zwiększenie rozdzielczości systemu ekstrakcyjnego ATPE, by otrzymać określone typy SWCNTs w jednym kroku. Do izolacji SWCNT, w każdym z przypadków, użyto układu ekstrakcyjnego, utworzonego z poli(glikolu etylenowego) oraz dekstranu, natomiast rozdzielany materiał węglowy wprowadzano w postaci dyspersji, przygotowanej w wodnym roztworze cholanu sodu. Separację materiału uzyskano za pomocą doboru odpowiednich warunków, wykorzystując do tego dodatek środków powierzchniowo czynnych oraz modulatorów chemicznych, będących związkami o małej masie cząsteczkowej.

1.4.3. Rozwiązanie

Wprowadzając do układu ekstrakcyjnego odpowiednie ilości cholanu sodu (SC), dodecylosiarczanu sodu (SDS) oraz roztworu amoniaku, wyizolowano SWCNT o indeksie chiralności (6,5), będącym jednym z kilkudziesięciu gatunków SWCNTs obecnych w materiale startowym [4]. Mimo że zastosowanie tylko samych wspomnianych surfaktantów umożliwia częściową separację frakcji materiału o zbliżonych rozmiarach średnic, dopiero dostrojenie oddziaływań systemu ATPE-SWCNTs przez dodanie modulatora umożliwiło uzyskanie monochiralnych frakcji. W wyniku dalszych prac, opierając się na koncepcji małocząsteczkowych modulatorów procesu, opracowano protokół ekstrakcji monochiralnej frakcji SWCNT

o indeksie chiralności (6,5), obserwując również przy tym możliwość separacji enancjomerów optycznych (lewo- lub prawoskrętnych) wspomnianego typu nanorurki [5]. Jako modulatorów użyto nieorganicznych, zasadowych soli, przy czym najskuteczniejszymi okazały się być węglany (potasu, sodu i litu). Opisane powyżej wyniki prac własnych oraz innych naukowców [6] wskazują na wiodący wpływ pH na kształt podziału SWCNTs prowadzonego metodą ATPE.

W toku dalszych badań zauważono, że efektywna separacja może być przeprowadzona również przy użyciu samych surfaktantów, bez udziału modulatorów. Taki efekt uzyskano podczas wprowadzenia do systemu odpowiednich ilości cholanu sodu oraz Pluronicu F127 (kopolimeru glikolu etylenowego i propylenowego [7]). Optymalizacja metody pozwoliła na otrzymanie dużych stężeń, niemalże monochiralnych frakcji półprzewodnikowych nanorurek o indeksach chiralności (7,5) i/lub (6,5). Dodatkową korzyścią z zastosowanej metody jest fakt, że Pluronic F127 jest związkami biokompatybilnym, stąd wykorzystanie wyizolowanej frakcji do stworzenia biosensorów może być łatwiejsze.

We wspomnianych pracach z zastosowaniem amoniaku, zasadowych soli i Pluronicu F127 użyto materiałów wyjściowych jako jednościennych nanorurek węglowych o małych średnicach (statystycznie nie większych niż 0,9 nm). Protokoły ekstrakcji materiału o dużych średnicach ($\geq 1,2$ nm) również zostały opracowane, jednak w tych przypadkach materiały początkowe rozdzielono według przewodnictwa elektrycznego, a więc na frakcje półprzewodnikowe i metaliczne [8]. Do tego celu użyto cholanu sodu, dodecylosiarczanu sodu oraz perhydrołu jako modulatora [9]. Podczas optymalizacji metody zwiększono wyjściową ilość rozdzielanego materiału, co oprócz obniżenia kosztów pozwoliło na uzyskanie większej ilości rozdzielonych frakcji w jednym kroku, celem przetestowania materiału jako funkcjonalny komponent elektroniczny. Dodatkowo, opracowano skuteczną metodę oczyszczania materiału nanowęglowego z poseparacyjnych matryc polimerów i surfaktantów, wykorzystując proste koncepcyjnie techniki termicznej desorpcji (grzania) i filtracji membranowej. Analiza termogravimetryczna końcowych produktów ekstrakcji i oczyszczania wykazała, że w materiale brak innych składników niż same nanorurki. Z odseparowanych i oczyszczonych frakcji metalicznych i półprzewodnikowych SWCNTs przygotowano, metodą sączeniową, cienkie i wolnostojące filmy, a następnie zbadano ich właściwości termoelektryczne, potwierdzając charakter przewodnictwa wyizolowanych frakcji.

1.4.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Dwufazowa ekstrakcja wodna jest skuteczną techniką, umożliwiającą izolację z mieszanin poprodukcyjnych jednościennych nanorurek węglowych, zarówno ze względu na charakter przewodnictwa, chiralność jak i enancjomeryczność. Chociaż izolowane frakcje mogą być z powodzeniem użyte do zastosowań elektronicznych lub medycznych, to należy pamiętać, że muszą być one oczyszczone z mieszaniny polimerowo-surfaktantowej, w której znajdują się bezpośrednio po ekstrakcji.

Opisany protokół ekstrakcji SWCNT o dużych średnicach pozwolił na separację materiału w dużej skali, co, jak już wspomniano, w kontekście omawianej dziedziny jest warunkiem koniecznym do implementacji nanomateriałów do codziennego użytku. Dalsze prace nakierowane są na wykorzystanie otrzymanych obiecujących materiałów do wielu zastosowań elektrycznych i optycznych, opracowywanych w ramach POB3.

Bibliografia

1. Eatemadi A., Daraee H., Karimkhanloo H., Kouhi M., Zarghami N., Akbarzadeh A., Abasi M., Hanifehpour Y., Joo S.W.: Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. „Nanoscale Research Letters”, 2014, Vol. 9, 393.
2. Janas D.: Towards monochiral carbon nanotubes: a review of progress in the sorting of single-walled carbon nanotubes. „Materials Chemistry Frontiers”, 2018, Vol. 2(1), 36–63.
3. Fagan J.A.: Aqueous two-polymer phase extraction of single-wall carbon nanotubes using surfactants. „Nanoscale Advances”, 2019, Vol. 1(9), 3307–3324.
4. Turek E., Shiraki T., Shiraishi T., Shiga, Fujigaya T., Janas D.: Single-step isolation of carbon nanotubes with narrow-band light emission characteristics. „Scientific Reports”, 2019, Vol. 9, 535.
5. Podlesny B., Shiraki T., Janas D.: One-step sorting of single-walled carbon nanotubes using aqueous two-phase extraction in the presence of basic salts. „Scientific Reports”, 2020, Vol. 10, 9250.
6. Li H., Gordeev G., Garrity O., Reich S., Flavel B.S.: Separation of Small-Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes in One to Three Steps with Aqueous Two-Phase Extraction. „ACS Nano”, 2019, Vol. 13(2), 2567–2578.
7. Podlesny B., Olszewska B., Yaari Z., Jena P.V, Ghahramani G., Feiner R., Heller D.A, Janas D.: En route to single-step, two-phase purification of carbon nanotubes facilitated by high-throughput spectroscopy. „Scientific Reports”, 2021, Vol. 11, 10618.

8. Turek E., Kumanek B., Boncel S., Janas D.: Manufacture of Networks from Large Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes of Particular Electrical Character. „Nanomaterials”, 2019, Vol. 9(4), 614.
9. Podlesny B., Kumanek B., Borah A., Yamaguchi R., Shiraki T., Fujigaya T., Janas D.: Thermoelectric Properties of Thin Films from Sorted Single-Walled Carbon Nanotubes. „Materials (Basel)”, 2020, Vol. 13(17), 3808.

1.5. ORGANICZNE URZĄDZENIA TERMoeLEKTRYCZNE JAKO PRZYSZŁOŚĆ ENERGII ODNAWIALNEJ

1.5.1. Identyfikacja problemu

Obecnie następuje ogromny rozwój bardziej energooszczędnego budownictwa i produkcji zielonej energii. Organizacje takie jak Unia Europejska starają się przezwyciężyć problemy związane z globalnym ociepleniem, inwestując w produkcję i rozwój zielonej energii. Wiele wysiłku wkłada się w opracowanie materiałów i systemów do produkcji energii z wymiennych zasobów, ale co z utraconą energią? Według raportu IDTechEx około 60% energii elektrycznej jest marnowana w postaci ciepła. W tym momencie nasuwają się pytania – jak tego uniknąć? Jak odzyskać ciepło? Nowym celem badawczym jest odzyskanie utraconej energii (ciepła) i przekształcenie jej w bardziej akceptowalną formę, taką jak elektryczność. Do zamiany energii na energię elektryczną potrzebne jest odpowiednie urządzenie – generator termoelektryczny (TEG) [1].

Historia termoelektryki rozpoczęła się 14 grudnia 1820 roku, kiedy w Berlińskiej Akademii Nauk Thomas Seebeck przedstawił nowe zjawiska. Prezentacja została oparta na złączu miedzi i bizmutu. Podczas nagrzewania igła magnetyczna w kompasie uległa odchyleniu w kierunku pola elektrycznego, co świadczy o przepływie prądu elektrycznego. Krótko mówiąc, Thomas Seebeck odkrył efekt zamiany gradientu termicznego na elektryczność. Efekt Seebecka można przedstawić za pomocą poniższego równania [2]:

$$\alpha = -dV/dT$$

W 1823 roku Hans Christian Oersted w liście do Seebecka zaproponował nazwanie działu związanego z urządzeniami odkrytymi przez Seebecka jako termoelektryki [3]. Urządzenia termoelektryczne nie zmieniły się zbytnio przez dziesięciolecia, dopóki podobnego zachowania nie zaobserwowano w molekułach organicznych. Jeden

z pierwszych artykułów na temat termoelektryki organicznej został opublikowany w 1984 roku, kiedy grupa pod przewodnictwem profesora Yungwoo Parka zaobserwowała zjawisko termoelektryczne w pochodnych polianiliny [4]. Odkrycie to zmieniło drogę generatorów termoelektrycznych z ciężkich elementów ceglanych na cienkowsarstwowe urządzenia elastyczne, co jest największą zaletą OTE. OTE potrafią utrzymać optymalne parametry w znacznie niższych temperaturach niż urządzenia nieorganiczne [4]. Jednak, w porównaniu z ich odpowiednikami nieorganicznymi, OTE są bardziej wrażliwe na wyższe temperatury. Główną przyczyną takiego stanu rzeczy jest rozkład związków organicznych w wyższych temperaturach. Potencjalne zastosowanie OTE jest znacznie szersze niż klasyczne, ze względu na elastyczność zespołu roboczego, ponieważ związki organiczne i materiały węglowe mają lepsze parametry mechaniczne w zakresie rozciągania i elastyczność w porównaniu z substancjami nieorganicznymi [5].

1.5.2. Zastosowana metoda badawcza

Organiczne materiały i urządzenia termoelektryczne to przyszłość elektroniki organicznej; małe urządzenia i czujniki wymagające dużej energii mają kluczowe znaczenie dla strategii IoT (*Internet of Things*). Przedstawione zostały różne materiały i ich właściwości termoelektryczne, którymi można by zarządzać przez odpowiedni rozwój strukturalny. Podstawową zmienną urządzenia termoelektrycznego jest domieszka, która może sugerować rodzaj przewodności materiału. Przykłady takie jak P3HT-b-P(NDI2OD-T2) potwierdzają regulację nośnika w zależności od rodzaju użytej domieszki [6]. Nie tylko domieszki są przyszłością termoelektryków, ale również ekscypleksy mogą pełnić rolę wydajnych nośników energii elektrycznej w urządzeniach elastycznych. Tego rodzaju nośniki można z powodzeniem wykorzystać w nowatorskich urządzeniach OLED do kontrolowania temperatury lub zbierania energii i jej ponownego wykorzystania. Inną ścieżką rozwoju urządzeń termoelektrycznych jest Wielki Efekt Seebecka [7], który opiera się głównie na materiałach węglowych, takich jak nanorurki (CNT) i pochodne fulerenów [8]. Wciąż jednak niektóre inne związki organiczne (tj. C10DNTT i BP) [7] były w stanie utrzymać podobne parametry urządzeń CNT i fulerenów, i w pewnym stopniu je przewyższyć, ale nadal potrzebne są prace nad nowymi materiałami.

1.5.3. Rozwiązanie

Nanorurki węglowe oparte na Wielkim Efekcie Seebecka zostały pomyślnie przetestowane jako materiał do odzysku odpadowego ciepła i jego zamianę na energię elektryczną. Urządzenia te wykazały się dość wysoką wydajnością, więc gdyby CNT zostały wymienione na BP i C10DNTT, można by poprawić właściwości noszonych na sobie kombajnów termoelektrycznych. Każdy materiał ma swoje zalety i wady, ale nie można zaprzeczyć, że rozwój OTE stał się coraz szybszy niż wcześniej. Jest dużo miejsca na poprawę parametrów, aby uzyskać praktyczne zastosowanie wskazanych materiałów w elastycznej termoelektryce w ciągu najbliższych dziesięciu lat, jak stwierdza raport IDTechEx.

1.5.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

W obecnych czasach, gdy kluczowe dla rozwoju nie jest tylko dostęp do energii, ale także neutralność dla środowiska w przypadku jej pozyskiwania, badania nad materiałami do organicznych generatorów termoelektrycznych są bardzo ważne. Rozwój tej tematyki jest kluczowy dla rozwoju badawczego POB3 i regionu śląskiego jako obszaru ściśle powiązanego z energetyką węglową. W przypadku przedstawionych, oba wskazane elementy (węgiel i energia) mogą być kluczowe do opracowania zielonych źródeł energii.

Bibliografia

1. Thermoelectric Energy Harvesting and Sensing 2020-2030. IDTechEx Report 2020. <https://www.idtechex.com/en/research-report/thermoelectric-energy-harvesting-and-sensing-2020-2030/699> [dostęp 11.2020].
2. Velmre E.: Thomas Johann Seebeck (1770–1831). „Proceedings of the Estonian Academy of Sciences”, 2007, Vol. 13(4), 276–282.
3. Oersted H.C.: Notiz von Neuen Electricisch – Magnetischen Versuchen Des Herrn Seebeck in Berlin. „Annals of Physics”, 1823, Vol. 73(4), 430–432.
4. Park Y.W., Han W.K., Choi C.H., Shirakawa H.: Metallic Nature of Heavily Doped Polyacetylene Derivatives: Thermopower. „Physical Review B”, 1984, Vol. 30(10), 5847–5851.

5. Beretta D., Neophytou N., Hodges J.M., Kanatzidis M.G., Narducci D., Martin-Gonzalez M., Beekman M., Balke B., Cerretti G., Tremel W., Zevalkink A., Hofmann A.I., Müller C., Dörling B., Campoy-Quiles M., Caironi M.: Thermoelectrics: From History, a Window to the Future. „Materials Science and Engineering: R: Reports”, 2019, Vol. 138, 100501.
6. Kiefer D., Giovannitti A., Sun H., Biskup T., Hofmann A., Koopmans M., Cendra C., Weber S., Anton Koster L.J., Olsson E., Rivnay J., Fabiano S., McCulloch I., Müller C.: Enhanced N-Doping Efficiency of a Naphthalenediimide-Based Copolymer through Polar Side Chains for Organic Thermoelectrics. „ACS Energy Letters”, 2018, Vol. 3(2), 278–285.
7. Kojima H., Abe R., Fujiwara F., Nakagawa M., Takahashi K., Kuzuhara D., Yamada H., Yakiyama Y., Sakurai H., Yamamoto T., Yakushiji H., Ikeda M., Nakamura M.: Universality of the Giant Seebeck Effect in Organic Small Molecules. „Materials Chemistry Frontiers”, 2018, Vol. 2(7), 1276–1283.
8. Ito M., Koizumi T., Kojima H., Saito T., Nakamura M.: From Materials to Device Design of a Thermoelectric Fabric for Wearable Energy Harvesters. „Journal of Materials Chemistry A”, 2017, Vol. 5(24), 12068–12072.

1.6. WARSTWY FALOWODOWE WYTWARZANE METODĄ ZOL-ŻEL – PLATFORMA OPTYKI ZINTEGROWANEJ

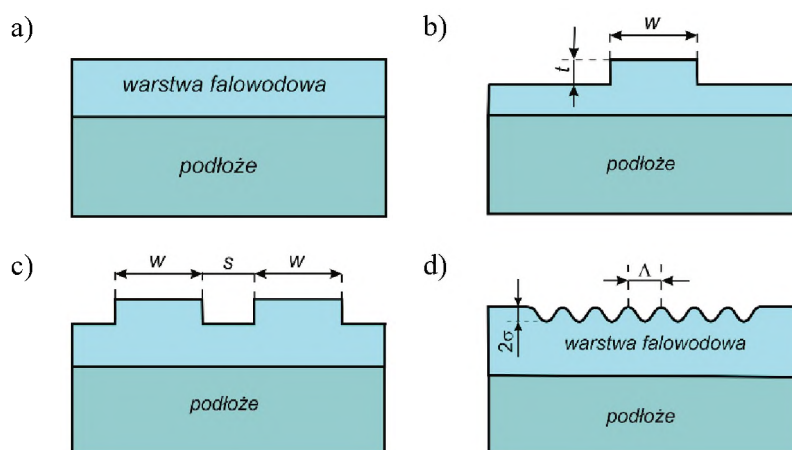
1.6.1. Identyfikacja problemu

W latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku zrodziła się nowa dziedzina aktywności naukowców i inżynierów, tzw. optyka zintegrowana (OZ). Aktualnie rozwijane są dwa nurty OZ – do zastosowań telekomunikacyjnych i zastosowań sensorowych. Przedmiotem zainteresowań są zastosowania sensorowe OZ. Podstawą OZ są warstwy falowodowe i optyka światłowodów. Wysoka skala integracji układów OZ, a także czułości struktur sensorowych są uwarunkowane wysokimi współczynnikami załamania warstw falowodowych. Istotną przeszkodą w rozwoju OZ, zwłaszcza do zastosowań sensorowych, był brak odpowiednich, dojrzałych technologicznie warstw falowodowych. W ramach prowadzonych badań opracowano, wytwarzane metodą zol-żel i techniką dip-coating, kompozytowe warstwy falowodowe $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ o wysokich współczynnikach załamania, odporne chemicznie i o stabilnych parametrach w długich okresach [1]. Aktualnie opracowane warstwy falowodowe są platformą materiałową dla rozwijanej w Polsce OZ do zastosowań sensorowych w zakresie spektralnym Vis. Z wykorzystaniem opracowanej platformy materiałowej wytwarzane są żebrze światłowodów paskowe i sprzęgacze kierunkowe oraz sprzęgacze siatkowe, które wykorzystuje się jako struktury sensorowe.

1.6.2. Zastosowana metoda badawcza

Kompozytowe warstwy falowodowe $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ wytwarzane są metodą zol-żel i techniką dip-coating. Metoda zol-żel jest chemicznym sposobem wytwarzania materiałów z fazy ciekłej. W procesach hydrolizy prekursorów, odpowiednio tlenków krzemu i tytanu, tworzone są zole. Praktycznie jednocześnie z hydrolizą rozpoczyna się proces kondensacji. Na pewnym etapie formowania zolu jest on używany do nakładania warstw na podłoża szklane techniką dip-coating. Stosowanym prekursorem

tlenków krzemu jest ortokrzemian tetraetylu ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, tzw. TEOS), a prekursorem ditlenku tytanu jest tetraetylo-ortotytanian ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, tzw. TET). Czynnikiem homogenizującym jest alkohol etylowy $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Reakcje hydrolizy i kondensacji katalizowane są kwasem solnym. Na szklane podłoża nanoszone są warstwy zolu metodą dip-coating, po czym są wygrzewane (na ogół) w temperaturze 500°C . Przekroje wytwarzanych struktur przedstawione są na rys. 1.6.1. Są to jedne z podstawowych struktur OZ. Żebrowe światłowody paskowe i sprzęgacze kierunkowe wytwarzane są z wykorzystaniem kontaktowej fotolitografii optycznej i opracowanej metody mokrego chemicznego trawienia [2, 3]. W warstwie zolu, bezpośrednio po jej naniesieniu na podłoże metodą nanoimpruntu wytwarzane są sprzęgacze siatkowe.



Rys. 1.6.1. Podstawowe struktury optyki zintegrowanej: a) warstwa falowodowa, b) światłowód żebrowy, c) sprzęgacz kierunkowy, d) sprzęgacz siatkowy

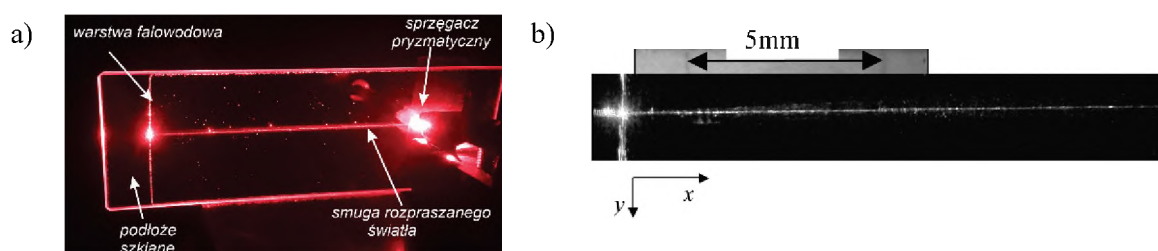
Fig. 1.6.1. Fundamental structures of integrated optics: a) waveguide film, b) Rib waveguide, c) directional coupler, d) grating coupler

Źródło: opracowanie własne.

1.6.3. Rozwiązanie

Opracowane kompozytowe warstwy falowodowe $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ cechują się wysoką odpornością chemiczną, niskimi stratami optycznymi oraz długookresową stabilnością parametrów. Przez zmianę zawartości tytanu kontrolowany jest współczynnik załamania w zakresie od 1,5 do 1,94. Tytan jako bardziej reaktywny, wykazuje tendencję do tworzenia odseparowanej fazy. Stąd najtrudniejszym problemem technologicznym jest wytworzenie homogenicznego zolu i w efekcie – amorficznych warstw falowodowych. Opanowano metodę wytwarzania amorficznych,

dwuskładnikowych warstw falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ o współczynnikach załamania powyżej 1,8. Warstwy falowodowe o współczynniku załamania 1,8, o grubościach od ~ 150 nm do ~ 250 nm i stratach optycznych poniżej 0,3 dB/cm są obecnie rutynowo wytwarzane [1, 2]. Przykładowy obraz pobudzonego światłowodu płaskiego z użyciem sprzęgacza pryzmatycznego i z wykorzystaniem tunelowania optycznego przedstawiono na rys. 1.6.2a. Światłowód pobudzony jest ze źródła światła o długości fali 677 nm. Z rozkładów natężenia rozpraszanego światła wzdłuż światłowodu wyznaczane są straty optyczne.



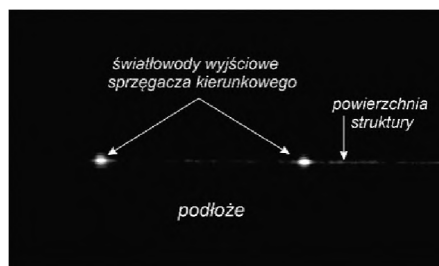
Rys. 1.6.2. Obrazy pobudzonych światłowodów: płaskiego (a) i żebrowego (b)

Fig. 1.6.2. Images of excited optical waveguides: slab (a) and RIB (b)

Źródło: a) opracowanie własne, b) [2].

Na rys. 1.6.2b przedstawiony jest obraz pobudzonego światłowodu paskowego o szerokości żebra $w = 2 \mu\text{m}$ i wysokości $t = 6 \text{ nm}$. Światłowody żebrowe są podstawowymi elementami optycznymi układów OZ. Funkcje podziału sygnału realizowane są z użyciem rozgałęziaczy, np. kierunkowych. Taki rozgałęziacz jest utworzony przez dwa światłowody paskowe, które na pewnym odcinku L zbliżone są do siebie na odległość s , mniejszą od głębokości penetracji pól zanikających propagujących się fal optycznych. Dobierając parametry L i s , można osiągnąć żądany podział sygnału [3].

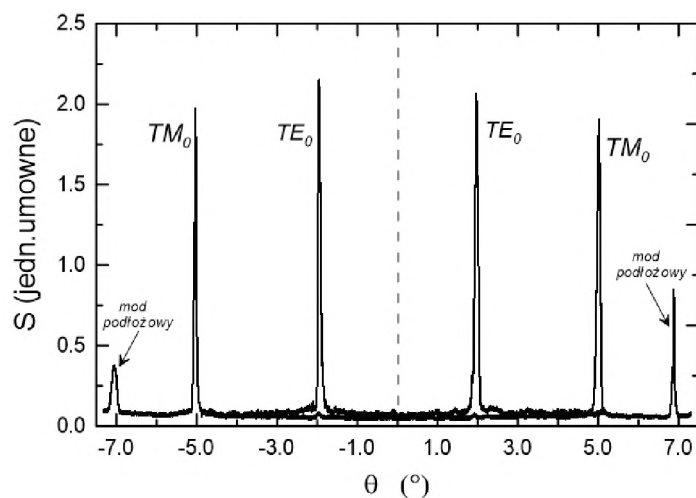
Na rys. 1.6.3 przedstawiony jest obraz wyjścia sprzęgacza kierunkowego. Widoczny jest podział mocy 0,5:0,5. Sprzęgacze siatkowe są skutecznymi elementami OZ do wprowadzania światła do światłowodów planarnych. Oświetlając sprzęgacz siatkowy pod odpowiednim kątem, osiągnęte jest rezonansowe wprowadzanie światła do światłowodu. Przykładową charakterystykę pobudzenia światłowodu płaskiego przedstawiono na rys. 1.6.4. Zmiana współczynnika załamania bądź grubości warstwy sensorowej pokrywającej światłowód powodują zmiany kątów sprzężenia θ , co wykorzystuje się w sensorach [4].



Rys. 1.6.3. Wyjścia sprzęgacza kierunkowego

Fig. 1.6.3. Outputs of the directional coupler

Źródło: opracowanie własne.



Rys. 1.6.4. Charakterystyki pobudzenia sprzęgacza siatkowego

Fig. 1.6.4. Characteristics of the grating coupler excitation

Źródło: opracowanie własne.

1.6.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Opracowane kompozytowe warstwy falowodowe $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ są platformą materiałową dla rozwoju OZ w Polsce, do zastosowań w czujnikach biomedycznych oraz w układach OZ dla telekomunikacji. Realizowany aktualnie program badawczy zakłada opracowanie warstw aktywnych przez wprowadzanie domieszkowania zoli jonami lantanowców. Warstwy otrzymywane z takich zoli będą wykorzystywane do wytwarzania planarnych wzmacniaczy optycznych i laserów.

Zdobyte doświadczenie przy opracowaniu kompozytowych warstw falowodowych zaowocowało opracowaniem warstw krzemionkowych i warstw ditlenku tytanu, na podstawie których wytwarzane są wielowarstwowe struktury fotoniczne i warstwy wielofunkcyjne.

Bibliografia

1. Karasiński P., Tyszkiewicz C., Domanowska A., Michalewicz A., Mazur J.: Low loss, long time stable sol-gel derived silica-titania waveguide films. „Materials Letters”, 2015, Vol. 143, 5–7.
2. Karasiński P., Tyszkiewicz C., Rogoziński R., Jaglarz J., Mazur J.: Optical rib waveguides based on sol-gel derived silica-titania films. „Thin Solid Films”, 2011, Vol. 519(16), 5544–5551.
3. Tyszkiewicz C., Karasiński P., Rogoziński R.: Directional couplers fabricated via a sol gel route and conventional optical lithography. „Optical and Quantum Electronics”, 2016, Vol. 48, 19.
4. Karasiński P., Kaźmierczak A., Zięba M., Tyszkiewicz C., Wojtasik K., Kielan P.: Highly sensitive sensor structure based on sol-gel waveguide films and grating couplers. „Electronics”, 2021, Vol. 10(12), 1389.

1.7. PROJEKTOWANIE I ANALIZA ORGANICZNYCH MATERIAŁÓW WIELOFUNKCJONALNYCH DO ZASTOSOWAŃ W WYŚWIETLACZACH EMISYJNO- -ODBICIOWYCH DMD (*DUAL MODE DISPLAYS*)

1.7.1. Identyfikacja problemu

Wyświetlacze najogólniej można podzielić na dwa typy: emisyjne oraz odbiciowe. Do pierwszej grupy są zaliczane m.in. wyświetlacze na bazie organicznych diod elektroluminescencyjnych OLED (ang. *Organic Light-Emitting Diodes*). Tego typu rozwiązania mogą być z łatwością stosowane w nocy lub w zaciemnionych pomieszczeniach, jednak ich użytkowanie jest utrudnione w słoneczne dni, przy bezpośrednim oświetleniu monitora czy też wyświetlacza telefonu. W takich warunkach zdecydowanie lepiej sprawdzają się wyświetlacze odbiciowe, które nie emitują żadnego światła, więc są też przyjaźniejsze dla ludzkiego oka, nie powodując jego zmęczenia. U podstaw działania wyświetlaczy odbiciowych stoi zjawisko nazywane elektrochromizmem, polegające na odwracalnej zmianie barwy materiału aktywnego pod wpływem przyłożonego potencjału. Tego typu urządzenia wykorzystywane są m.in. do produkcji e-papieru. Obecnie najpopularniej stosowanymi materiałami elektrochromowymi są tlenki metali przejściowych, jak np. tlenek wolframu (VI) (WO_3) [1]. Zastąpienie konwencjonalnie stosowanych materiałów nieorganicznych związkami organicznymi niesie ze sobą sporo korzyści i daje nowe możliwości. Przede wszystkim umożliwia obniżenie wagi oraz zwiększenie elastyczności urządzeń, zmniejsza zużycie złóż naturalnych oraz, co jest niezmiernie istotne pod kątem zastosowania w wyświetlaczach, organiczne materiały zapewniają szerszą paletę barw [2, 3].

Poza brakiem emisji niekorzystnego dla ludzkiego oka promieniowania do zalet wyświetlaczy odbiciowych należy również mniejsze ich zapotrzebowanie na energię. Raz wyświetlony obraz/tekst zazwyczaj nie wymaga dodatkowej konsumpcji energii, w odróżnieniu od wyświetlaczy OLED, których działanie wymaga ciągłego zasilania. Niemniej jednak, korzystanie z wyświetlaczy odbiciowych bez dodatkowego źródła

światła w ciemnym pomieszczeniu czy nocą jest niemożliwe. Zastosowanie dodatkowego podświetlenia często skutkuje obniżeniem jakości wyświetlanego obrazu oraz zwiększa zużycie energii [4]. Tak więc idealną koncepcją wydaje się być opracowanie urządzenia, które łączyłoby w sobie oba te rozwiązania – wyświetlaczy, które w zależności od potrzeb użytkownika działałyby w trybie emisyjnym lub odbiciowym. Istnieje niewiele doniesień literaturowych na temat tego typu wyświetlaczy, gdyż ich konstrukcja wymaga połączenia dwóch różnych mechanizmów w jednym urządzeniu.

1.7.2. Zastosowana metoda badawcza

Opisane w literaturze wyświetlacze odbiciowo-emisyjne DMD (ang. *Dual Mode Display*) najczęściej skonstruowane są na podstawie dwóch różnych materiałów aktywnych: luminescencyjnych oraz elektrochromowych [5, 6], dodatkowo często użyte materiały luminescencyjne nie wykazują elektroluminescencji tylko elektrofluorochromizm. Elektrofluorochromizm jest to zjawisko polegające na odwracalnej zmianie właściwości fotoluminescencyjnych pod wpływem przyłożonego napięcia. A więc do wywołania efektu świetlnego lub jego zaniku, poza impulsem elektrycznym, niezbędnie jest także wzbudzenie materiału aktywnego przez jego naświetlanie, jak w przypadku urządzenia opracowanego przez Nakamura et al. [6]. Autorzy cytowanej pracy zastosowali fotoluminescencyjny kompleks europu(III) oraz elektrochromowy dibromek 1,1'-diheptylo-4,4'-bipirydyniowy (wiologen, HV). Wyświetlacz niepodłączony do zewnętrznego pola elektrycznego działa w trybie emisyjnym, w efekcie przyłożonego napięcia (2,2 V) emisja kompleksu zostaje wygaszona i wyświetlacz działa w trybie odbiciowym. Jednakże, aby obserwować luminescencję niezbędne jest wzbudzenie światłem z zakresu ultrafioletu (365 nm).

Inne podejście polega na zastosowaniu modyfikowanych elektrod, jednej materiałem elektrochromowym i drugiej elektroluminescencyjnym [7–9]. W takim rozwiązaniu reakcja elektrochromowa jest inicjowana stałym napięciem, a elektroluminescencja zmiennym. Pod wpływem działania stałego napięcia elektroluminescencja nie występuje, gdyż jest generowany tylko jeden anionorodnik lub kationorodnik. Zmiennie napięcie generuje zarówno anionorodnik, jak i kationorodnik, a zmiana barwy nie jest obserwowana ze względu na bardzo szybkie, następujące po sobie, reakcje utleniania i redukcji. Modyfikacją takiego podejścia,

eliminującą konieczność stosowania zmiennego napięcia, jest użycie układu trzech elektrod, gdzie tryb pracy urządzenia jest zależny od tego, pomiędzy które elektrody jest przykładane napięcie [10].

Konstrukcja opisanych wyświetlaczy DMD często jest wielowarstwowa [7], co skutkuje niską wydajnością urządzeń. Dodatkowo, zwykle czas odpowiedzi na impuls elektryczny również nie jest zadowalający. Zastosowanie jednego materiału wykazującego właściwości emisyjne oraz elektrochromowego pozwoliłoby uprościć konstrukcję prototypowego wyświetlacza, co z kolei mogłoby ulepszyć jego charakterystyki [11]. Znane już są materiały organiczne mające obie te właściwości. Część z nich wykazuje fotoluminescencję [12], jednak systemy kontrolowane elektrycznie wydają się być lepszym rozwiązaniem. Kanazawa et al. opisali barwnik wykazujący elektrochromizm oraz emisję kontrolowaną reakcją elektrochemiczną [11]. W stanie neutralnym związek jest bezbarwny i nie wykazuje właściwości emisyjnych, w rezultacie utlenienia staje się żółty i wykazuje zieloną fotoluminescencję (wzbudzenie falą o długości 450 nm). Podobnie, pochodna zawierająca ugrupowanie bis(difenyloamino)-fluorenowe [13] również wykazuje elektrochromizm oraz elektrofluorochromizm. Elektrofluorochromizm obserwowany jest także w pochodnych trifenyloaminy, a część z nich była badana także pod kątem elektrochromizmu. W stanie neutralnym są bezbarwne oraz demonstrują fotoluminescencję, utlenianie wygasza fluorescencję oraz prowadzi do wytworzenia formy barwnej [14–16].

Pierwszy raport dotyczący urządzenia DMD zawierającego jedną aktywną warstwę wykazującą elektroluminescencję oraz elektrochromizm opublikowano w 2012 roku. Urządzenie składało się z trzech elektrod (dwie z nich transparentne), elektrolitu żelowego oraz warstwy aktywnej, którą stanowił kompleks rutenu(II) [17]. Tryb pracy zależał od tego, pomiędzy które dwie elektrody przyłożono napięcie. Od tego czasu pojawiło się niewiele więcej doniesień na temat materiałów wykazujących elektrochromizm oraz elektroluminescencję.

1.7.3. Rozwiązanie

Głównym celem prowadzonych badań jest opracowanie organicznych materiałów elektroaktywnych wykazujących zarówno elektrochromizm, jak i elektroluminescencję. Projektowane struktury muszą zawierać ugrupowania odpowiedzialne

za elektrochromizm oraz elektroluminescencję. Główny problem, który się z tym wiąże, wynika z faktu, że generowany ładunek na części elektrochromowej może wygaszać elektroluminescencję. Zatem kluczowe jest odpowiednie zaprojektowanie struktury. Dlatego też prowadzone badania (elektrochemiczne, spektroskopowe, spektroeletrochemiczne, mikroskopowe) mają na celu zrozumienie działania nowych organicznych materiałów elektroaktywnych, wpływu struktury chemicznej na ich właściwości oraz oddziaływań w układach wielowarstwowych.

1.7.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Opracowanie stabilnych, wielofunkcyjnych materiałów organicznych pozwoli na rozwój materiałów organicznych dla elektroniki (podobszar 3.1). Jak dotąd niewiele jest doniesień literaturowych w zakresie materiałów wykazujących elektrochromizm i elektroluminescencję, a te już opublikowane pojawiły się w bardzo dobrych czasopismach i są dobrze cytowane. Pozwala to przypuszczać, że prowadzone w tym zakresie badania zaowocują publikacjami w wysoko punktowanych czasopismach.

Bibliografia

1. Wu W., Wang M., Ma J., Cao Y., Deng Y.: Electrochromic metal oxides: recent progress and prospect. „Advanced Electronic Materials”, 2018, Vol. 4(8), 1800185.
2. Bulloch R.H., Kerszulis J.A., Dyer A.L., Reynolds J.R., An electrochromic painter’s palette: color mixing via solution co-processing. „ACS Applied Materials and Interfaces”, 2015, Vol. 7(3), 1406–1412.
3. Mortimer R.J., Dyer A.L., Reynolds J.R.: Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. „Displays”, 2006, Vol. 27, 2–18.
4. Reynolds J.R.: Dual light emitting and electrochromic device. WO 2006045043, 2006, April 27.
5. Kanazawa K., Nakamura K., Kobayashi N.: Electroswitchable optical device enabling both luminescence and coloration control consisted of fluoran dye and 1,4-benzoquinone. „Solar Energy Materials and Solar Cells”, 2016, Vol. 145.(1), 42–53.
6. Nakamura K., Kanazawa K., Kobayashi N.: Electrochemically controllable emission and coloration by using europium(III) complex and viologen derivatives. „Chemical Communications”, 2011, Vol. 47(36), 10064–10066.

7. Wang X.J., Lau W.M., Wong K.Y.: Display device with dual emissive and reflective modes. „Applied Physics Letters”, 2005, Vol. 87, 113502.
8. Watanabe Y., Nakamura K., Kobayashi N.: Fabrication of novel reflective–emissive dual-mode display cell based on electrochemical reaction. „Chemistry Letters”, 2010, Vol. 39(12), 1309–1311.
9. Watanabe Y., Nakamura K., Kobayashi N.: Improvement in reflective-emissive dual-mode properties of electrochemical displays by electrode modification. „Physical Chemistry Chemical Physics”, 2011, Vol. 13(43), 19420–19426.
10. Tsuneyasu S., Jin L., Nakamura K., Kobayashi N.: An electrochemically-driven dual-mode display device with both reflective and emissive modes using poly(p-phenylenevinylene) derivatives. „Japanese Journal of Applied Physics”, 2016, Vol. 55(4), 041601.
11. Kanazawa K., Nakamura K., Kobayashi N.: High-contrast electroswitching of emission and coloration based on single-molecular fluoran derivatives. „The Journal of Physical Chemistry A”, 2014, Vol. 118(31), 6026–6033.
12. Gingras M., Placide V., Raimundo J.M., Bergamini G., Ceroni P., Balzani V.: Polysulfurated pyrene-cored dendrimers: luminescent and electrochromic properties. „Chemistry – A European Journal”, 2008, Vol. 14(33), 10357–10363.
13. Sun N., Meng S., Chao D., Zhou Z., Du Y., Wang D., Zhao X., Zhou H., Chen C.: Highly stable electrochromic and electrofluorescent dual-switching polyamide containing bis(diphenylamino)-fluorene moieties. „Polymer Chemistry”, 2016, Vol. 7(39), 6055–6063.
14. Wu J., Liou G.: High-performance electrofluorochromic devices based on electrochromism and photoluminescence-active novel poly(4-cyanotriphenylamine). „Advanced Functional Materials”, 2014, Vol. 24(41), 6422–6429.
15. Al-kutubi H., Reza H., Rassaei L., Mathwig K.: Electrofluorochromic systems : molecules and materials exhibiting redox-switchable fluorescence. „European Polymer Journal”, 2016, Vol. 83, 478–498.
16. Santra D.C., Nad S., Malik S.: Electrochemical polymerization of triphenylamine end-capped cendron: electrochromic and electrofluorochromic switching behaviors. „Journal of Electroanalytical Chemistry”, 2018, Vol. 823, 203–212.
17. Puodziukynaite E., Oberst J.L., Dyer A.L., Reynolds J.R.: Establishing dual electrogenerated chemiluminescence and multicolor electrochromism in functional ionic transition-metal complexes. „Journal of the American Chemical Society”, 2012, Vol. 134(2), 968–978.

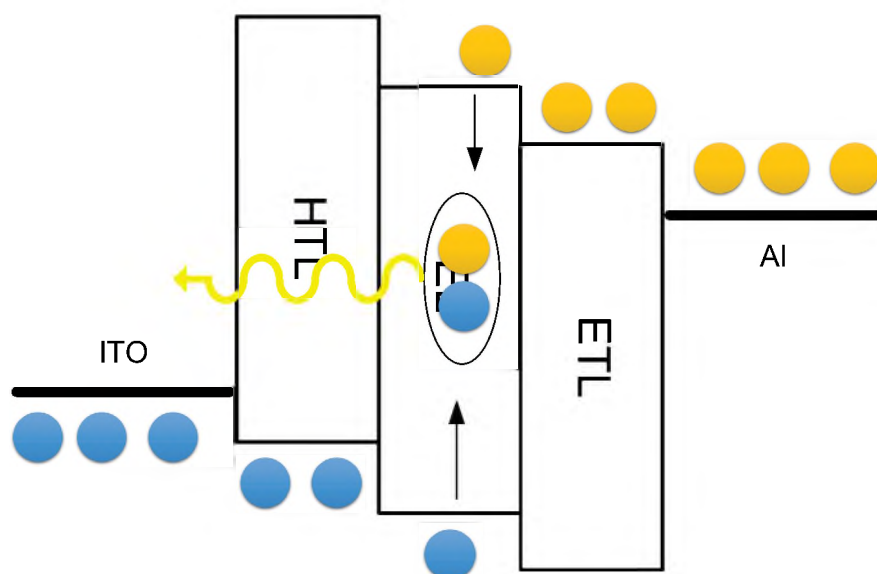
1.8. ANALIZA ELEKTROCHEMICZNA π -SPRZEŻONYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH JAKO MATERIAŁÓW DO ORGANICZNYCH DIOD ELEKTROLUMINESCENCYJNYCH (OLED)

1.8.1. Identyfikacja problemu

W ostatnim okresie coraz większe zastosowanie w przemyśle mają organiczne diody elektroluminescencyjne OLED (ang. *Organic Light-Emitting Diode*). Co ważne, w przypadku takiego zastosowania, większe znaczenie mają właściwości półprzewodnikowe materiałów organicznych, a nie ich przewodnictwo. Zbudowanie diody OLED polega na połączeniu półprzewodników typu *p* i typu *n*. Związki organiczne znalazły duże zastosowanie, ponieważ możliwe jest wykorzystanie tego samego związku organicznego, składającego się z części elektrodonorowej i elektroakceptorowej, wykazującego właściwości ambipolarne. Podczas pracy urządzenia, tj. w momencie przepływu prądu, następuje wstrzyknięcie dziur poprzez poziom HOMO (najwyższy obsadzony orbital molekularny, ang. *Highest Occupied Molecular Orbital*) cząsteczki i elektronów przez poziom LUMO (najniższy nieobsadzony orbital molekularny, ang. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), następuje rekombinacja promienista i obserwuje się światło emitowane ze związku (rys. 1.8.1).

Z poziomu warstwy emisyjnej proces jest o wiele bardziej skomplikowany. W cząsteczce zachodzi wiele ważnych procesów, które trzeba zrozumieć, aby w powiązaniu z badaniami elektrochemicznymi być w stanie wyciągnąć daleko idące wnioski. Trzeba wiedzieć, że w przypadku związków organicznych znaczące zmiany w strukturze związków sprzężonych pozwalają na uzyskanie materiału o specyficznych własnościach elektronicznych i fotofizycznych, a także na zmianę mobilności nośników ładunku [1, 2]. Zmiana energii poziomu HOMO lub LUMO może powodować utrudnienie w przejściu elektronów lub dziur pomiędzy warstwami organicznej diody elektroluminescencyjnej, co więcej, w przypadku wzbudzenia cząsteczka sama w sobie może ulegać procesom następczym (degradacji,

polimeryzacji). Z tego powodu badania elektrochemiczne są kluczowe w określeniu możliwości zastosowania związków organicznych jako materiałów aktywnych.



Rys. 1.8.1. Proces transferu ładunku i rekombinacji w organicznych diodach elektroluminescencyjnych. HTL – warstwa transportująca dziurę (ang. *Hole Transporting Layer*), EL – warstwa elektroluminescencyjna (ang. *Electroluminescence Layer*), ETL – warstwa transportująca elektrony (ang. *Electron Transporting Layer*)

Fig. 1.8.1. Charge transfer and recombination process in organic light emitting diodes. HTL – Hole Transporting Layer, EL – Electroluminescence Layer, ETL – Electron Transporting Layer

Źródło: opracowanie własne.

1.8.2. Zastosowana metoda badawcza

Jedną z prostszych i tańszych metod wyznaczenia energii poziomów HOMO i LUMO oraz stabilności organicznych związków skoniugowanych jest badanie elektrochemiczne, a dokładnie woltamperometria cykliczna (CV). Woltamperometria cykliczna jest metodą, w której cyklicznie skanuje się próbkę w określonym zakresie potencjałów i obserwuje się zmianę napięcia. Każdy pik powstający podczas badania odpowiada odpowiedniemu procesowi redoks (utleniania-redukcji) związku. Związek organiczny może mieć wiele stopni utlenienia/redukcji i każdy z nich dodatkowo może powodować proces degradacji/reakcję polimeryzacji itp. Natomiast w większości przypadków dla związków organicznych π -skoniugowanych, pierwszy potencjał utlenienia (usunięcia elektronu ze związku organicznego) jest powiązany równaniem z poziomem HOMO, a pierwszy potencjał redukcji (dodania elektronu do związku) z poziomem LUMO [3]. Dzięki szczegółowym analizom elektrochemicznym można

określić, czy dany proces utlenienia lub redukcji jest procesem odwracalnym, a jeżeli nie, to, czy efektem tego procesu jest degradacja lub polimeryzacja związku. Dodatkowo, możliwe jest określenie wielu parametrów związanych z elektroaktywnością materiału, do których należy szerokość przerwy energetycznej pomiędzy pasmem walencyjnym a przewodnictwa, stabilność podczas wielokrotnych cykli domieszkowania i oddomieszkowania, a także potencjał przejścia w formę nieprzewodzącą [4, 5]. Analiza procesów degradacyjnych związków organicznych pozwala na późniejsze wyeliminowanie efektu w końcowych urządzeniach OLED [5]. W wielu przypadkach w układach optoelektronicznych pod wpływem napięcia powstają zjawiska, które ciężko jest zdefiniować.

1.8.3. Rozwiązanie

Jednym z ciekawszych procesów zaobserwowanych w diodach OLED jest wytworzenie struktur oligomerowych i połączeń σ -dimerowych zmniejszających przewodnictwo warstwy aktywnej i wykazujące inne pasmo emisji diody [5]. Tego typu efektu nie dałoby się ujawnić typowymi metodami spektroskopowymi, a badania diody OLED nie dałyby jednoznacznej odpowiedzi. W przypadku zastosowania badań elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych udało się w jednoznaczny sposób odpowiedzieć na pytanie związane z procesami degradacji w diodach elektroluminescencyjnych [5].

Podsumowując, poprawnie wykonany pomiar elektrochemiczny pozwala na wyznaczenie parametrów użytkowych materiału organicznego, które później można wykorzystać do skonstruowania działającego urządzenia OLED, a także do optymalizacji struktury urządzenia.

1.8.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Jednym z sześciu głównych podobszarów obszaru Materiały Przyszłości są Materiały organiczne, nieorganiczne i nanostruktury węglowe do zastosowań w elektronice. Badania opisane w tym rozdziale nawiązują do badań materiałów organicznych, a konkretnie struktur π -skoniugowanych do zastosowania jako emitery organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED). Dzięki badaniom nad nowymi,

organicznymi związkami elektroaktywnymi można optymalizować strukturę wielowarstwową i uzyskiwać coraz wydajniejsze i stabilniejsze urządzenia optoelektroniczne.

Bibliografia

1. Haussler M., Liu J., Zheng R., Yip Lam J.W., Qin A., Tang B.Z.: Synthesis, Thermal Stability, and Linear and Nonlinear Optical Properties of Hyperbranched Polyarylenes Containing Carbazole and/or Fluorene Moieties. „Macromolecules”, 2007, Vol. 40(6), 1914–1925.
2. Friend R.H., Greenham N.C.: Electroluminescence in Conjugated Polymers. Skotheim T.A., Elsenbaumer R.L., Reynolds J.R. (ed.), [in:] Handbook of Conducting Polymers Second Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker, Inc., New York 1998.
3. Pluczyk S., Vasylieva M., Data P.: Using Cyclic Voltammetry, UV-Vis-NIR, and EPR Spectroelectrochemistry to Analyze Organic Compounds. „Journal of Visualized Experiments”, 2018, Vol. 140 (e56656).
4. Data P., Pander P., Lapkowski M., Swist A., Soloduchko J., Reghu R., Grazulevicius J.: Unusual properties of electropolymerized 2,7- and 3,6-carbazole derivatives. „Electrochimica Acta”, 2014, Vol. 128, 430–438.
5. Data P., Swist A., Lapkowski M., Soloduchko J., Darowicki K., Monkman A.: Evidence for Solid State Electrochemical Degradation Within a Small Molecule OLED. „Electrochimica Acta”, 2015, Vol. 184, 86–93.

1.9. TERMICZNIE AKTYWOWANA FLUORESCENCJA I FOSFORESCENCJA W TEMPERATURZE POKOJOWEJ JAKO PRZYSZŁOŚĆ ORGANICZNYCH DIOD ELEKTROLUMINESCENCYJNYCH (OLED)

1.9.1. Identyfikacja problemu

Organiczne materiały elektroniczne można spotkać w codziennym życiu w różnych postaciach, na przykład w prototypowych i komercyjnych czujnikach chemicznych, ogniwach fotowoltaicznych, telewizorach, a nawet w smartfonowych matrycach AMOLED (aktywna matryca organicznych diod elektroluminescencyjnych, ang. *Active Matrix Organic Light Emitting Diode*). Gwałtowny rozwój elektroniki molekularnej wpłynął na obniżenie kosztów produkcyjnych układów optoelektronicznych, jakimi są matryce OLED (organiczna dioda emitująca światło, ang. *Organic Light-Emitting Diode*), przez co są one w smartfonach, telewizorach czy komputerach. W przypadku wyżej wymienionego zastosowania, gdzie większe znaczenie ma odwzorowanie barw aniżeli całkowita jasność, matryce OLED okazały się rewolucyjne. A co z oświetleniem? Dlaczego tak mało dzieje się w oświetleniu OLED, gdzie obecnie dominuje starszy brat, pozbawiony części organicznej, czyli żarówki LED-owe (ang. *Light-Emitting Diode*). Z jednej strony czynnikiem, który powoduje obecny stan rzeczy są koszty produkcyjne, gdzie dla teoretycznie mniej zaawansowanych układów oświetleniowych nie warto wprowadzać zaawansowanych technologii produkcyjnych, wymaganych do OLED-ów. Z drugiej strony dwa inne ważne parametry wpływają na cenę sprzedawanych OLED-ów. Pierwszym z nich jest koszt działania układu OLED, który jest proporcjonalny do energii potrzebnej do wyświetlania obrazu i wydajności procesu. Drugi to praktyczny czas pracy (działania) OLED, określony jako czas bezawaryjnej pracy, przy określonej luminancji. W przypadku matryc komputerowych jest to luminancja na poziomie 120 nitów, telewizorów 1 000 nitów, natomiast dla oświetlenia jest to już 12 000 nitów. Ilość wyemitowanego światła, potrzebna do oświetlenia jest znacząco większa i w związku z tym potrzebne są prace nad wysokowydajnymi emiterami.

1.9.2. Zastosowana metoda badawcza

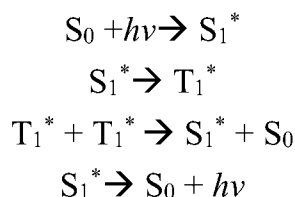
W typowych matrycach OLED w telewizorach i smartfonach, jednym ze sposobów poprawienia wydajności procesu świecenia jest wykorzystanie procesu fosforescencji i wytworzenia układów PHOLEDs (ang. *Phosphorescence Organic Light-Emitting Diodes*) [1, 2]. Wydajność kwantowa rzeczywistych urządzeń jest poniżej 90%, a napięcie pracy powyżej 4 V, co powoduje duże straty energii i krótszą żywotność. Co więcej, główny problem z emiterami fosforescencyjnymi polega na tym, że są to kompleksy metali ciężkich; w wielu przypadkach stosuje się bardzo drogie i rzadkie kompleksy irydu, platyny, rutenu.

Żeby znaleźć możliwe rozwiązanie, należy się zastanowić nad podstawami procesu emisji. Proces luminescencji można podzielić na fluorescencję i fosforescencję. Fluorescencja jest szybkim procesem, gdzie cząsteczka wzbudzona do stanu singletowego wraca do stanu podstawowego przez emisję energii w postaci fotonów [3].

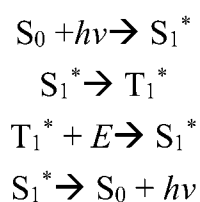
Fosforescencja jest natomiast długotrwała, związana z przejściem cząsteczki wzbudzonej ze stanu singletowego do stanu trypletowego. Przejście to jest kwantowo zabronione, przez co sam proces przejścia (ISC, przejście międzysystemowe, ang. *Inter System Crossing*) trwa dłużej. Następnie wzbudzona cząsteczka ze stanu trypletowego relaksuje do stanu podstawowego [3, 4].

W urządzeniach organicznych emitujących światło (OLED), po nadaniu potencjału (ładunku), elektrony i dziury w substancji aktywnej mogą się łączyć, tworząc różne stany wzbudzone, takie jak stan singletowy ekscytonów i stan trypletowy ekscytonów. Podczas nadania ładunku formowane są ekscytony singletowe i trypletowe, które teoretycznie powinny być produkowane w proporcji jeden do trzech. W przypadku urządzeń bazujących na procesie fluorescencji emisja jest wywołana tylko przez rozpad ekscytonów singletowych, stan trypletowy ekscytonu jest zabroniony. Wydajność kwantowa dla ekscytonów singletowych jest ograniczona do 25%, co oznacza, że dla ekscytonów trypletowych wynosi 75%. W celu zwiększenia sprawności urządzeń możliwe jest powiązanie procesu fluorescencji oraz fosforescencji i uzyskania 100% wydajności. Do tego celu można wykorzystać proces opóźnionej fluorescencji. W ogólnym ujęciu polega to na tym, że cząsteczka wzbudzona do stanu trypletowego wraca do stanu wzbudzonego singletowego, a następnie relaksuje do stanu podstawowego, emitując fotony [4, 5].

Znane są dwa typy procesu opóźnionej fluorescencji. Pierwszy rodzaj to opóźniona fluorescencja typu P (P-DF, ang. *Pyrene-Type Delayed Fluorescence*) lub także TTA (anihilacja trypletów, ang. *Triplet-Triplet Annihilation*). W procesie tym dwie cząsteczki w stanie trypletowym anihilują do jednej cząsteczki w stanie podstawowym i jednej w stanie singletowym wzbudzonym. Główną wadą tego procesu jest niska (20–50%) wydajność kwantowa procesu. Mechanizm procesu opóźnionej fluorescencji typu P:



Drugim rodzajem jest opóźniona fluorescencja typu E (E-DF, ang. *Eosine-Type Delayed Fluorescence*). W procesie tym wzbudzone stany singletowy i trypletowy muszą mieć bardzo zbliżone energie. Dzięki temu cząsteczka przy małym wydatku energetycznym (termicznym), jest w stanie przejść ze stanu wzbudzonego trypletowego z powrotem do stanu wzbudzonego singletowego i zrelaksować, emitując falę świetlną. Z tego powodu opóźniona fluorescencja typu E nazywana jest także termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencją (TADF, ang. *Thermally Activated Delayed Fluorescence*). Maksymalna wydajność tego procesu wynosi 100%. Mechanizm procesu opóźnionej fluorescencji typu E:



W związku z tym, typowe układy OLED, bazujące na procesie fluorescencji nie mogą mieć większej wydajności procesu niż 25%. Proces opóźnionej fluorescencji typu E pozwala uzyskać 100% sprawność układu optoelektronicznego, podobnego, a nawet lepszego od typowych emiterów fosforescencyjnych. Opóźniona fluorescencja jest procesem niekolizyjnego przesyłania energii. Proces ten ma charakterystyczne widmo emisji fluorescencji, lecz żywotność tylko niewiele krótszą niż fosforescencja. Podsumowując, istnieją dwa sposoby usunięcia kompleksów metali ciężkich z emiterów OLED: pierwszy to zastosowanie emiterów organicznych wykazujących

emisję fosforescencji w temperaturze pokojowej (RTP, ang. *Room-Temperature Phosphorescence*), a drugi to zastosowanie termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF) [4].

1.9.3. Rozwiązanie

W toku prac badawczych opracowano metody analizy fotofizycznej związków wykazujących podwójną emisję fosforescencji w temperaturze pokojowej i termicznie aktywowanej fluorescencji, umożliwiającą wyznaczenie podstawowych parametrów emisji oraz rozróżnienie tych dwóch diametralnie różnych procesów emisyjnych. Opracowano także nowe struktury wykazujące emisję dualną oraz metodę modyfikacji emitera w matrycy aktywnej pełniące rolę hosta [4, 6–9].

Bazując tylko na samej grupie związków DAD (Donor-Akceptor-Donor), gdzie grupą akceptorową jest skoniugowana jednostka dibenzo[*a,j*]fenazyny (DBPHZ), wykazano jak kluczową rolę w mechanizmie emisji ma typ konformacji pomiędzy jednostką donora a akceptorem. W przypadku układów, gdzie związek organiczny ma konformację ekwatorialną (*eq*), emisja jest oparta na termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji, natomiast gdy konformacja jest aksjalna (*ax*), występuje w większym stopniu emisja fosforescencji w temperaturze pokojowej. Głównym elementem powodującym taką diametralną różnicę jest ograniczenie ruchu obrotowego pomiędzy płaszczyzną donora a akceptora przy konformacji aksjalnej [4, 6–9].

W przypadku związków skoniugowanych duże znaczenie ma sam stopień sprzężenia związku i stan przeniesienia ładunku (CT, ang. *Charge Transfer*). Biorąc pod uwagę związek donorowo-akceptorowy, gdy grupy donora i akceptora są w tej samej płaszczyźnie, zwiększa się stopień koniugacji związku, natomiast zanika proces przeniesienia ładunku. Wraz z zanikiem stanu CT, zanika też proces odwrotnego przejścia międzysystemowego (rISC) i emisja TADF. Jednak, gdy płaszczyzna donora do płaszczyzny akceptora jest ustawiona ortogonalnie, zmniejsza się stopień koniugacji związku, ponieważ brakuje już bezpośredniej komunikacji pomiędzy donorem a akceptorem, natomiast zwiększa się stan przeniesienia ładunku (CT). Przez długi czas w pracach związanych z emiterami TADF zakładano, że aby stworzyć jak najbardziej wydajny układ TADF, kąt pomiędzy płaszczyznami donora a akceptora musi być jak najbliższy 90°. W toku badań wykazano, że o ile kąt pomiędzy

płaszczyznami ma znaczenie, o tyle ważniejsze są oscylacje wokół tego kąta, tj. udowodniono, że aby otrzymać wydajny transfer ze stanu trypletowego do stanu singletowego, przy wykorzystaniu procesu ICT (wewnątrz cząsteczkowe przeniesienie ładunku, ang. *Intramolecular Charge Transfer*), płaszczyzna donora musi mieć możliwość oscylacji w stosunku do płaszczyzny akceptora [4, 6, 8, 9]. W przypadku gdy przy układzie donorowo-akceptorowym zastosuje się grupy blokujące ruch (zawady steryczne) i sztucznie blokujemy ruch płaszczyzny donora względem płaszczyzny akceptora, następuje wygaszenie emisji termicznie aktywowanej fluorescencji, a pojawia się emisja ze stanu trypletowego (fosforescencja w temperaturze pokojowej, RTP) [4, 6]. Taki efekt jest w dużej mierze spowodowany tym, że przez „zamrożenie” struktury zmniejsza/wyłącza się proces wygaszania wzbudzonego stanu trypletowego (dezaktywacja bezpromienista). Jest to efekt podobny do obniżania temperatury układu badanego, gdzie możemy zaobserwować emisję fosforescencji związku dopiero poniżej 100 K.

Podsumowując, w toku badań określono wpływ konformacji cząsteczki na typ emisji oraz na zmianę stanu przeniesienia ładunku, w zależności od ustawienia części aktywnej donorowej do akceptorowej [4, 6, 9]. Na podstawie badania wpływu hosta na strukturę i konformację domieszki metodami nanoszenia z roztworu i przez napyłanie termiczne w utrawysokiej próżni opracowano metody optymalizacji warstwy emisyjnej. Wytlumaczono zmiany kinetyki emisji przez zmianę konformacji cząsteczki oraz wykazano dualną kinetykę emisji w przypadku konformacji mieszanej ekwatorialno-aksjalnej cząsteczki [4, 6, 8]. Finalnie, wykazano możliwość wykorzystania opracowanych struktur jako emitery dualne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych oraz optymalizacji urządzeń, w celu zwiększenia wydajności i stabilności działania. Zaprezentowano model kinetyczny tłumaczący różnice w działaniu oraz wpływie hosta na szybkość emisji fosforescencji z wyższego stanu trypletowego. Wykazano również różnice w analizie kinetycznej układów wzbudzanych elektrycznie i optycznie [6].

1.9.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Zaprezentowane badania mają znaczący wpływ na Priorytetowy Obszar Badawczy 3 (Materiały Przyszłości) w zakresie badań nad nowatorskimi emiterami do zastosowania w organicznych diodach elektroluminescencyjnych cechujących się

większą wydajnością procesu emisji i stabilnością pracy. Docelowo, badania w tym obszarze pozwolą na wytwarzanie wydajnych układów oświetleniowych, bazujących na organicznych diodach OLED.

Bibliografia

1. Doh Y.J., Park J.S., Jeon W.S., Pode R., Kwon J.H.: Soluble processed low-voltage and high efficiency blue phosphorescent organic light-emitting devices using small molecule host systems. „Organic Electronics”, 2012, Vol. 13(4), 586–592.
2. Carmen M., Hernández G., Zolotukhin M.G., Maldonado J.L., Rehmann N., Meerholz K., King S., Monkman A.P., Fröhlich N., Kudla C.J., Scherf U.: A High Molecular Weight Aromatic PhOLED Matrix Polymer Obtained by Metal-Free, Superacid-Catalyzed Polyhydroxyalkylation. „Macromolecules”, 2009, Vol. 42(23), 9225–9230.
3. Valuer B.: Molecular Fluorescence Principles and Applications, Wiley-VCH, Weinheim 2002.
4. Data P., Takeda Y.: Recent Advancements in and the Future of Organic Emitters: TADF- and RTP-Active Multifunctional Organic Materials. „Chemistry An Asian Journal”, 2019, Vol. 14(10), 1613–1636.
5. Kalinowski J.: Organic Light Emitting Diodes: Principles, Characteristics and Processes, Marcel Dekker, New York 2005.
6. Higginbotham H.F., Okazaki M., de Silva P., Minakata S., Takeda S., Data P.: Heavy-Atom-Free Room-Temperature Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Enabled by Excited States Engineering. „ACS Applied Materials & Interfaces”, 2021, Vol. 13(2), 2899–2907.
7. Takeda Y., Data P., Minakata S.: Alchemy of donor–acceptor–donor multiphotofunctional organic materials: from construction of electron-deficient azaaromatics to exploration of functions. „Chemical Communications”, 2020, Vol. 56(63), 8884–8894.
8. Izumi S., Higginbotham H.F., Nyga A., Stachelek P., Tohnai N., de Silva P., Data P., Takeda Y., Minakata S.: Thermally Activated Delayed Fluorescent Donor–Acceptor–Donor–Acceptor π -Conjugated Macrocyclic for Organic Light-Emitting Diodes. „Journal of the American Chemical Society”, 2020, Vol. 142(3), 1482–1491.
9. Okazaki M., Takeda Y., Data P., Pander P., Higginbotham H.F., Monkman A.P., Minakata S.: Thermally Activated Delayed Fluorescent Phenothiazine-Dibenzo[a,j]phenazine-Phenothiazine Triads Exhibiting Tricolor-Changing Mechanochromic Luminescence. „Chemical Science”, 2017, Vol. 8(4), 2677–2686.

2. ULTRALEKKIE I WYSOKOODPORNE MATERIAŁY W KONSTRUKCJACH MOTORYZACYJNYCH I LOTNICZYCH

2.1. NOWE STALE O KONTROLOWANEJ STRUKTURZE I ZWIĘKSZONEJ PLASTYCZNOŚCI PRZEZNACZONE DLA PRZEMYSŁU MOTORYZACYJNEGO – BADANIA I MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWAŃ

2.1.1. Identyfikacja problemu

Wymagania współczesnego przemysłu motoryzacyjnego koncentrują się wokół nowych materiałów o szerokim zakresie własności mechanicznych i technologicznych, możliwości recyklingu i przede wszystkim niskim koszcie wytwarzania. Jednymi z takich znanych od lat materiałów są stale, będące podstawowym materiałem konstrukcyjnym. W konstrukcji pojazdów samochodowych nadal pod względem udziału przeważa stal, a elementy stalowe wciąż stanowią ponad 60% masy pojazdu. Obecnie na świecie wiodące ośrodki naukowe intensywnie rozwijają nowe gatunki stali konstrukcyjnych o niespotykanym dotąd zakresie własności mechanicznych, plastycznych i eksploatacyjnych. Szczególnie intensywny rozwój obserwuje się w gatunkach przeznaczonych na elementy konstrukcyjne, takie jak wzmocnienia słupka bocznego, belki zderzaka, wzmocnienia dachu i filaru oraz na kontrolowane strefy zgniotu, które powinny charakteryzować się zdolnością pochłaniania energii. Strefy takie są szczególnie narażone na dynamiczne odkształcenia, dlatego rozwój materiałów z przeznaczeniem na elementy konstrukcyjne blach stalowych o małych przekrojach i bardzo dużej wytrzymałości oraz niezwykle wysokiej zdolności do absorpcji energii w przypadku zderzenia jest priorytetowy [1–7]. Ponadprzeciętne własności mechaniczne nowych gatunków stali są możliwe do uzyskania dzięki kompleksowemu wykorzystaniu różnych mechanizmów strukturalnych: indukowanej odkształceniem przemianie austenitu w martenzyt (efekt TRIP – *Transformation Induced Plasticity*), intensywnemu bliźniakowaniu mechanicznemu (efekt TWIP – *Twinning Induced Plasticity*),

intensywnemu umocnieniu przez przecinające się pasma ścinania (efekt SBIP – *Shear Band Induced Plasticity*) oraz projektowaniu struktur ultradroboziarnistych i utwardzaniu wydzieleniowemu. Jednocześnie dzięki niekonwencjonalnym dodatkom Al i Si możliwe jest uzyskanie w nowych stalach znaczącej redukcji gęstości, a tym samym ograniczenie masy pojazdu [1–8].

Jedną z perspektywicznych grup nowoczesnych stali konstrukcyjnych przeznaczonych dla przemysłu motoryzacyjnego są średnio- i wysokomanganowe stale zawierające 8–30% Mn, 1–5% Si oraz 1–10% Al o strukturze austenitycznej, które wyróżnia sposób umocnienia w wyniku mechanicznego bliźniakowania – TWIP [1, 2, 6–8].

2.1.2. Zastosowana metoda badawcza

Jak wcześniej wspomniano, wybrane strefy pojazdów są szczególnie narażone na odkształcenia dynamiczne. Stąd konieczność prowadzenia badań elementów konstrukcyjnych właśnie w warunkach odkształcania z dużymi prędkościami. Prace w tym obszarze rozwijane są od kilkunastu lat na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej. Opracowana metoda dynamicznego odkształcania próbek okrągłych na młocie rotacyjnym umożliwia ocenę właściwości materiałów pod wpływem dynamicznej deformacji [9]. Metoda ta ma istotne zastosowanie w przypadku stali TWIP, które z racji ich aplikacji na elementy konstrukcyjne, głównie w kontrolowanych strefach zgniotu pojazdów, powinny być badane w przedziale dużych prędkości odkształcania [6, 8].

2.1.3. Rozwiązanie

W badaniach prowadzonych na Wydziale Inżynierii Materiałowej [5, 6, 8, 10] porównywano właściwości kilku gatunków stali AHSS należących do grupy stali TWIP, między innymi: TWIP1:X55MnAl25-5 i TWIP2:X30MnAl26-6. Dokonano również porównania właściwości tych stali z gatunkami znanymi z literatury, takimi jak TWIP3:X60Mn22 oraz TWIP4:X3MnAl25-5. W próbach dynamicznego rozciągania na młocie rotacyjnym uzyskiwane wyniki to nie tylko analiza właściwości mechanicznych, w tym głównie wytrzymałość na rozciąganie, które obliczane są na podstawie zarejestrowanych charakterystyk siłowych, ale również cenne informacje,

które daje rejestracja czasu i przebiegu siły rozciągającej [6, 8–10]. Te charakterystyki są bardzo zależne od rodzaju materiału i prędkości odkształcania, a na ich podstawie można dokonać obliczeń pracy odkształcenia plastycznego L_u , niezbędnej do zerwania próbki. Praca odkształcenia plastycznego to bowiem ten parametr, który odniesiony do objętości badanej próbki daje wartość energii zaabsorbowanej w trakcie odkształcenia plastycznego E_{ABS} . W przypadku stali TWIP praca odkształcenia plastycznego średnio dla prędkości $\sim 1800\text{s}^{-1}$ wynosi 79 J, a dla prędkości odkształcania $\sim 4500\text{s}^{-1}$ – 106,5 J. Zatem wzrost prędkości odkształcania badanej stali wpływa na wzrost wartości pracy niezbędnej do zniszczenia próbki w testach dynamicznego rozciągania. W ten sposób obliczona wartość zaabsorbowanej energii odkształcenia, czyli wskaźnik E_{ABS} stali TWIP porównano z wartościami literaturowymi. Wyniki badań potwierdzają, że stal TWIP2 wykazuje największą zdolność do pochłaniania energii odkształcenia podczas rozciągania z prędkością odkształcania $\sim 4300\text{s}^{-1}$ i wynosi ona $0,54\text{ J/mm}^3$. Dla stali TWIP1 wskaźnik ten jest równy $0,47\text{ J/mm}^3$ przy prędkości $\sim 4500\text{s}^{-1}$, dla stali TWIP3 $0,50\text{ J/mm}^3$, a dla stali TWIP4 $0,46\text{ J/mm}^3$, przy porównywalnych prędkościach odkształcania na młotach rotacyjnych. Przykładowo dla szeroko stosowanej stali DP wskaźnik E_{ABS} wynosi 0,14.

2.1.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

W odniesieniu do wpływu opisywanej tematyki na rozwój Priorytetowego Obszaru Badawczego POB3 – Materiały Przyszłości należy przede wszystkim uwzględnić możliwości, jakie niesie za sobą projektowanie nowych stali o kontrolowanej strukturze i szerokim zakresie zapasu plastyczności. W szczególności dotyczy to stali do zastosowań w przemyśle motoryzacyjnym, gdzie poszukiwanie rozwiązań w postaci nowych materiałów o zmniejszonej gęstości, a jednocześnie opanowanej technologii wytwarzania i przetwarzania, dla których można wykorzystać obecnie znane i szeroko dostępne technologie przemysłowe, wydaje się być jednym z priorytetów postępu w obszarze materiałów przyszłości. Przed projektantami i inżynierami istnieje wiele wyzwań, a materiały oraz technologie ich wytwarzania czy przetwarzania są rozwijane i dają coraz więcej możliwości. Zmiany w inżynierii materiałowej zachodzą szybko, a ich wspólnym mianownikiem jest już nie tylko funkcjonalność nowych materiałów, ale również poszanowanie środowiska, zarówno przy produkcji materiałów, ich przetwarzaniu, wykorzystywaniu, jak i ponownym użyciu.

Bibliografia

1. De Cooman B.C., Chen L., Kim Han S., Estrin Y., Kim S.K., Voswinckel H.: State-of-the-Science of High Manganese TWIP Steels for Automotive Applications, [in:] Haldar A., Suwas S., Bhattacharjee D. (ed.), Proceedings of the International Conference on Microstructure and Texture in Steels and Other Materials February 5-7, 2008, Jamshedpur, India, Springer-Verlag London Limited, 2009.
2. Hamada A.S.: Manufacturing, mechanical properties and corrosion behavior of high Mn TWIP steels. Oulu University Press, Oulu 2007.
3. Grassel O., Kruger L., Frommeyer G., Meyer L.W.: High strength Fe-Mn-(Al, Si) TRIP/TWIP steel development – properties – application. „International Journal of Plasticity”, 2000, Vol. 16(10–11), 1391–1409.
4. Bouaziz O., Allain S., Scott C.P., Cugy P., Barbier D.: High manganese austenitic twinning induced plasticity steels: A review of the microstructure properties relationships. „Current Opinion in Solid State and Materials Science”, 2011, Vol. 15(4), 141–168.
5. Niewielski G., Kuc. D., Jabłońska M., Hadasik E., Tomaszewska A. i in: Wysokowyttrzymałe stale Mn-Al przeznaczone na elementy konstrukcyjne pojazdów mechanicznych. Sprawozdanie z realizacji projektu, zlec. Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, 2010–2013.
6. Jabłońska M.B.: Struktura i właściwości austenitycznej stali wysokomanganowej umacnianej wskutek mechanicznego bliźniakowania w procesach deformacji dynamicznej. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2016.
7. Grajcar A.: Struktura stali C-Mn-Si-Al kształtowana z udziałem przemiany martenzytycznej indukowanej odkształceniem plastycznym, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2009.
8. Śmiglewicz A.: Struktura i właściwości stali wysokomanganowej kształtowane w wyniku mechanicznego bliźniakowania indukowanego odkształceniem plastycznym. Rozprawa doktorska, Gliwice 2015.
9. Projekt Badawczy KBN Nr N507 069 32/1932 – Strukturalno-mechaniczne aspekty dynamicznego odkształcania materiałów metalicznych dla przemysłu samochodowego (praca niepublikowana).
10. Jabłońska M.B.: Mechanical properties and fractographic analysis of high manganese steels after dynamic deformation tests. „Archives of Metallurgy and Materials”, 2014, Vol. 59(3), 1193–1197.

2.2. MOŻLIWOŚCI POPRAWY WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH STOPÓW MAGNEZU Mg-Al ODLEWANYCH CIŚNIENIOWO

2.2.1. Identyfikacja problemu

W ostatnich latach, w celu zmniejszenia masy pojazdów, znaczną część odlewanych ciśnieniowo elementów konstrukcyjnych dla przemysłu motoryzacyjnego wykonuje się ze stopu magnezu AM50. Stop AM50 wykazuje bardzo dobre własności odlewnicze, dobrą obrabialność i odporność korozyjną, dobre własności mechaniczne, ale tylko do temperatury 120°C. Powyżej niej wszystkie te własności ulegają znacznemu pogorszeniu. Jest to związane z obecnością w strukturze stopu niskotopliwej eutektyki (α -Mg + Mg₁₇Al₁₂) oraz wydzieleni kruchej fazy międzymetalicznej Mg₁₇Al₁₂ na granicach ziaren roztworu stałego α -Mg. Zwiększenie zastosowania stopu AM50 wymaga więc poprawy własności mechanicznych, a w szczególności zwiększenia odporności na pełzanie [1, 2]. Z tych powodów prowadzone są badania mające na celu zastąpienie dotychczas stosowanego stopu AM50, stopem magnezu nowej generacji.

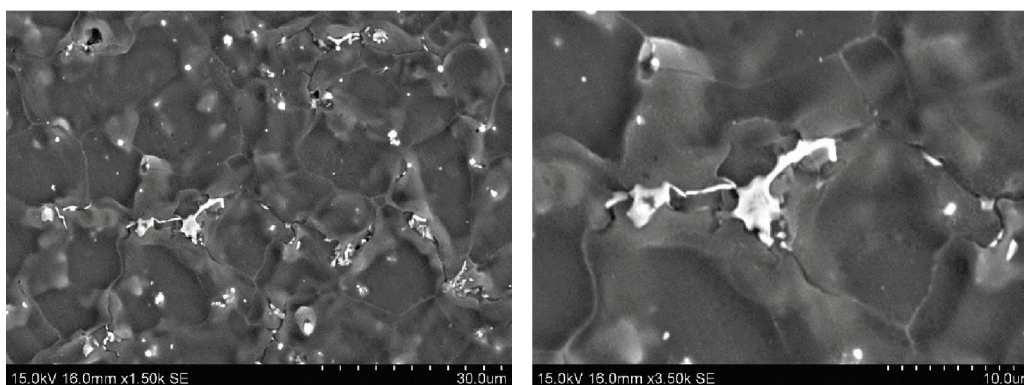
2.2.2. Zastosowana metoda badawcza

Badania przeprowadzono na trzech grupach stopów Mg-Al, Mg-Al-Zn i Mg-Al-Sr. Odlewanie ciśnieniowe wykonano na maszynach zimno- i gorącomorowych. Temperatura odlewania wynosiła 690–750°C, w zależności od odlewanej stopu. Przeprowadzono badania mikrostruktury LM i SEM, statyczną próbę rozciągania i próby pełzania.

2.2.3. Rozwiązanie

Stopy Mg-Al

Większość elementów wnętrza samochodów – np. szkielet kierownicy, kolumna kierownicy, kokpit – wykonywana jest ze stopów Mg-Al (AM50). Po odlewaniu ciśnieniowym stop AM50 charakteryzuje się strukturą roztworu stałego α -Mg z obszarami eutektyki całkowicie rozdzielonej α -Mg + $Mg_{17}Al_{12}$ (rys. 2.2.1).



Rys. 2.2.1. Mikrostruktura stopu AM50 po odlewaniu ciśnieniowym, SEM

Fig. 2.2.1. Microstructure of die casting AM50 magnesium alloy, SEM

Źródło: opracowanie własne.

Obserwuje się bardzo duże rozdrobnienie ziarna roztworu stałego (szczególnie przy powierzchni odlewu). Eutektyka całkowicie rozdzielona (*fully divorced eutectic*) charakteryzuje się całkowitym rozdzieleniem faz wchodzących w jej skład. W stopie AM50 wydzielienia fazy $Mg_{17}Al_{12}$ są otoczone obszarami roztworu stałego α -Mg. Ponadto w strukturze występują wydzielienia fazy Mn_8Al_5 . Właściwości mechaniczne stopu AM50 po odlewaniu ciśnieniowym przedstawiono w tab. 2.2.1.

Tabela 2.2.1

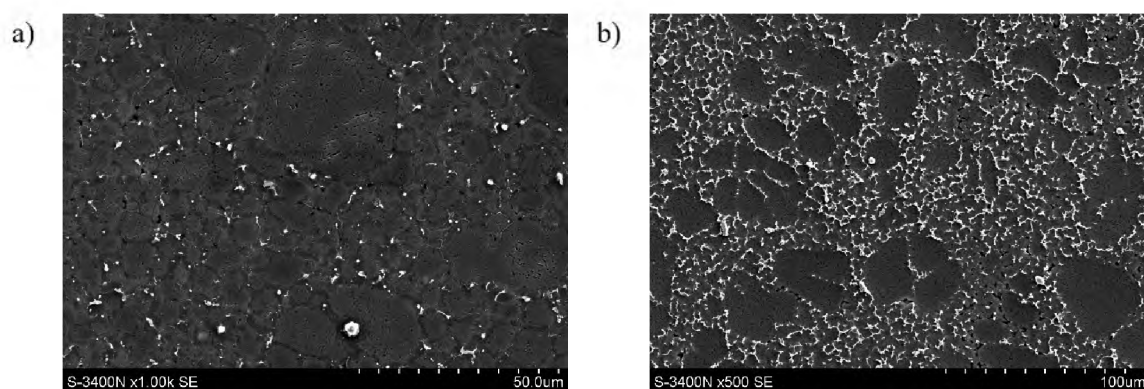
Właściwości mechaniczne stopu AM50 po odlewaniu ciśnieniowym

Stop	R_m [MPa]	$R_{0,2}$ [MPa]	A_5 [%]
AM50	200-225	90-110	12-16

Stopy Mg-Al-Zn

Zgodnie z danymi literaturowymi, poprawę właściwości mechanicznych stopu AM50 można uzyskać przez wprowadzenie Zn [3, 4]. Obecność twardej i kruchej fazy międzymetalicznej $Mg_{17}Al_{12}$ sprzyja uzyskiwaniu wysokich właściwości

wytrzymałościowych, jednak pogarsza właściwości plastyczne. Po dodaniu Zn zamiast fazy $Mg_{17}Al_{12}$ powinna się utworzyć faza $(Mg,Al)_{32}Zn_{49}$, która charakteryzuje się mniejszą twardością oraz mniejszym modułem sprężystości. Dane literaturowe nie precyzują jednak przy jakich zawartościach Zn możliwa jest zmiana składu fazowego. Badania wykazały, że dodatek Zn do stopu AM50 powoduje zmianę składu fazowego polegającą na zaniku fazy $Mg_{17}Al_{12}$ i powstawaniu fazy quasi-krystalicznej typu I przy zawartości Zn powyżej 4%. Wraz z dodatkiem Zn zwiększa się zawartość fazy quasi-krystalicznej typu I i zmniejsza się wielkość ziarna roztworu stałego α -Mg (rys. 2.2.2).



Rys. 2.2.2. Mikrostruktura stopu AM50+2% Zn (a), stopu AM50+6% Zn (b)

Fig. 2.2.2. Microstructure of AM50+2% Zn (a), AM50+6% Zn alloy (b)

Źródło: opracowanie własne.

Pojawienie się fazy typu I i wzrost jej udziału objętościowego prowadzi do zwiększenia właściwości wytrzymałościowych i zmniejszenia właściwości plastycznych (tab. 2.2.2). Poprawie ulega również odporność na pełzanie, głównie ze względu na utworzenie ciągłej siatki wydzielen w przestrzeniach międzydendrytycznych. Maksymalna temperatura pracy to około 150°C.

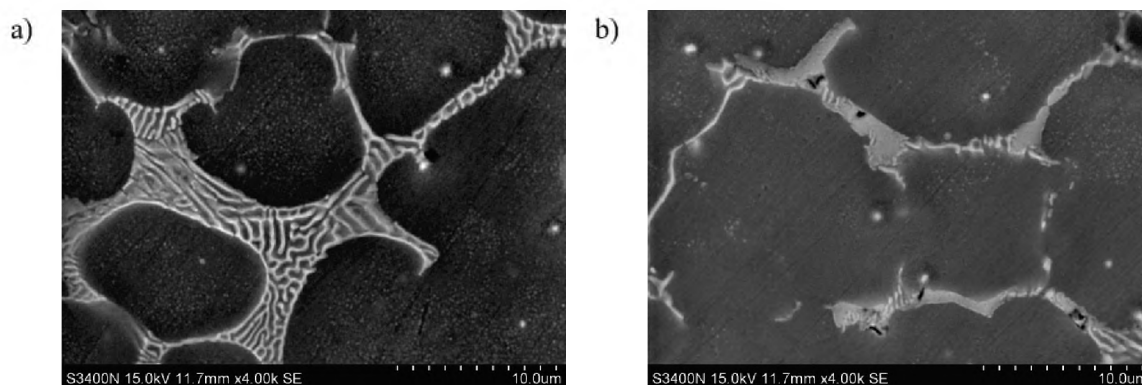
Tabela 2.2.2

Właściwości mechaniczne stopów z dodatkiem Zn po odlewaniu ciśnieniowym

Stop	R_m [MPa]	$R_{0,2}$ [MPa]	A_5 [%]
AM50+2% Zn	219	162	10,0
AM50+4% Zn	244	142	8,0
AM50+6% Zn	231	153	8,7

Stopy Mg-Al-Sr

Po odlewaniu ciśnieniowym stopu z dodatkiem 2% strontu (AJ62) na granicach ziaren występuje eutektyka α -Mg + $(\text{Al},\text{Mg})_4\text{Sr}$ (rys. 2.2.3a). Dodatkowo w odlewach grubościennych obserwowano wydzielenia fazy $\text{Al}_3\text{Mg}_{13}\text{Sr}$ (rys. 2.2.3b).



Rys. 2.2.3. Mikrostruktura stopu AJ62 po odlewaniu ciśnieniowym, SEM

Fig. 2.2.3. Microstructure of die casting AJ62 magnesium alloy, SEM

Źródło: opracowanie własne.

Odlewanie ciśnieniowe stopu AJ62 zapewnia uzyskanie jeszcze wyższych właściwości wytrzymałościowych (tab. 2.2.3). Poprawie ulega również odporność na pełzanie, co umożliwia zwiększenie maksymalnej temperatury pracy do $\sim 175^\circ\text{C}$.

Tabela 2.2.3

Właściwości mechaniczne stopu AJ62 po odlewaniu ciśnieniowym

Stop	R_m [MPa]	$R_{0,2}$ [MPa]	A_5 [%]
AJ62	248	195	7

2.2.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Prowadzone badania eksperymentalne, przy współpracy z odlewniami ciśnieniowymi zlokalizowanymi w Polsce, umożliwiły uzyskanie stopów magnezu o podwyższonej temperaturze pracy w stosunku do klasycznych stopów Mg-Al. Już nieznaczne zwiększenie temperatury pracy do 150°C zwiększa możliwości aplikacyjne stopów magnezu na wybrane elementy silników samochodowych. W przypadku stopów Mg-Al-Zn efekt ten został osiągnięty, przy czym otrzymano poprawę właściwości wytrzymałościowych w temperaturze otoczenia w porównaniu ze stopem

AM50. Natomiast w stopach Mg-Al-Sr obserwowano wzrost właściwości wytrzymałościowych i odporności na pełzanie, co umożliwia ich zastosowanie w temperaturze $\sim 175^{\circ}\text{C}$. Zaletą badanych stopów jest niski koszt pierwiastków stopowych, a także brak istotnych modyfikacji w technologii odlewania ciśnieniowego, stąd wdrożenie tych stopów do masowej produkcji nie powinno być problematyczne.

Bibliografia

1. Sahoo M., Thomas P.S.: Technology for magnesium castings: Design, Products & Applications. American Foundry Society, Schaumburg IL, USA 2011.
2. StJohn D.H., Dahle A.K., Abbott T., Nave M.D., Qian M.: Solidification of cast magnesium alloy, [in:] Kaplan H.I. (ed.): Magnesium Technology 2003, TMS, Warrendale 2003.
3. Zhang J., Guob Z.X., Pan F., Li Z., Luo X.: Effect of composition on the microstructure and mechanical properties of Mg–Zn–Al alloys. „Materials Science and Engineering A”, 2007, Vol. 456(1–2), 43–51.
4. Vogel M., Kraft O., Arzt E.: Creep behaviour of magnesium die-cast alloy ZA85. „Scripta Materialia”, 2003, Vol. 48, 985–990.

2.3. ZAAWANSOWANE TECHNOLOGIE KSZTAŁTOWANIA WYTŁOCZEK Z ŻAROWYTRZYMAŁYCH I ŻAROODPORNYCH NADSTOPÓW NIKLU

2.3.1. Identyfikacja problemu

W konstrukcjach pojazdów lądowych i powietrznych zwiększa się obecnie wykorzystanie materiałów ultralekkich i wysokoodpornych, jak stopy aluminium i magnezu, żaroodporne i żarowytrzymałe stopy niklu. Producenci zmuszeni są stosować innowacje produktowe i technologiczne, a przy tym szybko projektować oraz efektywnie przetwarzać nowoczesne materiały wsadowe na elementy pojazdów. W przypadku zaawansowanych materiałów o specjalnych właściwościach, konwencjonalne metody ich przetwarzania metodami przeróbki plastycznej stają się trudne do zaprojektowania lub wymagają nietypowych modyfikacji. Największe możliwości wytworzenia wyrobów o złożonej geometrii, cienkościennych, a tym samym lekkich, o odpowiednio aerodynamicznych kształtach i odpowiednio wytrzymałych konstrukcyjnie, daje tłoczenie na zimno blach. Poszukiwanie rozwiązań technologicznych, możliwości i procedur oceniania podatności do kształtowania materiałów wysokoodpornych stało się motywacją do badań prowadzonych nad odkształcalnością nadstopów niklu w Katedrze Technologii Materiałowych na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej w Katowicach.

2.3.2. Zastosowana metoda badawcza

W poszukiwaniach alternatywnych metod kształtowania wysokoodpornych materiałów wybranych nadstopów niklu typu Inconel, sięgnięto po metodę kształtowania cieczą – hydroforming [1]. W metodzie hydroformingu podstawą jest wykorzystanie cieczy pod ciśnieniem w miejsce jednego ze sztywnych narzędzi – matrycy lub stempla. Zapewnia to redukcję tarcia w procesie, a tym samym uzyskanie

większej odkształcalności blach lub rur rozpęczanych tą metodą. Hydroforming umożliwia uzyskanie wysokiej jakości powierzchni wyrobów, bez potrzeby dodatkowej obróbki oraz bardzo skomplikowanych kształtów wyrobów tłoczonych, które trudno wytworzyć lub nie da się uzyskać metodami klasycznego tłoczenia. Zaprojektowanie takiego procesu wytwarzania odbywało się dotychczas metodami obliczeniowymi, przy zastosowaniu doświadczeń z praktyki produkcyjnej danego wytwórcy, a dla każdej wytłoczki proces był projektowany odrębnie. Przy jakiegokolwiek zmianie parametrów procedury wytwórczej obliczenia i projektowanie rozpoczynano od nowa. Prowadzenie obliczeń projektowych dla wsadów z nadstopów niklu wiązało się z brakiem kompleksowego rozpoznania charakterystyk odkształcalności tych stopów, w tym krzywych odkształcalności granicznej dla procesów tłoczenia.

2.3.3. Rozwiązanie

Dla doboru technologii kształtowania wytłoczek z nadstopów niklu naturalne jest wykorzystanie technik szybkiego prototypowania, technik modelowania numerycznego (np. metodą elementów skończonych MES) i komputerowej symulacji procesów. Aby efektywnie stosować te narzędzia, potrzebne są modele materiałowe dla wsadów w postaci blach cienkich oraz sprawdzone oprogramowanie komputerowe do symulacji procesów tłoczenia (np. dynaform). Te rozwiązania są standardowo stosowane w motoryzacji, jednak w lotnictwie nie były. Stąd zrealizowano projekt rozwojowy [2] i specjalny projekt kluczowy [3], dedykowane tym zagadnieniom i mające na celu usprawnienie projektowania procesów technologicznych w lotnictwie. Wiele publikacji [4–12], będących pokłosiem tego projektu, wniosło nowe, dobre praktyki do przemysłu lotniczego. Przykładem weryfikującym rozpoznane problemy wytwarzania wyrobów tłoczonych stało się opracowanie najbardziej efektywnego sposobu kształtowania pokrywy sprężarki silnika lotniczego – stożka (rys. 2.3.1) z blachy cenniejszej, z nadstopu niklu Inconel 625. W doborze technologii tłoczenia dla tego wyrobu zastosowano (opracowane w katedrze) procedury oceny odkształcalności blach i wytyczne dla komputerowego wspomaganie procesu projektowania.



Rys. 2.3.1. Wytłoczka przemysłowa – pokrywa sprężarki silnika lotniczego – stożek, wykonana z blachy o grubości 0,45 mm ze stopu Inconel 625

Fig. 2.3.1. Industrial drawpiece – aircraft engine compressor cover – cone, made of 0.45 mm thick Inconel 625 alloy

Źródło: opracowanie własne.

Wyniki badań opisano szczegółowo w publikacjach [4–12]. W efekcie tych badań dokonano doboru optymalnego oprogramowania do symulacji procesów tłoczenia, a konkretnie wybrano oprogramowanie DYNAFORM w wersji 5.9. Ponadto opracowano autorską procedurę oceny odkształcalności materiałów wsadowych, która wskazuje schemat postępowania przy doborze technologii wytwarzania dla dowolnych elementów tłoczonych, zarówno w przemyśle motoryzacyjnym, jak i lotniczym, i ma charakter uniwersalny [13–18]. Zgromadzono dane do modeli materiałowych dla blach z wybranych nadstopów niklu typu Inconel, które dotychczas nie były określone, uzyskano usprawnienie procesu projektowania wytwarzania elementu tłoczonego z nadstopu niklu.

Niniejszy artykuł stanowi ofertę Katedry Technologii Materiałowych Politechniki Śląskiej na wykonanie badań charakterystyk właściwości mechanicznych i technologicznych materiałów metalicznych, oceny struktury i temperatur przemian charakterystycznych, na prowadzenie badań symulacyjnych metodą MES (elementów skończonych), wspomaganie procesów projektowania technologii wytwarzania i przetwarzania materiałów metalicznych, a szczególnie w zakresie procesów tłoczenia, zaawansowanych metod przeróbki plastycznej blach z materiałów wysoko odpornych, w tym nowoczesnych stali wysokowytrzymałych, żaroodpornych i żarowytrzymałych stopów, jak np. Inconel czy nowo zaprojektowanych materiałów funkcjonalnych na bazie aluminium z udziałem faz międzymetalicznych [19] oraz materiałów ultralekkich, jak np. stopy Mg-Li [20]. Oferta obejmuje również dobór metod nanoszenia powłok ochronnych, parametrów tych procesów i właściwości powłok wytwarzanych z materiałów wysokoodpornych lub na podłożach z tych materiałów [21].

2.3.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Dzięki realizacji projektu rozwojowego oraz bazując na badaniach nadstopów niklu uzyskano uniwersalną wiedzę i doświadczenie dotyczące tego jak wspomagać się komputerowo i szybko projektować technologie wytwarzania dla wysokoodpornych materiałów. Prezentowane rozwiązanie i publikacje mają charakter aplikacyjny, wychodząc na przeciw potrzebom przemysłu.

Bibliografia

1. Hycza-Michalska M.: Hydroforming jako nowoczesna metoda kształtowania elementów karoserii samochodowej. „Hutnik – Wiadomości Hutnicze”, 2007, Vol. 74(5), 255–259.
2. Projekt Rozwojowy NCBR w programie INNOTECH, nr N R15 0042 06 „Opracowanie metod komputerowego wspomaganie projektowania procesów tłoczenia wyrobów dla przemysłu lotniczego”, 2009–2013.
3. Indywidualny projekt kluczowy: „Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym”, 2008-2015 w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka, Priorytet 1. Badania i rozwój nowoczesnych technologii, Działanie 1.1. Wsparcie badań naukowych dla budowy gospodarki opartej na wiedzy, Poddziałanie 1.1.2. Strategiczne programy badań naukowych i prac rozwojowych.
4. Hycza-Michalska M.: Drawability of advanced high strength steel and creep-resisting nickel superalloys. „Steel Research International”, 2010, Vol. 81(9), 817–820.
5. Hycza-Michalska M., Płonka P., Mrugała T.: Analiza podatności do tłoczenia stali żarowytrzymałych i żaroodpornych stopów niklu stosowanych na konstrukcje silników lotniczych. „Polska Metalurgia w latach 2006–2010”, Komitet Metalurgii Polskiej Akademii Nauk, Kraków 2010.
6. Hycza-Michalska M.: Badania podatności blach i rur spawanych laserowo do kształtowania cieżką. „Polska Metalurgia w latach 2006–2010”, Komitet Metalurgii Polskiej Akademii Nauk, Kraków 2010.
7. Hycza-Michalska M.: Badania technologicznej plastyczności nadstopów niklu w procesie hydromechanicznego kształtowania stożka. „Hutnik-Wiadomości Hutnicze”, 2011, Vol. 78(8), 625–628.
8. Hycza-Michalska M.: Physical and Numerical Research on Drawability of Nickel Superalloys, [in:] Kusiak J., Majta J., Szeliga D. (ed.): Metal Forming 2012. Proceedings of the 14th International Conference on Metal Forming, Krakow, Poland, September 16–19, 2012, Wiley-VCH Verlag, 2012.

9. Hycza-Michalska M.: Wpływ warunków smarowania i chropowatości powierzchni wsadu na rezultaty hydromechanicznego kształtowania blach z nadstopów niklu. „Hutnik-Wiadomości Hutnicze”, 2012, Vol. 79(8), 595–599.
10. Hycza-Michalska M.: Badania technologicznej plastyczności blach cienkich przy zastosowaniu analizatora odkształceń AutoGrid®. „Hutnik-Wiadomości Hutnicze” 2013, Vol. 80(8), 545–549.
11. Hycza-Michalska M.: Research on mechanical properties of thin sheet blanks made of creep-resisting nickel superalloys. „Solid State Phenomena”, 2014, Vol. 212, 259–262.
12. Hycza-Michalska M.: Application of a Digital Strain Analyzer AutoGrid at Thin Sheet Metals Mechanical Characteristics Preparation and Assessment of their Drawability. „Solid State Phenomena”, 2016, Vol. 246, 75–78.
13. Hycza-Michalska M., Hojny M., Jędrzejczyk D.: Zastosowanie systemów fotogrametrycznych i symulacji w procesie projektowania oraz weryfikacji narzędzi do procesu tłoczenia zlewozmywaka. „Hutnik-Wiadomości Hutnicze”, 2016, Vol. 83(1), 40–46.
14. Hycza-Michalska M.: Research on liquid forming process of nickel superalloys thin sheet metals. „Archives of Metallurgy and Materials”, 2017, Vol. 62(4), 2355–2358.
15. Hycza-Michalska M.: Investigations of the structure and properties of Inconel alloys after hydromechanical forming. „27th International Conference on Metallurgy and Materials”, May 23rd-25th, 2018, Brno, Czech Republic, Conference proceedings, Ostrava, Tanger 2018.
16. Hycza-Michalska M.: Komputerowo wspomagane metody przewidywania zjawisk ograniczających kształtowanie blach. „Hutnik-Wiadomości Hutnicze”, 2018, Vol. 85(8), 264–266.
17. Hycza-Michalska M.: Results of searching for innovative solutions to increase the formability of thin sheets in the deep drawing process of vehicle components. “28th International Conference on Metallurgy and Materials, May 22nd-24th, 2019, Brno, Czech Republic, Conference proceedings, Ostrava, Tanger 2019.
18. Hycza-Michalska M.: Physical and numerical modeling of the manufacturing process of a complex shape pressed element from a nickel superalloy. „Archives of Metallurgy and Materials”, 2020, Vol. 65(1), 215–218.
19. Jabłońska M.B., Hetmańczyk M., Bernstock-Kopaczyńska E., Moskal G., Śmiglewicz A.: Opracowanie podstaw technologicznych wytwarzania i przetwarzania nowych tworzyw funkcjonalnych na bazie Al z udziałem faz międzymetalicznych, Monografia z realizacji projektu „Zaawansowane Materiały i Technologie Ich Wytwarzania”. Projekt strategiczny POIG 1.1.2 zrealizowany w latach 2010–2014, Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice 2014.
20. Śliwa R., Balawender T., Hadasik E., Kuc D., Gontarz A., Korbel A., Bochniak W.: Metal forming of lightweight magnesium alloys for aviation applications. “Archives of Metallurgy and Materials”, 2017, Vol. 62(3), 1559–1566.
21. Witala B., Swadźba L., Hetmańczyk M., Mendala B., Moskal G., Swadźba R., Komandera Ł.: Influence of process parameters on the microstructure of aluminide coatings obtained by VPA on directionally solidified Ni superalloy. „41th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films”, April 28-May 02, 2014, San Diego, CA, USA.

2.4. ULTRALEKKIE STOPY Mg-Li DO ZASTOSOWAŃ W PRZEMYŚLE LOTNICZYM

2.4.1. Identyfikacja problemu

W zakresie rozwoju nowoczesnych, ultralekkich konstrukcji metalowych rosnące znaczenie mają stopy Mg-Li z dodatkiem Al. Dodatek ten skutkuje pojawieniem się w strukturze heksagonalnej fazy δ , ciągłej fazy λ oraz międzymetalicznego związku $AlLi$ (η) – twardej i będącej podstawą utwardzania wydzieleniowego. Cechą szczególną stopów magnezu z litem jest to, że każdy procent litu zmniejsza gęstość osnowy. Własności jednostkowe stopów (w odniesieniu do gęstości) mogą więc być podwyższone o co najmniej kilka procent w odniesieniu do stopów konwencjonalnych. Charakterystyczne cechy stopów Mg-Li-Al to wysoka sztywność i dobra odkształcalność, która występuje także w niskich temperaturach [1–4]. Obecnie stopy magnezu z litem i aluminium nie są powszechnie stosowane, chociaż nieliczne stopy o dużej zawartości Li znalazły zastosowanie (na obudowy komputerów w programie Saturn, pokrywy obudów w programie Gemini, w pociskach Minuteman oraz części przyrządów celowniczych wyrzutni pocisków WOT) [4]. Powodem tego są ograniczone własności mechaniczne, przede wszystkim w stanie lanym, w wyniku tworzenia się gruboziarnistej mikrostruktury odlewów w połączeniu z dużą niejednorodnością. Jedną z modyfikacji stopów Mg-Li jest proces polegający na wprowadzeniu do ciekłego stopu modyfikatorów w celu uzyskania drobnoziarnistej mikrostruktury odlewów [5, 6].

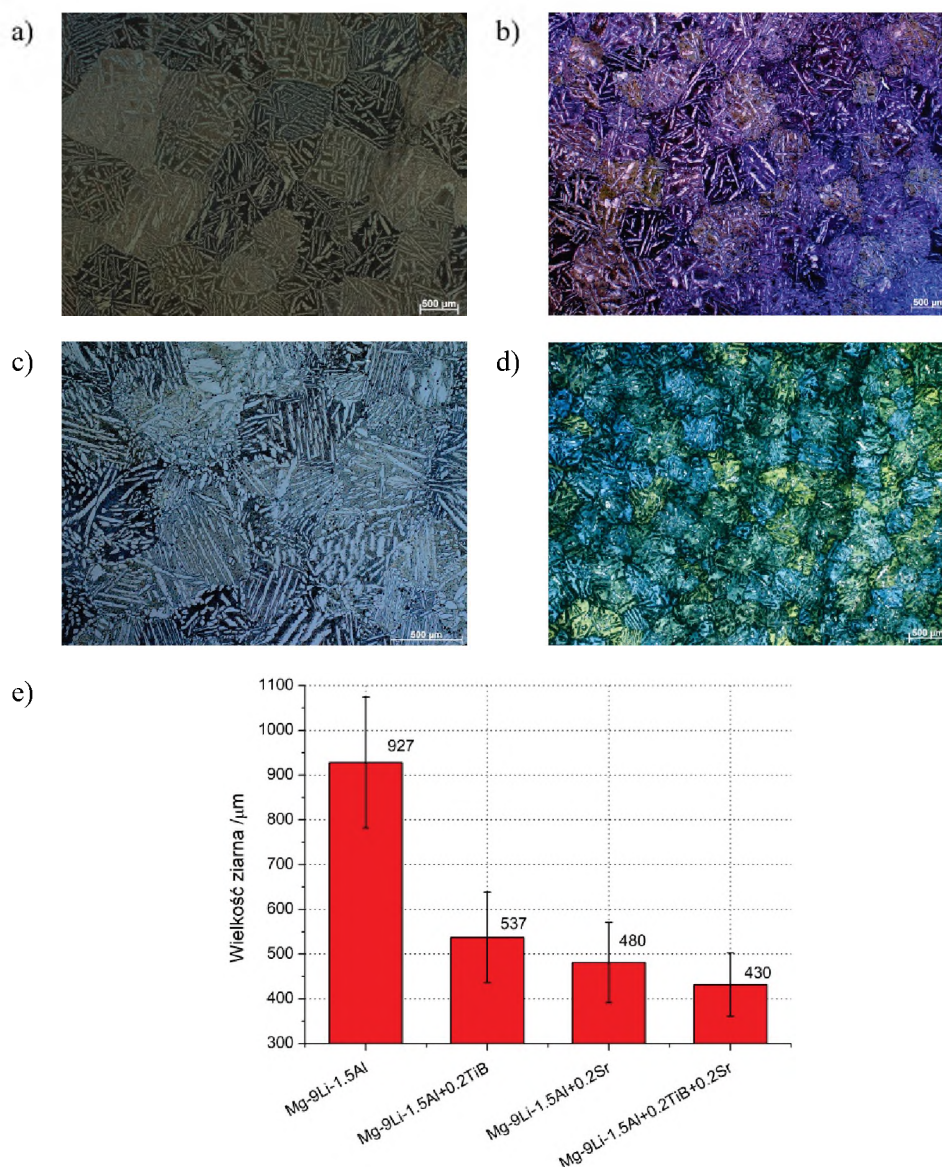
2.4.2. Zastosowana metoda badawcza

Na podstawie danych, zebranych w toku wstępnych badań własnych procesów wydzieleniowych zachodzących w trakcie krystalizacji odlewniczych ultralekkich stopów Mg-Li-Al modyfikowanych Ti, B i Sr możliwe jest otrzymanie pożądanej

mikrostruktury tych stopów przez topienie i odlew w indukcyjnym piecu próżniowym, co prowadzi do osiągnięcia korzystnych właściwości mechanicznych.

2.4.3. Rozwiązanie

Dzięki zastosowaniu modyfikatorów w postaci Ti, B i Sr możliwe jest rozdrobnienie struktury odlewniczych stopów Mg-Li. Na rys. 2.4.1 przedstawiono



Rys. 2.4.1. Mikrostruktura stopu Mg-9Li-1.5Al: a) niemodyfikowanego, b) modyfikowanego TiB, c) modyfikowanego Sr, d) modyfikowanego TiB+Sr, e) wielkość ziarna

Fig. 2.4.1. Microstructure of the Mg-9Li-1.5Al alloy: a) unmodified, b) modified by TiB, c) modified by Sr, d) modified by TiB+Sr, e) grainsize

Źródło: opracowanie własne.

mikrostrukturę stopu Mg-9Li-1.5Al modyfikowanego Ti, B i Sr. W wyniku przeprowadzonej modyfikacji struktury wielkość ziarna zmniejszyła się z 930 μm dla stopu niemodyfikowanego do ok. 430 μm modyfikowanego TiB i Sr.

Zmiana wielkości ziarna badanych stopów Mg-Li wpływa na zmianę własności mechanicznych. Na rys. 2.4.2 przedstawiono wpływ modyfikatora na wytrzymałość na ściskanie stopu Mg-9Li-1.5Al. W wyniku modyfikacji Sr struktury uzyskano poprawę wytrzymałości na ściskanie o ok. 18%.



Rys. 2.4.2. Wytrzymałość na ściskanie R_c stopu Mg-9Li-1.5Al

Fig. 2.4.2. Compressive strength R_c of Mg-9Li-1.5Al alloy

Źródło: opracowanie własne.

2.4.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Mimo tak wielkiej dominacji stali jako tworzywa konstrukcyjnego, nade wszystko ze względu na znaczną gęstość tego materiału, zainteresowanie lekkimi materiałami konstrukcyjnymi stale rośnie. Stopy metali lekkich, a wśród nich magnezu z litem, odgrywają tu pierwszoplanową rolę.

Na głównego odbiorcę stopów magnezu, prócz przemysłu: lotniczego, kosmicznego, medycznego, sportowego, wyrasta przemysł motoryzacyjny, który systematycznie zwiększa liczbę podzespołów wytwarzanych ze stopów Mg, zmniejszając tym samym masę końcową pojazdów, co znacząco wpływa na zmniejszenie zużycia paliw oraz emisji szkodliwych związków do atmosfery.

Bibliografia

1. Król M.: Magnesium-Lithium Alloys with TiB and Sr Additions. „Journal of Thermal Analysis and Calorimetry”, 2019, Vol. 138, 4237–4245.
2. Król M.: Solidification Characteristics of Mg-Li-Al Alloys, Heat Treatment and Plastic Deformation of Non-Ferrous Alloys. „Solid State Phenomena”, 2018, Vol. 275, 41–52.
3. Król M., Mikuszewski T., Kuc D., Tański T., Hadasik E.: Thermal Assessment Of Modified Ultra-Light Magnesium-Lithium Alloys. „Archives of Metallurgy and Materials”, 2017, Vol. 62(4), 2433–2440.
4. Dziadoń A.: Magnez i jego stopy. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2012.
5. Król M.: Effect of Grain Refinements on The Microstructure and Thermal Behaviour of Mg-Li-Al Alloy. „Journal of Thermal Analysis and Calorimetry”, 2018, Vol. 133, 237–246.
6. Król M., Snopiński P., Pagáč M., Hajnyš J., Petrů J.: Hot Deformation Treatment of Grain-Modified Mg–Li Alloy. „Materials”, 2020, Vol. 13(20), 4557.

2.5. INTELIGENTNE MEMBRANY GRZEWCZE JAKO INTEGRALNY ELEMENT NOWOCZESNYCH KOMPOZYTÓW WIELOWARSTWOWYCH

2.5.1. Identyfikacja problemu

Dynamiczny rozwój sektorów lotniczego i motoryzacyjnego wiąże się ze stałym wzrostem wymagań stawianych materiałom przeznaczonym na konstrukcję maszyn i urządzeń z nimi związanych. Jedne z kluczowych kryteriów doboru materiałów znajdujących użycie w tych sektorach to niska masa i niezawodność w ekstremalnych warunkach pracy [1–4]. Pełna kontrola warunków sieciowania gwarantuje zakładany pakiet własności użytkowych, a brak konieczności stosowania drogiego osprzętu, w postaci np. form, obniża koszt wytwarzania [1, 3]. Natomiast opcjonalna możliwość detekcji ewentualnych uszkodzeń staje się odpowiedzią na realne zapotrzebowania wskazanego rynku. Pozyskanie atrakcyjnych rozwiązań materiałowych wiąże się z koniecznością zaprojektowania odpowiedniej struktury nośnej i wyboru odpowiednich komponentów materiału kompozytowego. Opracowanie zaawansowanych bezpiecznych i komfortowych materiałów dla lotnictwa czy motoryzacji stało się priorytetem w ostatnich latach. W związku z tym, zastosowanie w tych rozwiązaniach inteligentnych membran grzewczych otwiera nowe możliwości aplikacyjne. Gotowe do użytku półfabrykaty kompozytowe, niewymagające kosztownego osprzętu, mogą służyć także jako materiały naprawcze już istniejących konstrukcji czy elementów maszyn.

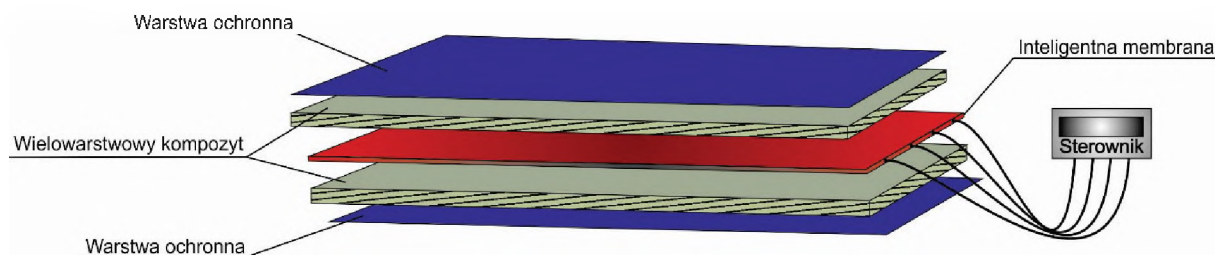
2.5.2. Zastosowana metoda badawcza

Opracowano autorski system formowania inteligentnych membran grzewczych, wykorzystując do tego celu między innymi odlewanie, w tym odśrodkowe, oraz sitodruk. Wytypowane komponenty składowe wymagały odpowiednich aktywacji

w kontekście pozyskania wysokiej jakości połączenia między nimi, zarówno na polu faza wzmacniająca – osnowa, jaki i warstwa do warstwy. Opracowanie inteligentnej membrany wymaga licznych działań poznawczych. Do jej wytworzenia wykorzystano bezpieczne materiały przewodzące o osnowie polimerowej. Zastosowane w pracach rozwiązania materiałowe oraz wielowarstwowa budowa membrany pozwoliły pozyskać produkt o odpowiedniej (obecnie unikatowej jak dla tych wyrobów) sprężystości, umożliwiającej wytwarzanie elementów o skomplikowanym kształcie i/lub reperacji uszkodzeń wymagających precyzyjnego dopasowania przysłowiowej „łaty”.

2.5.3. Rozwiązanie

Opracowana membrana będzie wyposażona w system umożliwiający podgrzewanie struktury z kontrolą temperatury i opcjonalnym systemem akwizycji przerwania poszycia. Na etapie prac przemysłowych i rozwojowych zostanie wykorzystane nowoczesne oprogramowanie symulacyjne z rodziny produktów ANSYS [5]. Za pomocą numerycznej mechaniki płynów (CFD) zostanie określony rozptyw ciepła w opracowywanej membranie podczas procesu sieciowania kompozytów wielowarstwowych. Wielowariantowe symulacje komputerowe pozwolą na opracowanie odpowiedniego rozkładu fazy wzmacniającej, odpowiedzialnej za równomierny rozkład temperatury oraz odpowiednie umiejscowienie czujników temperatury. Właściwe ich ułożenie w opracowywanej membranie będzie dostosowane do danej potrzeby – minimalnej liczby punktów pomiarowych wymagających śledzenia. Jednocześnie, przy wykorzystaniu numerycznej mechaniki płynów i opracowaniu bliźniaka cyfrowego (*digital twin*) będzie możliwe spersonalizowanie membran do konkretnych zastosowań [6–8]. Dodatkowo, przez odpowiednią liczbę pomiarów cyfrowy model pozwoli przewidzieć potencjalne miejsce ewentualnych awarii. Przykładowy schemat aplikacji membrany w wielowarstwowym materiale kompozytowym przedstawiono na rys. 2.5.1.



Rys. 2.5.1. Schemat wielowarstwowego kompozytu wraz z inteligentną membraną grzewczą

Fig. 2.5.1. Diagram of a multi-layer composite with an intelligent heating membrane

Źródło: opracowanie własne.

2.5.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Zaproponowany projekt wielowarstwowego kompozytu wraz z inteligentną membraną grzewczą stanowi nowe (alternatywne) i inteligentne rozwiązanie spełniające ciągle rosnące wymagania przemysłu lotniczego czy motoryzacyjnego. Możliwość pełnej kontroli procesu sieciowania (temperatury i ciśnienia) oraz dalsze monitorowanie kompozytu podczas jego eksploatacji gwarantuje duży potencjał aplikacyjny i odpowiada na realne zapotrzebowanie rynku. Realizacja ustalonych przez zespół dalszych prac i badań dopełni charakterystyki gotowego produktu, umożliwiając jego przyszłościowe wdrożenie, mocno wpisujące się w POB3 – Materiały Przyszłości.

Bibliografia

1. McIlhagger A., Archer E., McIlhagger R.: Manufacturing processes for composite materials and components for aerospace applications, [in:] Irving P.E., Soutis P. (ed.): Polymer Composites in the Aerospace Industry, Woodhead Publishing, 2015.
2. Xiao-SuYi: Development of multifunctional composites for aerospace application, [in:] Friedrich K., Breuer U. (ed.): Multifunctionality of Polymer Composites: Challenges and New Solutions, Elsevier Inc., 2015.
3. Campbell F.C.: Structural composite materials. ASM International, Ohio 2010.
4. Smurov M.Y., Ksenofontova T.Y., Gubenko A.V., Staroselets V.G.: Comparative Analysis of Innovative Materials Application in Aircraft Building in Different Countries. „International Journal of Applied Engineering Research”, 2017, Vol. 12(3), 394–401.
5. Fluent Documentation, ANSYS Help, Version 18.2.
6. Versteeg H.K., Malalasekera W.: An introduction to computational fluid dynamics. Pearson Education Limited, 1995.
7. Patankar S.: Numerical Heat Transfer and Fluid Flow. McGraw-Hill, 1980
8. Szargut J.: Numeryczne modelowanie pól temperatury. WNT, 1992.

2.6. UKŁADY O NANOMETRYCZNEJ GRUBOŚCI WARSTW WYTWORZONE METODĄ ELEKTROCHEMICZNĄ

2.6.1. Identyfikacja problemu

Prace badawcze dotyczyły problematyki wytworzenia wielowarstwowych układów o zmiennej liczbie i grubości warstw. Wielo- i cienkowarstwowe układy metalowe stanowią specjalną grupę materiałów o szczególnych własnościach (mechanicznych, optycznych, elektrycznych, magnetycznych) w porównaniu z materiałami tradycyjnymi. Odpowiednio zaprojektowane układy wielowarstwowe mogą z powodzeniem być stosowane do tłumienia fal elektromagnetycznych [1], jak również wykazywać efekt gigantycznego magnetooporu (GMR) [2]. Magnetyczne układy wielowarstwowe składają się z naprzemiennych warstw komponentów ferromagnetycznych i nieferromagnetycznych o grubości nanometrycznej. Warstwy ferromagnetyczne, które stanowią ferromagnetyczne metale przejściowe, takie jak Co, Fe, Ni lub ich stopy (np. CoFe, NiFe i CoNi), są oddzielone warstwami pośrednimi z metali nieferromagnetycznych, takich jak Cu, Cr, Au, Mn itp. [3].

Istnieją różne metody uzyskiwania układów wielowarstwowych [4, 5]. Obecnie układy nanostrukturalne, potrzebne do przygotowania czujników GMR na skalę przemysłową, są wytwarzane metodami rozpylania pola magnetycznego i epitaksji z wiązek molekularnych. Metody te, choć dają bardzo precyzyjne wyniki, są skomplikowane i drogie. Z tego powodu przedmiotem aktualnych badań jest nakładanie cienkich warstw metodami galwanicznymi, które są proste i znacznie bardziej ekonomiczne. Jednak warunki osadzania elektrolitycznego, m.in. takie jak: rodzaj i skład elektrolitu, pH roztworu, gęstość prądu stosowanego w procesie oraz temperatura, wpływają na grubość otrzymanych warstw, a co za tym idzie na całkowitą grubość układu, co znajduje odzwierciedlenie we własnościach otrzymanych układów wielowarstwowych [6, 7].

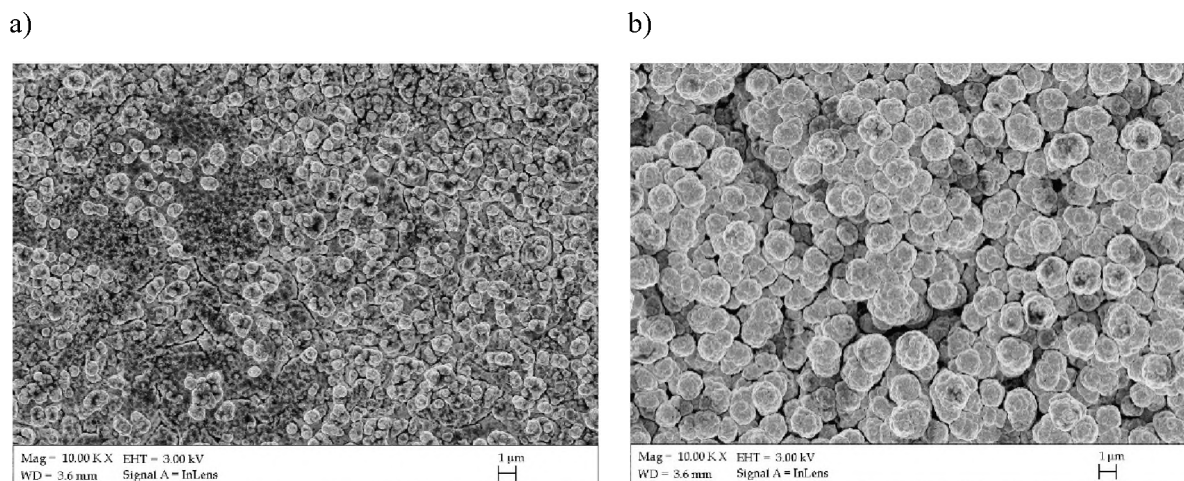
2.6.2. Zastosowana metoda badawcza

W ramach badań wytworzonych metodą elektrochemiczną wielowarstwowych układów złożonych z naprzemiennych warstw Fe/Cu, Cu/Ni, Cu/Co określono grubość warstw za pomocą skaningowego transmisyjnego mikroskopu elektronowego oraz wykorzystując metodę dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego przy stałym kącie padania (GIXRD). Odporność korozyjną wielowarstwowych układów o nanometrycznej grubości warstw zbadano za pomocą badań elektrochemicznych dla układów Cu/Co. Pomiaru własności magnetycznych wykonano dla układów Fe/Cu oraz Cu/Ni, wykorzystując magnetometr wibracyjny, badanie efektu gigantycznego magnetooporu układu Cu/Ni przeprowadzono zaś z użyciem systemu do pomiaru własności fizycznych (PPMS). Badania obejmowały również obserwacje morfologii oraz topografii powierzchni wytworzonych materiałów wykorzystując mikroskopię optyczną, skaningową oraz sił atomowych.

2.6.3. Wyniki badań

Metodą elektrochemiczną można wytworzyć układy wielowarstwowe o nanometrycznej grubości warstw, które charakteryzują się zwartą i jednorodną strukturą [8]. Obrazy mikroskopowe warstwy powierzchniowej układu wielowarstwowego Cu/Ni, w zależności od czasu osadzania, przedstawiono na rys. 2.6.1. Liczba osadzonych warstw i ich grubość mają bezpośredni wpływ na odporność korozyjną układów wielowarstwowych oraz własności magnetyczne [9, 10]. Rysunek 2.6.2 przedstawia zmiany potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu i krzywych polaryzacyjnych dla wielowarstwowych układów Cu/Co w 3,5% roztworze NaCl, w temperaturze 25°C. Potencjał obwodu otwartego (rys. 2.6.2a) dla wszystkich próbek przyjmuje wartości ujemne wraz z czasem zanurzenia, zatem badane układy nie są całkowicie odporne na korozję. Rysunek 2.6.2b krzywych polaryzacji pokazuje różnice w potencjale korozyjnym dla poszczególnych próbek. Potencjał korozyjny zmienił się z -0,53 V dla próbki nr 2, -0,50 V dla próbki nr 4 na -0,47 V dla próbki nr 5. Tym samym próbka nr 5 ma wyższą odporność na korozję niż próbki nr 2 i nr 4. Prawdopodobnie jest to wynikiem tego, że próbka nr 5 ma największą liczbę pojedynczych warstw, a układ wielowarstwowy próbki jest najgrubszy. Próbka nr 2 natomiast wykazuje najniższą odporność korozyjną spośród

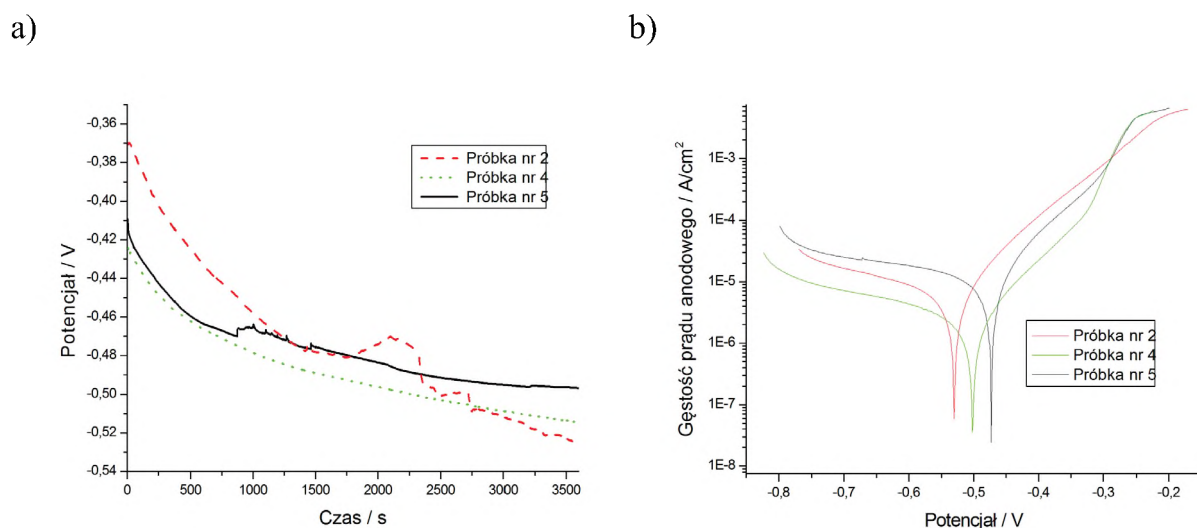
badanych próbek ze względu na najcieńszy układ wielowarstwowy w zestawie próbek. Obserwacje mikroskopowe wskazują, że układy Co/Cu w agresywnym środowisku chlorków ulegają degradacji, łuszczeniu się warstw oraz następuje selektywna korozja, co wyklucza stosowanie tych materiałów w środowisku chlorkowym.



Rys. 2.6.1. Obrazy SEM warstwy Cu w układzie Cu/Ni, grubość pojedynczej warstwy (a) 5 nm i (b) 12 nm, 10,000x

Fig. 2.6.1. SEM images of Cu layer in Cu/Ni system, a single layer thickness is (a) 5 nm and (b) 12 nm, 10,000x

Źródło: [8].



Rys. 2.6.2. Zmiana potencjału obwodu otwartego w czasie (a) i krzywe polaryzacji (b) dla wielowarstwowych układów Cu/Co w 3,5% roztworze NaCl w 25°C

Fig. 2.6.2. Variation in the open-circuit potential with time (a) and polarization curves (b) for Cu/Co multilayer systems in 3.5 % NaCl solution at 25°C

Źródło: [10].

Wyniki badań własności magnetycznych wykazały, że wytworzone materiały można zaliczyć do materiałów magnetycznie miękkich. Wraz ze wzrostem grubości warstwy od 12 nm do 25 nm moment magnetyczny zwiększył się z 0,005 T do 0,012 T. Badania wytworzonych systemów wielowarstwowych nie wykazały występowania efektu gigantycznego magnetooporu, niezależnie od grubości i liczby nałożonych warstw. Według literatury [11, 12] występowanie zjawiska GMR zależy od całkowitej grubości układu wielowarstwowego. Gigantyczny magnetoopór układów wielowarstwowych bardzo zwiększa się wraz ze wzrostem liczby dwuwarstw [11]. Wpływ na GMR ma również grubość warstw magnetycznej i niemagnetycznej.

2.6.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Rosnące zapotrzebowanie na materiały cienkowarstwowe wpływa na rozwój technologii ich wytwarzania oraz wiele potencjalnych zastosowań. Własności tych materiałów (np. magnetyczne) mogą znaleźć nowe zastosowania i rozwiązać istniejące ograniczenia. Prace badawcze obejmują projektowanie i wytwarzanie wielowarstwowych układów o nanometrycznej grubości warstw do tłumienia pól elektromagnetycznych. Podejmowane są próby wyjaśnienia, jak na efekt tłumienia wpływać będą zjawiska gigantycznego magnetooporu GMR oraz gigantycznej magnetoimpedancji GMI, które mogą być wywołane w warstwach nanometrycznych.

Bibliografia

1. Spilka M., Kania A., Nowosielski R., Maciej A.: Fabrication and selected properties of multilayer Fe/Cu systems. „Metalurgija”, 2017, Vol. 56(3–4), 389–392.
2. Rafaja D., Schimpf C., Schucknecht T., Klemm V., Peter L., Bakonyi I.: Microstructure formation in electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers with GMR effect: influence of current density during the magnetic layer deposition. „Acta Materialia”, 2011, Vol. 59(8), 2992–3001.
3. Sahin T., Kockar H., Alper M.: Properties of electrodeposited CoFe/Cu multilayers: The effect of Cu layer thickness. „Journal of Magnetism and Magnetic Materials”, 2015, Vol. 373, 128–131.

4. Duś-Sitek M., Nabiątek M., Gałorowska B.: Correlation between physical properties of superlattices obtained by means of electrochemical deposition method and ion spraying. „Optica Applicata”, 2009, Vol. 39(4), 645–653.
5. Zhou Q., Xie J.Y., Wang F., Huang P., Xu K.W., Lu T.J.: The mechanical behavior of nanoscale metallic multilayers: A survey. „Acta Mechanica Sinica”, 2015, Vol. 31(3), 319–337.
6. Takane N., Narita H., Liu X., Arai S.: Magnetic properties and microstructure of electrodeposited Co/Cu multilayers, „Electrochemistry”, 2013, Vol. 81(12), 966–970.
7. Mathur J., Gupta M.: Effect of electrodeposition parameters on morphology of copper thin films. „IOSR Journal of Engineering”, 2015, Vol. 3(8), 55–61.
8. Spilka M., Babilas R., Ratuszek W., Kowalska J., Matus K.: Fabrication of multilayer Cu/Ni systems with nanometric layers by electrolysis method. „Archives of Metallurgy and Materials”, 2018, Vol. 63(4), 2067–2073.
9. Spilka M., Babilas R., Gębara P., Śniadecki Z.: The influence of thickness and number of layers on selected properties of Cu/Ni systems. „Acta Physica Polonica A”, 2019, Vol. 135(2), 172–176.
10. Spilka M., Łoński W., Babilas R.: Corrosion properties of electrodeposited Cu/Co multilayers. „Metalurgija”, 2021, Vol. 60(1–2), 39–42.
11. Rajasekaran N., Mohan S.: Giant magnetoresistance in electrodeposited film: current status and the influence of parameters. „Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences”, 2012, Vol. 37(3), 158–180.
12. Kuru H., Kockar H., Alper M.: Characterizations of NiCu/Cu multilayers: dependence of nonmagnetic layer thickness. „Journal of Superconductivity and Novel Magnetism”, 2013, Vol. 26, 779–784.

2.7. MATERIAŁY KONSTRUKCYJNE I FUNKCJONALNE NA OSNOWIE TYTANU

2.7.1. Identyfikacja problemu

Tytan – metal lekki i bardzo wytrzymały, o najwyższej wśród metali wytrzymałości względnej, wyjątkowej odporności korozyjnej w większości agresywnych środowisk i obojętny biologicznie, jest materiałem wyjątkowym [1–3]. Z innymi metalami, których sumaryczne stężenie sięga nawet kilkadziesiąt procent, tworzy stopy o wyjątkowych właściwościach. Są one wykorzystywane w zróżnicowanych obszarach. Obok największej grupy klasycznych, wysokowytrzymałych stopów konstrukcyjnych są to m.in.: wyjątkowo odporne na korozję stopy z palladem lub z niklem i molibdenem, stopy z niobem o właściwościach nadprzewodzących, biogodne stopy z aluminium, żelazem i niobem stosowane w medycynie, supertwarde, odporne na ścieranie i przeznaczone na implanty stopy tytanu ze złotem, stopy tytanu z niklem, charakteryzujące się pamięcią kształtu, spowodowaną odwracalną przemianą martenzytyczną, stopy z żelazem i manganem do magazynowania wodoru oraz stopy na podstawie uporządkowanej fazy międzymetalicznej TiAl jako alternatywa dla ciężkich i drogich nadstopów niklu.

Dzięki tym unikatowym właściwościom tytan i stopy tytanu znalazły szerokie zastosowanie w lotnictwie cywilnym i wojskowym, chemii, medycynie, energetyce konwencjonalnej i jądrowej, sporcie oraz rekreacji, architekturze, motoryzacji, a także w produkcji opraw okularów, zegarków i biżuterii [1–3].

Głównymi czynnikami ograniczającymi powszechne wykorzystanie tytanu i stopów tytanu są:

- znacznie wyższe w porównaniu ze stalą i stopami aluminium koszty wytwarzania, na które składają się w dużej części koszty wyprodukowania gąbki tytanowej za pomocą archaicznego procesu Krolla (ok. 20%) i koszty

koniecznej obróbki mechanicznej (ok. 50%), prowadzonej z bardzo małymi prędkościami, wynikającymi z niskiego przewodnictwa cieplnego tytanu,

- niedostateczna odporność na utlenianie i pełzanie w temperaturze powyżej 600°C.

2.7.2. Zastosowana metoda badawcza

Działania zmierzające do redukcji kosztów wytwarzania półwyrobów i gotowych wyrobów ze stopów tytanu nasiliły się po ostatnim światowym kryzysie ekonomicznym w latach 2008-2009, kiedy zaczęto poszukiwać tańszych i bardziej dostępnych zamienników aktualnie stosowanych składników stopowych. Obecnie do roli tej predestynowane są tzw. **tanie stopy tytanu**, w których tradycyjnie stosowane trudno dostępne oraz drogie dodatki stopowe typu: wanad, molibden i niob zastępowane są tanimi, ogólnodostępnymi pierwiastkami typu: żelazo, mangan, krzem, chrom i miedź oraz pierwiastkami międzywęzłowymi typu: tlen, azot i zwłaszcza węgiel [4], które w tytanie i stopach tytanu dotychczas traktowane były jako zanieczyszczenia, a ich obecność była ściśle kontrolowana i limitowana. W obliczu spodziewanego, jeszcze większego kryzysu ekonomicznego, znaczenie „tanich” stopów tytanu będzie z roku na rok rosnąć.

Rozwiązaniem problemu niedostatecznej odporności na utlenianie i pełzanie w temperaturze powyżej 600°C, otwierającym nowe możliwości aplikacyjne przed stopami tytanu, okazały się stopy na podstawie uporządkowanej fazy międzymetalicznej TiAl o niskiej gęstości, wysokiej sztywności i wytrzymałości względnej, dobrej odporności na pełzanie i utlenianie, stanowiące wyjątkowo atrakcyjne, lekkie materiały konstrukcyjne nowej generacji, predestynowane do pracy w temperaturze od 600 do 850°C [5–8], a po nałożeniu specjalnych powłok ochronnych nawet w temperaturze do 950°C [9, 10].

Problematyka badań nad materiałami konstrukcyjnymi i funkcjonalnymi na podstawie tytanu w Polsce nabiera szczególnego znaczenia. Wszak jedne z największych oraz udokumentowanych złóż rud tytanu o wartości ok. 355 miliardów dolarów znajdują się w Polsce, w okolicach Suwałk [11].

2.7.3. Rozwiązanie

Za sprawą nowych możliwości projektowania, wytwarzania i dostosowywania materiałów metalowych do pożądanych właściwości i zastosowań, bazując na wiedzy teoretycznej, gruntownej znajomości relacji skład chemiczny – struktura – właściwości, możliwościach badawczych i zaawansowanych technologiach materiałowych postęp w dziedzinie materiałów metalowych następuje dzisiaj szybciej niż kiedykolwiek w przeszłości.

W 2020 r., na Wydziale Inżynierii Materiałowej powstało Laboratorium Projektowania i Wytwarzania Materiałów o symbolu organizacyjnym RM L1 (rys. 2.7.1).



Rys. 2.7.1. Proces projektowania i wytwarzania nowych materiałów metalowych

Fig. 2.7.1. The process of designing and manufacturing new metal materials

Źródło: opracowanie własne.

Celem przedsięwzięcia o nazwie Laboratorium Projektowania i Wytwarzania Materiałów było stworzenie kompleksowego potencjału technologicznego i badawczego dla kilkunastoosobowej grupy badawczej zaangażowanej w projektowanie, opierając się na najnowszych danych uzyskanych z dostępnych źródeł literaturowych, baz materiałowych, patentowych i projektowych. Skorzystano również z dotychczasowych doświadczeń własnych pracowników, celem wytworzenia nowych zaawansowanych materiałów metalowych o unikatowych właściwościach, predestynujących je do zastosowania w różnych gałęziach gospodarki.

Do projektowania, wytwarzania i przetwarzania nowych materiałów metalowych i kompozytów na ich podstawie zostanie wykorzystany został potencjał technologiczny i badawczy Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej oraz partnerów. Stanowią go m.in.:

- odpowiednie urządzenia technologiczne do wytwarzania materiałów o zaprojektowanej formule składu chemicznego, w tym unikatowy w kraju indukcyjny piec próżniowy o mocy 200 kW z zimnym tygłem miedzianym, intensywnie chłodzonym wodą o pojemności ok. 1,0 litra, umożliwiający wytapianie w próżni lub w atmosferze gazu obojętnego i odlewanie do pojedynczej formy, kilku form lub do form wirujących z płynnie regulowaną prędkością w zakresie od 0 do 500 obrotów/min zimnych lub nagranych do temperatury nieprzekraczającej 1300°C,
- unikatowa hydrauliczna prasa pozioma umożliwiająca wyciskanie na zimno i na gorąco, zarówno konwencjonalne, jak i z matrycą wychylną i w systemie KOBO, co umożliwia odkształcanie trudno odkształcalnych materiałów.

2.7.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Laboratorium Projektowania i Wytwarzania Materiałów, wpisując się w trzeci z sześciu priorytetowych obszarów badawczych Politechniki Śląskiej pt. *Materiały Przyszłości*, spowoduje wzmocnienie potencjału publikacyjnego grupy badawczej, zwiększenie liczby realizowanych projektów, rozwój współpracy z Instytutami branżowymi, krajowymi i zagranicznymi ośrodkami akademickimi oraz reagowanie na oczekiwania materiałowe przemysłu. Umożliwi także działania usługowe związane z wytwarzaniem nowych materiałów metalowych, nie tylko na podstawie tytanu, ale również na osnowie aluminium, magnezu, miedzi, niklu, kobaltu, niobu i innych.

Bibliografia

1. Leyens C., Peters M.: Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003.
2. Lütjering G., Williams J.C.: Titanium. Springer Berlin Heidelberg New York 2007.
3. Froes F.H.: Titanium: Physical Metallurgy, Processing, and Applications. ASM International, Materials Park 2015.
4. Szkliniarz A., Szkliniarz W.: Effect of Carbon Content on the Microstructure and Properties of Ti-6Al-4V alloy. „Archives of Metallurgy and Materials”, 2020, Vol. 65(3), 1197–1204.

5. Szkliniarz W.: Stopy na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2007.
6. Szkliniarz W., Szkliniarz A.: Fundamentals of manufacturing technologies for aircraft engine parts made of TiAl based alloys. „Archives of Metallurgy and Materials”, 2016, Vol. 61(3), 1385–1390.
7. Szkliniarz W., Szkliniarz A.: The characteristics of TiAl-based alloys melted in graphite crucibles. „Materials Science and Technology”, 2019, Vol. 35(3), 297–305.
8. Szkliniarz W., Szkliniarz A.: Microstructure and properties of TiAl-based alloys melted in graphite crucible. „Metals”, 2021, Vol. 11(4), 1–17.
9. Szkliniarz A., Moskal G., Szkliniarz W., Swadźba R.: Improvement of oxidation resistance of Ti-47Al-2W-0.5Si alloy modified by aluminizing method. „Surface and Coatings Technology”, 2015, Vol. 277, 270–277.
10. Szkliniarz W., Moskal G., Szkliniarz A., Swadźba R.: The influence of aluminizing process on the surface condition and oxidation resistance of Ti-45Al-8Nb-0.5(B, C) alloy. „Coatings”, 2018, Vol. 8(3), 1–12.
11. Szuflicki M., Malon A., Tymiński M.: Bilans zasobów złóż kopalin w Polsce. Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2015.

3. NOWOCZESNE MATERIAŁY DO ZASTOSOWAŃ W BUDOWNICTWIE

3.1. ŁĄCZENIE BETONÓW O ZRÓŻNICOWANEJ ODKSZTAŁCALNOŚCI W CELU POPRAWY ODPORNOŚCI OBIEKTÓW MOSTOWYCH PODDANYCH WSTRZĄSOM I DEFORMACJOM TERENU

3.1.1. Identyfikacja problemu

Konstrukcje mostowe hiperstatyczne (np. ramy jedno- i wieloprzęsłowe, łuki żelbetowe, belki ciągłe) wykonywane są z betonu o tej samej odkształcalności.

Aplikacja betonów o różnej odkształcalności w różnych częściach jednej konstrukcji pozwala podnieść odporność obiektu na deformacje terenu i wstrząsy, co jest istotne na terenach górniczych, ale także w przypadku kolei dużej prędkości czy kiepskich warunków gruntowych. Oczekiwany efekt jest wzrost trwałości konstrukcji. Zmniejsza się liczba drobnych spękań, wzrasta odporność konstrukcji na oddziaływania środowiskowe, maleją nakłady finansowe i materiałowe związane z działaniami naprawczymi, wydłuża się cykl życia obiektu mostowego.

3.1.2. Zastosowana metoda badawcza

Analizowano możliwość zastosowania betonów o zmiennej odkształcalności jako metodę zabezpieczenia obiektu mostowego ramowego na prognozowane wpływy górnicze. Wyniki analiz zostały zaprezentowane na przykładzie obliczeniowym. Analizowano zastosowanie dwóch betonów o podobnej wytrzymałości, ale różnych modułach sprężystości E w jednej konstrukcji mostowej. Wyniki analiz MES zostały porównane z wynikiem uzyskanymi dla identycznej konstrukcji wykonanej z betonu

o jednakowym modelu sprężystości i dostosowanej do wpływów górniczych przez wykonanie celowego osłabienia konstrukcji, umożliwiającego powstanie przegubu plastycznego.

Moduł sprężystości betonu zależy od modułów sprężystości jego składników, szczególnie od kruszywa (np. [1–5]). Przybliżone wartości modułu betonów z kruszywami kwarcytowymi podano np. w Eurokodzie 2 [1]. Według Eurokodu 2 [1] dla kruszyw wapiennych i piaskowych wartości modułu należy zmniejszyć odpowiednio o 10% i 30%, a dla kruszyw bazaltowych należy zwiększyć o 20%.

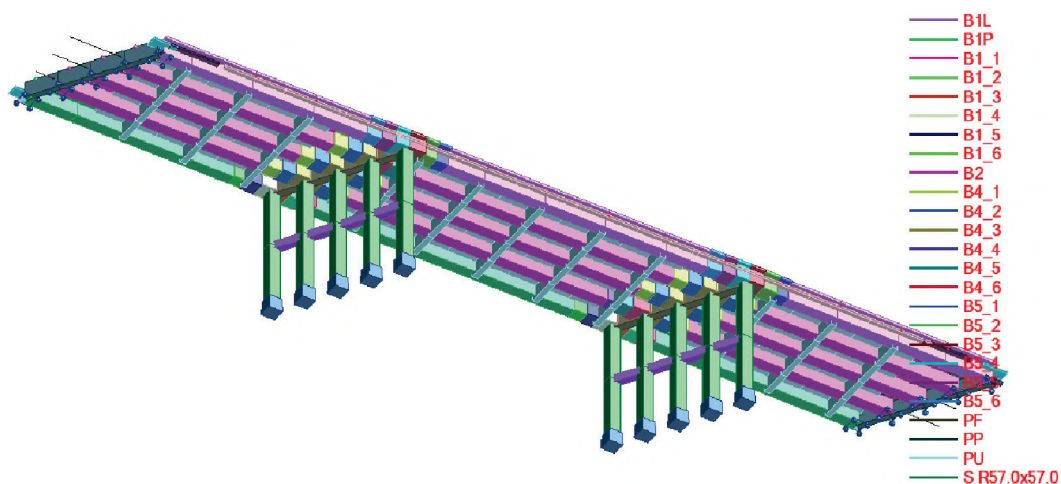
Domieszki i dodatki ([6]) oraz kruszywo dają możliwość różnicowania modułu, przy zachowaniu pozostałych cech na stałym poziomie, takich jak np. wytrzymałość, (np. [7–9]). Wartość modułu sprężystości przy tej samej wytrzymałości betonu można zmniejszyć o połowę lub nawet dwukrotnie zwiększyć w stosunku do wartości referencyjnej, podanej w Eurokodzie 2 [1] dla kruszyw kwarcytowych.

3.1.3. Rozwiązanie

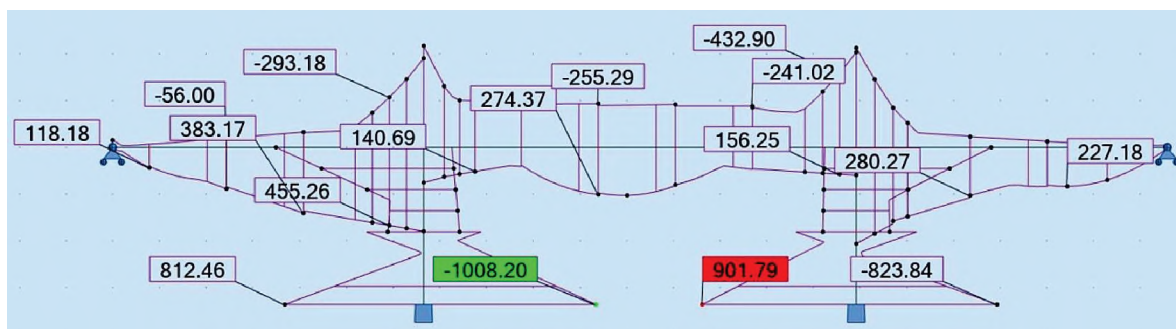
Tok analiz i sposób wnioskowania został pokazany na przykładzie rzeczywistego wiaduktu. Analizowany wiadukt był wybudowany w latach 50. XX w. Podstawowe informacje o geometrii obiektu mostowego, charakteryzujące model MES (rys. 3.1.1) to: schemat statyczny to rama 3-przęsłowa 13,3 + 18,5 + 13,3 m, szerokość obiektu 10 m, wysokość filarów 5,50 m (przekrój prostokątny 0,57x0,57 m), skos 58,8°, dźwigar to 5 belek o wysokości 0,85 m i szerokości 0,57 m. Obiekt wykonano z betonu odpowiadającego klasie C12/15 [1]. Wiadukt wraz z zabezpieczeniem na wpływy górnicze z przegubem plastycznym został szerzej opisany w artykule [10].

W wyniku obciążeń stałych i użytkowych oraz wpływów górniczych (m.in. odległość nóg ramy w poziomie fundamentów zmienia się w zakresie od -2,7 do +3,1 cm) powstaje, pokazana na rys. 3.1.2, obwiednia momentów. Bardzo duże wartości momentów w filarach wywołane są górniczymi spelzaniem/rozpelzaniem terenu.

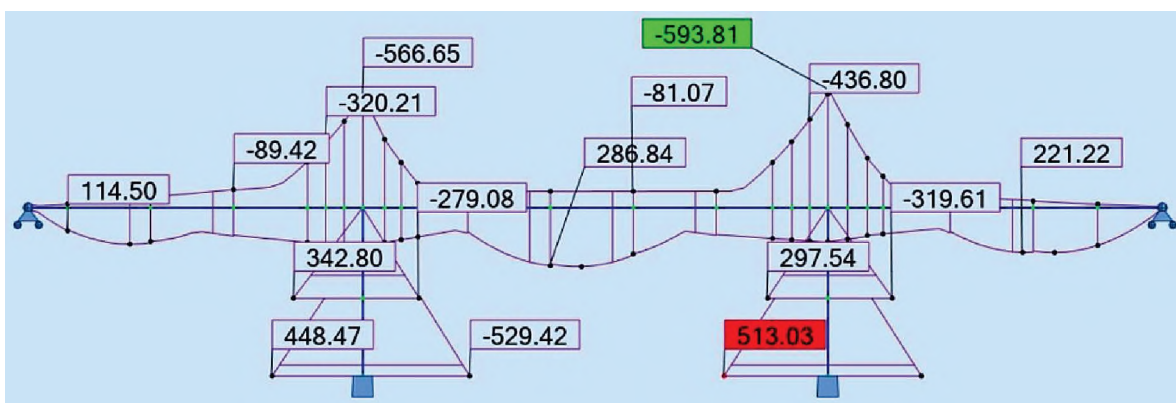
Aby zmniejszyć wartości momentów zginających w filarach na połączeniu filara z podporą, wykonano nacięcie wokół filara o wysokości ok. 10 cm i na głębokość ok. 7 cm. Lokalne zmniejszenie sztywności filara powinno doprowadzić do wytworzenia się przegubu plastycznego w przypadku znacznych górniczych deformacji. Przegub plastyczny powoduje zmianę rozkładu momentów w konstrukcji rys. 3.1.3.



Rys. 3.1.1. Model wiaduktu w MES
 Fig. 3.1.1. Model of viaduct in FEM
 Źródło: opracowanie własne.

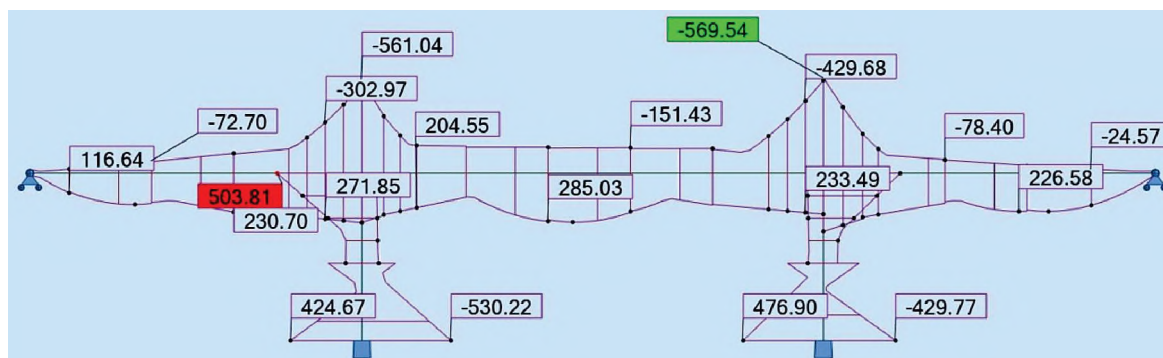


Rys. 3.1.2. Wiadukt bez zabezpieczeń, ten sam moduł betonu. Momenty zginające [kNm]
 Fig. 3.1.2. Viaduct without protection, the same concrete module. Bending moments [kNm]
 Źródło: opracowanie własne.



Rys. 3.1.3. Wiadukt z przegubem, ten sam moduł betonu. Momenty zginające [kNm]
 Fig. 3.1.3. Viaduct with elastic joint, the same concrete module. Bending moments [kNm]
 Źródło: opracowanie własne.

Rozwiązanie z przegubem plastycznym ma dwie teoretyczne wady. Po pierwsze, zmniejsza lokalnie wytrzymałość filara, po drugie, przegub plastyczny wytworzy się dopiero po przekroczeniu pewnego poziomu sił wewnętrznych; następuje właściwie celowe uszkodzenie konstrukcji. Ten sam efekt zabezpieczeń można uzyskać, stosując w jednej konstrukcji betony o różnych modułach, co eliminuje obie wady rozwiązania z przegubem plastycznym. Zamiast betonu o module $E=27$ GPa w modelu całej konstrukcji, zastosowano beton o module $E=14$ GPa w filarach i beton o module $E=42$ GPa w przęsłach. Uzyskana obwiednia momentów (rys. 3.1.4) jest zbliżona do rozwiązania z przegubem plastycznym (rys. 3.1.3).



Rys. 3.1.4. Dwa różne moduły sprężystości betonu. Momenty zginające [kNm]

Fig. 3.1.4. Two different moduli of elasticity of concrete. Bending moments [kNm]

Źródło: opracowanie własne.

3.1.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Aplikacja betonów o różnej odkształcalności wymaga wykonania mieszanek o ściśle zadanych i kontrolowanych parametrach. Prowadzone badania dotyczą betonów, obliczeniowych metod modelowania i kontrolnych metod monitoringu, mających zastosowanie w obiektach terenowych.

Zastosowanie betonów o różnej odkształcalności w różnych częściach konstrukcji hiperstatycznych pozwala świadomie zmienić rozkład sił wewnętrznych i kształtować zdolność odkształceń, zwiększając podatność na deformacje wybranych części konstrukcji.

Bibliografia

1. Eurokod 2.: Projektowanie konstrukcji z betonu. Część 1-1 Reguły ogólne (...).
2. Neville A.M.: Properties of Concrete. Longman, New York 1995.
3. Ajdukiewicz A., Kliszczewicz A.: Odkształcalność doraźna betonów wysokiej wytrzymałości. „XLIV Konfer. Naukowa KILiW PAN i KN PZITB”, Poznań 1998.
4. Góra J.: Odkształcalność doraźna betonów wysokowartościowych z kruszywami łamanymi. „Budownictwo i Architektura”, 2011, Vol. 9, 77–85.
5. Beushausen H., Dittmer T.: The influence of aggregate type on the strength and elastic 23 modulus of high strength concrete. „Construction and Building Materials”, 2015, Vol. 74, 132–139.
6. Jasiczak J., Mikołajczak P.: Technologia betonu modyfikowanego domieszkami i dodatkami. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2003.
7. Zhon F.P., Lydon F.D., Barr B.I.G.: Effect of coarse aggregate on elastic modulus and compressive strength of high performance concrete. „Cement and Concrete Research”, 1995, Vol. 25(1), 177–186.
8. Yildirim H., Sengul O.: Modulus of elasticity of substandard and normal concretes. „Construction and Building Materials”, 2011, 25(4), 1645-1652.
9. Bremner, T., Holm T.: Elastic compatibility and the behavior of concrete. „ACI Materials”, 1986, Vol. 83(2), 244–250.
10. Bętkowski P., Pradelok S.: Analiza obliczeniowa możliwości zabezpieczenia ramowniczowego obiektu mostowego na znaczne wpływy górnicze. „Budownictwo i Architektura”, 2013, Vol. 12(2), 7–14.

3.2. NOWE RODZAJE POŁĄCZEŃ W KONSTRUKCJACH MUROWYCH

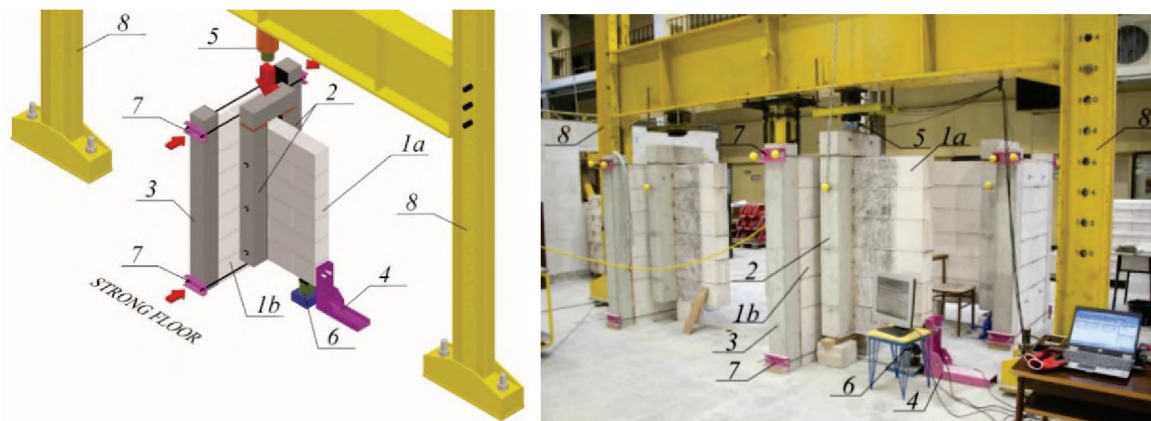
3.2.1. Identyfikacja problemu

Połączenia między ścianami odgrywają bardzo istotną rolę w globalnej i lokalnej statyce każdego murowanego budynku. Zazwyczaj problem ten był pomijany, gdy stosowano połączenia klasyczne, a ściany były stosunkowo krępe. Jednak obecnie, przy ciągłym dążeniu do uproszczenia konstrukcji, problem połączeń ścian nabiera istotnego znaczenia. Przegląd badań [1] połączeń wskazuje, że nie ma żadnych kompleksowych prac poświęconych zachowaniu się połączeń ścian. Nieliczne badania nie pozwalają opisać mechanizmu pracy połączenia i zbudować modelu umożliwiającego bezpieczne projektowanie.

3.2.2. Zastosowana metoda badawcza

Do wyjaśnienia procesów zachodzących między dwoma krzyżującymi się ścianami od trzech lat w Laboratorium Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej prowadzone są badania doświadczalne połączeń ścian wykonanych z autoklawizowanego betonu komórkowego (ABK). Tego typu badania są pionierskimi w skali kraju i nielicznymi na świecie.

Eksperymenty prowadzone są w specjalnie do tego celu skonstruowanym stanowisku badawczym, składającym się ze stalowej ramy oraz poziomych elementów krępujących. Widok modelu oraz stanowiska badawczego pokazano na rys. 3.2.1. W trakcie badań dokonywano ciągłej rejestracji obciążenia oraz przemieszczeń ściany obciążonej względem ściany nieobciążonej.



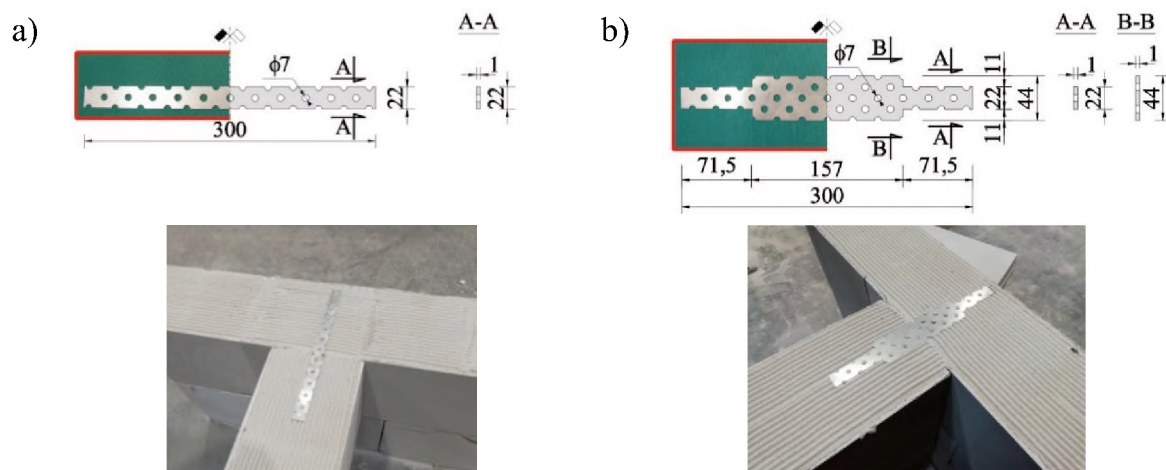
Rys. 3.2.1. Schemat i fotografia stanowiska do badań połączeń ścian: 1a – ściana podłużna, 1b – ściana poprzeczna, 2 – słup żelbetowy przenoszący obciążenie ścinające, 3 – słupy żelbetowe ograniczające odkształcenia poziome, 4 – podpora pozioma, 5 – układ siłownika hydraulicznego oraz siłomierz, 6 – siłomierz, reakcja pionowa, 7 – ściąg poziomy, 8 – rama stalowa

Fig. 3.2.1. A scheme and photo of the test stand: 1a – longitudinal wall, 1b – transverse wall, 2 – reinforced concrete column transferring the shear load, 3 – reinforced concrete pillars limiting the horizontal deformation, 4 – horizontal support, 5 – system of the hydraulic cylinder and the force gauge used to induce shear stress, 6 – force gauge, vertical reaction, 7 – horizontal tie, 8 – steel frame

Źródło: opracowanie własne.

Badania przeprowadzono na modelach wykonanych z elementów murowych z ABK (nominalnej klasy gęstości 600 kg/m^3) na zaprawie systemowej do spoin cienkowarstwowych (klasy M5), bez wypełniania spoin czołowych. Dokładną charakterystykę użytych materiałów i opis techniki badań zamieszczono w pracy [2]. Przebadano serię murów, w których połączenie wykonano za pośrednictwem dostępnych w Polsce łączników, wykonanych z blach perforowanych (rys. 3.2.2a) – seria B10. Każdorazowo parametry mechaniczne oraz zachowanie się modeli podczas obciążenia i zniszczenie było porównywane z wynikami otrzymanymi z modeli referencyjnych, w których połączenie wykonano jako klasyczne przewiązanie murarskie (seria P).

W modelach zbrojonych za pomocą stalowych łączników w całym zakresie obciążenia nie zaobserwowano żadnych zarysowań muru, które były charakterystyczne w modelach niezbrojonych. W początkowej fazie obciążenia przemieszczenia wzajemnie połączonych płyt ścian nie były zauważalne. W pewnej chwili wystąpił gwałtowny, widoczny nieuzbrojonym okiem, wzrost przemieszczeń. Istniała jednak możliwość dalszego obciążania modeli aż do chwili zniszczenia. Zniszczenie miało charakter gwałtowny i polegało na ścięciu połączenia oraz wyraźnym pionowym przemieszczeniu (o około 17 mm) ściany środka, która osiadła na drewnianym zabezpieczeniu. Zniszczenie nastąpiło w wyniku uplastycznienia elementu łączącego. Elementy stalowe wygięły się i wbiły w krawędź muru.



Rys. 3.2.2. Stalowe zbrojenie połączeń ścian: a – płaskownik otworowany typu B10, b – płaskownik z poszerzeniem typu BP10

Fig. 3.2.2. Steel reinforcement of wall connections: a – perforated flat bar, type B10, b – flat bar with extension, type BP10

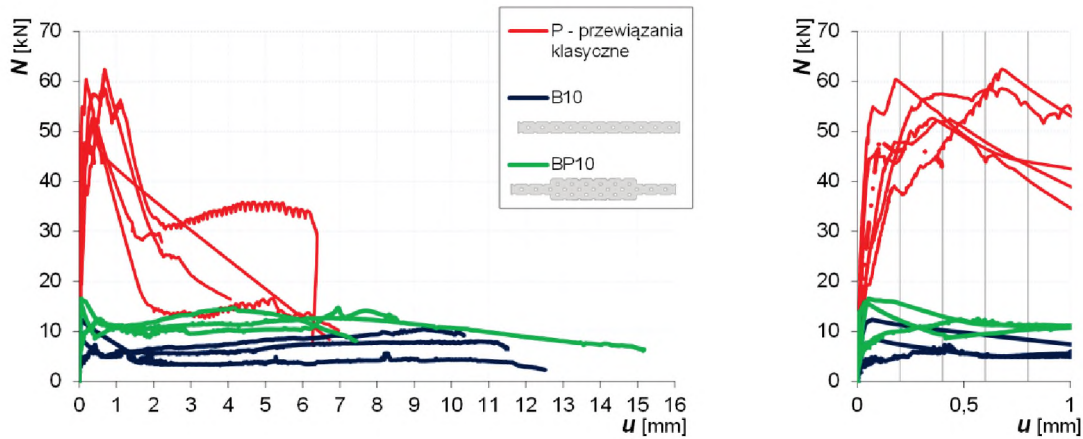
Źródło: opracowanie własne.

Wartości otrzymanych sił z badań murów zbrojonych porównano z wynikami z badań modeli referencyjnych (murów, w których połączenie ukształtowano jako klasyczne przewiązanie murarskie). Przy zastosowaniu łączników w chwili zarysowania obciążenie było o 76% mniejsze, a maksymalne obciążenie było aż o 82% mniejsze. Także siła rezydualna była o ponad 63% mniejsza od siły rezydualnej uzyskanej w modelach niezbrojonych. Przemieszczenia modelu zbrojonego przy największej sile były tylko o 18% mniejsze od przemieszczenia uzyskanego w połączeniu niezbrojonym. Ponad 100% większe przemieszczenia połączeń zbrojonych stwierdzono w przy sile rezydualnej na zakończenie fazy zniszczenia. Zaobserwowano znaczną różnicę pomiędzy wytrzymałością murów z klasycznym przewiązaniem a murów, w których połączenie ukształtowano za pośrednictwem stalowego, dostępnego w kraju łącznika.

3.2.3. Rozwiązanie

W celu zwiększenia parametrów mechanicznych zaproponowano modyfikację łącznika z zastosowaniem lokalnego poszerzenia (rys. 3.2.2b), które miało na celu zwiększenie nośności giętej łącznika oraz sztywności. Zaproponowany kształt jest chroniony prawem autorskim [3].

Mechanizm pracy połączenia wszystkich omawianych modeli zaprezentowano na wykresach zależności obciążenie N – względne (wzajemne) przemieszczenie łączonych ścian – rys. 3.2.3.



Rys. 3.2.3. Zależność całkowita siła – średnie, względne przemieszczenie styku
 Fig. 3.2.3. Relationship between the total force and mean relative displacement of the joint
 Źródło: opracowanie własne.

Dwukrotne poszerzenie łącznika w modelach serii **BP10** wywołało około 60% wzrost wartości sił rysującej oraz ponad 100% wzrost sił maksymalnej i niszczącej w stosunku do wyników uzyskanych w modelach serii **B10**. Zgodnie z oczekiwaniami, przemieszczenia w modelach z szerszym łącznikiem były niemal identyczne w fazie sprężystej i 30–50% mniejsze w fazie zniszczenia.

3.2.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Poprawnie wykonane, klasyczne przewiązanie muru nadal stanowi najlepsze rozwiązanie połączenia krzyżujących się ścian. Na chwilę obecną chcąc zastąpić klasyczne połączenia innym rozwiązaniem, należy się liczyć ze znacznym spadkiem sztywności rysoodpornosci i nośności. Jednak wnioski z przedstawionych badań nowego typu blaszki zachęcają do dalszej pracy i poszukiwania nowych kształtów i nowych materiałów stosowanych do łączenia ścian.

Zaprezentowane badania są częścią kompleksowych prac prowadzonych obecnie w Politechnice Śląskiej, w kooperacji z wiodącym producentem ABK w Polsce. W pracy zaprezentowano wyniki badań trzech typów połączeń ścian w postaci klasycznego przewiązania murarskiego (**P**), za pośrednictwem stalowych

płaskowników otworowanych (**B10**) oraz za pośrednictwem łącznika o zaproponowanym autorskim kształcie (**BP10**), który został objęty ochroną patentową.

Bibliografia

1. Galman I., Jasiński R.: Joints in masonry walls. 6th International Conference on Autoclaved Aerated Concrete. September 4–3, 2018, University Postam.
2. Jasiński R., Galman I.: Testing joints between walls made of AAC masonry units. „Buildings”, 2020, Vol. 10(4), 1–24.
3. Trzeźniewski S., Jasiński R., Galman: Łącznik do zespolenia ścian. Opis ochronny wzoru użytkowego. Nr zgłoszenia: 128153.

3.3. NANOGEOPOLIMERY FUNKCJONALNE NA BAZIE ODPADÓW PRZEMYSŁOWYCH

3.3.1. Identyfikacja problemu

Tradycyjny, oparty na betonie cementowym, przemysł budowlany jest w znacznej mierze współodpowiedzialny za degradację środowiska naturalnego. Szacuje się, że produkcja betonu cementowego odpowiada za emisję nawet 8% gazów cieplarnianych. Beton wykorzystuje również kurczące się zasoby kruszyw, piasku i wody. Wiele ośrodków naukowych na świecie, w tym naukowcy z Politechniki Śląskiej, poszukuje więc ekologicznej i trwałej alternatywy dla betonu. Jednym z najbardziej obiecujących materiałów wydaje się być geopolimer, w którym brak cementu, kruszywo może być wymienione przez odpady przemysłowe, a zapotrzebowanie na wodę technologiczną jest niższe niż w betonie. Doskonałe właściwości mechaniczne, trwałość, odporność na wpływy agresywnego środowiska i ognioodporność geopolimeru czynią ten materiał niezwykle atrakcyjną odpowiedzią na wyzwania dzisiejszych czasów, uwzględniającą cele zrównoważonego rozwoju i wymogi gospodarki obiegu zamkniętego.

Interdyscyplinarny zespół Politechniki Śląskiej, bazując na wcześniejszych własnych pracach nad materiałami funkcjonalnymi [1], monitoringiem konstrukcji [2], innowacyjnymi metodami pomiarowymi oraz materiałami budowlanymi na bazie odpadów przemysłowych [3], stworzył innowacyjny, funkcjonalny materiał konstrukcyjny dla potrzeb budownictwa.

3.3.2. Zastosowana metoda badawcza

Zespół Katedry Inżynierii Budowlanej (KIB) prowadzi badania nad materiałami budowlanymi na bazie odpadów przemysłowych od niemal trzech dekad. Rozpoczęte w 2009 roku badania nad geopolimerami koncentrowały się na stworzeniu

aktywowanego alkalicznie materiału konstrukcyjnego z wykorzystaniem Ubocznych Produktów Wydobycia (UPW) [4], Ubocznych Produktów Spalania (UPS) z polskich elektrowni [5], szkła kineskopowego [6], złomu laminatów z włókien węglowych (FRP) i innych. Badania pozwoliły na opracowanie stabilnych mieszanek geopolimerowych, pozwalających na osiągnięcie wysokich i powtarzalnych wartości parametrów fizycznych. Badania przeprowadzane na UPS-ach polegały przede wszystkim na znalezieniu optymalnego składu mieszanki oraz sposobu pielęgnacji, pozwalających na uzyskanie wysokich wytrzymałości. W badaniach stosowano różne dodatki do mieszanek (metakaolin, mieloną tłuczkę szklaną) oraz różne temperatury dojrzewania (20-60°C). Otrzymane wyniki pokazują możliwość uzyskania wysokich wytrzymałości (wytrzymałość na ściskanie ponad 30 MPa) na próbkach wykonanych z lotnego popiołu fluidalnego, dojrzewających w temperaturze pokojowej. Stosując podwyższoną temperaturę w pierwszej fazie dojrzewania, otrzymano wytrzymałość na ściskanie równą niemal 40 MPa. Obszerne badania przeprowadzono również na geopolimerze, bazującym na metakaolinie z dodatkiem tłuczonego szkła kineskopowego (CRT) jako zamiennika naturalnego kruszywa w mieszance. Wyznaczono między innymi optymalne: stosunek masowy szkła do metakaolinu, stężenie aktywatorów oraz rozmiar kruszywa. Określono również wpływ warunków dojrzewania na właściwości mechaniczne, rozwój temperatury wewnątrz materiału w trakcie dojrzewania, przyrost wytrzymałości w czasie oraz stężenie metali ciężkich w wyciągu wodnym, stosując metodę atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Według wyników szkło kineskopowe stanowi obiecujący zamiennik kruszywa w geopolimerze na bazie metakaolinu i pozwala na stworzenie materiału o wysokich parametrach mechanicznych (wytrzymałość na ściskanie osiągająca niemal 60 MPa). W przypadku wykorzystania złomu FRP podjęto próby wykorzystania przewodniczych cech materiału w zakresie samomonitorowania się konstrukcji.

3.3.3. Rozwiązanie

Obiecujące rezultaty właściwości przewodniczych geopolimeru zbrojonego złodem FRP zachęciły Zespół do dalszych prac nad tym rozwiązaniem. Referencyjną mieszankę geopolimerową na bazie metakaolinu z dodatkiem CRT wzbogacono o nanomateriały węglowe. Do najbardziej perspektywicznych nanomateriałów węglowych, które mogłyby znaleźć zastosowanie jako ważny komponent

nanogeopolimerów funkcjonalnych, należy z pewnością zaliczyć nanorurki węglowe (CNTs). Są to quasi-jednowymiarowe (tj. o znacznym stosunku długości do średnicy, *ang.* ‘aspect ratio’) nanoalotropy węgla. Wspomniana perspektywiczność powodowana jest zupełnie unikatową kombinacją – w aspekcie struktury indywidualnego nanoobiekta – właściwości fizykochemicznych CNTs. Jako doskonale elektro- i termoprzewodzące napełniacze kompozytów, CNTs są obecnie z powodzeniem testowane i skalowane w wielu aranżacjach morfologicznych, geometrycznych, a także w zakresie kontrolowanej chemii powierzchni. Zwłaszcza wielościenne CNTs (MWCNTs) – jako ekonomiczna forma z uwagi na wielkoprzemysłową produkcję *via* chemiczne osadzanie z fazy gazowej i uniwersalność – mogą rościć prawa do nowatorskich rozwiązań w zakresie kompatybilizacji z osnowami geopolimerowymi. W układach takich powierzchniowa funkcjonalizacja chemiczna CNTs może *de facto* doprowadzić do zakładanej funkcjonalności. Co niezwykle istotne, w zespole *Nano Carbon Group* Politechniki Śląskiej syntezowane są CNTs o „dostrajalnej” zarówno morfologii, jak i fizykochemii powierzchni, co otworzyło możliwości „zestrojenia” synergistycznego napełniaczy węglowych i osnowy geopolimerowej.

Do monitorowania ścieżek transportu ładunku w materiale geopolimerowym została zastosowana metoda spektroskopii impedancyjnej, która polega na analizie harmonicznego sygnału zmiennego prądu przepływającego przez próbkę po przyłożeniu do niej zmiennego napięcia o kontrolowanej częstotliwości. Na podstawie zmierzonego przesunięcia fazy oraz ilorazu amplitud sygnałów prądu i napięcia określana jest zespolona impedancja badanego układu. Warunkiem zastosowania tej metody do badania układu jest przewodnictwo elektryczne. W związku z tym, tradycyjne materiały geopolimerowe nie mogą zostać zbadane ww. techniką. Przeprowadzone badania udowodniły, że domieszkowanie metakaolinu włóknami węglowymi powoduje małe zwiększenie przewodnictwa elektrycznego, co umożliwia monitorowanie właściwości elektrycznych materiału. Z uwagi na dużą impedancję (około $10^8 \Omega \cdot m$) oraz brak przewodności prądu stałego materiały nadal są klasyfikowane jako dielektryki. Natomiast obecność w strukturze mobilnych jonów oraz kanałów o przewodności elektronowej w postaci włókien i cząstek węglowych pozwala na określenie skuteczności transportu ładunku. Obecnie opracowywana jest metodologia do monitorowania procesów utwardzania w trakcie produkcji, korozji oraz uszkodzeń mechanicznych materiału.

3.3.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Nanogeopolimery funkcjonalne na bazie odpadów przemysłowych łącząc w innowacyjny sposób troskę o ochronę środowiska z wymogami współczesnego przemysłu budowlanego, mogą stanowić ważną alternatywę dla tradycyjnych pasywnych i nieekologicznych materiałów budowlanych.

Bibliografia

1. Salvado R., Lopes C., Szojda L., Araújo P., Górski M., Velez F.J., Castro-Gomes J., Krzywoń R.: Carbon Fiber Epoxy Composites for Both Strengthening and Health Monitoring of Structures. „Sensors”, 2015, Vol. 15(5), 10753–10770.
2. Krzywoń R., Górski M., Dawczyński S., Szojda L., Castro Gomes J., Salvado R.: Self-Monitoring Strengthening System Based on Carbon Fibre Laminate. „Journal of Sensors”, 2016, Vol. 2016.
3. Górski M., Wielgus N., Loska K., Koziół M., Landrat M., Ścierski W., Pikoń K.: Characteristics of Metakaolin-Based Geopolymer with Cathode Ray Tube Glass. „Polymers”, 2021, Vol. 13(7), 1149.
4. Projekt H2020 MSCA RISE REMINE, <https://reminemsc.wordpress.com>
5. Paszek N., Górski M.: The basic mechanical properties of the fluidised bed combustion fly ash-based geopolymer. „Czasopismo Techniczne”, 2019, Vol. 116(9), 107–118.
6. Wielgus N., Górski M., Kubica J.: Discarded Cathode Ray Tube Glass as an Alternative for Aggregate in a Metakaolin-Based Geopolymer. „Sustainability”, 2021, Vol. 13(2), 479.

3.4. BIODEGRADOWALNE TWORZYWA NA BAZIE DREWNA DO ZASTOSOWAŃ W BUDOWNICTWIE

3.4.1. Identyfikacja problemu

Sektor budowlany, spełniając istotne dla społeczeństwa zadania i funkcje, pochłania olbrzymie ilości energii, generując znaczne ilości dwutlenku węgla. W dużej mierze jest to związane z produkcją stali i betonu dwóch najpopularniejszych materiałów budowlanych. Produkcja ta opiera się na nieodnawialnych źródłach surowców naturalnych. Raport ONZ z 2019 roku [1] podaje, że cały, szeroko rozumiany, sektor budowlany jest odpowiedzialny za 36% światowego zużycia energii oraz 39% emisji powiązanego z energią dwutlenku węgla.

Powyższa sytuacja powoduje konieczność opracowania nowych technologii wytwarzania konkurencyjnych, lecz ekologicznych materiałów budowlanych o porównywalnych właściwościach wytrzymałościowych. Interdyscyplinarny zespół złożony z naukowców z Politechniki Śląskiej od 2018 roku poszukuje takiej alternatywy dla stali konstrukcyjnej.

Pomysł modyfikacji technologicznej naturalnego układu strukturalno-przestrzennego frakcji lignocelulozowej drewna w celu ukierunkowanej, zasadniczej poprawy właściwości fizycznych i chemicznych tego tworzywa konstrukcyjnego (przedstawiony w *Nature* [2]), idealnie wpisuje się w ideę czwartej rewolucji przemysłowej. Zarówno sam naturalny materiał, jak i możliwie bezodpadowa technologia jego produkcji spełniają wszystkie założenia filozofii Przemysłu 4.0, Gospodarki Obiegu Zamkniętego (CE) i zasad zrównoważonego rozwoju gospodarczego.

3.4.2. Zastosowana metoda badawcza

W latach 2018-2021 interdyscyplinarny zespół złożony z naukowców z Politechniki Śląskiej zrealizował już z sukcesem kilka projektów badawczych (PBL), których efektem było wytworzenie próbek testowych nowego materiału budowlanego. W przypadku drewna świerkowego uzyskano materiał o wytrzymałości na rozciąganie wynoszącej ponad 250 MPa. Nowo opracowany materiał może więc stanowić realną konkurencję nawet dla stali, a jako materiał odnawialny doskonale spełnia wymagania strategii Circular Economy.

Idea zintegrowanej technologii funkcjonalizacji drewna pozwala na zautomatyzowaną, wysokosprawną i praktycznie bezodpadową przeróbkę większości materiałów drewnopochodnych (łącznie z odzyskiem, wyekstrahowanych w czasie procesu, cennych frakcji organicznych). Do tej pory drewno było głównie formowane i obrabiane za pomocą technik ubytkowych. Zaproponowana metoda pozwala na praktycznie bezodpadowe wytwarzanie materiałów konstrukcyjnych. Szersze podejście do procesu przeróbki chemicznej i obróbki mechanicznej, z uwzględnieniem integracji maszyn oraz wykorzystaniem zintegrowanych systemów informatycznych wspomagających produkcję, pozwoli na elastyczne wprowadzanie zmian w celu optymalizacji procesu produkcyjnego (różne gatunki drewna wymagają odmiennych, zidentyfikowanych eksperymentalnie, parametrów przetwarzania).

W przypadku zastosowanej metody, proces ługowania (ekstrakcji rozpuszczalnikowej) biomasy drewna został ukierunkowany na wytworzenie wymaganych zmian strukturalnych w oryginalnej strukturze biomasy. Jest on związany z częściowym usuwaniem hemicelulozy i ligniny oraz z restrukturyzacją wewnętrzną biopolimerowego szkieletu konstrukcyjnego biotworzywa. W wyniku procesów chemicznych, głównie hydrolizy kwasowej i hydrolizy alkalicznej, następują zmiany w układzie przestrzennym drewna (system kapilarny 3-D). Stosunkowo puste przestrzenie po ekstrakcji rozpuszczalnikowej części hemicelulozy i ligniny zapewnią możliwość późniejszej odpowiedniej kompresji tak przygotowanej biostruktury przez poddanie jej kontrolowanemu ścisaniu (sprasowaniu).

3.4.3. Rozwiązanie

Skład rozpuszczalnika (proporcje odczynników) oraz czas jego kontaktu z naturalnym układem biopolimerowym (biomasą drzewną – drewnem) określono metodą eksperymentalną aby zapewnić optymalny stopień usunięcia części (ale nie całości) hemicelulozy i ligniny – ich pozostałości tworzą nadal strukturalny, przestrzenny szkielet biomasy. Niemniej usunięte części umożliwiają już efektywną kompresję termociśnieniową (termomechaniczną) biotworzywa drewna (sprasowanie). Wybór rozpuszczalników ekstrakcyjnych (ługujących), gatunku drewna poddawane badaniom uwarunkowany był względami ekonomicznymi i możliwością szerszego zastosowania tej technologii w przemyśle – przede wszystkim ich ceną rynkową, dostępnością oraz preferencjami w zastosowaniach konstrukcyjnych na rynku budowlanym.

Podobne technologie są stosowane m.in. jako jedne z opcji w preprocessingu biomasy lignocelulozowej przed procesem wytwarzania etanolu (fermentacja alkoholowa) lub biogazu (fermentacja metanowa). Jednak w tych technologiach (np. Organosolv) warunkami ograniczającymi możliwości zwiększenia powierzchni właściwej (kontaktowej) biomasy i dostępności celulozy „ukrytej pod pokrywą” ligninową i hemicelulozową dla hydrolizy enzymatycznej jest potencjalna możliwość syntezy niepożądanych produktów rozkładu biomasy, które skutecznie ograniczają procesy metaboliczne mikroorganizmów w następczych procesach fermentacji. Z uwagi na cel – otrzymanie litego tworzywa konstrukcyjnego – metody mechaniczne dezintegracji (np. mielenie, kruszenie), w celu zwiększenia powierzchni właściwej kontaktu drewna z rozpuszczalnikiem, również nie mogą być stosowane, a sam proces musi być oparty na stosunkowo wolnych mechanizmach dyfuzji w strukturze biomasy (stosunkowo wysokie opory dyfuzyjnego ruchu masy w strukturze kapilarnej drewna). Z punktu widzenia celu procesu, którym jest wytworzenie tworzywa konstrukcyjnego – zagęszczonego drewna o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej na różnego rodzaju układy naprężeń równoległa synteza inhibitorów fermentacji nie stanowi ograniczeń technologicznych i tym samym uwaga może być skupiona wyłącznie na wpływie uwarunkowań chemicznych procesu na wynikowe aspekty inżynierii materiałowej, co bezpośrednio przekłada się na właściwości wytrzymałościowo-konstrukcyjne otrzymywanego materiału. Tym samym, biorąc pod uwagę potencjalną możliwość ekonomicznego wytwarzania materiału na bazie zagęszczonego drewna o zwiększonej wytrzymałości mechaniczno-konstrukcyjnej, postanowiono przebadac

doświadczalnie w skali laboratoryjnej najprostszą i możliwie najtańszą (zarówno inwestycyjnie, jak i eksploatacyjnie) koncepcję procesu wytwarzania wzmocnionego drewna – preprocessingu chemicznego (ługowanie okresowe w roztworach w ciągu 6 tygodni, lecz w temperaturze otoczenia, zamiast stosowanych w procesie Organosolv 180–195°C) oraz następczego termomechanicznego ściskania (sprasowania) pod niższym ciśnieniem (do 20 MPa), w czasie krótszym niż 24 h i temperaturze niższej niż 100°C.

Otrzymane próbki sprasowanego drewna zostały przebadane pod względem struktury morfologicznej powierzchni w wybranych przekrojach z zastosowaniem mikroskopu stereoskopowego SteREO Discovery firmy Zeiss (powiększenia w zakresie 8×–100×) oraz skaningowego mikroskopu elektronowego z przystawką EDS typ Zeiss Supra 35, TRIDENT XM4 firmy EDAX (powiększenia w zakresie 100×–5000×, napylenie próbek z zastosowaniem Au i Pd). Na podstawie analizy otrzymanych, powiększonych struktur wyekstrahowanej biomasy materiału drzewnego stwierdzono, że w wyniku procesu ekstrakcji rozpuszczalnikowej z ciała stałego nastąpiło wytworzenie pustych przestrzeni podatnych na procesy sprasowania.

Spośród wszystkich uzyskanych wyników testów wytrzymałości na rozciąganie, największą wytrzymałość (253 MPa i 234 MPa) osiągnął świerk, poddany działaniu ekstrakcyjnemu 50% wodnego roztworu acetonu i sprasowaniu termomechanicznemu. Drewno bukowe ługowane w 50% wodnym roztworze kwasu mrówkowego osiągnęło wytrzymałość na rozciąganie 225 MPa, a drewno sosnowe po jednym tygodniu ługowania w 3-molowym wodnym roztworze NaOH uzyskało wytrzymałość na rozciąganie równą 177 MPa. Jest to wytrzymałość najbardziej zbliżona do wytrzymałości drewna sosnowego, opisanej w czasopiśmie *Nature* [2], które osiągnęło 189 MPa. Również bardzo dobre wyniki uzyskano dla drewna sosnowego po 6 tygodniach ługowania w 4,5-molowym wodnym roztworze NaOH (154 MPa) oraz po pierwszym (136 MPa) i szóstym (144 MPa) tygodniu ługowania w 3-molowym wodnym roztworze KOH.

3.4.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Materiały budowlane wytwarzane z drewna zagęszczonego mogą stanowić ważną, ekologiczną alternatywę dla tradycyjnych materiałów budowlanych, a przede wszystkim dla stali. Opracowanie przyjaznej środowisku, ekonomicznej i stosunkowo

prostej technologii produkcji drewna zagęszczonego i jego szersze zastosowanie w budownictwie pozwoli na redukcję zużycia tradycyjnych materiałów budowlanych. Oznacza to redukcję zużycia energii i produkcji dwutlenku węgla. W efekcie końcowym wpłynie to korzystnie na ochronę środowiska naturalnego. Otrzymane materiały konstrukcyjne wpisują się ponadto w filozofię zrównoważonego rozwoju gospodarczego opartego na surowcach odnawialnych.

Bibliografia

1. UNEP, United Nations Environment Programme. (2019). The emissions gap report 2019.
2. Song J., Chen C., Zhu S. et al.: Processing bulk natural wood into a high-performance structural material. „Nature”, 2018. Vol. 554, 224–228.

4. NOWOCZESNE MATERIAŁY DO ZASTOSOWAŃ W MEDYCYNIE

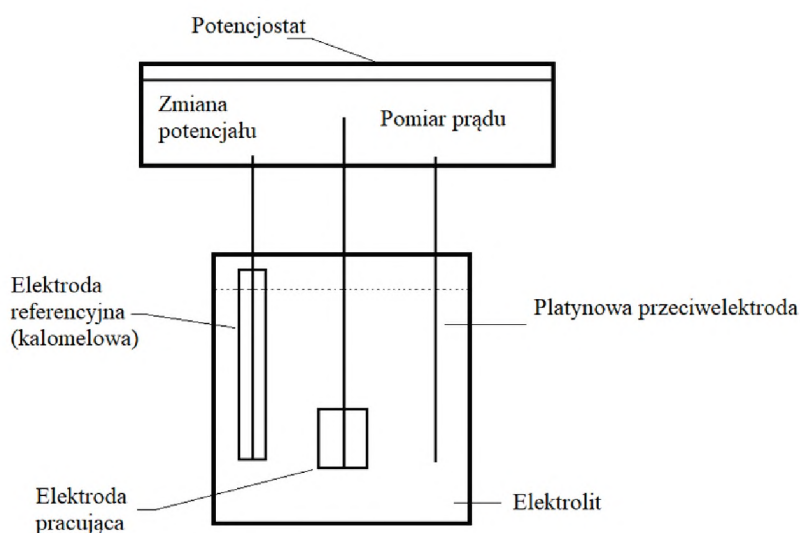
4.1. MATERIAŁY AMORFICZNE ORAZ NANOKRYSTALICZNE DO ZASTOSOWANIA NA IMPLANTY BIOMEDYCZNE

4.1.1. Identyfikacja problemu

Ostatnie lata upłynęły ze szczególnym zainteresowaniem dla magnezu i jego stopów jako bioresorbowalnych materiałów. Jednakże większość badań skupiona była wokół tej części stopów magnezu, które wykazywały krystaliczną budowę struktury, a te nie są projektowane do użytku *in vivo*. Amorficzne stopy nie są ograniczone przez graniczną rozpuszczalność składników w sieci, dlatego można je wytwarzać z przeróżnymi proporcjami i w bardzo dużym zakresie stężeń poszczególnych składników. Taka właściwość masywnych szkieł metalicznych potencjalnie może umożliwić osiągnięcie lepszych własności korozyjnych i mechanicznych, nieosiągalnych dla stopów krystalicznych, a także powoduje, że szkła metaliczne pozwalają się formować równie łatwo co termoplastyczne polimery. Natomiast materiały nanokrystaliczne na bazie magnezu wykazały lepsze własności mechaniczne niż ich odpowiedniki amorficzne. Badania trwają nad własnościami korozyjnymi, które mają znaczący wpływ na materiały, które przewiduje się do zastosowania na implanty biomedyczne. W artykule zostanie przedstawiona metoda badania własności korozyjnych, wykonanych na próbkach stopu $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$ o strukturach amorficznej oraz nanokrystalicznej [1, 2].

4.1.2. Zastosowana metoda badawcza

Próbki o strukturach amorficznej i nanokrystalicznej zostały poddane elektrochemicznym badaniom potencjodynamicznym (rys. 4.1.1). Za zadanie odpowiedniego napięcia i natężenia w trakcie badania korozyjnego odpowiadał potencjostat Autolab PGSTAT302N Multi BA oraz oprogramowanie NOVA Version 1.11.0 obsługujące maszynę. Do badań użyto metody ekstrapolacji prostych Tafela oraz metody potencjału obwodu otwartego. Do badań użyto roztwór Ringera o składzie: chlorek sodu 8,60 g/l, chlorek potasu 0.30 g/l oraz chlorek wapnia sześciowodny 0,48 g/l.



Rys. 4.1.1. Schemat metody potencjodynamicznej
 Fig. 4.1.1. Diagram of the potentiodynamic method
 Źródło: opracowanie własne.

4.1.3. Rozwiązanie

Dla próbki amorficznej w roztworze Ringera wartość E_{kor} wynosi $-1,32760$ V. Parametry J_{kor} oraz rezystancji polaryzacyjnej wynoszą odpowiednio: $17,4240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ i $860,570 \Omega$. Prędkość korozji wyniosła $0,20246$ mm/rok. Poniższe wyniki również mają pokrycie w dostępnej literaturze, co świadczy o prawidłowo wykonanych badaniach (tab. 4.1.1, 4.1.2) [1–3].

Wartość parametru E_{kor} wynosi $-1,27060$ V, gęstość prądu korozji ma wartość $J_{kor} = 39,4110 \mu A/cm^2$, natomiast rezystancja polaryzacyjna wynosi $651,370 \Omega$. Szybkość korozji wynosi $0,45796$ mm/rok. Można zauważyć, że próbki o strukturze nanokrystalicznej korodują ponaddwukrotnie szybciej niż te ze strukturą nieuporządkowaną.

Tabela 4.1.1

Tabela zbiorcza wykresów potencjału obwodu otwartego (OCP)

Próbka/roztwór korozyjny	Potencjał korozyjny (EOCP) [V]	Gęstość prądu korozyjnego (J_{kor}) [$\mu A/cm^2$]	Rezystancja polaryzacyjna (R_{kor}) [Ω]
Amorficzny Mg ₆₆ Zn ₃₀ Ca ₄ /Ringer	-1,32760	17,4240	860,570
Nanokrystaliczny Mg ₆₆ Zn ₃₀ Ca ₄ /Ringer	-1,27060	39,4110	651,370

Tabela 4.1.2

Krzywe polaryzacyjne, wykresy Tafela po badaniach korozyjnych

Próbka/roztwór korozyjny	E_{OCP} [V]	Czas, t [s]
Amorficzny Mg ₆₆ Zn ₃₀ Ca ₄ /Ringer	-1,32760	3600
Wygrzewany w 150 °C Mg ₆₆ Zn ₃₀ Ca ₄ /Ringer	-1,27060	3600

4.1.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Wyniki otrzymane podczas wykonywania badań częściowo wykazane w tym artykule, potwierdzają bezsprzecznie możliwość zastosowania stopu Mg₆₆Zn₃₀Ca₄ na bioresorbowalny implant ortopedyczny. Jednak, nim będzie możliwe komercyjne zastosowanie, konieczne jest kompleksowe zbadanie zachowania stopu. Warunki, na jakie narażony jest implant w ludzkim ciele są bardzo złożone i samo badanie korozyjne, czy to immersyjne czy potencjodynamiczne, może być niewystarczające. Zmienne obciążenia, choroby, podwyższona temperatura ciała wywołana gorączką to tylko kilka z wielu różnych sytuacji, które mogą zmienić warunki pracy implantu i wpłynąć negatywnie na proces roztwarzania. Może to skutkować koniecznością interwencji chirurgicznej, co zdecydowanie nie jest pożądane, ponieważ celem

zastosowania implantu ze szkła metalicznego na osnowie magnezu jest właśnie umożliwienie rekonwalescencji pacjenta bez konieczności usuwania implantu na drodze operacji. Mimo to, postęp w tej dziedzinie jest znaczący, dlatego z dużą dozą pewności można przewidywać, że pojawienie się pierwszych implantów ortopedycznych wykonanych z amorficznych stopów magnezu to tylko kwestia czasu [1–4]. Materiały amorficzne, nanokrystaliczne oraz badania wykonywane na tych materiałach mają wpływ na rozwój Priorytetowego Obszaru Badawczego nr 3, jakim są Materiały Przyszłości, ze względu na złożoność tematu i problematyki badawczej z zakresu medycyny oraz inżynierii materiałowej. Poprawa komfortu życia, a zwłaszcza poprawa komfortu podczas choroby to niezwykle ważne zagadnienia, którym powinna być poświęcona należyta uwaga. Rozwój medycyny, a co za tym idzie rozwój w dziedzinie implantów ortopedycznych jest ważnym czynnikiem, który może umożliwić osiągnięcie tych założeń. Rozwój implantologii uwarunkowany jest, a nawet uzależniony, od rozwoju materiałów na te implanty, dlatego ważne jest zbadanie własności korozyjnych amorficznego i nanokrystalicznego stopu magnezu, który jest niezwykle obiecującym materiałem, oferującym wiele pożądanych własności.

Bibliografia

1. Nowosielski R., Cesarz-Andraczke K., Sakiewicz P., Maciej A., Jakóbiak-Kolon A., Babilas R.: Corrosion of biocompatible Mg66 + XZn30-XXCa4 (x = 0.2) bulk metallic glasses, *Archives of Metallurgy and Materials*, 2016, Vol. 61(2), 807–810.
2. Gu X., Zheng Y., Zhong S., Xi T., Wang J., Wang W.: Corrosion of, and cellular responses to Mg–Zn–Ca bulk metallic glasses. *„Biomaterials”*, 2010, Vol. 31(6), 1093–1103.
3. Ramya M., Sarwat S.G., Udhayanub V., Subramanian S., Raj B., Ravi K.R.: Role of partially amorphous structure and alloying elements on the corrosion behavior of Mg–Zn–Ca bulk metallic glass for biomedical applications. *„Materials and Design”*, 2015, Vol. 86, 829–835.
4. Wang B., Gao J., Wang L., Zhu S., Guan S.: Biocorrosion of coated Mg–Zn–Ca alloy under constant compressive stress close to that of human tibia. *„Materials Letters”*, 2012, Vol. 70, 174–176.

4.2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I MECHANICZNE ŻYWICY Bis-GMA/TEGDMA WZBOGACONEJ NANOCZĄSTKAMI CZWARTORZĘDOWEJ AMONIOWEJ POCHODNEJ POLIETYLENOIMINY

4.2.1. Identyfikacja problemu

W stomatologii rekonstrukcyjnej od wielu lat stosuje się głównie materiały kompozytowe zawierające matryce złożone z monomerów dimetakrylanowych, takich jak: 2,2'-bis-[4-(2-hydroksy-3-metakryloiloksypropoksy)fenylo]propan (Bis-GMA), monomer uretanowo-dimetakrylanowy (UDMA) i dimetakrylan glikolu trietylenowego (TEGDMA). Jest to uzasadnione ich licznymi zaletami, do których należą: wysoka biokompatybilność, bardzo dobre właściwości mechaniczne, fizykochemiczne i estetyczne oraz niska cena. Jednakże, materiały te nie zabezpieczają przed rozwojem próchnicy wtórnej. Mogłoby temu zapobiec opracowanie materiałów stomatologicznych o właściwościach bakteriobójczych, co stanowi jedno z głównych wyzwań współczesnej stomatologii. Najprostszym rozwiązaniem jest domieszanie związków o właściwościach biobójczych, takich jak chlorohexydyna, antybiotyki, nanocząstki srebra lub złota, oraz tlenków cynku lub tytanu. Jednak, gdy związki te są dodawane do materiałów stomatologicznych w ilościach zapewniających odpowiednio wysoką aktywność mikrobiologiczną, obserwuje się pogorszenie parametrów użytkowych oraz wzrost cytotoksyczności tych materiałów. Rozwiązaniem tego problemu mogłaby być modyfikacja fizyczna materiałów stomatologicznych z zastosowaniem nanocząstek czwartorzędowych amoniowych, pochodnych polietylenoiminy (QA-PEI). Polikationowy charakter oraz wymiary nanometryczne skutkują wysoką aktywnością mikrobiologiczną nanocząstek QA-PEI. W ramach niniejszej pracy zostały one wprowadzone do kompozycji Bis-GMA/TEGDMA w ilości od 0,5% do 2%, celem uzyskania materiału o zadowalających parametrach użytkowych.

4.2.2. Zastosowana metoda badawcza

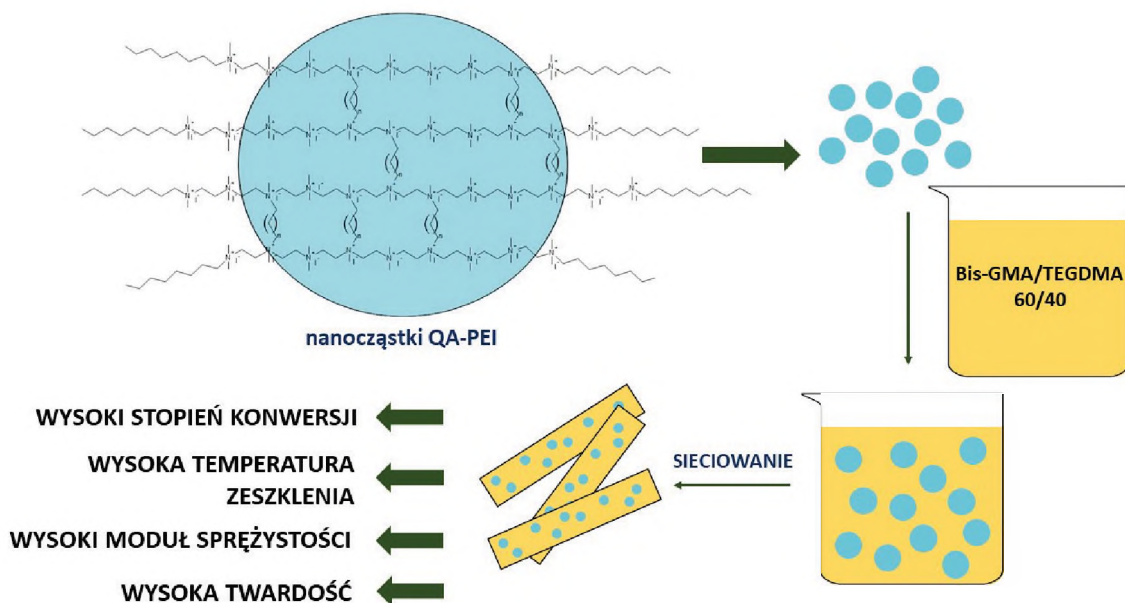
Nanocząstki QA-PEI zostały zsyntezowane w czteroetapowym procesie, obejmującym: hydrolizę poli(2-etylo-2-oksazoliny) (PEtOx) o ciężarze cząsteczkowym 50 kDa i otrzymanie liniowej polietylenoiminy (PEI), sieciowanie PEI z użyciem 1,5-dibromopentanu (0.04 mola/1 mol jednostek powtarzalnych PEI), N-alkilowanie z użyciem 1-bromooktanu (1 mol/1 mol jednostek powtarzalnych PEI), czwartorzędowanie z użyciem jodometanu (3 mole/1 mol jednostek powtarzalnych PEI). Wymiary cząstek wyznaczono techniką dynamicznego rozpraszania światła.

Nanocząstki QA-PEI wprowadzono do kompozycji Bis-GMA/TEGDMA 60/40 w ilościach 0,5, 1 i 2% wag., które następnie poddano fotopolimeryzacji. Zastosowano standardowe warunki procesów utwardzania kompozytów stomatologicznych, czyli układ inicjujący złożony z 0,4% wag. kamforochinonu i 1% wag. metakrylanu N,N-dimetyloaminoetylowego oraz naświetlanie w temperaturze pokojowej z użyciem lampy emitującej promieniowanie VIS w zakresie światła niebieskiego.

Uzyskane materiały poddano badaniom w kierunku wyznaczenia stopnia konwersji wiązań podwójnych z użyciem spektroskopii w podczerwieni, temperatury zeszklenia z użyciem różnicowej kalorymetrii skaningowej, modułu sprężystości przy zginaniu oraz twardości metodą wciskania kulki.

4.2.3. Rozwiązanie

Zastosowanie czteroetapowego etapu syntezy QA-PEI, gdzie PEtOx o ciężarze cząsteczkowym 50 kDa poddano hydrolizie, której produkt – liniową PEI – poddano kolejno sieciowaniu, N-alkilowaniu i czwartorzędowaniu pozwolił na otrzymanie nanocząstek o średnich wymiarach 150 nm. Wprowadzono je do kompozycji Bis-GMA/TEGDMA 60/40, w ilościach 0,5, 1 i 2% wag. Pozwoliło to na uzyskanie materiałów o wysokim stopniu konwersji oraz bardzo dobrych parametrach użytkowych: wysokiej temperaturze zeszklenia, wysokim module sprężystości przy zginaniu oraz wysokiej twardości (rys. 4.2.1, tab. 4.2.1).



Rys. 4.2.1. Procedura wytworzenia materiałów na bazie Bis-GMA/TEGDMA wzbogaconych nanocząstkami QA-PEI

Fig. 4.2.1. The procedure for manufacturing the Bis-GMA/TEGDMA-based materials enriched with QA-PEI nanoparticles

Źródło: opracowanie własne.

Dodanie nanocząstek QA-PEI do Bis-GMA/TEGDMA spowodowało średni wzrost stopnia konwersji w usieciowanym materiale o około 3,6%, przy czym zawartość nanocząstek QA-PEI nie miała wpływu na jego wartość, która średnio wynosiła 70,5%. Jest to wynik korzystny dla potencjalnego zastosowania badanych materiałów w stomatologii, ponieważ uzyskane wartości stopnia konwersji znacząco przewyższyły krytyczną wartość 55%, niezbędną do prawidłowego funkcjonowania wypełnień stomatologicznych.

Wartość temperatury zeszklenia wzrosła o 4,8% po dodaniu 0,5% wag. nanocząstek QA-PEI w porównaniu z czystym polimerem. Wzrost stężenia nanocząstek QA-PEI spowodował nieznaczny spadek temperatury zeszklenia, której wartość dla materiału zawierającego 2% wag. nanocząstek QA-PEI była porównywalna z wartością temperatury zeszklenia czystego polimeru. Wyniki uzyskane dla temperatury zeszklenia świadczą, że wszystkie badane materiały będą występowały w stanie szklistym w temperaturach panujących w jamie ustnej, a ich właściwości mechaniczne będą stabilne, w wyniku zmian tych temperatur.

Tabela 4.2.1

Właściwości utwardzonych kompozycji Bis-GMA/TEGDMA wzbogaconych nanocząstkami QA-PEI

Zawartość nanocząstek QA-PEI (%)	Stopień konwersji (%)	Temperatura zeszklenia (°C)	Moduł sprężystości (MPa)	Twardość (MPa)
0	68,1	54,2	3731,6	106,2
0,5	70,4	58,9	3712,7	111,8
1	70,3	57,1	3634,8	110,9
2	70,8	55,5	3557,4	109,1

Satysfakcjonujące wyniki uzyskano też dla modułu i twardości. Wartości modułu nieznacząco zmalały w wyniku wprowadzenia nanocząstek QA-PEI do Bis-GMA/TEGDMA. W porównaniu z czystym polimerem, maksymalny spadek modułu wyniósł tylko 5%, co stwierdzono dla materiału zawierającego 2% wag. nanocząstek QA-PEI. Twardość zmodyfikowanych materiałów z kolei wzrosła od 5,6% do 2,9% w porównaniu z czystym polimerem. Najwyższy wzrost zaobserwowano dla materiału zawierającego 0,5% nanocząstek QA-PEI.

Stan szklisty badanych materiałów oraz ich wysoki moduł i twardość wskazują, że wzbogacenie materiału stomatologicznego na bazie Bis-GMA/TEGDMA nanocząstkami QA-PEI w maksymalnej ilości 2% wag. nie spowoduje zmian w odpowiedzi tego materiału na naprężenia mechaniczne wywołane siłami gryzienia.

4.2.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Wyniki niniejszej pracy mogą przyczynić się do opracowania nowatorskich, stomatologicznych, kompozytowych materiałów rekonstrukcyjnych, zdolnych do redukcji próchnicy wtórnej i porekonstrukcyjnych stanów zapalnych.

Bibliografia

1. Watts D.C.: Dental Restorative Materials, [in:] Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J. (ed.): Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment, VCH, New York 1991.

2. Domb A.J., Weiss E., Beyth N., Farber I., Perez-Davidi M.: Antimicrobial Nanoparticulate Additives Forming Non-Leachable Sustained Antimicrobial Polymeric Compositions. U.S. Patent 20080226728A1, 18 September 2008.
3. Ferrando-Magraner E., Bellot-Arcís C., Paredes-Gallardo V., Almerich-Silla J.M., García-Sanz V., Fernández-Alonso M., Montiel-Company J.M.: Antibacterial Properties of Nanoparticles in Dental Restorative Materials. A Systematic Review and Meta-Analysis. „Medicina”, 2020, Vol. 56(2), 55.
4. Chrószcz M., Barszczewska-Rybarek I.: Nanoparticles of Quaternary Ammonium Polyethylenimine Derivatives for Application in Dental Materials. „Polymers”, 2020, Vol. 12(11), 2551.
5. Beyth N., Yudovin-Farber I., Bahir R., Domb A.J., Weiss E.I.: Antibacterial Activity of Dental Composites Containing Quaternary Ammonium Polyethylenimine Nanoparticles against *Streptococcus Mutans*. „Biomaterials”, 2006, Vol. 27(21), 3995–4002.
6. Farah S., Khan W., Ira Y.F., Kesler Shvero D., Beyth N., Weiss E., Domb A.: Crosslinked QA-PEI Nanoparticles: Synthesis Reproducibility, Chemical Modifications, and Stability Study. „Polymers for Advanced Technologies”, 2013, Vol. 24(5), 446–452.

4.3. SYSTEM FORMOWANIA HEMO- I BAKTERIOSTATYCZNYCH OPATRUNKÓW HYDROŻELOWYCH

4.3.1. Identyfikacja problemu

Materiały opatrunkowe stanowią blisko 40% odpadów medycznych generowanych przez system opieki zdrowotnej w Polsce [1]. Prognozuje się, że w najbliższych latach liczba zużytych opatrunków będzie wzrastać, co implikuje poważny problem związany z ich gromadzeniem oraz utylizacją [2]. Niejasny pozostaje również wpływ – tak popularnego w ostatniej dekadzie – nanosrebra na funkcjonowanie organizmów żywych oraz stan gleb i wód. Kwestią sporną są zarówno dopuszczalna ekspozycja, jak i będące jej następstwem – akumulacja oraz zanieczyszczenie [3]. Powyższe wątpliwości rodzą potrzebę poszukiwania takiego rozwiązania, które zminimalizuje bądź też całkowicie wykluczy te niedogodności.

4.3.2. Zastosowana metoda badawcza

Sporządzono system formowania opatrunków hydrożelowych o własnościach hemo- i bakteriostatycznych. W środowisku Solid Works zaprojektowano dwudzielną formę oraz siatkę kotwiącą. Zamodelowane elementy wytworzono w technologii przyrostowej FDM (ang. *Fused Deposition Modeling*) z biodegradowalnego poli(kwasu mlekowego) PLA [4]. Dobrano wypełniacze nieorganiczne determinujące przewidywane działanie hemo- i bakteriostatyczne opatrunków. Polimerowe siatki kotwiące mocowano na szalkach Petriego i zalewano ciekłym roztworem żelatyny wieprzowej wzbogaconej o dodatek ZnO oraz $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1; 2,5; 5% wag., odpowiednio). Metodą krążkowo-dyfuzyjną określono lekowrażliwość bakterii szczepów *Bacillus* (Gram-dodatnie) i *Escherichia* (Gram-ujemne), wystawionych na działanie stężałego hydrożelu.

4.3.3. Rozwiązanie

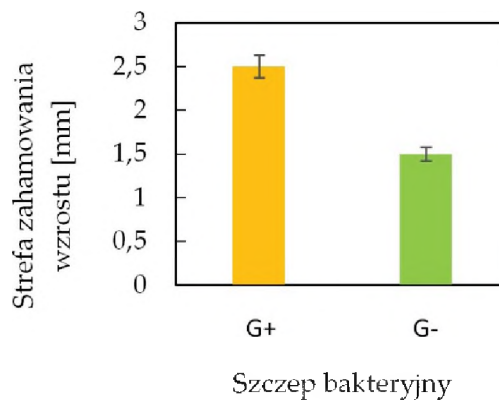
Otrzymano trójelementowy system formowania hydrożeli białkowych o właściwościach hemo- i bakteriostatycznych (rys. 4.3.1). Prosta konstrukcja wyrobu umożliwia samodzielne sporządzenie oraz ewentualną wymianę opatrunku przez użytkownika. Siatka kotwiąca, oczyszczona pod strumieniem ciepłej wody, może zostać powtórnie wypełniona roztworem żelatyny i napełniaczy. Potwierdzono bakteriostatyczne oddziaływanie hydrożelu na szczepy bakteryjne Gram-dodatnie (G+) oraz Gram-ujemne (G-) (strefa zahamowania wzrostu kolonii wynosząca odpowiednio 2,5 oraz 1,5 mm przy 5% wag. udziale napełniacza) (rys. 4.3.2).



Rys. 4.3.1. Wizualizacja systemu formowania opatrunków hydrożelowych

Fig. 4.3.1. Visualization of the formation system for hydrogel dressings

Źródło: opracowanie własne.



Rys. 4.3.2. Lekowrażliwość *Bacillus*(G+) i *Escherichia*(G-) (5% wag. $KAl(SO_4)_2$ i ZnO)

Fig. 4.3.2. Drug sensitivity *Bacillus*(G+) and *Escherichia*(G-) (5wt% $KAl(SO_4)_2$ and ZnO)

Źródło: opracowanie własne.

Korzystne wydaje się zastosowanie podlegającego pełnej degradacji biologicznej PLA, a także wprowadzenie do układu nietoksycznych, powszechnie stosowanych w kosmetyce związków nieorganicznych – ZnO, wykazujących działanie

antybakteryjne i przyspieszające gojenie ran [5] oraz $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ o własnościach antyseptycznych i ściągających naczyń krwionośne [6].

4.3.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Zaproponowany system formowania opatrunków hydrożelowych o własnościach hemo- i bakteriostatycznych stanowi nowe, świeże spojrzenie na narastający problem związany z gromadzeniem i utylizacją tego rodzaju odpadów medycznych. Udostępnienie potencjalnemu użytkownikowi biblioteki plików w formacie STL stwarza sposobność do samodzielnego wydruku elementów formy w warunkach domowych wraz z wytworzeniem hydrożelu zawieszzonego w tworzywowej siatce. Uzupełnienie dotychczas wykonanych testów o badania degradacji PLA w roztworze Ringera czy też o analizy mikrobiologiczne z zakresu normy ISO 22196 wraz z oznaczeniem liczby żywych i martwych bakterii metodą live/dead, dopełni charakterystyki wyrobu, budując jego spójny obraz należycie wpisujący się w POB3 – Materiały Przyszłości.

Bibliografia

1. Topolska K.: Zarządzanie odpadami medycznymi jako problem globalny. „Autobusy: technika, eksploatacja, systemy transportowe”, 2017, Vol. 12(18), 1658–1661.
2. <https://www.teraz-srodowisko.pl/aktualnosci/odpady-niebezpieczne-przemyslowe-ZPZTPO-10234.html> [dostęp: 07.2021].
3. Voelker D., Schlich K., Hohndorf L., Koch W., Kuehnen U., Polleichtner C., Kussatz C., Hund-Rinke K.: Approach on environmental risk assessment of nanosilver released from textiles. „Environmental Research”, 2015, Vol. 140, 661–672.
4. Ilyas R.A.: Polylactic Acid (PLA) biocomposite: processing, additive manufacturing and advanced applications. „Polymers”, 2021, Vol. 13(8), 1326.
5. Alavi M., Nokhodchi A.: An overview on antimicrobial and wound healing properties of ZnO nanobiofilms, hydrogels, and bionanocomposites based on cellulose, chitosan, and alginate polymers. „Carbohydrate Polymers”, 2020, Vol. 227, 115349.
6. Pytko-Polończyk J., Muszyńska B.: Surowce naturalne w stomatologii. „Medicina Internacia Revuo”, 2016, Vol. 27(107), 68–75.

4.4. RESORBOWALNE STOPY MAGNEZU DO ZASTOSOWAŃ W MEDYCYNIE

4.4.1. Identyfikacja problemu

Prace badawcze dotyczyły problematyki metalowych implantów resorbowalnych obejmujących amorficzne i krystaliczne stopy metali na osnowie magnezu. Koncepcja ortopedycznych implantów krótkookresowych zakłada, że materiał po spełnieniu swoich funkcji stabilizacyjnych ulega resorpcji w organizmie człowieka, a produkty degradacji są wchłonięte przez organizm. W ten sposób do organizmu zostaną dostarczone pierwiastki biozgodne. Ze względu na stosunkowo dużą szybkość degradacji stopów magnezu w agresywnym środowisku tkankowym oraz konieczność dotrzymania dopuszczalnych stężeń pierwiastków, konieczne jest stosowanie dodatków stopowych oraz powłok ochronnych [1, 2].

Wśród wielu metalowych materiałów amorficznych, szkła metaliczne na osnowie magnezu postrzegane są jako nowa grupa stopów lekkich, charakteryzująca się małą gęstością oraz modułem Younga zbliżonym do tkanki kostnej [3–6]. Na resorbowalne amorficzne i krystaliczne implanty metalowe należy stosować stopy o biozgodnym składzie chemicznym, odpowiadającym pierwiastkom metalicznym i niemetalicznym, występującym w dużych stężeniach w organizmie ludzkim. Najczęściej stosowanymi dodatkami stopowymi w stopach magnezu są: Ca, Zn, Zr, Sr, Al, Li, Mn oraz metale ziem rzadkich: Ce, Er, La, Gd, Nd, Yb, Y. Biozgodność składu chemicznego implantu zapewnia jego dobrą biotolerancję [3].

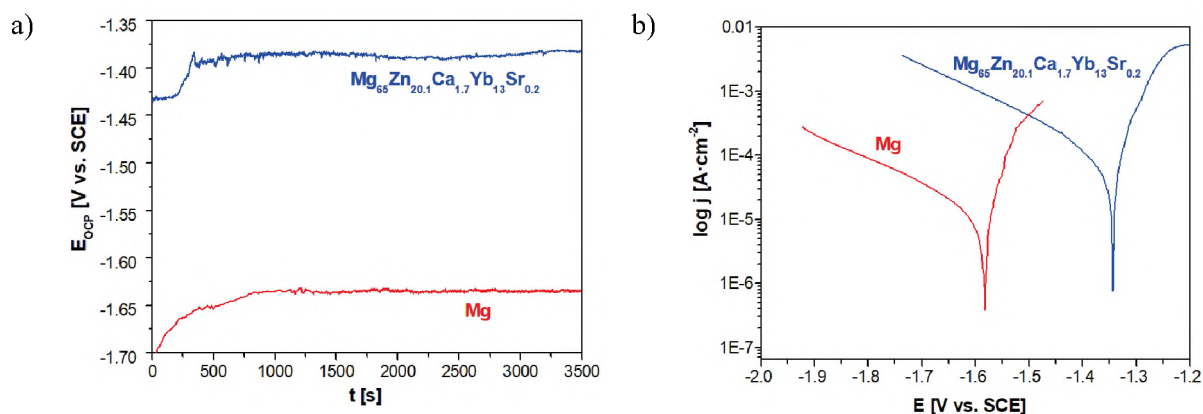
Oprócz modyfikacji składu chemicznego, resorbowalne stopy magnezu mogą być poddane zabiegom obróbki powierzchniowej przez modyfikację materiału podłoża lub nanoszenie warstw ochronnych. Zmiany struktury bądź składu chemicznego powierzchni powinny umożliwiać degradację w pożądanym tempie, zatem powinny charakteryzować się ograniczoną funkcją barierową [7, 8]. Do najczęściej stosowanych technologii kształtowania powłok na stopach magnezu należą: chemiczna obróbka konwersyjna, utlenianie plazmowe (MAO), osadzanie elektrochemiczne, anodowanie, implantacja jonów, chemiczne/fizyczne osadzanie z fazy gazowej [8].

4.4.2. Zastosowana metoda badawcza

W ramach badań odporności korozyjnej amorficznych i krystalicznych stopów na osnowie magnezu do zastosowań biomedycznych wykonano elektrochemiczne badania potencjodynamiczne oraz badania immersyjne w fizjologicznych roztworach chlorkowych. W pracach [9, 10] opublikowano wyniki badań wpływu dodatków stopowych (Ca, Gd, Zn, Sr, Yb), warunków wytwarzania oraz powłok ochronnych na poprawę odporności korozyjnej stopów w roztworze Ringera oraz płynach wieloelektrolitowych. Szacowano także ilość uwolnionego wodoru w funkcji czasu, jako kryterium wykorzystania badanych stopów na potencjalne implanty ortopedyczne. Analizę produktów korozji przeprowadzono wykorzystując metody spektroskopowe (spektroskopia fotoelektronów XPS), mikroskopowe oraz dyfrakcyjne.

4.4.3. Rozwiązanie

W celu oceny odporności korozyjnej resorbowalnych materiałów na osnowie magnezu, przeprowadzono badania elektrochemiczne dla stopu z dodatkiem cynku, wapnia, iterbu oraz strontu [1]. Rysunek 4.4.1 przedstawia zmiany potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu i krzywych polaryzacyjnych dla czystego Mg oraz $Mg_{65}Zn_{20.1}Ca_{1.7}Yb_{13}Sr_{0.2}$ w roztworze Ringera, w temperaturze 37°C. Na rys. 4.4.1a widoczne są różne poziomy potencjału rejestrowanych krzywych, co wynika z różnic w składzie chemicznym. Stan stacjonarny dla czystego magnezu mieści się w zakresie ok. -1,65 V, natomiast dla stopu $Mg_{65}Zn_{20.1}Ca_{1.7}Yb_{13}Sr_{0.2}$ nieco powyżej -1,4 V. Przesunięcie potencjału w kierunku wartości dodatnich wskazuje korzystne zachowanie próbek z dodatkami stopowymi. Pomiar potencjodynamiczny (rys. 4.4.1b) również wskazuje różnice odporności korozyjnej. Wartości gęstości prądu korozyjnego były nieznacznie większe dla stopu $Mg_{65}Zn_{20.1}Ca_{1.7}Yb_{13}Sr_{0.2}$ w porównaniu z czystym Mg, jednak znaczące różnice potencjału korozyjnego o ok. 0,25 V potwierdzają zasadność wprowadzenia pierwiastków stopowych. E. Mostaed i in. [8] wykazali podobne wyniki, dotyczące różnic w badaniach elektrochemicznych pomiędzy czystym magnezem a stopem ZK60.



Rys. 4.4.1. Zmiana potencjału obwodu otwartego w czasie (a) i krzywe polaryzacji (b) dla czystego stopu Mg i $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{20.1}\text{Ca}_{1.7}\text{Yb}_{13}\text{Sr}_{0.2}$ w roztworze Ringera w 37°C

Fig. 4.4.1. Variation in the open-circuit potential with time (a) and polarization curves (b) for pure Mg and $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{20.1}\text{Ca}_{1.7}\text{Yb}_{13}\text{Sr}_{0.2}$ alloys in Ringer's solution at 37°C

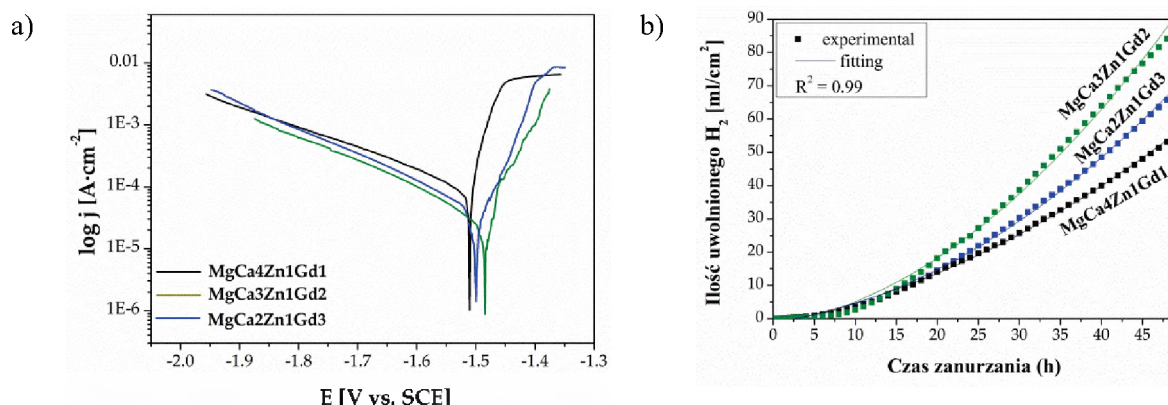
Źródło: [9].

Przedstawiono wyniki badań mikroskopowych oraz korozyjnych stopów $\text{MgCa}_{5-x}\text{Zn}_1\text{Gd}_x$ ($x = 1, 2, 3$ wt.%) [10]. Odporność korozyjną mierzono za pomocą badań elektrochemicznych. Wyniki badań potencjodynamicznych wykazały, że badane stopy mają stosunkowo dobrą odporność na korozję. Niewielkie różnice w wartościach potencjału korozyjnego, gęstości prądu korozyjnego i oporu polaryzacyjnego wynikają z małych różnic w składzie chemicznym badanych stopów (rys. 4.4.2). Niemniej jednak najniższą wartość gęstości prądu korozyjnego, równą $51 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, i najwyższą wartość oporu polaryzacyjnego ($532 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$) wyznaczono dla stopu $\text{MgCa}_3\text{Zn}_1\text{Gd}_2$.

Natomiast wyniki badań ilości uwolnionego H_2 w funkcji czasu zanurzenia materiału w roztworze Ringera, co ważne dla zastosowania badanych stopów z dodatkiem Gd, najwyższą odporność korozyjną wskazały dla stopu $\text{MgCa}_4\text{Zn}_1\text{Gd}_1$.

W innej pracy [11] przedstawione zostały wyniki testów zanurzeniowych dla stopów $\text{MgCa}_{4.5}$ oraz $\text{MgCa}_{4.5}\text{Gd}_{0.5}$, na które naniesiono powłoki tlenkowe za pomocą metody MAO. W badaniach porównano zastosowanie różnych wartości napięcia (120 oraz 140 V), w celu określenia optymalnych parametrów procesu. Na podstawie obrazów mikroskopowych stwierdzono, że słabą odporność wykazywał stop $\text{MgCa}_{4.5}\text{Gd}_{0.5}$ bez powłoki. Dla tego składu chemicznego zmiany powierzchniowe zaobserwowano już po pierwszej godzinie badania. Stopy z dodatkiem gadolinu i powłokami MAO charakteryzowały się większą odpornością na korozję w porównaniu z tym samym stopem bez powłoki. Jednak już po 24 godzinach widoczne były efekty degradacji w postaci zmian geometrii przekroju poprzecznego

próbki. Pod względem odporności na korozję najlepszy okazał się stop $\text{MgCa}_{4,5}$ z powłoką wytworzoną pod napięciem 140 V.



Rys. 4.4.2. Krzywe polaryzacji (a) i ilość uwolnionego wodoru w funkcji czasu zanurzenia (b) w roztworze Ringera w 37°C dla stopów $\text{MgCa}_{5-x}\text{Zn}_1\text{Gd}_x$ ($x = 1,2,3\%$ mas.)

Fig. 4.4.2. Polarization curves (a) and hydrogen evolution volume as a function of immersion time in Ringer's solution at 37°C for $\text{MgCa}_{5-x}\text{Zn}_1\text{Gd}_x$ ($x = 1,2,3$ wt.%)

Źródło: [10].

Realizowane prace [12, 13] dotyczą również badań odporności korozyjnej warstw tlenkowych, typu TiO_2 , nanoszonych na stopy MgCa_2Zn_1 , $\text{MgCa}_4\text{Zn}_1\text{Gd}_1$ i $\text{MgCa}_2\text{Zn}_1\text{Gd}_3$ metodami zol-żel oraz rozpylania magnetronowego. Wyniki badań wskazują, że niezależnie od metody nanoszenia, otrzymane warstwy o grubościach 200, 300 i 400 nm wpływają na poprawę odporności korozyjnej materiału podłoża. Ponadto przeprowadzone badania cytotoksyczności stopu $\text{MgCa}_2\text{Zn}_1\text{Gd}_3$ oraz stopu z powłoką TiO_2 wykazały, że komórki miały właściwą, charakterystyczną dla fibroblastów, morfologię wrzecionowatą.

4.4.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Prace badawcze pozwoliły na określenie wpływu dodatków stopowych oraz stosowania warstw tlenkowych na własności korozyjne resorbowalnych stopów magnezu. Prowadzone badania przyczyniają się do opracowania nowych materiałów, które w przyszłości zminimalizują inwazyjność zabiegów ortopedycznych przez zmniejszenie liczby operacji [6]. Resorbowalne stopy metali na osnowie magnezu stanowią zatem nowoczesne materiały o szczególnym znaczeniu medycznym, które w przyszłości przyczynią się do poprawy jakości leczenia.

Bibliografia

1. Młynarek K., Szyba D., Babilas R., Bajorek A.: Zastosowanie rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów do analizy produktów korozji stopów wapnia, „LAB – Laboratoria, Aparatura, Badania”, 2020, Vol. 2, 30–33.
2. Persaud-Sharma D., McGoron A.: Biodegradable magnesium alloys: A review of material development and applications, „Journal of Biomimetics Biomaterials and Tissue Engineering”, 2012, Vol. 12, 25–39.
3. Ding Y., Wen C., Hodgson P., Li Y.: Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: A review, „Journal of Materials Chemistry B”, 2014, Vol. 2(14), 1912–1933.
4. Meagher P., O’Cearbhaill E.D., Byrne J.H., Browne D.J.: Bulk Metallic Glasses for Implantable Medical Devices and Surgical Tools, „Advanced Materials”, 2016, Vol. 28(27), 5755–5762.
5. Mushahary D., Sravanthi R., Li Y., Kumar M.J., Harishankar N., Hodgson P.D., Wen C., Pande G.: Zirconium, calcium, and strontium contents in magnesium based biodegradable alloys modulate the efficiency of implant-induced osseointegration, „International Journal of Nanomedicine”, 2013, Vol. 8(1), 2887–2902.
6. Wu G., Ibrahim J.M., Chu P.K.: Surface design of biodegradable magnesium alloys – A review. Surface and Coatings Technology, 2013, Vol. 233, 2–12.
7. Hornberger H., Virtanen S., Boccaccini A.R.: Biomedical coatings on magnesium alloys – A review. „Acta Biomaterialia”, 2012 Vol. 8(7), 2442–2455.
8. Mostaed E., Vedani M., Hashempour M., Bestetti M.: Influence of ECAP process on mechanical and corrosion properties of pure Mg and ZK60 magnesium alloy for biodegradable stent applications. „Biomatter”, 2014, Vol. 4(1), e28283.
9. Cesarz-Andraczke K., Kania A., Młynarek K., Babilas R.: Magnesium Alloys: Amorphous and Crystalline Magnesium Alloys for Biomedical Applications, 12.2020, doi.10.5772/intechopen.94914
10. Kania A., Nowosielski N., Gawlas-Mucha A., Babilas R.: Mechanical and corrosion properties of Mg-based alloys with Gd addition. „Materials”, 2019, Vol. 12(11), 1775.
11. Sakiewicz P., Piotrowski K., Bajorek A., Młynarek K., Babilas R., Simka W.: Surface Modification of Biomedical MgCa4.5 and MgCa4.5Gd0.5 Alloys by Micro-Arc Oxidation. „Materials”, 2021, Vol. 14(6), 1360.
12. Kania A., Pilarczyk W., Szindler M.: Structure and corrosion behavior of TiO₂ thin films deposited onto Mg-based alloy using magnetron sputtering and sol-gel. „Thin Solid Films”, 2020, Vol. 701, 137945.
13. Kania A., Nolbrzak P., Radoń A., Niemiec-Cyganek A., Babilas R.: Effect of the thickness of TiO₂ films on the structure and corrosion behavior of Mg-based alloys. „Materials”, 2020, Vol. 13(5), 1065.

4.5. PROJEKTOWANIE INNOWACYJNYCH NANONOŚNIKÓW POLIMEROWYCH DO TRANSPORTU ZWIĄZKÓW BIOAKTYWNYCH

4.5.1. Identyfikacja problemu

Przeważającą część obecnie dostępnych na rynku leków stanowią bioaktywne związki małowcząsteczkowe. Wadami tego typu związków są: ich szybki metabolizm, co wiąże się z szybkim wydalaniem z organizmu, mało sprecyzowana dystrybucja w organizmie oraz toksyczność, spowodowana szerokim zakresem działań terapeutycznych. W celu zmniejszenia skutków ubocznych i poprawy właściwości farmakologicznych związku aktywnego, zwiększając tym samym efektywność leczenia, stosowane są różnego rodzaju nośniki, w tym polimerowe, w których substancje aktywne są umieszczane przez: 1) oddziaływania elektrostatyczne, 2) enkapsulację leku w miceli i/lub 3) wiązanie chemiczne, tworząc koniugat. Zaletami nośników polimerowych, w porównaniu z konwencjonalnymi sposobami podawania leków, są: polepszona farmakokinetyka, zmniejszona toksyczność względem zdrowych tkanek, zwiększona akumulacja w tkankach docelowych, możliwość zaprogramowania kinetycznego profilu uwalniania leku. Idealny makromolekularny nośnik leku powinien być rozpuszczalny w wodzie, nietoksyczny, nieimmunogenny, biokompatybilny i nie kumulować się w organizmie. W trakcie projektowania nośnika uwzględnianych jest wiele czynników, tj. ciężar cząsteczkowy, dyspersyjność, ładunek, struktura topologiczna, skład, amfifilowość, które w dużej mierze wpływają na biodystrybucję oraz sposób w jaki następuje ich usuwanie z organizmu, aktywność biologiczną i toksyczność. W związku z powyższymi założeniami, otrzymane układy polimer-lek mają za zadanie umożliwić aplikację leku w miejscu zmienionym chorobowo, minimalizując ich szkodliwe działanie ogólnoustrojowe.

4.5.2. Zastosowana metoda badawcza

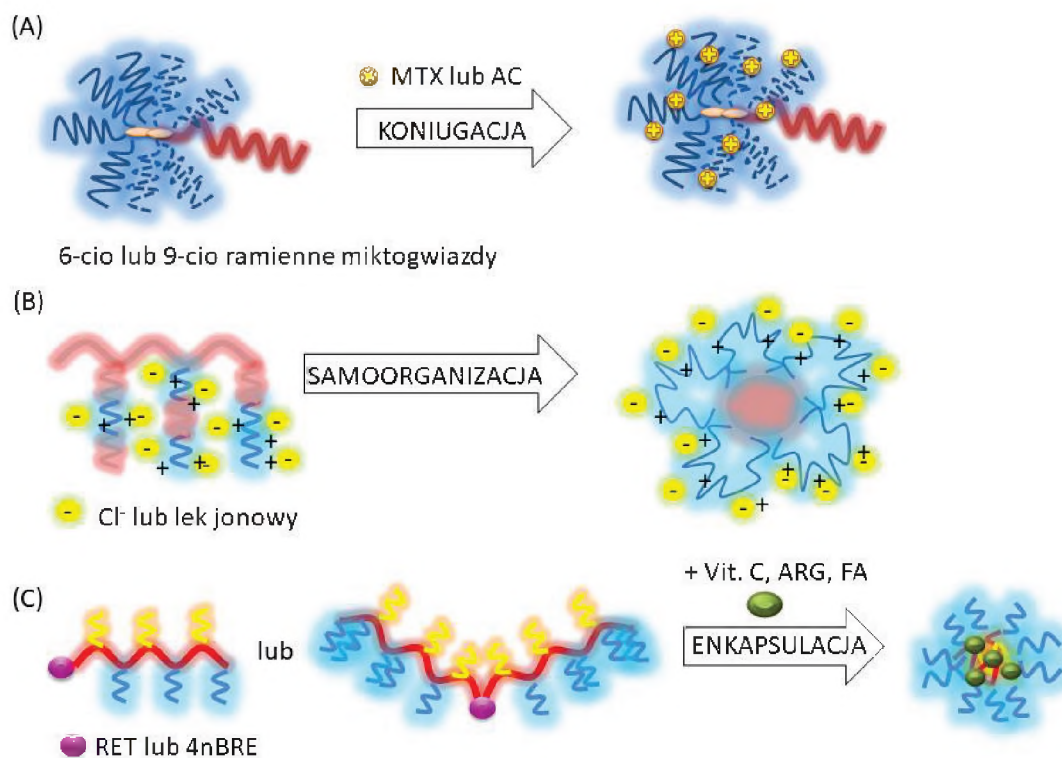
Zaprojektowane, nowe biofunkcyjne polimetakrylany o różnej topologii zsyntezowano za pomocą kontrolowanych metod:

- i. polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP, ang. *Atom Transfer Radical Polymerization*),
- ii. polimeryzacji koordynacyjno-insercyjnej z otwarciem pierścienia (ROP, ang. *Ring Opening Polymerization*),
- iii. reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji Huisgena jako „*click*” chemistry.

Dzięki takiej strategii otrzymano dobrze zdefiniowane miktoramienne polimery gwiaździste, polimery szczepione, w tym heteroszczepione oraz poli(ciecze jonowe), transportujące związki biologicznie aktywne. Otrzymane nośniki scharakteryzowano fizykochemicznie, m.in. przy użyciu analiz spektroskopowych i chromatograficznych. Wielkości nanocząstek określono za pomocą dynamicznego rozpraszania światła oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Wstępne badania biologiczne obejmowały analizy mające na celu określenie cytotoksyczności samych polimerów, a także odpowiadających im układów polimer-lek.

4.5.3. Rozwiązanie

W ostatnich latach praca koncentrowała się na projektowaniu zdolnych do samoorganizacji nieliniowych polimetakrylanów, tak aby mogły pełnić funkcję nośników związków biologicznie aktywnych (rys. 4.5.1) [1]. Badania te pozwoliły lepiej zrozumieć wpływ równowagi hydrofobowo-hydrofilowej na właściwości fizykochemiczne i transportowe nośników polimerowych, które różniły się topologią (szczepiona, gwiaździsta) i architekturą (stopniem szczepienia, długością łańcuchów głównych i bocznych, liczbą i długością ramion, rodzajem ramion/łańcuchów bocznych), w celu regulowania ilości załadowanego leku, w wyniku samoorganizacji lub chemicznego przyłączenia.



Rys. 4.5.1. Polimerowe nanoosiłki w postaci miktroramiennych polimerów gwiazdzistych (A), kopolimerów szczepionych w postaci poli(cieczy jonowej) (B) oraz heteroszczepionychkoniugatów (C)

Fig. 4.5.1. Polymeric nanocarriers in the form of mikroarm star-shaped polymers (A), poly(ionic liquid)graft copolymers (B) and heterografted conjugates (C)

Źródło: opracowanie własne.

Koniugaty polimer-lek w walce z łuszczycą

Łuszczycyca jest jedną z najczęściej występujących chorób niezakaźnych w praktyce dermatologicznej (1-5% populacji europejskiej), która ze względu na uwarunkowania genetyczne nadal pozostaje niewyleczalna [2, 3]. Obecnie najczęściej stosowana terapia polega na używaniu leków w formie tabletek podawanych doustnie, gdzie substancją aktywną jest acytretyna (AC) lub metotreksat (MTX). Leczenie AC może działać teratogenicznie, przyjmowanie MTX stanowi zaś ryzyko wystąpienia powikłań hematologicznych oraz aplazji szpiku [3, 4]. Przeskórne, czyli transdermalne systemy dostarczania leków (TDDS) są alternatywą dla doustnej oraz iniekcyjnej metody aplikacji substancji biologicznie aktywnych.

Zaproponowane nośniki polimerowe syntezowano z udziałem bromoestrowych inicjatorów na bazie amidowych pochodnych glukonolaktonu i kwasu laktobionowego, które definiowały liczbę ramion oraz stanowiły rdzeń w polimerach

gwiaździstych [5]. Utworzone w wyniku ATRP polimerowe ramiona, zawierające jednostki metakrylanu 2-(dimetyloamino)etylu i metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA), wykazywały wrażliwość na zmiany pH i temperatury. Z kolei biodegradowalne (ko)poliestry, tj. poli(ϵ -kaprolakton) (PCL), poli(laktyd-*co*-glikolid), funkcjonalizowane grupą alkinową umożliwiły przyłączenia dodatkowego ramienia przez reakcję *click*, prowadząc do kopolimerów miktoramiennych. Obecne w jednostkach HEMA reaktywne grupy hydroksylowe posłużyły do koniugacji wybranych leków przez wiązanie estrowe. Przeprowadzone badania histologiczne potwierdziły brak negatywnego wpływu wybranych proleków na ludzką skórę, a pomiary dyfuzji transdermalnej wykazały zwiększone przenikanie leków, skoniugowanych z nośnikami polimerowymi [6].

Poli(ciecze jonowe) jako nowoczesne proleki polimerowe w leczeniu gruźlicy

Gruźlica zaliczana do pierwszej piątki najcięższych chorób układu oddechowego stanowi zagrożenie nie tylko w krajach trzeciego świata, ale również w Ameryce czy Europie. Wywołujące ją prątki gruźlicy *Mycobacterium tuberculosis* należą do gram-dodatnich bakterii i wykazują bardzo wysoką oporność na wiele antybiotyków. W związku z trudnościami w leczeniu gruźlicy, wielolekowa terapia jest prowadzona w dwóch etapach. Do obecnie stosowanych leków przeciwgruźliczych należą: streptomycyna, kwas *p*-aminosalicylowy, etambul, izoniazyd oraz kwas klawulanowy w połączeniu z amoksycyliną.

Jako alternatywne rozwiązanie zaproponowano wprowadzenie leków przeciwgruźliczych w formie jonowej jako przeciwjony kationów trimetyloamoniowych zawartych w kopolimerach chlorku [2(-metakryloksy)etylo]-trimetyloamoniowego (metakrylanu choliny), które mogą znajdować się w łańcuchu głównym polimeru liniowego lub łańcuchach bocznych polimeru szczepionego otrzymanych za pomocą ATRP [7]. Ponadto amfifilowy charakter tych polimerów daje możliwość enkapsulacji drugiego leku, prowadząc do układów podwójnie aktywnych (*double drug delivery systems*) [8]. Wyniki testów MTT i apoptozy oraz analizy cyklu komórkowego wskazały, że badane układy polimerowe działają selektywnie, nie powodując działania toksycznego względem komórek zdrowych (NHDF, BEAS-2B) oraz nie wywołując stymulacji komórek nowotworowych (A549, H1299) [9].

Nośniki micelarne oraz koniugaty do zastosowań w kosmetologii i farmacji

Kosmetyki i produkty pielęgnacyjne stosowane są od wieków w różnorodnych celach m.in., aby uwydatnić piękno i promować zdrowie, ale także w zabiegach regeneracyjnych i opóźniających starzenie się skóry. Podobnie jak w przypadku leków zastosowanie nanocząstek polimerowych w dostarczaniu dermokosmetyków powoduje zmniejszenie cytotoksyczności, pokonanie barier biologicznych oraz zapewnienie przedłużonego i ukierunkowanego ich uwalniania.

W proponowanych układach polimerowych kluczowe było zastosowanie nowych bioinicjatorów ATRP, tj. bromoestrowych pochodnych retinolu (RET) lub 4-n-butyłrezorcynolu (4nBRE), które stanowiły jednostkę początkową w łańcuchu głównym. Istotnym etapem prac było przeprowadzenie reakcji *click* pomiędzy kopolimerami funkcjonalizowanymi grupami alkinowymi i azydowymi pochodnymi glikolu polietylenowego, PCL lub polidimetylosiloksanu, prowadząc do kopolimerów szczepionych lub heteroszczepionych, a także z wybranymi związkami bioaktywnymi, czego efektem były otrzymane koniugaty [10]. Amfifilowość kopolimerów umożliwiała ich samoorganizację, prowadzącą do superstruktur micelarnych i enkapsulację wybranych substancji aktywnych o właściwościach przeciwmarszczkowych (witamina C), antyoksydacyjnych (kwas ferulowy, FA) i redukujących przebarwienia (arginina, ARG) [11]. Badania biologiczne, w tym testy przenikalności przez membranę imitującą sztuczną skórę, wskazały wstępnie możliwość bezpiecznego użycia otrzymanych układów w preparatach podawanych na skórę [12, 13].

4.5.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Projektowanie nowoczesnych nano-nośników polimerowych wspiera rozwój nanofarmakologii, która jest składową interdyscyplinarnych badań nad syntezą, mechanizmami działania i właściwościami terapeutycznymi oryginalnych związków chemicznych. Stosowanie nośników polimerowych ma na celu polepszenie efektu terapeutycznego przez zmniejszenie dawki leku oraz długotrwałe i sterowane uwalnianie w miejscu docelowym. Intencją badań jest otrzymanie nanomateriałów ograniczających skutki uboczne leków stosowanych w terapii konwencjonalnej oraz poprawiających komfort pacjenta.

Bibliografia

1. Neugebauer D., Mielańczyk A., Bielas R., Odrobińska J., Kupczak M., Niesyto K.: Ionic polymethacrylate based delivery systems: effect of carrier topology and drug loading. „Pharmaceutics”, 2019, Vol. 11(7), 337.
2. Jullien D.: Psoriasis physiopathology. „The Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology”, 2006, Vol. 20(s2), 10–23.
3. Jullien D., Barker J.N., Genetics of psoriasis. „The Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology”, 2006, Vol. 20(s2), 42–51.
4. Szepietowski J., Reich A.: Leczenie chorób skóry i chorób przenoszonych drogą płciową. PZWL, Warszawa 2008.
5. Mielańczyk A., Kupczak M., Burek M., Mielańczyk Ł., Klymenko O., Wandzik I., Neugebauer D.: Functional (mikto)stars and star-comb copolymers from d-gluconolactone derivative: An efficient route for tuning the architecture and responsiveness to stimuli. „Polymer” 2018, Vol. 146, 331–343.
6. Mielańczyk A., Mrowiec K., Kupczak M., Mielańczyk Ł., Ściegłińska D., Gogler-Pigłowska A., Michalski M., Gabriel A., Neugebauer D., Skonieczna M.: Synthesis and *in vitro* cytotoxicity evaluation of star-shaped polymethacrylic conjugates with methotrexate or acitretin as potential antipsoriatic prodrugs. “European Journal of Pharmacology”, 2020, Vol. 866, 172804.
7. Niesyto K., Neugebauer D.: Synthesis and Characterization of Ionic Graft Copolymers: Introduction and In Vitro Release of Antibacterial Drug by Anion Exchange. „Polymers”, 2020, Vol. 12(9), 2159.
8. Niesyto, K.; Neugebauer, D.: Linear Copolymers Based on Choline Ionic Liquid Carrying Anti-Tuberculosis Drugs: Influence of Anion Type on Physicochemical Properties and Drug Release. „International Journal of Molecular Sciences”, 2021, Vol. 22(1), 284.
9. Niesyto K., Łyżniak W., Skonieczna M., Neugebauer D.: Biological In Vitro Evaluation of PIL Graft Conjugates: Cytotoxicity Characteristics. „International Journal of Molecular Sciences”, 2021, Vol. 22(14), 7741.
10. Odrobińska J., Neugebauer D.: PEG grafted polymethacrylates bearing antioxidants as a new class of polymer conjugates for application in cosmetology. „Materials”, 2020, Vol. 13(16), 3455.
11. Odrobińska J., Neugebauer D.: Micellar carriers based on amphiphilic PEG/PCL graft copolymers for delivery of active substances. „Polymers”, 2020, Vol. 12(12), 2876.
12. Odrobińska J., Skonieczna M., Neugebauer D.: PEG graft polymer carriers of antioxidants: *in vitro* evaluation for transdermal delivery. „Pharmaceutics” 2020, Vol. 12(12), 1178.
13. Odrobińska J., Skonieczna M., Neugebauer D.: Micellar carriers of active substances based on amphiphilic PEG/PDMS heterograft copolymers: synthesis and biological evaluation of safe use on skin. „International Journal of Molecular Sciences”, 2021, Vol. 22(3), 1202.

4.6. ROZWIĄZANIA NANOTEKSTRONICZNE Z WYKORZYSTANIEM NANORUREK WĘGLOWYCH

4.6.1. Identyfikacja problemu

Najważniejszymi obszarami zastosowań nanorurek węglowych (ang. *carbon nanotubes*, CNTs) współczesnej nanomedycyny są diagnostyka i „teranostyka” (czyli diagnostyka prowadzona łącznie z terapią). Dzieje się tak nieprzypadkowo – CNTs jako nową odmianę alotropową węgla cechuje niezwykła kombinacja doskonałych właściwości fizykochemicznych i biologicznych. Stąd też CNTs stanowią mogą narzędzia molekularne projektowalne dla chemika już od skali manometrycznej [1].

Jednymi z głównych wyzwań nanomedycyny są profilaktyka i leczenie chorób cywilizacyjnych z sercowo-naczyniowymi jako najbardziej śmiertelnymi – w skali globalnej można im przypisać prawie co trzeci ludzki zgon (31%) [2]. Stąd też profilaktyka i wczesna diagnoza są niezwykle istotne zarówno dla pacjenta, jak i z punktu widzenia całych systemów opieki zdrowotnej. Zapotrzebowanie to jest tym istotniejsze, gdyż odczuwalne objawy chorób sercowo-naczyniowych są późne, raczej jakościowe, a już wykryte stanowią często o późnym stadium rozwoju choroby. Na całym świecie istnieje obecnie wyraźne zapotrzebowanie na skalowalne i niezawodne narzędzia diagnostyczne o wysokiej przepustowości z elektrokardiografią (EKG) jako techniką nieinwazyjną i kompleksową. Długoterminowe EKG, w tym prowadzona telemedycznie („zdalnie” i „na odległość”), staje się standardowym środkiem diagnostycznym, zwłaszcza dla starzejących się społeczeństw. Niemniej istniejące rozwiązania obarczone są niskim komfortem, ograniczoną powtarzalnością i/lub problemami technologicznymi w produkcji. Z kolei CNTs – dzięki połączeniu unikalnych właściwości i doskonałej przetwarzalności – mogą posłużyć w tworzeniu nowatorskich rozwiązań dla EKG, zwłaszcza w nanotekstronice medycznej wykorzystującej klasyczne technologie druku powłok elektroprzewodzących jako ścieżek przewodzących i elektrod pracujących w kierunku ich dogodnej integracji z odzieżą/tekstylami.

4.6.2. Zastosowana metoda badawcza

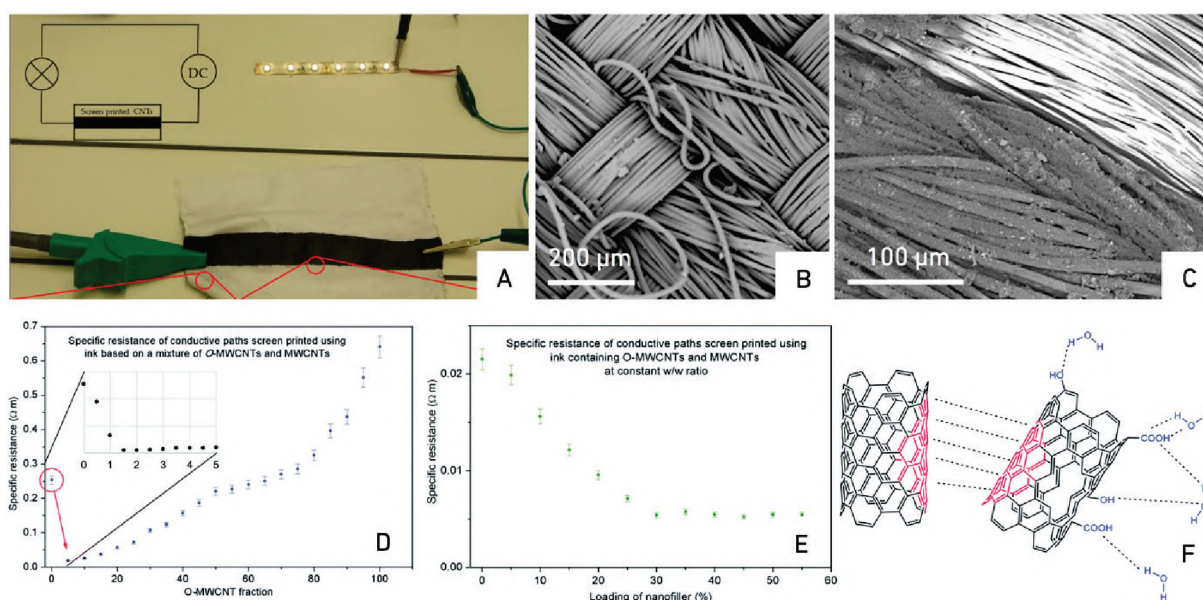
W ramach prac nad zastosowaniem CNTs w tekstronice (rys. 4.6.1) zaobserwowano, iż utlenione wielościennie CNTs (O-MWCNTs) mogą służyć jako nieoczywisty surfaktant stabilizujący wodne dyspersje długich ($l > 250 \mu\text{m}$), doskonale elektroprzewodzących MWCNTs (rys. 4.6.1F).

Układ eksperymentalny (rys. 4.6.1A) składał się z 6-diodowej taśmy LED (3528SMD, 3M, 60 diod/m, $4,8 \text{ Wm}^{-1}$), konwencjonalnego okablowania i zasilacza prądu stałego (TTi P120-H), w którym rolę fragmentu przewodnika w obwodzie stanowiły ścieżki otrzymane z past, naniesione metodą sitodruku. Bazę past stanowiła wodorozcieńczalna żywica akrylowa (Sico ScreenInks NV, SX 150, 10% mas.). Sitodruk (szablon stalowy, siatka 120, nacisk = 50 kPa) wykonano na podłożu z tkaniny PET ($240 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, 368 nici osnowy i 312 nici wątku na 10 cm) (rys. 4.6.1B, C), (sekwencja: drukowanie/suszenie 5 min w 120°C , 20 powt.). Operacyjne optimum, tj. homogenizacja O-MWCNTs (1,5% mas.) (rys. 4.6.1D) z MWCNTs o długości $l > 250 \mu\text{m}$ (98,5% wag.) prowadzi do 3- i 26-krotnego obniżenia oporności właściwej powłok, tj. do $0,005 \Omega\cdot\text{m}$ w porównaniu z powłokami opartymi odpowiednio na czystych MWCNTs i O-MWCNTs (rys. 4.6.1E).

4.6.3. Rozwiązanie

Celem weryfikacji aplikowalności rozwiązania – przy współpracy z *Instytutem Techniki i Aparatury Medycznej w Zabrze* (partner naukowy) i firmą *Ferax Sp. z o.o.* w Zduńskiej Woli – właścicielem marki *Gatta*[®] (partner przemysłowy, producent odzieży sportowej, specjalistycznej i bielizny) – opracowano prototypową koszulkę do monitorowania sygnału EKG (rys. 4.6.2). Rozwiązanie [4-6] pozwoliło na rejestrację sygnału EKG o jakości diagnostycznej przy minimalizacji liczby elektrod i ich powierzchni. System z perspektywy *T-shirtu* (rys. 4.6.2A) był „bezprzewodowy”, a konwencjonalne wbudowywane/wplątane przewody metaliczne (często mozolną i uciążliwą pracą lub *via* skomplikowane technologie tkackie) mogły zostać nadrukowane. Rezystywność elektryczna powierzchni wynosiła $\sim 60 \Omega \text{ sq}^{-1}$, a każda ścieżka została pokryta warstwą izolacyjną i odznaczała się naturalną przyczepnością do skóry. Koszulka została przetestowana na dwóch dostępnych w handlu rejestratorach EKG (rys. 4.6.2B-D) oraz umożliwiła rejestrację sygnału generowanego

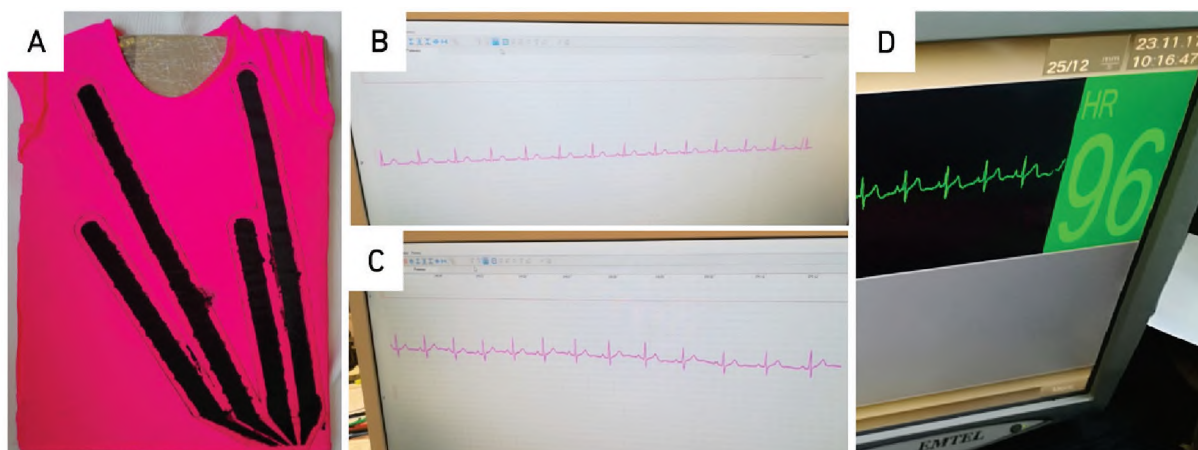
zarówno fantomowo (rys. 4.6.2B), jak i przez pacjenta (rys. 4.6.2C, D). Prototyp pozwolił na bezprzewodową rejestrację sygnału nawet w odległości 20 m od rejestratora. Sygnał był stabilny zarówno podczas normalnej aktywności (siedzenie, chodzenie), jak i w trakcie snu. Ścieżka przewodząca nie spowodowała żadnej reakcji alergicznej nawet po 12-godzinnym użytkowaniu, a jakość sygnału nie zmieniła się po jednorazowym wypraniu koszulki. Prototypowa koszulka była lekka – wzrost masy po powleczeniu wyniósł ca. 0,4 g. Należy podkreślić, że rozwiązanie pt. „Nowatorski wyrób tekstroniczny w postaci odzieży osobistej wytworzonej z udziałem nanotechnologii zastępujący tradycyjne metody długotrwałego monitoringu parametrów życiowych na potrzeby opieki medycznej oraz rehabilitacyjnej” zostało dostrzeżone przez krajowe otoczenie społeczno-gospodarcze, uzyskując Nominację do *Polskiej Nagrody Inteligentnego Rozwoju*.



Rys. 4.6.1. (A) Układ eksperymentalny do demonstracji właściwości elektroprzewodzących i mechanicznych drukowanych sitowo na tekstyliach ścieżek opartych na układzie O-MWCNT/MWCNT; mikrografie SEM tkaniny PET (B) oraz „międzyfazy” nadruku/tkaniny (C); (D) oporność właściwa ścieżek wytworzonych z O-MWCNTs/MWCNTs ukazująca minimum lokalne; (E) oporność właściwa kompozytowych cienkich folii/powłok (sitodruk na tkaninie PET za pomocą atramentu na bazie O-MWCNTs); (F) dwudomenowy charakter oddziaływań pomiędzy O-MWCNTs a MWCNTs w pastach wodnych

Fig. 4.6.1. (A) An experimental setup to demonstrate the electroconductive and mechanical properties of onto-textilescreen-printed tracks based on the O-MWCNT/MWCNT systems; SEM micrographs of the PET fabric (B) and printout/fabric ‘interfaces’ (C); (D) specific resistivity of the coatings made of O-MWCNTs/MWCNTs showing a local minimum; (E) specific resistivity of composite thin films/coatings (screen printing on PET fabric with O-MWCNTs based ink); (F) dual-domain nature of the interactions between O-MWCNTs and MWCNTs in water-based pastes

Źródło: [3].



Rys. 4.6.2. Prototypowa koszulka EKG z elektroprowadzącymi powłokami zawierającymi MWCNTs (A), fantomowy sygnał EKG (B), sygnał EKG zarejestrowany dla zdrowego pacjenta – 40-letniego mężczyzny (C) zarejestrowany w Instytucie Techniki i Aparatury Medycznej w Zabrze; ten sam sygnał zarejestrowany za pomocą komercyjnego układu modułowego i kardiomonitora firmy Emtel Sp.k. (Zabrze) (D)

Fig. 4.6.2. Prototype ECG T-shirt with the electroconductive coatings containing MWCNTs (A), a phantom ECG signal (B), ECG signal recorded for a healthy patient – a 40-year-old male (C) registered at the Institute of Medical Technology and Equipment in Zabrze; the same signal recorded with a commercial modular system and a cardiomonitor by Emtel Inc. (Zabrze) (D)

Źródło: opracowanie własne.

4.6.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Rozwiązanie nanotekstroniczne – *CardioGuard™* – jest w pełni skalowalne i pozwala na druk powłok elektroprowadzących o praktycznie dowolnej budowie chemicznej i aranżacji włókien/podłożu (bawełna, PET; dzianiny oraz tkaniny, w tym ażurowe). Otwiera ono zatem drogę do dogodnych zastosowań w tekstonice, a tym samym czyni zadość wymogom nie tylko medycyny, ale także branży *fitness*, inżynierii lądowej (np. elektrotermiczne ogrzewanie, ekranowanie elektromagnetyczne, powłoki responsywne etc.), wojskowej (np. technologia *stealth*) i wielu innych.

Bibliografia

1. Kolanowska A., Herman A.P., Jędrusiak R.G., Boncel S.: Carbon nanotube materials for electrocardiography. „RSC Advances”, 2021, Vol. 11(5), 3020–3042.

2. Mensah G.A., Wei G.S., Sorlie P.D., Fine L.J., Rosenberg Y., Kaufmann P.G., Mussolino M.E., Hsu L.L., Addou E., Engelgau M.M., Gordon D.: Decline in Cardiovascular Mortality. „Circulation Research”, 2017, Vol. 120(2), 366–380.
3. Herman A.P., Boncel S.: Oxidised carbon nanotubes as dual-domain synergetic stabilizers in electroconductive carbon nanotube flexible coatings. „RSC Advances”, 2018, Vol. 8(54), 30712–30716.
4. Kolanowska A., Herman A.P., Jędrysiak R.G., Boncel S.: Kompozycja stanowiąca pastę lub atrament do druku powłok przewodzących prąd elektryczny. PL20180423645.
5. Kolanowska A., Herman A.P., Jędrysiak R.G., Boncel S.: Sposób wytwarzania pasty do druku powłok przewodzących prąd elektryczny. PL20170422045.
6. Kolanowska A., Kuziel A.W., Herman A.P., Jędrysiak R.G., Gizewski T., Boncel S.: Electroconductive textile coatings from pastes based on individualized multi-wall carbon nanotubes – synergy of surfactant and nanotube aspect ratio. „Progress in Organic Coatings”, 2019, Vol. 130, 260–269.

5. ZAAWANSOWANE METODY MODYFIKACJI POWIERZCHNI MATERIAŁÓW

5.1. LASEROWE POWIERZCHNIOWE WTAPIANIE NANOCZĄSTEK ZŁOTA DO PEEK

5.1.1. Identyfikacja problemu

Przedstawione badania koncentrują się na modyfikacji materiału polimerowego wiązką laserową przez osadzanie cząstek złota (Au), a następnie redukcję ich rozmiarów do nanoskali wg schematu *top-down* [1]. W ostatnich dekadach materiały polimerowe cieszą się dużym zainteresowaniem jako zamienniki implantów metalowych, ponieważ wykazują większe powinowactwo do właściwości tkanek organicznych [2, 3]. Nowoczesny materiał polieteroeteroketon (PEEK), który wykazuje stabilność chemiczną, ma potencjał do zastosowania jako alternatywa dla konwencjonalnie stosowanych do implantacji stopów tytanu. Ponadto PEEK ma wysoką odporność na promieniowanie gamma, co sprawia, że nie jest uważany za źródło promieniowania wtórnego po sterylizacji. Li i wsp. sugerują, że wolne rodniki, powstałe w wyniku napromieniowania promieniami 600 kGray, mają czas życia nieprzekraczający 20 min [4]. Ponadto PEEK poddany mikroobróbce wiązką lasera o długości fali 355 nm, powodując jedynie niewielką termiczną degradację powierzchni, może poprawić adhezję komórek i zapewnić lepsze warunki dla tkanki organicznej [5]. Zakres użyteczności PEEK został opisany w szerokim spektrum zastosowań. Implanty wykonane z PEEK podzielono w klasyfikacji klinicznej na 5 głównych grup: do wymiany kości implanty szczękowe, twarzowe i czaszkowe, do chirurgii kręgosłupa – klatki kręgowej, do chirurgii ortopedycznej, do wymiany zębów – implanty zębowe, do kardiochirurgii – pompy wewnątrzsercowe i zastawki serca [6].

W toku niniejszych badań materiał bazowy (PEEK) został wzbogacony w cząstki złota w postaci warstwy o grubości 200 nm selektywnie odparowanej/roztopionej na powierzchni za pomocą lasera. Nanocząstki złota są szeroko stosowane jako znaczniki

w technikach obrazowania medycznego. Dzieje się tak dlatego, że złoto będąc materiałem biokompatybilnym, nie ma tendencji do wywoływania negatywnych skutków dla organizmu [2]. Główne techniki obrazowania, do których wykorzystywane są cząstki złota to: Tomografia Komputerowa (TK), Rezonans Magnetyczny (MRI), Pozytonowa Tomografia Emisyjna (PET) itp. [7]. W zastosowaniu przedstawionym w niniejszej pracy cząstki nano Au mogą służyć również do oceny pozycji implantu polimerowego po wszczępieniu oraz do kontroli jego stopnia degradacji w długotrwałej perspektywie. Jest to szczególnie ważne w przypadku urządzeń kardiologicznych, których prawidłowe funkcjonowanie zależy od odpowiedniego pozycjonowania anatomicznego. Radiogramy klatki piersiowej są podstawową metodą oceny położenia urządzenia i jego integralności po implantacji oraz diagnostyki powikłań i nieprawidłowego działania [8, 9]. Co więcej, wykazywane przez złoto własności antybakteryjne są kolejną zaletą jako potencjalne obniżenie ryzyka zapalenia bakteryjnego wokół implantu we wczesnym okresie pooperacyjnym, ze względu na niechęć bakterii do osiedlania się na jego powierzchni [10]. Najważniejszym celem niniejszej pracy było wytworzenie cienkiej powłoki złota, która po obróbce laserowej będzie nadal rzutowała na kliszę konwencjonalnie stosowanego rentgenografu medycznego. Takie postępowanie pozwoliłoby odkryć potencjał do ewaluacji położenia implantu polimerowego po operacji.

5.1.2. Zastosowana metoda badawcza

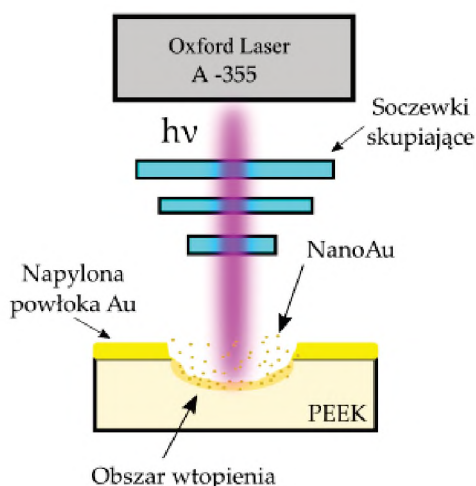
W pierwszym etapie napylenie złota przeprowadzono na przygotowanych, równych powierzchniach próbek za pomocą urządzenia Leica EM SCD050 z targetem 99,99% Au. Natężenie prądu ustawiono na 40 mA, czas na 800 s zgodnie z liniową w czasie zależnością, opisującą osadzanie Au ($d = 19,3 \text{ g/cm}^3$), równą 0,25 nm/s.

Następnie próbki poddano obróbce laserowej. Eksperyment wykonano przy użyciu systemu A-355 Laser Micromachining System (Oxford Lasers, Didcot, UK) opartego na pikosekundowym laserze półprzewodnikowym pompowanym diodą o długości fali 355 nm. System ten zapewnia wysoką gęstość energii, co pozwala na ablację/stopienie materiału. Maksymalna energia impulsu dla pikosekundowego systemu A-355 Laser Micromachining wynosi 0,2 mJ przy średniej mocy 23 mW, czas trwania impulsu to około 6 ps. Tor teksturowania laserowego był punktowy, utworzony przez napromieniowanie pojedynczym impulsem laserowym (przy częstotliwości 10 Hz

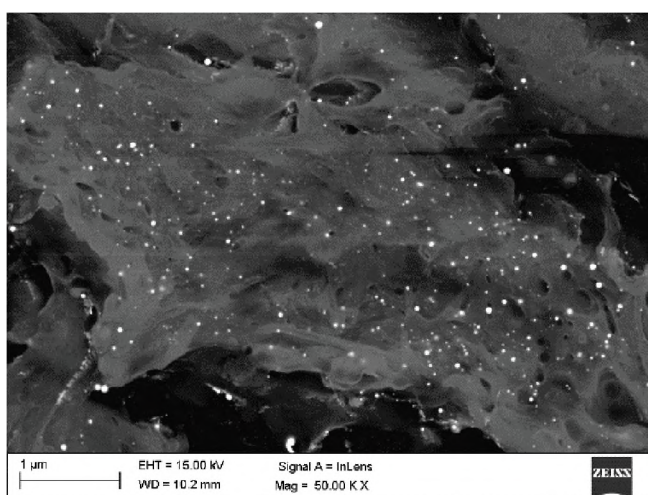
i prędkości 1 mm/s) oraz zastosowano regularny wzór sześciokątnego plastra miodu (przy częstotliwości 400 Hz i prędkości 10 mm/s) jako propozycja do przyszłych badań właściwości mechanicznych z wpisaną średnicą koła 0,25 mm. Wzór obróbki został dostosowany tak, aby stosunek powierzchni obrobionej laserem do nieobrobionej był bliski 25%.

5.1.3. Rozwiązanie

Przedstawiony na rys. 5.1.1 schemat obróbki laserowej, w szczególności wariant z podejściem napromieniowania pojedynczym impulsem laserowym to tzw. *single laser irradiation method*. Podejście pozwala na redukcję powłoki złota do nanocząstek złota, które prezentowały cechy częściowego wtopienia w osnowę polimeru. W trakcie analizy statystycznej rozkładu cząstek oraz oceny ilościowego ich przetrwania określono optymalny przedział mocy lasera [11]. Otrzymana warstwa złota została uwidoczniona na konwencjonalnym rentgenografie medycznym, co jest ważną składową w aplikacji przyszłych, praktycznych rozwiązań opartych na wynikach niniejszej pracy. Rysunek 5.1.2 ukazuje rozkład cząstek złota w matrycy polimerowej, obserwowany za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej z wykorzystaniem miksu detektorów InLens oraz detekcji elektronów wstecznie rozproszonych BSE.



Rys. 5.1.1. Schemat obróbki laserowej
Fig. 5.1.1. Laser micromachining scheme
Źródło: opracowanie własne.



Rys. 5.1.2. Zdjęcie SEM rozkładu cząstek Au
Fig. 5.1.2. SEM photo of the distribution of Au particles
Źródło: opracowanie własne.

5.1.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Niniejsza praca ma charakter studium wstępnego do zagadnienia, jakim jest obróbka powierzchniowa materiałów polimerowych wzbogacanych nanocząstkami metalicznymi. Samo zagadnienie wpływu nanocząstek na organizm człowieka jest przedmiotem wielu badań oraz budzi powszechne zainteresowanie. Łączenie zalet polimerów z unikalnymi właściwościami metali przedstawia potencjał dla rozwoju współczesnej inżynierii materiałowej oraz obszaru POB3 – Materiały przyszłości. Wypracowane rozwiązania mają potencjał do szybkiego transferu z ośrodków badawczych do projektowych, gdzie mają szansę przeniknąć do życia codziennego w postaci realnych rozwiązań aplikacyjnych.

Bibliografia

1. Nguyen V., Yan L., Si J., Hou X.: Femtosecond Laser-Induced Size Reduction of Carbon Nanodots in Solution: Effect of Laser Fluence, Spot Size, and Irradiation Time. „Journal of Applied Physics”, 2015. Vol. 117(8), 084304.
2. Kucinska-Lipka J., Gubanska I., Janik H.: Polyurethanes Modified with Natural Polymers for Medical Application. Part I. Polyurethane/Chitosan and Polyurethane/Collagen. „Polimery”, 2013, Vol. 58(9), 37–43.
3. Grabowski A., Florian T., Wiczorek J., Adamiak M.: Structuring of the Ti6Al4V alloy surface by pulsed laser remelting. „Applied Surface Science”, 2021, Vol. 535, 147618.
4. Li H.M., Fouracre R.A., Given M.J., Banford H.M., Wysocki S., Karolczak S.: The Effects on Polyetheretherketone and Polyethersulfone of Electron and γ Irradiation. „Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation”, 1999, Vol. 6(3), 295–303.
5. Jiang T., Koch J., Unger C., Fadeeva E., Koroleva A., Zhao Q., Chichkov B.N.: Ultrashort Picosecond Laser Processing of Micro-Molds for Fabricating Plastic Parts with Superhydrophobic Surfaces. „Applied Physics A”, 2012, Vol. 108, 863–869.
6. Panayotov I.V., Orti V., Cuisinier F., Yachouh J.: Polyetheretherketone (PEEK) for Medical Applications. „Journal of Materials Science: Materials in Medicine”, 2016, Vol. 27, 118.
7. Ajdari N., Vyas C., Bogan S.L., Lwaleed B.A., Cousins B.G.: Gold Nanoparticle Interactions in Human Blood: A Model Evaluation. „Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine”, 2017, Vol. 13(4), 1531–1542.
8. Cormode D.P., Naha P.C., Fayad Z.A.: Nanoparticle Contrast Agents for Computed Tomography: A Focus on Micelles: NANOPARTICLE CONTRAST AGENTS FOR CT. „Contrast Media & Molecular Imaging”, 2014, Vol. 9, 37–52.

9. Mathew R.P., Alexander T., Patel V., Low G.: Chest Radiographs of Cardiac Devices (Part 1): Cardiovascular Implantable Electronic Devices, Cardiac Valve Prostheses and Amplatzer Occluder Devices. „South African Journal of Radiology”, 2019, Vol. 23(1), a1730.
10. Shah M.: Gold Nanoparticles: Various Methods of Synthesis and Antibacterial Applications. „Frontiers in Bioscience”, 2014, Vol. 19(8), 1320–1344.
11. Bialas O., Lis M., Woźniak A., Adamiak M.: Laser superficial Fusion of gold nanoparticles with PEEK polymer for cardiovascular application, „Materials”, 2021, Vol. 14(4), 971.

5.2. STOPOWANIE LASEROWE POWIERZCHNI ŹELIWA SFEROIDALNEGO PROSZKIEM TYTANU

5.2.1. Identyfikacja problemu

Żeliwa sferoidalne to stopy odlewnicze żelaza z węglem, w których pierwiastek ten występuje w strukturze w postaci grafitu kulkowego. Skład chemiczny, struktura oraz korzystna postać wydzieleni grafitu mają wpływ na właściwości żeliw sferoidalnych: wysoką wytrzymałość mechaniczną, wysokie właściwości plastyczne, wytrzymałość zmęczeniową, zdolność pochłaniania drgań, niską wrażliwość na działanie karbu oraz dobre właściwości ślizgowe, skrawalność i właściwości odlewnicze. Materiał ten ze względu na liczne korzystne właściwości i możliwość stosunkowo taniego i łatwego formowania znajduje wiele zastosowań przemysłowych, takich jak: wały korbowe, korbowody, przekładnie zębate, części silników samochodowych i okrętowych czy tłoki [1]. Pewnym ograniczeniem stosowania żeliw sferoidalnych na elementy maszyn, które narażone są na zużycie powierzchni, jest jego niska odporność w tym zakresie. W celu poprawy właściwości powierzchni i jednoczesnego zachowania korzystnych właściwości rdzenia elementu, możliwe jest stosowanie technologii inżynierii powierzchni [2, 3]. Jedną z grup tych technologii jest laserowa obróbka powierzchniowa, która cechuje się wysoką precyzją i czystością, daje możliwość wytwarzania warstw o grubości od dziesiątych części milimetra do kilku milimetrów, przy niewielkim wpływie ciepła na strukturę i właściwości materiału podłoża [4]. Pośród różnych metod laserowej obróbki powierzchniowej, żeliwa sferoidalne w głównej mierze obrabiane są metodami przetopieniowymi, takimi jak przetapianie laserowe i stopowanie laserowe [5–7].

5.2.2. Zastosowana metoda badawcza

W celu poprawy odporności na zużycie erozyjne powierzchni żeliwa sferoidalnego zastosowano proces stopowania laserowego, który polega na topieniu cienkiej warstwy na powierzchni obrabianego materiału z wykorzystaniem wiązki promieniowania laserowego oraz wprowadzeniu do jeziora ciekłego metalu dodatku stopującego. Ze względu na wysoki udział węgla w składzie chemicznym żeliw sferoidalnych, możliwe jest wykorzystanie tego procesu do wytworzenia warstwy wierzchniej o strukturze kompozytowej metodą *in situ* przez wprowadzenie dodatku o wysokim powinowactwie do węgla. Jednym z takich metali jest tytan, który z węglem tworzy twarde węgliki TiC [8, 9].

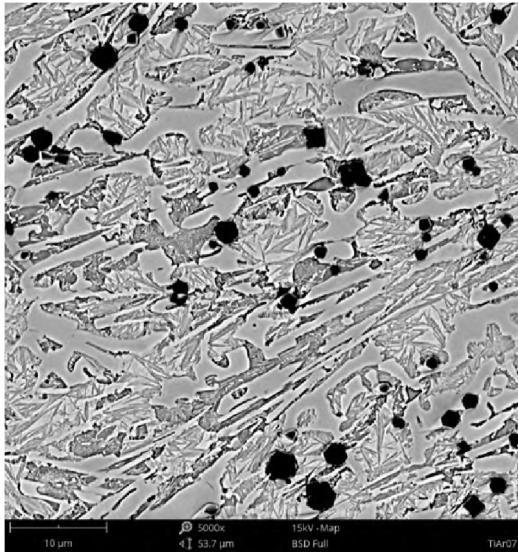
Obróbkę stopowania laserowego proszkiem tytanu przeprowadzono na próbkach żeliwa sferoidalnego EN-GJS 350–22 z wykorzystaniem stanowiska laboratoryjnego wyposażonego w laser diodowy dużej mocy HPDDL Rofin Sinar DL020, sterowany numerycznie układ pozycjonowania głowicy laserowej i obrabianego materiału oraz grawitacyjny podajnik proszku z wibratorem. Proces prowadzony był bez podgrzewania wstępnego na wcześniej szlifowanych i oczyszczonych próbkach żeliwa sferoidalnego. Jako materiał stopujący zastosowano, wcześniej wysuszony przez 30 minut w temperaturze 50°C, proszek tytanu o czystości 99,0% i ziarnistości 45-70 µm, który podawany był bezpośrednio do jeziora ciekłego metalu za pomocą dyszy o kształcie i rozmiarach dostosowanych do kształtu i rozmiarów ogniska wiązki laserowej, co zapewniło równomierne rozproszenie proszku w jeziorce ciekłego metalu. Proces stopowania laserowego prowadzono przy mocy wiązki promieniowania laserowego w zakresie 1500–2000 W, prędkości obróbki 0,075 m/min i natężeniu podawania proszku w zakresie 4–20 mg/mm. W procesie zastosowano argon jako gaz osłonowy oraz transportujący proszek o natężeniu przepływu odpowiednio 15 oraz 3 l/min. W celu oceny struktury i właściwości wytworzonych jednościgowych warstw wierzchnich przeprowadzono obserwacje makrostruktury i mikrostruktury, analizę składu chemicznego EDS, rentgenowską analizę fazową, analizę udziału objętościowego wydzieleni, badania mikrotwardości metodą Vickersa oraz badania odporności na erozję zgodnie z normą ASTM G76-04.

5.2.3. Rozwiązanie

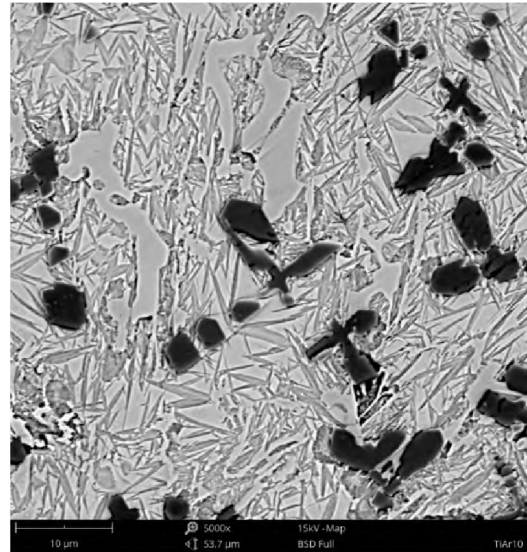
W wyniku procesu stopowania laserowego żeliwa sferoidalnego proszkiem tytanu wytworzono ściegi o półsferycznym kształcie wtopienia, który wskazuje, że transportem ciepła i masy podczas obróbki laserowej była konwekcja. Badania struktury wykazały, że w przypadku większości zastosowanych parametrów stopowania doszło do jednorodnego wymieszania proszku tytanu w jeziorce ciekłego metalu i wydzielenia węglików TiC w strukturze warstwy wierzchniej. Mikrostruktura warstwy wierzchniej złożona jest z drobnych wydzieleni TiC oraz osnowy, którą stanowią dendryty austenitu pierwotnego częściowo po przemianie martenzytycznej oraz mieszanina eutektyczna austenitu (po przemianie martenzytycznej) i cementytu w przestrzeniach międzidendrytycznych. W zależności od parametrów obróbki, średnie stężenie wagowe tytanu (na podstawie analizy EDS obszarów na przekroju poprzecznym ściegów) w warstwach stopowanych wynosiło od 2,5 do 12,9% wag., a udział objętościowy wydzieleni TiC od 4,2 do 20,1% obj. W zależności od stężenia tytanu w warstwach wierzchnich wydzielenia TiC wykazywały zmienną morfologię od kubicznej, przy niższym stężeniu Ti, do dendrytycznej, przy wyższym stężeniu Ti. Rentgenowska analiza fazowa wykazała występowanie faz TiC, Fe- α , Fe- γ i Fe₃C. Wraz ze wzrostem stężenia tytanu w warstwach wierzchnich dochodziło do zmniejszenia udziału objętościowego cementytu w zakresie 4,7-38,6% obj., co jest związane z mechanizmem tworzenia warstwy wierzchniej, opisanym przez Janickiego [10], iż faza TiC wydziela się z cieczy w pierwszej kolejności, następnie dochodzi do wydzielenia dendrytów austenitu, a cementyt wydziela się w ostatnim etapie, jeśli stężenie tytanu nie przekracza wartości granicznej dla danego stopu.

Zmiana mikrostruktury warstwy wierzchniej żeliwa sferoidalnego w procesie stopowania laserowego proszkiem tytanu wpłynęła na około trzykrotny wzrost twardości w porównaniu z materiałem podłoża oraz na poprawę odporności erozyjnej o minimum 35% przy kącie padania erodenta 30° i o 11% przy kącie padania erodenta 90°. Mechanizmem zużycia erozyjnego stopowanych warstw wierzchnich oraz nieobrobionego laserowo żeliwa sferoidalnego jest mechanizm plastyczny, bo na powierzchni kraterów po badaniach erozyjnych zaobserwowano odkształcenie plastyczne struktury, które jednak było większe w przypadku nieobrobionego laserowo żeliwa sferoidalnego.

a)



b)



Rys. 5.2.1. Mikrostruktura SEM warstwy wierzchniej stopowanej laserowo o średnim stężeniu wagowym tytanu: a) 3,6% wag., b) 10,5% wag

Fig. 5.2.1. The SEM microstructure of laser alloyed surface layer with average titanium with weight concentration: a) 3.6 wt.%, b) 10.5 wt.%

Źródło: opracowanie własne.

5.2.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Osiągnięte wyniki badań wykazały, że z zastosowaniem procesu stopowania laserowego powierzchni żeliwa sferoidalnego proszkiem tytanu możliwe jest wytworzenie warstwy wierzchniej o strukturze kompozytowej metodą *in situ*, wzmocnionej cząstkami TiC. Przez dobór parametrów obróbki możliwe jest wytworzenie warstw o zróżnicowanym stężeniu tytanu i udziale, rozmiarze oraz morfologii wydzielań wzmocniających. W konsekwencji proces wpływa na podwyższenie twardości oraz odporności erozyjnej powierzchni żeliw sferoidalnych.

Bibliografia

1. Durand-Charre M.: Microstructure of Steels and Cast Irons. Springer-Verlag, Heidelberg 2004.
2. Zhao H., Li J., Zheng Z., Wang A., Zeng D., Miao Y.: The microstructures and tribological properties of composite coatings formed via PTA surface alloying of copper on nodular cast iron. „Surface & Coatings Technology”, 2016, Vol. 286, 303–312.

3. Abboud J.H.: Microstructure and erosion characteristic of nodular cast iron surface modified by tungsten inert gas. „Materials and Design”, 2012, Vol. 35, 677–684.
4. Kusiński J.: Lasery i ich zastosowanie w inżynierii materiałowej. Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków 2000.
5. Kotarska A., Janicki D., Górka J., Poloczek T.: Solid particle erosion of laser surface melted ductile cast iron. „Archives of Foundry Engineering”, 2020, Vol. 20(3), 105–111.
6. Janicki D.: Fabrication of high chromium white iron surface layers on ductile cast iron substrate by laser surface alloying. „Journal of Mechanical Engineering”, 2017, Vol. 63(12), 705–714.
7. Yan H., Wang A., Xiong Z., Xu K., Huang Z.: Microstructure and wear resistance of composite layers on a ductile iron with multcarbide by laser surface alloying. „Applied Surface Science”, 2010, Vol. 256(23), 7001–7009.
8. Kotarska A.: The laser alloying process of ductile cast iron surface with titanium. „Metals”, 2021, Vol. 11(2), 282.
9. Janicki D.: In-situ synthesis of titanium carbide particles in an iron matrix during diode-laser surface alloying of ductile cast iron. „Materials and Technology”, 2017, Vol. 51(2), 317–321.
10. Janicki D.: Microstructure and sliding wear behaviour of in-situ TiC-reinforced composite surface layers fabricated on ductile cast iron by laser alloying. „Materials”, 2018, Vol. 11(1), 75.

5.3. KSZTAŁTOWANIE WŁASNOŚCI WARSTW POWIERZCHNIOWYCH STOPÓW MAGNEZU Z WYKORZYSTANIEM TECHNOLOGII NATRYSKIWANIA CIEPLNEGO

5.3.1. Identyfikacja problemu

Magnez oraz jego stopy stanowią obecnie jeden z najbardziej popularnych materiałów konstrukcyjnych. Wynika to między innymi z faktu, że istnieje duże zapotrzebowanie na lekkie części konstrukcyjne [1, 2]. Połączenie niskiej gęstości stopów magnezu ($1,74 \text{ g/cm}^3$), najlepszej spośród wszystkich znanych obecnie materiałów konstrukcyjnych, i dużej wytrzymałości w stosunku do niewielkiej masy, a także możliwość zastosowania na części maszyn pracujące w temperaturze nawet do 300°C sprawiają, że stopy te znalazły szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, m.in. motoryzacyjnym i lotniczym. Jednakże niektóre własności, takie jak m.in. niska twardość i odporność na zużycie ścierne oraz podatność na korozję, wpływają na ograniczoną możliwość ich zastosowania [3–6].

Za główny cel przyjęto wytworzenie powłok o podwyższonej twardości, odporności na zużycie ścierne oraz erozję z zastosowaniem metody natryskiwania płomieniowego naddźwiękowego HVOF (*High Velocity Oxy Fuel*), a podejmowana tematyka badawcza (dotycząca omawianych materiałów) uznawana jest za aktualną, zarówno z punktu widzenia naukowego, jak i aplikacyjnego.

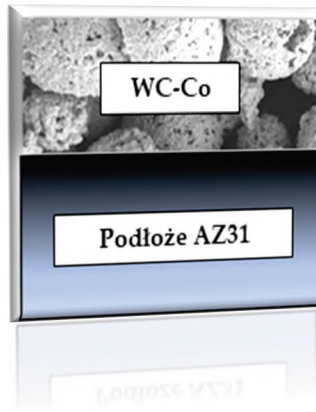
5.3.2. Zastosowana metoda badawcza

Metody natryskiwania cieplnego należą do perspektywicznych rozwiązań, mających na celu podwyższenie własności użytkowych stopów magnezu, a w konsekwencji podniesienie ich atrakcyjności aplikacyjnej. Umożliwiają one wytwarzanie powłok z różnych materiałów, m.in. metalicznych, ceramicznych,

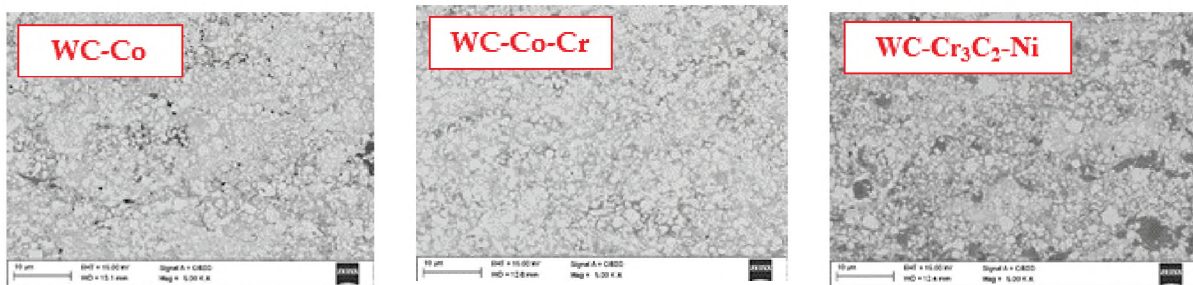
cermetalowych, kompozytowych, z węglików, a także polimerów. Korzyści, jakie wynikają z nakładania powłok to m.in. możliwość regeneracji oraz przywrócenia własności użytkowych elementów maszyn i urządzeń pracujących w warunkach zużycia ściernego, erozyjnego oraz korozyjnego, a także połączenie korzystnych własności rdzenia z odpornością na zużycie, twardością i żaroodpornością. Technologia ta stanowi dobrą alternatywę dla innych, konwencjonalnych metod inżynierii powierzchni kształtowania warstwy wierzchniej [7–10]. W metodzie natryskiwania cieplnego powłoka wytwarzana jest z cząstek, które w trakcie uderzenia w podłoże mogą być w stanie stopionym, pół stopionym lub niestopionym. Istotny jest również fakt, że podczas natryskiwania cieplnego powłok nie dochodzi do nadtopienia materiału podłoża, co oznacza, że połączenie powłoki z podłożem ma charakter mechaniczny, adhezyjny lub w szczególnych przypadkach metalurgiczny. Wytworzona w ten sposób powłoka zbudowana jest z odrębnych cząstek, które przedzielone są w nieregularny sposób tlenkami oraz porami, co jest wynikiem niecałkowitego wypełnienia wszystkich nierówności przez padające cząstki [11–13]. W metodzie HVOF strumień gazu wytwarzany jest w komorze spalania w wyniku mieszania i zapalania tlenu oraz paliwa (gazowego lub płynnego). Jednocześnie, dostarczany jest materiał powłokowy w postaci proszku (m.in. WC-Co, WC-Co-Cr, NiCr-Cr₃C₂, WC-CrC-Ni oraz Cr₃C₂-TiC-NiCr, WC-Cr₃C₂-NiCr), co pozwala na szybki wypływ gazu wraz z materiałem pod wysokim ciśnieniem przez dyszę. Wysoka prędkość cząsteczek proszku oraz ich umiarkowana temperatura powodują „zagnieżdzenie się” ich na powierzchni natryskiwanego podłoża (substratu) z bardzo dużą siłą adhezyjną, w efekcie umożliwiając wytwarzanie bardzo gęstej powłoki [14–18].

5.3.3. Rozwiązanie

W ramach niniejszego procesu badawczego na podłoże ze stopu magnezu natryskiwano powłoki metodą HVOF z zastosowaniem proszków cermetalicznych, bazujących na komercyjnych węglkach WC i Cr₃C₂: WC-Co-Cr, WC-Co i WC-Cr₃C₂-Ni., które następnie poddano badaniom mikrostruktury oraz wybranych własności mechanicznych [19]. Na rys. 5.3.1 pokazano schematyczny przekrój natryskiwanej powłoki WC-Co, natomiast rys. 5.3.2 przedstawia przykładowe mikrostruktury wytworzonych powłok.



Rys. 5.3.1. Schematyczny przekrój natrykiwanej powłoki WC-Co
 Fig. 5.3.1. The cross-section of the WC-Co sprayed coating
 Źródło: opracowanie własne.



Rys. 5.3.2. Przykładowe mikrostruktury powłok natrykiwanych metodą HVOF
 Fig. 5.3.2. Examples of microstructures of HVOF spray coatings
 Źródło: opracowanie własne.

5.3.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Natrykiwanie płomieniowe naddźwiękowe stanowi obecnie jedną z najpowszechniej wykorzystywanych, nowoczesnych technik poprawy lub odtworzenia własności powierzchni elementów, która pozwala wytwarzać powłoki o szczególnych właściwościach, m.in.: mało utlenione, o bardzo małej porowatości i wysokiej przyczepności, co często jest wymagane ze względu na ich własności eksploatacyjne, a trudne do uzyskania w innych metodach natrykiwania cieplnego. Innowacją przedmiotową w proponowanym rozwiązaniu jest zastosowanie jako podłoża lekkich materiałów konstrukcyjnych, w postaci stopów magnezu o niskiej odporności na czynniki trybologiczne.

Na podstawie wstępnych badań stwierdzono, że możliwe jest wytworzenie powłok o podwyższonych właściwościach eksploatacyjnych mających na celu podniesienie

odporności na zużycie ściernie oraz erozję części roboczej elementów maszyn i urządzeń. Wszystkie powłoki zostały osadzone pomyślnie, a powierzchnia styku powłoka-podłoże jest przejrzysta i nie wykazuje nieciągłości. Obserwacja mikroskopowa ujawniła gęstą strukturę i gładką powierzchnię natryskiwanych powłok. Pomiar twardości i twardości instrumentalnej wykazały tę samą tendencję, ponadto potwierdziły, że powłoki na osnowie kobaltowej wykazują wyższą twardość, niż powłoki na osnowie niklowej. Wartość odporności na pękanie była najwyższa dla powłoki WC-Co, natomiast najwyższą wartość instrumentalnego modułu Younga stwierdzono dla powłoki WC-Co-Cr.

Biorąc pod uwagę rosnące wymagania stawiane materiałom lekkim pod względem ich własności mechanicznych, odporności na korozję, kosztów produkcji oraz wpływu procesu produkcyjnego na środowisko naturalne, podejmowaną tematykę dotyczącą stopów magnezu można uznać za aktualną nie tylko z punktu widzenia naukowego, ale również aplikacyjnego. O zachowaniu konkurencyjności w przemyśle i na rynku decyduje coraz częściej zastosowanie innowacyjnych rozwiązań technologicznych, co bezpośrednio jest powiązane z wykorzystaniem nabytej wiedzy naukowej we wprowadzaniu nowatorskich rozwiązań technologicznych, łączących niekonwencjonalne metody wytwarzania materiałów o lepszych własnościach mechanicznych i eksploatacyjnych. Można zatem uznać, że koncepcja wytwarzania powłok o podwyższonej ścierności metodą natryskiwania ciepłego HVOF wpisuje się w priorytetowy obszar badawczy Politechniki Śląskiej „Materiały przyszłości”, podobnie jak „Zaawansowane metody modyfikacji powierzchni materiałów”, w którym znajduje się bezpośrednie odniesienie do badań powłok nanoszonych na materiały inżynierskie oraz technologii natryskiwania ciepłego.

Bibliografia

1. Kulecki M.K.: Magnesium and its alloys applications in automotive industry. „International Journal of Advanced Manufacturing Technology”, 2008, Vol. 39, 851–865.
2. Nowak M., Kozik A., Mitka M., Boczkal S., Gawlik M., Karaś M., Żelechowski J.: Galwaniczne powłoki niklowe na stopach magnezu. „Stal. Metale & Nowe Technologie”, 2018, Vol. 3–4, 89–92.
3. Hadasik E.: Obróbka plastyczna stopów magnezu. „Obróbka plastyczna metali”, 2013, Vol. 24(2), 131–146.
4. Janik B.: Zastosowanie stopów magnezu w lotnictwie. „Prace Instytutu Lotnictwa”, 2011, Vol. 221, 102–108.

5. Huang Y., Wang T., Guo W., Wan L., Lv S.: Microstructure and surface mechanical property of AZ31 Mg/SiCp surface composite fabricated by Direct Friction Stir Processing. „Materials & Design”, 2014, Vol. 59, 274–278.
6. Songa G.-L., Zhen Z.Q.: The surface, microstructure and corrosion of magnesium alloy AZ31 sheet. „Electrochimica Acta”, 2010, Vol. 55, 4148–4161.
7. Niedzielska M., Chmielewski T.: Warunki natryskiwania HVOF powłoki Cr₃C₂-NiCr na stal 316L. „Przegląd spawalnictwa”, 2017, Vol. 89(3), 46–50.
8. Klimpel A.: Napawanie i natryskiwanie cieplne. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2000.
9. Ahmed R., Ali O., Berndt C.C., Fardan A.: Sliding wear of conventional and suspension sprayed nanocomposite WC-Co coatings: An Invited Review, „Journal of Thermal Spraying Technology”, 2021, Vol. 30, 800–861.
10. Houdková Š., Bláhová O., Kašparová M.: The Variation of Mechanical Properties of WC-Based HVOF Sprayed Coatings with Respect to the Co Content. „Key Engineering Materials”, 2014, Vol. 586, 133–136.
11. Berger L.-M.: Binary WC- and Cr₃C₂-containing hardmetal compositions for thermally sprayed coatings. „IOP Conference Series: Materials Science and Engineering”, 2018, Vol. 118, 012010.
12. Żórawski W.: Właściwości powłok natrykiwanych plazmowo i HVOF. „Tribologia”, 2010, Vol. 6, 319–327.
13. Digvijay G.B., Walmik S.R.: Tribo-behaviour of APS and HVOF sprayed WC-Cr₃C₂-Ni coatings for gears. „Surface Engineering”, 2021, 37(1), 80–90.
14. Janka L.: Thermally Sprayed Cr₃C₂-NiCr Coatings – Improving the Abrasion Resistance. Tampere University of Technology, Tampere 2018.
15. Pawłowski L.: The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, Second Edition. John Wiley & Sons, Ltd., England 2008.
16. Hejwowski T.: Nowoczesne powłoki nakładane cieplnie odporne na zużycie ścierne i erozyjne. Politechnika Lubelska, Lublin 2013.
17. Taltavull C., Lopez A.J., Torres B., Atrens A., Rams J.: Optimisation of the high velocity oxygen fuel (HVOF) parameters to produce effective corrosion control coatings on AZ91 magnesium alloy. „Materials and Corrosion”, 2015, Vol. 66 (5), 423–433.
18. Picas A., Punset M., Rupérez E., Menargues S., Martin E., Baile M.T.: Corrosion mechanism of HVOF thermal sprayed WC-CoCr coatings in acidic chloride media. „Surface and Coatings Technology”, 2019, Vol. 371, 378–388.
19. Jonda E., Łatka L.: Comparative Analysis of Mechanical Properties of WC-Based Cermet Coatings Sprayed by HVOF onto AZ31 Magnesium Alloy Substrates. „Advances in Science and Technology Research Journal”, 2021, 15(2), 57–64.

5.4. NOWY TRUDNOŚCIERALNY MATERIAŁ KOMPOZYTOWY STOPU KOBALTU Z CERAMIKĄ I SYNTETYCZNYM SPIEKIEM METALICZNO-DIAMENTOWYM

5.4.1. Identyfikacja problemu

Częste zużywanie się części maszyn i urządzeń, pracujących w przemyśle: wydobywczym, petrochemicznym, hutniczym, budowlanym, cementowym, energetycznym i innych gałęziach gospodarki determinuje rosnące z każdym rokiem zapotrzebowanie na materiały trudnościeralne [1–11]. Okresowo występujące awarie, będące następstwem zużywających się podzespołów sprzętu pracującego w warunkach silnej eksploatacji, prowadzą nie tylko do dużych strat ekonomicznych spowodowanych nieplanowanymi przestojami produkcyjnymi i koniecznością częstej wymiany uszkodzonych elementów, ale w skrajnych przypadkach także do strat ludzkich [10–14]. Przedstawione wyniki badań dotyczą napawanej laserowo proszkowo innowacyjnej warstwy wierzchniej – kompozytu o osnowie metalowej (MMC), odznaczającej się wysoką odpornością na ścieranie, naciski i obciążenia udarowe oraz możliwością pracy w podwyższonej temperaturze. Do wytworzenia warstwy użyto proszku w postaci kompozytu na osnowie stopu kobaltu ze wzmocnieniem ceramicznym w formie kruszonego węgliku tytanu TiC i supertwardych sferycznych cząstek z syntetycznego spieku metaliczno-diamantowego, pokrytego powłoką wolframową PD-W. Docelowo materiał kompozytowy przeznaczony jest na powierzchnie robocze wkładek do narzędzi wiertniczych pracujących w wymagających warunkach środowiskowych i pod dużym obciążeniem.

5.4.2. Zastosowana metoda badawcza

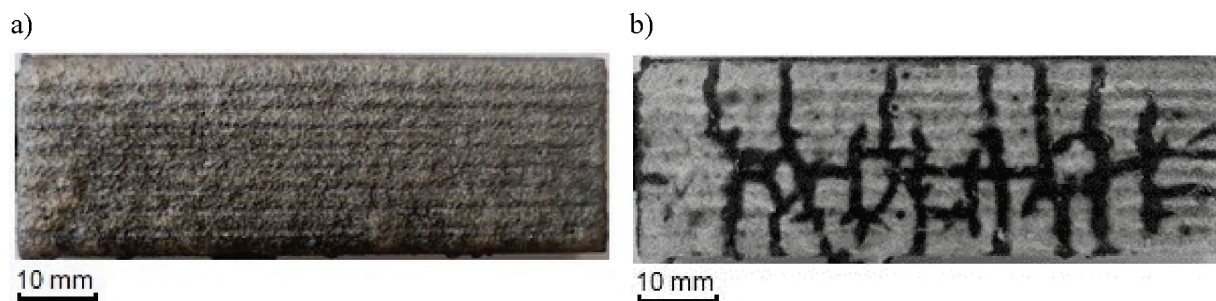
Mieszanię składników proszku kompozytowego Co+TiC+PD-W przygotowano w mieszalniku typu „turbula”, umożliwiającym przemieszczanie się cząsteczek proszku w trzech wymiarach względem siebie, co pozwoliło na wytworzenie jednorodnej kompozycji materiału dodatkowego do napawania. Warstwa wierzchnia została wytworzona na płycie z niskostopowej stali konstrukcyjnej gatunku AISI 4715, w procesie napawania laserowego techniką DMD (*Direct Metal Deposition*) z bezpośrednim podawaniem proszku do jeziora spawalniczego. Próby napawania przeprowadzono na stanowisku wyposażonym w nowoczesny, zrobotyzowany system laserowy Reis z laserem włóknowym IPG YLS-4000 o mocy 4kW i głowicą z koaksjalnym podawaniem proszków.

Zakres badań obejmował przygotowanie właściwego składu i analizę mikrostruktury metalograficznej proszku kompozytowego (MMC), określenie optymalnego zakresu parametrów procesu napawania, bazując na wstępnych próbach technologicznych, badaniach nieniszczących – wizualnych, penetracyjnych i chropowatości powierzchni warstwy kompozytowej, badaniach metalograficznych mikrostruktury warstwy kompozytowej, identyfikacji pierwiastków chemicznych i składu fazowego warstwy kompozytowej, określeniu składu wagowego i atomowego pierwiastków w warstwie kompozytowej, pomiarze twardości na powierzchni zewnętrznej i przekroju poprzecznym warstwy kompozytowej, przeprowadzeniu prób odporności warstwy kompozytowej na zużycie ściernie typu metal-minerał (wg normy ASTM G65, Procedure A), przeprowadzeniu prób odporności warstwy napawanej na obciążenia udarowe.

5.4.3. Rozwiązanie

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że stosowany proszek do napawania laserowego wykazuje podatność do topnienia i dobrą spawalność. Warstwa kompozytowa wykazywała akceptowalny poziom jakości. W wyniku przeprowadzonych badań nieniszczących, stwierdzono jedynie występowanie niezgodności spawalniczych typu pęknięcia rozchodzące się, głównie prostopadle

do kierunku napawania, rys. 5.4.1b. Warstwa napawana odznaczała się względnie małą chropowatością, równomiernością powierzchni oraz symetrią nachodzących na siebie kolejnych ściegów napoin, rys. 5.4.1a.

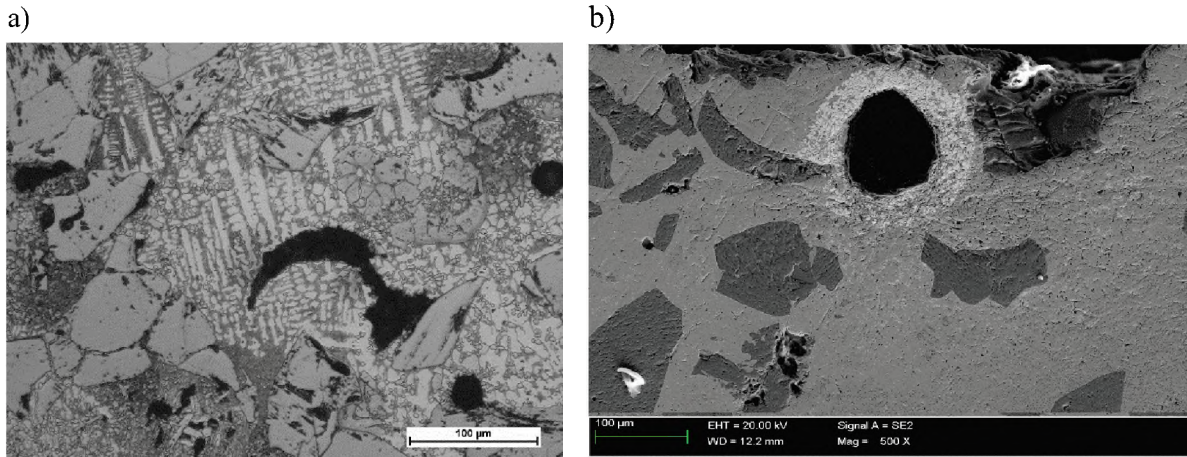


Rys. 5.4.1. Warstwa napawana proszkiem kompozytowym Co+TiC+PD-W: a) po badaniach wizualnych (VT) oraz b) po badaniach penetracyjnych (PT)

Fig. 5.4.1. Surface layer made using the Co+TiC+PD-W composite powder: a) after the visual tests (VT) and b) after the penetrant tests (PT)

Źródło: opracowanie własne.

Wyniki badań metalograficznych warstwy potwierdziły, przy odpowiednio dobranych parametrach technologicznych procesu, brak rozpadu termicznego i strukturalnego twardej fazy wzmacniającej osnowę w czasie napawania (rys. 5.4.2). Badania z zastosowaniem mikroskopii świetlnej wykazały, że osnowa metalowa warstwy wierzchniej charakteryzowała się mikrostrukturą dendrytyczną, kierunkową, silnie przepełnioną dużą ilością wtrąceń cząstek ceramicznych węgliku tytanu (TiC) i pojedynczych cząstek syntetycznego spieku metaliczno-diamantowego PD-W. W strefie przypowierzchniowej napoiny występowały skupiska cząstek fazy twardej o mniejszych rozmiarach, a w strefie przejściowej – cząstki relatywnie większe. Obok twardości, istotny wpływ na proces zużycia ściernego, związany z ubytkiem powierzchniowym napoiny trudnościaralnej wskutek oddziaływania na nią luźnych lub umocowanych suchych ziaren mineralnych, miały również rozmieszczenie, rodzaj i kształt twardej fazy wzmacniającej osnowę metalową, liczba warstw napawanych oraz udział materiału podłoża w napoinie, zdeterminowany parametrami procesu napawania. Odporność na zużycie ściernie warstwy napawanej proszkiem metalicznym z dodatkiem cząstek TiC i syntetycznego spieku metaliczno-diamantowego PD-W była o prawie 140 razy większa od odporności na ścieranie powszechnie stosowanej trudnościaralnej stali obrabianej cieplnie o nominalnej twardości 400 HBW, co predysponuje ją do zastosowań w aplikacjach narażonych na silne zużycie abrazyjne.



Rys. 5.4.2. Mikroskopowy obraz: a) (LM) mikrostruktury na przekroju poprzecznym warstwy kompozytowej, b) (SEM) kompozytowej warstwy wierzchniej napawanej na konstrukcyjnej stali niskostopowej AISI4715

Fig. 5.4.2. Microscopic image: a) (LM) microstructure of composite layer, b) (SEM) composite surface layer deposited on structural low-alloy steel AISI4715

Źródło: opracowanie własne.

5.4.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Zaprezentowany obszar badawczy obejmował analizy koncepcyjne i badania eksperymentalne, skupione na projektowaniu innowacyjnych pod względem składu chemicznego oraz rodzaju twardej fazy wzmacniającej osnowę proszków przeznaczonych do wytwarzania nowych materiałów kompozytowych o wysokiej odporności na zużycie ścierne typu metal-minerał oraz obciążenia udarowe, ze szczególnym uwzględnieniem perspektywy ich zastosowania w technologiach napawania laserowego i plazmowego. Przez odpowiedni dobór składu chemicznego i struktury warstwy wierzchniej można wydłużyć żywotność narzędzi wiertniczych, a tym samym zwiększyć efektywny czas pracy urządzeń mechanicznych, uzyskać znaczące oszczędności, wynikające z redukcji kosztów materiałowych oraz podnieść komfort i bezpieczeństwo pracy ludzi.

Bibliografia

1. Lisiecki A.: Tribology and Surface Engineering. „Coatings”, 2019, Vol. 9(10), 663.
2. Jankauskas V., Kreivaitis R., Milcius D., Baltusnikas A.: Analysis of abrasive wear performance of arc welded hard layers. „Wear”, 2008, Vol. 265(11), 1626–1632.

3. Ban M., Hasegawa N., Ueno Y., Shinozaki H., Aoki T., Fukumoto H.: Wear Resistance Property of Hardfacing Weld Overlays Containing Metal Carbides. „Tribology Online”, 2012, Vol. 7(4), 207–212.
4. Lisiecki A.: Mechanisms of hardness increase for composite surface layers during laser gas nitriding of the Ti6Al4V alloy. „Materiali in Tehnologije”, 2017, Vol. 51(4), 577–583.
5. Janicki D.: Fabrication of high chromium white iron surface layers on ductile cast iron substrate by laser surface alloying. „Strojniški vestnik – Journal of Mechanical Engineering”, 2017, Vol. 63(12), 705–714.
6. Nurminen J., Näkki J., Vuoristo P.: Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding. „International Journal of Refractory Metals and Hard Materials”, 2009, Vol. 9(2), 472–478.
7. Chinmaya K.S., Manoj M.: Effect of pulse laser parameters on TiC reinforced AISI 304 stainless steel composite coating by laser surface engineering process. „Optics and Lasers in Engineering”, 2015, Vol. 67, 36–48.
8. Wei Z.: Research on Microstructure and Property of TiC-Co Composite Material Made by Laser Cladding. „Physics Procedia”, 2012, Vol. 25, 205–208.
9. Chukwuma C., Onuoha X., Chenxin J., Zoheir N.F., Georges J.K., Kevin P.P.: The effects of TiC grain size and steel binder content on the reciprocating wear behaviour of TiC-316L stainless steel cermets wear. „Wear”, 2016, Vol. 350-351, 116–129.
10. Sakamoto T., Kurishita H., Matsuo S., Arakawa H., Takahashi S., Tsuchida M., Kobayashi S., Nakai K., Terasawa M., Yamasaki T., Kawai M.: Development of nanostructured SUS316L-2%TiC with superior tensile properties. „Journal of Nuclear Materials”, 2015, Vol. 466, 468–476.
11. Sun-A.J., Hanjung K., Chang-Yul S., Jung-Min O., Wonbaek K.: Preparation of a fine-structured TiC-Co composite by high energy milling and subsequent heat treatment of a Ti-Co alloy. *Ceramics International*. 2015, 41, 14326–14331.
12. Jung S.-A., Kwon H., Suh C.-Y., Oh J.-M., Kim W.: Preparation of a fine-structured TiC-Co composite by high-energy milling and subsequent heat treatment of a Ti-Co alloy. „Ceramics International”, 2015, Vol. 41(10), 14326–14331.
13. Klimpel A., Dobrzański L.A., Lisiecki A., Janicki D.: The study of the technology of laser and plasma hardfacing of engine valves face made of X40CrSiMo10-2 steel using cobalt-based powders. „Journal of Materials Processing Technology”, 2006, Vol. 175(1), 251–256.
14. Czupryński A., Adamiak M., Bayraktar E., Wyględacz B.: Comparison of tribological properties and structure of coatings produced in powder flame spraying process on grey cast iron. „Welding Technology Review”, 2020, Vol. 92(3), 7–21.

5.5. HYBRYDOWA OBRÓBKA POWIERZCHNIOWA STOPU Ti6Al4V

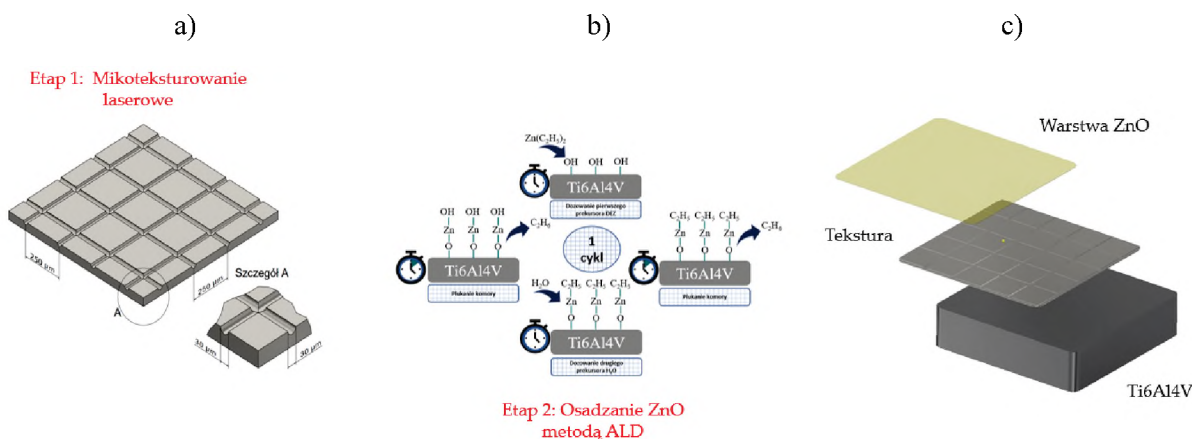
5.5.1. Identyfikacja problemu

Ze względu na najlepszą odporność korozyjną w grupie biomateriałów metalowych, tytan oraz jego stopy należą do najczęściej wykorzystywanych biomateriałów [1]. Dobre własności korozyjne wynikają ze zdolności do samorzutnego formowania warstewek tlenkowych na powierzchni w efekcie kontaktu z tlenem. Dodatkowo, do tej pory tytan klasyfikowany był jako pierwiastek witalny, niewywołujący reakcji toksycznych [2]. Wyniki badań ostatnich lat [3–7] wskazują jednak na wysoką niestabilność warstw tlenków tytanu oraz coraz częściej odnotowywane przypadki reakcji alergicznych na implanty metalowe. Dodatkowo, tytan charakteryzuje się małą odpornością na zużycie cierne. Wymienione czynniki wskazują na ograniczenia używania tytanu i jego stopów w procedurach medycznych i stanowią o konieczności modyfikacji ich powierzchni. W pracy przedstawiono wyniki badań odporności korozyjnej stopu Ti6Al4V modyfikowanego powierzchniowo w warunkach odpowiadających stanowi zapalnemu organizmu ludzkiego, charakterystycznego podczas procedury chirurgicznej.

5.5.2. Zastosowana metoda badawcza

Przedmiotem badań były próbki ze stopu tytanu Ti6Al4V otrzymane w technologii Selektownego Przetapiania Laserowego SLM (AM250, Renishaw). Próbki do badań eksperymentalnych poddano obróbce cieplnej, obejmującej wyżarzanie w $T = 800^{\circ}\text{C}$, w czasie $t = 6$ h. Przeprowadzono proces teksturowania laserowego (laserowy system do mikroobróbki A-355 ps, Oxford Laser Ltd). Ścieżka otrzymanej tekstury była ciasno ułożoną kratownicą o długości krawędzi $250\ \mu\text{m}$. Kolejno na wypolerowaną powierzchnię próbek oraz próbki z wzorem tekstury osadzono warstwę tlenu cynku

ZnO metodą osadzania warstw atomowych ALD (reaktor ALD R200, PicoSun). Do badań wytypowano próbki (rys. 5.5.1): Ti64 (stan wyjściowy), Ti64_tek (próbki teksturowane laserowo), Ti64_ZnO (próbki z warstwą tlenku cynku) oraz Ti64_tek/ZnO (próbki teksturowane laserowo z warstwą tlenku cynku).



Rys. 5.5.1. Etapy modyfikacji powierzchni stopu Ti6Al4V: a) teksturowanie laserowe, b) osadzanie warstwy tlenku cynku metodą ALD, c) hybrydowy wariant modyfikacji

Fig. 5.5.1. Stages of surface modification of the titanium alloy Ti6Al4V: a) laser texturing, b) zinc oxide layer deposition by ALD method, c) hybrid surface modification

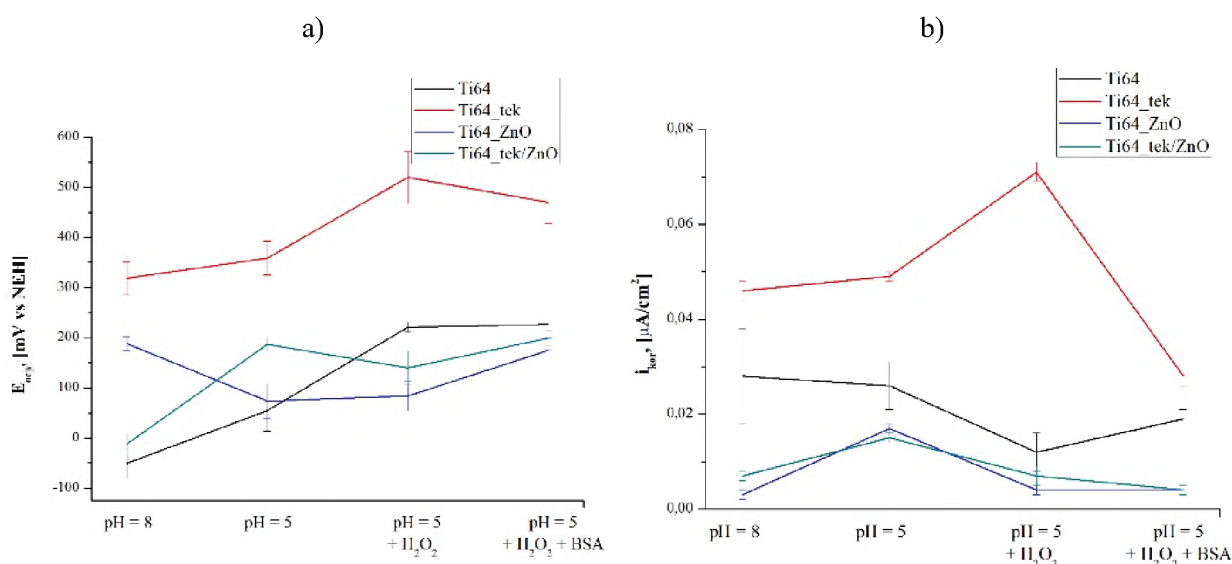
Źródło: opracowanie własne.

W celu analizy odporności korozyjnej przeprowadzono badania metodą potencjodynamiczną przy użyciu potencjostatu Atlas 0531 EI (ATLAS-SOLLICH), oprogramowania AtlasLab oraz układu trójelektrodowego: (I) elektroda Ag/AgCl, (II) badany materiał oraz (III) drut platynowy PtP-201. Pomiary przeprowadzono w 250 ml roztworu Ringera dla odpowiednich warunków badania: (I) roztwór o pH 7,4, (II) roztwór o pH 5 – dodatek 1M roztworu HCl, (III) roztwór o pH 5 z dodatkiem 1% (wag.) nadtlenu wodoru H₂O₂ oraz (IV) roztwór o pH 5 z dodatkiem 1% (wag.) H₂O₂ oraz 4% (wag.) albuminy bydlęcej BSA.

5.5.3. Rozwiązanie

Na podstawie przeprowadzonych analiz zaobserwowano (rys. 5.5.2), że próbki serii Ti64 oraz Ti64_tek wykazują największą zdolność do formowania warstw pasywnych, niezależnie od warunków badań, o czym świadczą największe wartości stabilizacyjnych potencjałów obwodu otwartego E_{ocp} . Zgodnie z diagramem Pourbaixa [7, 8], otrzymane wartości potencjałów dla próbek Ti64 i Ti64_tek należą do domen

obszaru pasywnego, stabilności warstwy tlenkowej TiO_2 . W przypadku próbek badanych w roztworze Ringera + H_2O_2 uzyskane wartości potencjałów E_{opc} mogą sugerować, że na powierzchni formowała się warstwa tlenków, zawierająca związki $\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. W przypadku próbek z warstwą tlenku cynku serii Ti64_ZnO oraz Ti64_tek/ZnO zarejestrowane wartości potencjałów E_{opc} wskazują na występowanie cynku w postaci $\text{Zn}^{2+}_{\text{aq}}$, stanowiącego produkt korozji. Świadczy to o przebiegach aktywnych procesów anodowego roztwarzania tlenku cynku, co potwierdzają niższe wartości E_{opc} . Potencjał przebicia E_{cp} i potencjał transpassywacji E_{tr} służą do określania podatności na korozję wżerów, a ich wyższe wartości sugerują trudniejsze do zainicjowania procesy niszczenia korozyjnego.



Rys. 5.5.2. Porównanie wartości parametrów odporności korozyjnej próbek badanych w różnych roztworach korozyjnych: a) potencjał obwodu otwartego E_{opc} , b) gęstość prądu korozyjnego i_{kor}

Fig. 5.5.2. Comparison of the values of corrosion resistance parameters of samples tested in various corrosive solutions: a) open circuit potential, corrosion current density i_{corr}

Źródło: opracowanie własne.

W przypadku próbek serii Ti64 oraz Ti64_tek zaobserwowano spadek wartości potencjałów $E_{\text{cp}}/E_{\text{tr}}$, odpowiednio dla roztworu Ringera o pH 5 i z dodatkiem H_2O_2 , z następnym zwiększeniem dla roztworów z dodatkiem albuminy BSA. Jednak odwrotną tendencję odnotowano w przypadku zmian wartości gęstości prądu korozyjnego i_{kor} , gdzie wyższe wartości i_{kor} są rezultatem szybszych procesów niszczenia materiału. W obecności nadtlenku wodoru H_2O_2 powierzchnia stopu Ti6Al4V była nadtleniona, co może indukować pogorszenie odporności korozyjnej i uwalnianie jonów tytanu do roztworu [9]. W przypadku próbek z warstwą tlenku cynku serii Ti64_ZnO oraz Ti64_tek/ZnO wartość potencjałów $E_{\text{cp}}/E_{\text{tr}}$ zwiększyły się

dla badania w roztworze Ringera z dodatkiem H_2O_2 , przy jednoczesnym spadku wartości gęstości prądu korozyjnego i_{kor} . W zakresie pH od 4 do 12 zachowanie korozyjne cynku uzależnione jest od ilości rozpuszczonego tlenu, a odporność cynku zależna jest od formowania rozpuszczalnych/nierozpuszczalnych warstw pasywnych. Cynk wykazuje zdolność rozkładu H_2O_2 , w efekcie czego wydzielane są związki nierozpuszczalne $Zn(OH)_2$ oraz ZnO_2 , co może tłumaczyć obserwowaną poprawę charakterystyk korozyjnych. Jednocześnie uzyskane wyniki zapowiadają, postępujące w dalszym ciągu, roztwarzanie warstw powierzchniowych bez całkowitego ich usunięcia. Poprawa charakterystyk korozji wszystkich serii próbek w obecności albuminy bydłowej potwierdza działanie ekranujące białka.

5.5.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Uzyskane wyniki badań potwierdzają celowość przeprowadzania modyfikacji powierzchni biomateriałów metalowych. Badania dostarczają dodatkowo wiedzy na temat działania przeciwkorozyjnego warstw tlenku cynku w warunkach symulujących stan zapalny organizmu człowieka.

Bibliografia

1. Hung K.Y., Lo S.C, Shih C.S., Yang Y.C., Feng H.P., Lin Y.C.: Titanium surface modified by hydroxyapatite coating for dental implants. „Surface Coatings Technology”, 2013, Vol. 231, 337–345.
2. Steinemann S.G.: Corrosion of surgical implants - in vivo and in vitro test. New York 1980.
3. Simsek I., Ozyurek D.: Investigation of the wear and corrosion behaviors of Ti5Al2.5Fe and Ti6Al4V alloys produced by mechanical alloying method in simulated body fluid environment. „Materials Science and Engineering: C”, 2019, Vol. 94, 357–363.
4. Iwabuchi A., Lee J.W., Uchidate M.: Synergistic effect of fretting wear and sliding wear of Co-alloy and Ti-alloy in Hanks' solution. „Wear”, 2007, Vol. 263(1-6), 492–500.
5. Zhang Y., Addison O., Brendy F.C., Trocnois R., Scully J.R., Decnport A.J.: Time-dependent Enhanced Corrosion of Ti6Al4V in the Presence of H_2O_2 and Albumin. „Scientific Reports”, 2018, Vol. 8, 3185.

6. Woźniak A., Walke W., Jakóbiak-Kolon A., Ziębwoicz B., Brytan Z., Adamiak M.: The influence of ZnO oxide layer on the physicochemical behavior of Ti6Al4V titanium alloy. „Materials”, 2021, Vol. 14(1), 230.
7. Krężel A.I., Maret W.: The biological inorganic chemistry of zinc ions. „Archives of Biochemistry and Biophysics”, 2016, Vol. 611, 3–19.
8. Hanawa T.: Degradation of Dental Implants, [in:] Eliaz N. (ed.): Degradation of Implant Materials, Springer, New York 2012.
9. Bonk S., Wicinski M., Hassel A.W., Stratmann M.: Electrochemical characterizations of precipitates formed on zinc in alkaline sulphate solution with increasing pH values. „Electrochemistry Communications”, 2004, Vol. 6(8), 800–804.

5.6. TRWAŁOŚĆ KATALIZATORÓW STOSOWANYCH W OGNIWACH PALIWOWYCH

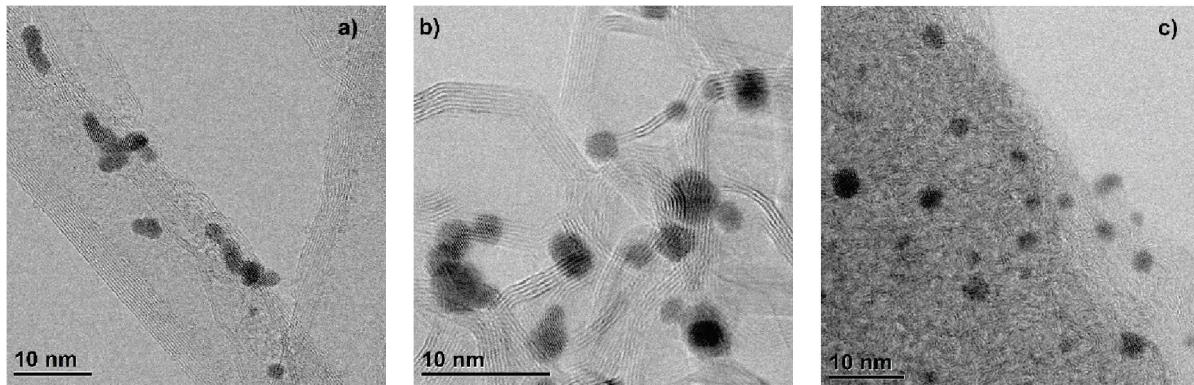
5.6.1. Identyfikacja problemu

Troska o klimat najpełniej wyraża się w staraniach o rozwój zrównoważonej i czystej energii. Problem konwersji energii [1] można rozwiązać z wykorzystaniem ogniw paliwowych z elektrolitem polimerowym (PEFC) [2]. W ciągu ostatnich 50 lat aktywność i moc ogniw polimerowych z katalizatorami platynowymi wzrosła tysiąc razy. Konsekwentny postęp wynikał z zagęszczania cząstek Pt na powierzchni porowatego nośnika węglowego i zmniejszenia ich rozmiaru do pojedynczych nanometrów, polepszeniu lokalnych warunków reakcji na katalizatorze przez impregnację warstw katalizatora jonomerem oraz optymalizacji struktury porowatych elektrod w celu bardziej wydajnego i selektywnego transportu produktów reakcji. Podczas pracy ogniwa stan powierzchni katalizatora podlega ciągłym fluktuacjom między stanami metalicznym a utlenionym, co powoduje rozpuszczanie Pt i korozję nośnika węglowego [3–5], które prowadzą odpowiednio do procesu starzenia Ostwalda i koalescencji nanocząstek Pt. Rezultatem jest obniżenie aktywności katalizatora na skutek zmniejszenia jego powierzchni aktywnej [6]. Dlatego wyjaśnienie zmian struktury układu katalitycznego w warunkach zbliżonych do warunków pracy ogniwa paliwowego ma kluczowe znaczenie dla zwiększenia trwałości katalizatorów stosowanych w ogniwach paliwowych.

5.6.2. Zastosowana metoda badawcza

Modelowe układy obejmują nanocząstki platyny na różnych nośnikach węglowych, m.in. sadzy technicznej, sadzy grafityzowanej, piankach węglowych o strukturze węgla szklanego, nanorurkach węglowych (współpraca z Wydziałem Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego) (rys. 5.6.1). Obserwacje te mają

wskazać mechanizmy umożliwiające zwiększenie trwałości katalizatorów. Dlatego uwaga obejmuje głównie charakteryzację analizowanych układów na poziomie atomowym, z wykorzystaniem zaawansowanych technik transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM).



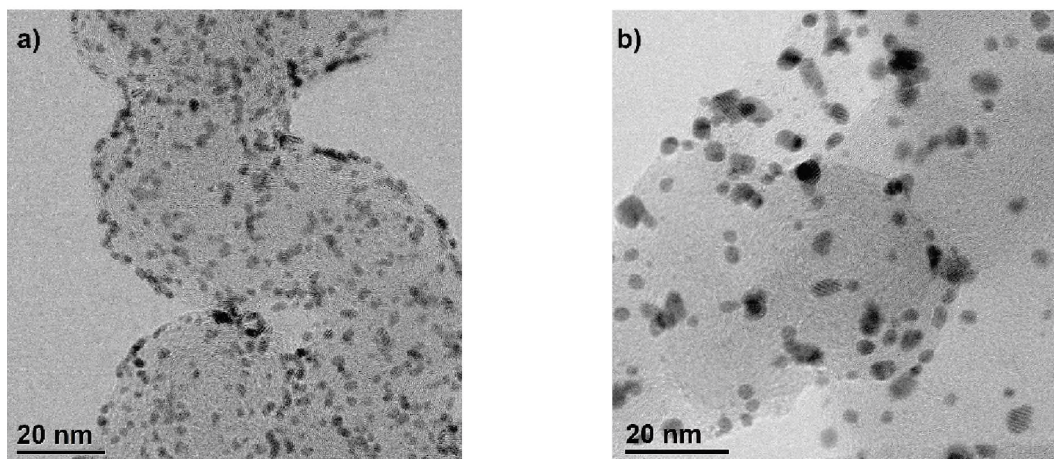
Rys. 5.6.1. Porównanie struktury nanocząstek Pt osadzonych na nanorurkach węglowych (a), sadzy grafityzowanej (b) i piance węglowej o strukturze węgla szklanego (c)

Fig. 5.6.1. Comparison of the structure of Pt nanoparticles deposited on carbon nanotubes (a), graphitized carbon black (b) and glassy carbon foam (c)

Źródło: opracowanie własne.

5.6.3. Rozwiązanie

TEM umożliwia określenie rozmiaru, kształtu i rozmieszczenia nanocząstek katalitycznych na nośniku. Pozwala również określić strukturę nośnika (rys. 5.6.1). Wyniki te są następnie porównywane z rezultatami innych technik – przede wszystkim dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD, spektroskopii ramanowskiej, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów XPS, spektroskopii strat energii elektronów EELS oraz spektrometrią mas sprzężoną z plazmą wzbudzaną indukcyjnie ICP-MS. Oba podejścia, tj. lokalne i uśrednione, można następnie wykorzystać do zbadania materiału katalitycznego po testach aplikacyjnych. W warunkach laboratoryjnych wykorzystywana jest do tego celu woltamperometria cykliczna. Wielokrotnie powtarzane zmiany potencjału (18 000 cykli) w wąskim zakresie symulują typowe warunki pracy ogniwa, prowadząc do zmniejszenia aktywności katalizatora przez rozpuszczenie części nanocząstek o najmniejszym rozmiarze oraz towarzyszącemu mu zwiększeniu średniego rozmiaru nanocząstek (rys. 5.6.2). Zmiany w szerokim zakresie (wartości potencjału $> 1,2$ V) charakterystyczne są dla włączania/wyłączenia ogniwa i odpowiadają za korozję nośnika węglowego [7].



Rys. 5.6.2. Porównanie struktury katalizatora Pt na sadzy technicznej przed (a) i po (b) 18 000 cykli zmiany potencjału (wąski zakres)

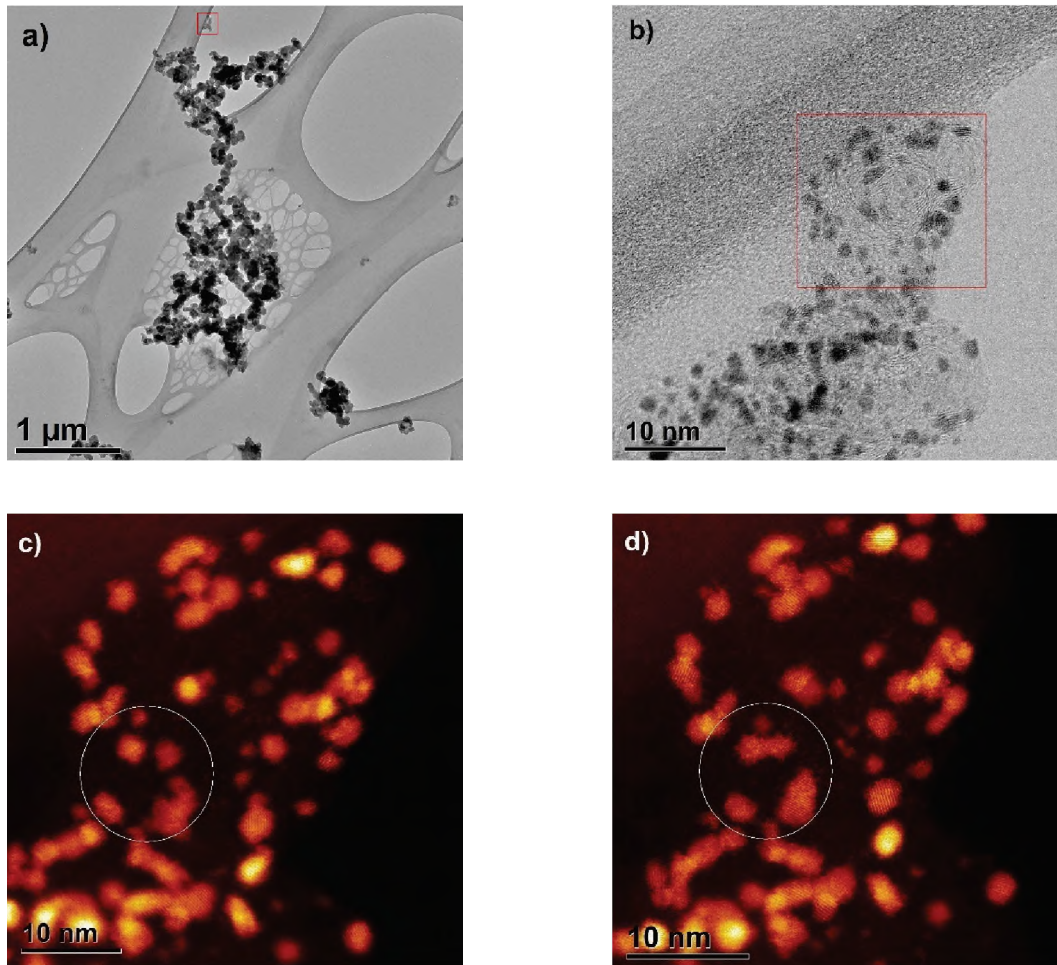
Fig. 5.6.2. Comparison of the structure of the Pt catalyst on carbon black before (a) and after (b) 18,000 cycles of potential change (narrow range)

Źródło: opracowanie własne.

Nowatorstwo stosowanego rozwiązania polega na wykorzystaniu dwóch dodatkowych technik, bezpośrednio związanych z transmisyjną mikroskopią elektronową. Pierwsza z nich określana jest jako mikroskopia identycznej lokalizacji (*Identical Location Transmission Electron Microscopy, IL-TEM*) [8–10]. IL-TEM umożliwia precyzyjną lokalizację wybranych agregatów, a nawet indywidualnych cząstek katalitycznych o rozmiarach pojedynczych nanometrów, a następnie porównanie zmian ich struktury przed i po wykonaniu testów (rys. 5.6.3). Technika *in situ* obejmuje natomiast pomiary w kolumnie mikroskopu z użyciem specjalistycznego holdera (współpraca z IFJ PAN w Krakowie). Zmiany struktury katalizatora w trakcie cyklicznych zmian potencjału obserwowane są w elektrolicie zamkniętym między dwoma układami elektromechanicznymi.

5.6.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Zwiększenie trwałości katalizatorów stosowanych w ogniwach paliwowych przez modyfikację powierzchni nośników węglowych i zwiększenie ich odporności korozyjnej będzie mieć wpływ na upowszechnienie ich wykorzystania w silnikach samochodowych zasilanych wodorem. Dotyczy to przede wszystkim ciężkich pojazdów: autobusów, ciężarówek i maszyn budowlanych, dla których wysoka masa akumulatorów staje się przeszkodą w zastosowaniu silników elektrycznych.



Rys. 5.6.3. Wykorzystanie techniki IL-TEM do obrazowania zmian struktury katalizatora Pt. Obraz TEM agregatu sadzy z nanocząstkami Pt (a) oraz jego powiększonego fragment (b). Porównanie struktury katalizatora przed (c) i po (d) 6 tysiącach cykli zmiany potencjału

Fig. 5.6.3. The use of the IL-TEM technique to visualize changes in the structure of the Pt catalyst. TEM image of carbon black aggregate with Pt (a) nanoparticles and its enlarged fragment (b). Comparison of the catalyst structure before (c) and after (d) 6,000 cycles of potential change

Źródło: opracowanie własne.

Bibliografia

1. Ellis M., Von Spakovsky M., Nelson D.J.: Fuel cell systems: efficient, flexible energy conversion for the 21st century. „Proceedings of the IEEE”, 2001, Vol. 89(12), 1808–1818.
2. O'hayre R., Cha S.W., Colella W., Prinz F.B.: Fuel cell fundamentals. John Wiley & Sons, 2016.
3. Darling R.M., Meyers J.P.: Kinetic model of platinum dissolution in PEMFCs. „Journal of the Electrochemical Society”, 2003, Vol. 150(11), A1523.

4. Topalov A.A., Katsounaros I., Auinger M., Cherevko S., Meier J.C., Klemm S.O., Mayrhofer K.J.: Dissolution of platinum: limits for the deployment of electrochemical energy conversion? „Angewandte Chemie International Edition”, 2012, Vol. 51(50), 12613–12615.
5. Lopes P.P., Li D., Lv H., Wang C., Tripkovic D., Zhu Y., Stamenkovic V.R.: Eliminating dissolution of platinum-based electrocatalysts at the atomic scale. „Nature Materials”, 2020, Vol. 19(11), 1207–1214.
6. Ferreira P.J., Shao-Horn Y., Morgan D., Makharia R., Kocha S., Gasteiger H.A.: Instability of Pt/C electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells: a mechanistic investigation. „Journal of the Electrochemical Society”, 2005, Vol. 152(11), A2256.
7. Reiser C.A., Bregoli L., Patterson T.W., Jung S.Y., Yang J.D., Perry M.L., Jarvi T.D.: A reverse-current decay mechanism for fuel cells. „Electrochemical and Solid State Letters”, 2005, Vol. 8(6), A273.
8. Jovanovič P., Ruiz-Zepeda F., Šala M., Hodnik N.: Atomic scale insights into electrochemical dissolution of janus Pt–SnO₂ nanoparticles in the presence of ethanol in acidic media: an IL-STEM and EFC–ICP–MS study. „The Journal of Physical Chemistry C”, 2018, Vol. 122(18), 10050–10058.
9. Nikkuni F.R., Dubau L., Ticianelli E.A., Chatenet M.: Accelerated degradation of Pt₃Co/C and Pt/C electrocatalysts studied by identical-location transmission electron microscopy in polymer electrolyte environment. „Applied Catalysis B: Environmental”, 2015, Vol. 176, 486–499.
10. Arenz M., Zana A.: Fuel cell catalyst degradation: Identical location electron microscopy and related methods. „Nano Energy”, 2016, Vol. 29, 299–313.

5.7. WARSTWY FOTOAKTYWNE JAKO ŹRÓDŁA TLENU SINGLETOWEGO

5.7.1. Identyfikacja problemu

Jednym z czynników niezbędnych do funkcjonowania organizmów żywych na naszej planecie jest tlen. Jego fascynujące właściwości są przedmiotem licznych badań od XVIII wieku. Tlen w formie cząsteczkowej ma dwa niesparowane elektrony, rozmieszczone na dwóch orbitalach antywiązących (π^*), co powoduje, że w przeciwieństwie do większości związków, występuje on w stanie podstawowym – trypletowym. Wzbudzenie cząsteczki tlenu skutkuje utworzeniem stanu singletowego. Tlen singletowy, $^1\text{O}_2$, będący w grupie tzw. reaktywnych form tlenu (ang. *Reactive Oxygen Species*, ROS), ze względu na swoje właściwości jest wykorzystywany m.in. w medycynie, w procesach oczyszczania wody czy też w syntezie związków wysokowartościowych (ang. *fine chemicals*) [1–3]. Silne właściwości utleniające cząsteczki $^1\text{O}_2$ sprawiają jednak, że ma ona bardzo krótki czas życia (w fazie ciekłej na poziomie mikrosekund), przez co musi być generowana *in situ* w układzie [2].

5.7.2. Zastosowana metoda badawcza

Tlen singletowy może być generowany w procesach chemicznych oraz fizycznych. Jednak najpopularniejszą i najpowszechniej wykorzystywaną metodą otrzymywania $^1\text{O}_2$ jest fotogeneracja, w której wykorzystywany jest tzw. fotouczulacz (fotosensybilizator). Jest to związek chemiczny, który w wyniku absorpcji promieniowania zostaje wzbudzony, a następnie może przekazać energię innej cząsteczce, np. cząsteczce tlenu trypletowego [3]. Jednym z głównych problemów związanych z fotogeneracją tlenu singletowego *in situ* w układach homogenicznych, np. w procesach syntezy *fine chemicals*, jest konieczność późniejszego usunięcia fotouczulacza z mieszaniny reakcyjnej, co może znacząco komplikować proces oraz

zwiększyć jego koszt. Rozwiązaniem tego problemu może być immobilizacja fotouczulaczy na nośnikach stałych i wykorzystanie ich w procesach utleniania jako katalizatorów heterogenicznych. W zależności od struktury chemicznej fotouczulacza istnieje wiele możliwości jego immobilizacji. Techniki pozwalające na unieruchomienie cząstek na podłożu można podzielić na te, w wyniku których utworzone zostaje wiązanie kowalencyjne pomiędzy fotouczulaczem a podłożem oraz te oparte na najslabszych oddziaływaniach, np. adsorpcja fizyczna czy też enkapsulacja fotosensybilizatora w matrycy polimerowej. Warto podkreślić, że mimo że unieruchomienie fotouczulacza na podłożu zazwyczaj skutkuje obniżeniem jego fotoaktywności, to obserwowany jest często wzrost jego fotostabilności [4].



Rys. 5.7.1. Diagram przedstawiający techniki immobilizacji fotouczulaczy na nośnikach
 Fig. 5.7.1. Diagram illustrating techniques of immobilization of photosensitizers on solid carriers
 Źródło: opracowanie własne.

5.7.3. Rozwiązanie

Tlen singletowy jest szeroko stosowany w wielu dziedzinach przemysłu i medycyny. W przemyśle jest on używany głównie w syntezie związków wysokowartościowych, co pozwala na wyeliminowanie ze ścieżki reakcji szkodliwych dla środowiska utleniaczy. Innym przemysłowym zastosowaniem jest użycie tlenu singletowego w oczyszczaniu wody poprodukcyjnej, np. z fenolu i jego pochodnych. Przykładem tutaj może być wykorzystanie pochodnych fenotiazyny – unieruchomionych na powierzchni elektrody ITO – do degradacji fenolu przy zastosowaniu promieni słonecznych jako źródła światła [5].

Tabela 5.7.1

Zbiór publikacji przedstawiających wyniki badań nad immobilizacją fotouczulaczy na powierzchniach materiałów stałych

Tytuł publikacji	Technika immobilizacji	Użyte foczuczulacze
Covalent Immobilization of Organic Photosensitizers on the Glass Surface: Toward the Formation of the Light-Activated Antimicrobial Nanocoating (2021) [6]	Chemisorpcja i następcza post-funkcjonalizacja	Lazur A oraz 5-(4-aminofenilo)-10,15,20-(trifenilo)porfiryna
Electrochemically deposited poly(selenophene)-fullerene photoactive layer: Tuning of the spectroscopic properties towards visible light-driven generation of singlet oxygen (2020) [7]	Elektropolimeryzacja	Diada C ₆₀ – selenofen
Efficient generation of singlet oxygen by perylene diimide photosensitizers covalently bound to conjugate polymers (2020) [8]	Elektropolimeryzacja	Pochodne perylenodiimidu
Electrochemically Polymerized Terthiophene–C ₆₀ Dyads for the Photochemical Generation of Singlet Oxygen (2019) [9]	Elektropolimeryzacja	Diada C ₆₀ – tertiofen
Photogeneration of singlet oxygen by the phenothiazine derivatives covalently bound to the surface-modified glassy carbon (2016) [10]	Elektrochemiczna redukcja soli diazoniowej	Pochodne fenotiazyny
Phenol degradation in heterogeneous system generating singlet oxygen employing light activated electropolymerized phenothiazines (2015) [5]	Elektropolimeryzacja	Pochodne fenotiazyny
Electropolymerized phenothiazines for the photochemical generation of singlet oxygen (2014) [11]	Elektropolimeryzacja	Pochodne fenotiazyny

Jednym z najbardziej rozpoznawalnych zastosowań ¹O₂ jest terapia fotodynamiczna (z ang. *Photodynamic Therapy*; PDT), która najczęściej jest kojarzona z terapiami przeciwnowotworowymi, ale również jest stosowana w leczeniu wielu chorób skóry. Dodatkowo, ze względu na swoje właściwości ¹O₂ jest wysoce bakterio- i wirusobójczy. Dzięki wykorzystaniu technik immobilizacji fotouczulaczy na powierzchni, można wykorzystując przeciwdrobnoustrojowy potencjał tlenu singletowego, nanosić powłoki antybakteryjne [4]. Unieruchomienie nawet komercyjnie dostępnych fotouczulaczy na powierzchni szkła pozwala na stworzenie powłok biobójczych, które mogą zyskać zastosowanie w wielu placówkach medycznych, w tym szpitalach i przychodniach zdrowia, w których problem nagromadzenia materiału chorobotwórczego na powierzchniach użytkowych jest istotny. Wprowadzenie tego typu rozwiązań do placówek medycznych mogłoby

spowodować znaczne ograniczenie rozprzestrzeniania się zakażeń szpitalnych, a co za tym idzie – powikłań i kosztów związanych z przedłużonymi wizytami pacjentów w szpitalach [6].

5.7.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Niezwykłe właściwości tlenu singletowego pozwalają na jego różnorodne wykorzystanie, zaczynając od syntezy, przez oczyszczanie ścieków, a kończąc na powłokach antybakteryjnych i terapii PDT. Możliwość zastosowania $^1\text{O}_2$ w procesach syntezy jest szansą dla nowoczesnego przemysłu na bardziej ekologiczne podejście do produkcji, szczególnie w przypadku produkcji związków wysokowartościowych. Warto podkreślić, że wykorzystanie światła słonecznego oraz tlenu w ww. procesach utleniania zgodne jest z koncepcją *green chemistry*. Rozwój powłok antybakteryjnych, wykorzystujących jako czynnik aktywny tlen singletowy, pozwala na efektywniejsze działania zapobiegające rozprzestrzenianiu się wirusów i bakterii. Zaletą takiego podejścia jest to, że $^1\text{O}_2$ wykazuje wielotorowe działanie na mikroorganizmy, co znacząco zmniejsza szansę na wytworzenie przez nie oporności na tę aktywną cząsteczkę.

Warto jednak zaznaczyć, że mimo ogromnych korzyści, jakie można obserwować w przypadku zastosowań tlenu singletowego, w niektórych dziedzinach nauki jego obecność jest niepożądana. Przykładem może być tutaj elektronika organiczna. Jak wiadomo, obecność tlenu singletowego może znacząco zmniejszać wydajność i stabilność produkowanych urządzeń OPV, OLED itp. W takim przypadku mamy do czynienia z tzw. wygaszaniem tlenowym (ang. *oxygen quenching*) [3, 6].

Podsumowując, warto podkreślić, że niezbędne są dalsze badania nad już znanymi, ale także nowymi materiałami, zdolnymi do produkcji tlenu singletowego oraz nad mechanizmami jego formowania tak, aby możliwa była ścisła kontrola procesu fotogeneracji $^1\text{O}_2$, tj. zwiększenie jej efektywności w takich zastosowaniach jak synteza *fine chemicals* przy PDT, a zmniejszenie w urządzeniach optoelektronicznych. Takie fotoaktywne układy o kontrolowanych właściwościach niewątpliwie są materiałami przyszłości.

Bibliografia

1. Ormond A.B., Freeman H.S.: Dye sensitizers for photodynamic therapy. „Materials (Basel)", 2013, Vol. 6(3), 817–840.
2. Crutchley R.J., DeRosa M.C.: Photosensitized Singlet Oxygen and its Applications. „Coordination Chemistry Reviews ", 2002, Vol. 233–234, 351–371.
3. Ogilby P.R.: Singlet oxygen: There is indeed something new under the sun. „Chemical Society Reviews", 2010, Vol. 39(8), 3181–3209.
4. Spagnul C., Turner L.C., Boyle R.W.: Immobilized photosensitizers for antimicrobial applications. „Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology", 2015, Vol. 150, 11–30.
5. Piwowar K., Blacha-Grzechnik A., Bernas P., Zak J.: Phenol degradation in heterogeneous system generating singlet oxygen employing light activated electropolymerized phenothiazines. „Applied Surface Science", 2015, Vol. 359, 426–431
6. Nyga A., Czerwińska-Główka D., Krzywiecki M., et al.: Covalent Immobilization of Organic Photosensitizers on the Glass Surface: Toward the Formation of the Light-Activated Antimicrobial Nanocoating. "Materials (Basel)", 2021, Vol. 14(11), 3093.
7. Nyga A., Motyka R., Bussetti G., et al.: Electrochemically deposited poly(selenophene)-fullerene photoactive layer: Tuning of the spectroscopic properties towards visible light-driven generation of singlet oxygen. „Applied Surface Science", 2020, Vol. 525, 146594.
8. Blacha-Grzechnik A., Drewniak A., Walczak K.Z., Szindler M., Ledwon P.: Efficient generation of singlet oxygen by perylene diimide photosensitizers covalently bound to conjugate polymers. „Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry", 2020, Vol. 388, 112161.
9. Blacha-Grzechnik A., Krzywiecki M., Motyka R., Czichy M.: Electrochemically Polymerized Terthiophene-C60 Dyads for the Photochemical Generation of Singlet Oxygen. „The Journal of Physical Chemistry C", 2019, Vol. 123(42), 25915–25924.
10. Blacha-Grzechnik A., Piwowar K., Krukiewicz K., Koscielniak P., Szuber J., Zak J.K.: Photogeneration of singlet oxygen by the phenothiazine derivatives covalently bound to the surface-modified glassy carbon. „Applied Surface Science", 2016, Vol. 371, 151–159.
11. Piwowar K., Blacha-Grzechnik A., Turczyn R., Zak J.: Electropolymerized phenothiazines for the photochemical generation of singlet oxygen. „Electrochimica Acta", 2014, 141, 182–188.

6. MODELOWANIE I BADANIE WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH MATERIAŁÓW

6.1. KOMPUTEROWY SYSTEM WSPOMAGANIA PREDYKCJI I MODELOWANIA WŁASNOŚCI MECHANICZNYCH STALI KONSTRUKCYJNYCH

6.1.1. Identyfikacja problemu

Na podstawie wykonanego studium literaturowego stwierdzono brak uniwersalnej metody modelowania własności mechanicznych stali, a dostępne modele mogą być stosowane w bardzo mocno ograniczonym zakresie stężeń poszczególnych pierwiastków stopowych lub nawet dla pojedynczych gatunków stali o ściśle określonych warunkach wytwarzania. Inną trudnością są modele czysto abstrakcyjne, bazujące wyłącznie na zależnościach teoretycznych, nieuwzględniające w ogóle danych pochodzących z rzeczywistych badań materiałowych. Opisanie w literaturze wzory służące do obliczania własności stali są bardzo skomplikowane i odnoszą się głównie do pojedynczych gatunków stali. Na uwagę zasługują także wzory empiryczne, powstałe w wyniku analizy statystycznej wyników rzeczywistych badań, jednak mają sens jedynie w przypadku ściśle określonego gatunku stali (o bardzo wąskich tolerancjach zmienności wielkości opisujących) i jedynie wtedy, gdy stal została obrobiona w ściśle określony sposób, co w warunkach przemysłowych nie zawsze jest możliwe. Obecnie na rynku nie ma specjalistycznego oprogramowania komputerowego służącego do zintegrowanego i kompleksowego modelowania własności stali. Dostępne na rynku aplikacje, jak również liczne materiałowicze portale internetowe pozwalają jedynie na przeglądanie parametrów istniejących i znormalizowanych gatunków stali oraz ich typowego zastosowania. Nie rozwiązuje to problemu, gdy poszukiwane są własności materiału o składzie chemicznym i warunkach obróbki różniących się od tych podanych w normach oraz gdy należy ustalić wpływ zmiany wartości jednej z wielkości charakterystycznych stali przy zachowaniu pozostałych [1].

6.1.2. Zastosowana metoda badawcza

Celem pracy było opracowanie komputerowo wspomaganiej metodyki modelowania własności mechanicznych stali z zastosowaniem algorytmów sztucznej inteligencji i powiązaniu jej ze składem chemicznym, warunkami obróbki cieplnej i plastycznej oraz wymiarami geometrycznymi produktów hutniczych. W tym celu konieczne stało się opracowanie autorskiego systemu, który:

- ułatwi modelowanie przez użycie intuicyjnego i przyjaznego użytkownikowi graficznego interfejsu,
- zabezpieczy przed wprowadzeniem nieprawidłowych danych, a tym samym przed uzyskaniem nieprawdziwych rezultatów modelowania,
- umożliwi graficzną prezentację wyników modelowania w postaci wykresów,
- wyprowadzi wyniki modelowania poza system w postaci raportu,
- umożliwi zapis danych w postaci pliku na dysk,
- udostępni dokumentację ułatwiającą użytkownikowi rozpoczęcie pracy [1].

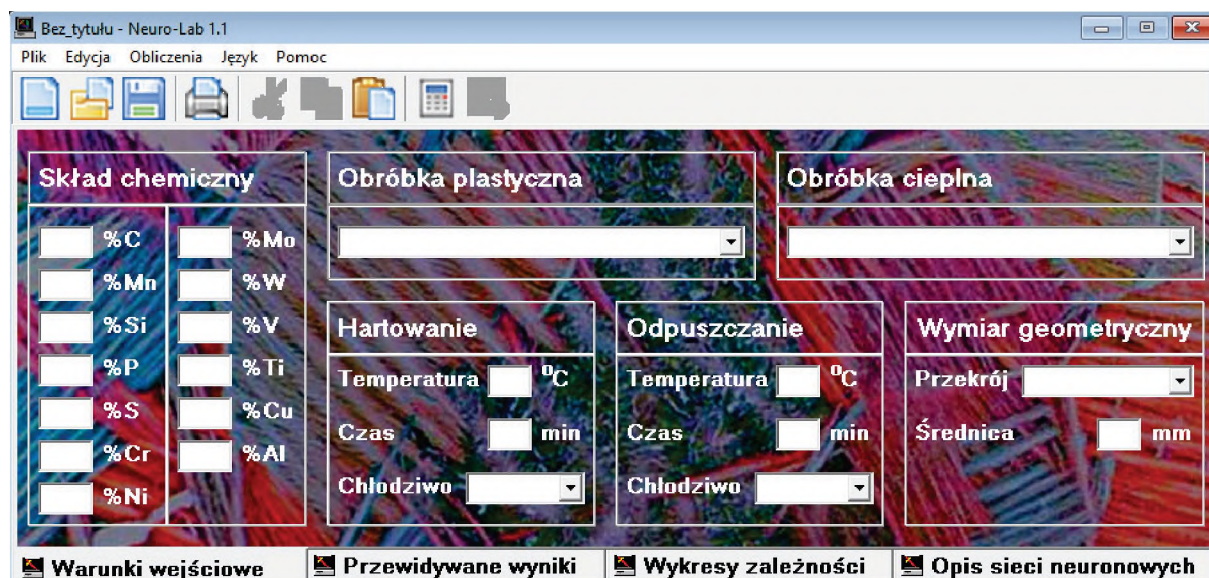
6.1.3. Rozwiązanie

Opracowana aplikacja to wirtualne laboratorium, w którym na podstawie składu chemicznego (stężenia węgla, manganu, krzemu, fosforu, siarki, chromu, niklu, molibdenu, wolframu, wanadu, tytanu, miedzi i aluminium), typu obróbki cieplnej (hartowanie z odpuszczaniem lub normalizowanie), typu obróbki mechanicznej (kucie swobodne lub walcowanie bruzdowe) oraz wymiarów geometrycznych badanego materiału (średnica pręta okrągłego lub długość boku pręta kwadratowego) możliwa jest predykcja umownej granicy plastyczności ($R_{0,2}$), wytrzymałości na rozciąganie (R_m), względnego wydłużenia (A_5), względnego przewężenia (Z), pracy łamania (KV), udarności (KCU_2) oraz twardości (HB i/lub HV). Możliwe jest również wnioskowanie odwrotne, czyli na podstawie wartości własności mechanicznych możliwe jest wyznaczenie składu chemicznego i warunków obróbki cieplnej i mechanicznej oraz wymiarów geometrycznych badanego materiału. Do budowy aplikacji wykorzystano sztuczne sieci neuronowe wytrenowane na danych pochodzących z badań doświadczalnych 135 gatunków stali konstrukcyjnych. Łącznie dane obejmowały 14212 wektorów wejściowych. Aplikacja umożliwia dokonanie analizy zmian własności mechanicznych w zależności od zmiany jednego z warunków

wejściowych. Wyniki eksperymentów obliczeniowych są przedstawiane w sposób jawny w oknie aplikacji lub jako wydruk protokołu badań. Zależności pomiędzy własnościami mechanicznymi a warunkami produkcji generowane są w postaci wykresów wyświetlanych w osobnym oknie [1, 2].

Aplikacja składa się z czterech kart. Karta „Warunki wejściowe” (rys. 6.1.1) służy do wprowadzania danych dotyczących badanej stali. Karta „Przewidywane wyniki” (rys. 6.1.2) służy do wyprowadzania danych pochodzących z procesów obliczeniowych, karta „Wykresy zależności” do generowania wykresów zależności, jakie występują pomiędzy własnościami mechanicznymi stali a warunkami użytymi do ich estymacji. Karta „Opis sieci neuronowych” prezentuje informacje o sieciach neuronowych, jakie zostały wytrenowane na potrzeby budowy aplikacji [2].

Poprawność działania aplikacji została w pełni zweryfikowana przez porównanie wyników eksperymentów obliczeniowych wykonanych wyłącznie w środowisku wirtualnym z wynikami rzeczywistych badań materiałowych przeprowadzonych w rzeczywistym laboratorium badawczym na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej [3–8].



Rys. 6.1.1. Karta parametrów produkcji stali

Fig. 6.1.1. Steel production parameters sheet

Źródło: opracowanie własne.

The screenshot shows a software window titled "Bez_tytułu - Neuro-Lab 1.1" with a menu bar (Plik, Edycja, Obliczenia, Język, Pomoc) and a toolbar. The main area is a grid of input fields for steel mechanical properties:

Oznaczenie stali	Granica plastyczności	Wytrzymałość na rozciąganie	Moduł Younga
Numer <input type="text"/>	Fe <input type="text"/> kN	Fm <input type="text"/> kN	E <input type="text"/> GPa
Znak <input type="text"/>	Re <input type="text"/> MPa	Rm <input type="text"/> MPa	
Wydłużenie	Przewężenie	Udarność i Praca Łamania	Twardość
Lu <input type="text"/> mm	Du <input type="text"/> mm	KV <input type="text"/> - <input type="text"/> J	<input type="text"/> - <input type="text"/> HB
A ₅ <input type="text"/> %	Z <input type="text"/> %	KCU2 <input type="text"/> - <input type="text"/> J/cm ²	<input type="text"/> - <input type="text"/> HV

At the bottom, there are four tabs: "Warunki wejściowe", "Przewidywane wyniki", "Wykresy zależności", and "Opis sieci neuronowych".

Rys. 6.1.2. Karta własności mechanicznych stali

Fig. 6.1.2. Steel mechanical properties sheet

Źródło: opracowanie własne.

6.1.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Oprogramowanie pozwala w prosty sposób zaprojektować całkowicie hipotetyczną stal o dowolnym, zawierającym się w określonych przedziałach, składzie chemicznym. Stal w postaci prętów o przekroju: okrągłym, kwadratowym lub prostokątnym może zostać poddana hartowaniu i odpuszczaniu lub normalizowaniu. Obróbkę cieplną należy opisać, podając jej typ, temperaturę, czas trwania oraz czynnik chłodzący wykorzystany do oziębienia stali. Materiał może zostać poddany obróbce plastycznej, polegającej na kuciu swobodnym lub walcowaniu bruzdowym. Tak opracowaną stal można zapisać na dysku w postaci pliku opisującego rzeczywistą próbkę w przestrzeni wirtualnej. Jest to reprezentacja rzeczywistej próbki materiałowej w przestrzeni wirtualnej.

Rezultaty uzyskane na przykładzie stali konstrukcyjnych wskazują na możliwość rozszerzenia niniejszej metodyki modelowania i projektowania na inne grupy materiałów inżynierskich.

Rozwiązanie to stanowi zatem istotny element postępu w zakresie rozwijanej specjalności inżynierskiej i naukowej dotyczącej komputerowej nauki o materiałach w ramach inżynierii materiałowej. Narzędzie to może być również z powodzeniem stosowane w kształceniu wysoko specjalizowanych projektantów materiałowych produktów i ich elementów [3, 8].

Bibliografia

1. Dobrzański L.A., Honysz R.: Artificial intelligence and virtual environment application for materials design methodology. „Archives of Computational Materials Science and Surface Engineering”, 2010, Vol. 2(4), 201–212.
2. Dobrzański L.A., Honysz R.: Computer modelling system of the chemical composition and treatment parameters influence on mechanical properties of structural steels. „Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering”, 2009, Vol. 35(2), 138–145.
3. Honysz R., Dobrzański L.A.: Optimization of chemical composition and heat treatment condition of structural steel. „Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering”, 2014, Vol. 64(1), 27–33.
4. Honysz R., Dobrzański L.A.: Influence analysis of admixtures on mechanical properties of non-alloy structural steels. „Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering”, 2013, Vol. 61(2), 336–342.
5. Dobrzański L.A., Honysz R.: Virtual examinations of heat treatment influence on structural steels mechanical properties. „Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering”, 2011, Vol. 49(2), 251–258.
6. Dobrzański L.A., Honysz R.: Analysis of alloying elements influence on properties of structural steels with use of materials science virtual laboratory. „Czasopismo Techniczne. Mechanika”, 2011, Vol. R. 108 (7-M), 65–72.
7. Honysz R.: Modeling the chemical composition of ferritic stainless steels with the use of artificial neural networks. „Metals”, 2021, Vol. 11(5), 1–10.
8. Honysz R.: Optimization of ferrite stainless steel mechanical properties prediction with artificial intelligence algorithms. „Archives of Metallurgy and Materials”, 2020, Vol. 65(2), 749–753.

6.2. MODELOWANIE I PREDYKCJA WŁAŚCIWOŚCI I STRUKTURY MATERIAŁÓW

6.2.1. Wprowadzenie

W ostatnich latach nastąpił dynamiczny rozwój metod i narzędzi umożliwiających modelowanie i symulację procesów technologicznych wytwarzania, przetwórstwa oraz kształtowania struktury i własności materiałów. Modelowanie wspomagane komputerowo jest stosowane w badaniach naukowych i w przemyśle. Jest to relatywnie tania i skuteczna metoda optymalizacji między innymi składu chemicznego i warunków procesów technologicznych, wspomagająca uzyskanie pożądanych własności materiałów. Coraz większa dostępność materiałowych baz danych i postęp związany z metodami uczenia maszynowego stwarzają nowe możliwości przewidywania właściwości materiałów, projektowania i wdrażania materiałów nowej generacji. Rosnące zainteresowanie zastosowaniem sztucznej inteligencji i inteligencji obliczeniowej w wielu dziedzinach nauki i techniki występuje również w obszarze inżynierii materiałowej.

W publikacji przedstawiono przykłady prac realizowanych przez zespół badawczy. Przykłady dotyczą modelowania hartowności, twardości i odporności na pękanie, przemian fazowych austenitu, własności mechanicznych stali.

6.2.2. Zastosowana metoda badawcza

Prace badawcze zespołu skupione są przede wszystkim na stalach i stopach metali, w tym na stalach: konstrukcyjnych i maszynowych, szybkotnących, odpornych na korozję. Modelowanie wymaga w każdym przypadku przygotowania reprezentatywnego zbioru danych doświadczalnych. Do obliczania parametrów modeli wykorzystywane są wyniki badań własnych, wyniki pozyskane dzięki współpracy z przemysłem oraz dane literaturowe. Podejmowane są różne klasy zadań: regresyjne,

klasyfikacyjne, optymalizacyjne. W modelowaniu i symulacji stosowanych jest wiele metod analizy danych, ze szczególnym uwzględnieniem metod inteligencji obliczeniowej:

- regresja wielokrotna i regresja logistyczna,
- sztuczne sieci neuronowe,
- algorytmy ewolucyjne,
- systemy rozmyte,
- programowanie genetyczne,
- metody hybrydowe.

6.2.3. Rozwiązanie

Wynikami prac zespołu, których przykłady przedstawiono w niniejszej publikacji, są modele materiałowe opisujące zależność między warunkami obróbki cieplnej i/lub składem chemicznym a własnościami stali.

Ważnym tematem realizowanych badań jest modelowanie hartowności stali. Do opracowania modeli umożliwiających obliczenie krzywej hartowności Jominy'ego na podstawie składu chemicznego stali wykorzystano: sztuczne sieci neuronowe [1], regresję wielokrotną, system rozmyty [2] oraz programowanie genetyczne [3]. Zaproponowano metodę doboru stali o założonej krzywej hartowności [4].

Kolejny przykład dotyczy modelowania twardości oraz odporności na pękanie stali szybkochnących na podstawie składu chemicznego oraz warunków obróbki cieplnej [5]. Modele wiążące skład chemiczny stali i warunki obróbki cieplnej opracowano z wykorzystaniem sztucznych sieci neuronowych i regresji wielokrotnej. Do identyfikacji składu chemicznego stali szybkochnących, wykazujących wymaganą twardość oraz odporność na pękanie opracowano metodykę wielokryterialnej optymalizacji składu chemicznego z wykorzystaniem sztucznych sieci neuronowych i algorytmów ewolucyjnych. Metodę zaimplementowano we własnym programie komputerowym, który umożliwia projektowanie składu chemicznego stali o wymaganej twardości oraz odporności na pękanie w definiowanym zakresie obszaru poszukiwań optymalnego składu chemicznego stali szybkochnącej.

Modele wykresów przemian austenitu przechłodzonego zachodzących podczas chłodzenia ciągłego stali konstrukcyjnych i maszynowych opisano między innymi w pracach [6–10]. Opracowano dwie metody obliczania wykresów CTPc (Czas-Temperatura-Przemiana) na podstawie składu chemicznego stali i temperatury

austenitizowania. W pierwszej zastosowano metodę regresji wielokrotnej oraz regresji logistycznej [6, 7]. W drugiej wykorzystano sztuczne sieci neuronowe [8, 9]. Model neuronowy zaimplementowano w programie komputerowym umożliwiającym obliczenie wykresu CTPc. Opracowano metodę identyfikacji składu chemicznego stali o założonych wartościach temperatury przemian fazowych i założonej twardości uzyskanej po chłodzeniu z temperatury austenitizowania. W metodzie identyfikacji składu chemicznego stali wykorzystano model neuronowy wykresów CTPc oraz algorytm genetyczny [10].

Wyniki modelowania własności mechanicznych stali ferrytycznych odpornych na korozję przedstawiono w pracach [11, 12]. Na podstawie wartości własności mechanicznych stali ferrytycznych odpornych na korozję obliczano stężenie węgla i dziewięciu innych pierwiastków stopowych [11]. Model neuronowy zoptymalizowany algorytmami genetycznymi [12] zastosowano również do symulacji wpływu pierwiastków stopowych i warunków obróbki cieplnej na właściwości mechaniczne stali ferrytycznych odpornych na korozję.

Modele materiałowe są wykorzystywane do symulacji wpływu pierwiastków stopowych i/lub warunków obróbki cieplnej na własności stali. Interesująca jest analiza synergii oddziaływania poszczególnych składników stopowych. Warto w tym miejscu przywołać wyniki symulacji składu chemicznego stali na twardość i odporność na pękanie stali szybkołącznych [5], temperatury przemian fazowych, twardość, udział faz stali konstrukcyjnych i maszynowych [13].

Autorskie modele materiałowe [14, 15] wykorzystano również w wirtualnym laboratorium inżynierii materiałowej spełniającym zadania badawcze i dydaktyczne z zakresu materiałoznawstwa. Laboratorium tworzą autorskie aplikacje, które pod względem funkcjonalności są odpowiednikami urządzeń wykorzystywanych w laboratoriach badawczych uczelni.

6.2.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Postęp w obszarze inżynierii materiałowej jest nierozdzielnie związany ze stosowaniem i rozwojem metod modelowania matematycznego, metod numerycznych, metod inteligencji obliczeniowej i sztucznej inteligencji. Modelowanie i symulacja komputerowa umożliwiają poprawę własności materiałów inżynierskich oraz przewidywanie ich własności nawet przed wyprodukowaniem materiałów, przy znaczącym zmniejszeniu nakładów i czasu niezbędnych dla ich badania i wdrożenia.

Ograniczenie wykonywania niezbędnych eksperymentów na rzecz wykorzystania istniejących zasobów wiedzy eksperymentalnej w postaci baz danych oraz metod modelowania jest korzystne ze względu na zmniejszenie kosztu i skrócenie czasu prowadzonych badań. Wiedza materiałoznawcza, dotycząca niejednokrotnie wieloaspektowych zagadnień klasycznych, zapisana w istniejących – szeroko rozumianych – bazach danych, stanowi nieocenione źródło informacji do wykorzystania przy odkrywaniu niepoznanych dotychczas zależności opisujących relacje struktura materiału-własności. Kluczowe przy tym jest zagadnienie integracji wiedzy materiałoznawczej oraz narzędzi informatycznych dla odkrywania nowych, niepoznanych dotychczas zależności, oraz budowania modeli materiałowych, opierając się na tej wiedzy, która na przestrzeni wielu lat została pozyskana w wyniku badań eksperymentalnych. Zastosowanie adekwatnych modeli materiałowych umożliwia wykonywanie symulacji pozwalających na przewidywanie własności materiałów w różnych konfiguracjach zarówno np. składu chemicznego, stanu przetworzenia (np. obróbki cieplnej), jak i postaci produktu.

Bibliografia

1. Sitek W., Jabłoński A.: The application of neural networks to analysis of the effects of chemical composition on hardenability of steel. „Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering”, 2015, Vol. 72(1), 32–38.
2. Sitek W., Irla A.: The use of fuzzy systems for forecasting the hardenability of steel. „Archives of Metallurgy and Materials”, 2016, Vol. 61(2A), 797–802.
3. Papliński P., Sitek W., Trzaska J.: Modelling the structural steel hardness using genetic programming method. „Advanced Materials Research”, 2014, Vol. 1036, 580–585.
4. Trzaska J., Sitek W., Dobrzański L.A.: Selection Method of Steel Grade with Required Hardenability. „Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering”, 2006, Vol. 17, 289–292.
5. Sitek W.: Metodologia projektowania stali szybko tnących z wykorzystaniem narzędzi sztucznej inteligencji, International Ocsco World Press, Gliwice 2010.
6. Trzaska J.: Empirical formulas for calculating Continuous Cooling Transformation diagrams. „Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering” 2019, Vol. 97(1), 21–30.
7. Trzaska J.: Calculation of critical temperatures by empirical formulae. „Archives of Metallurgy and Materials”, 2016, Vol. 61(2B), 981–986.

8. Trzaska J.: Neural networks model for prediction of the hardness of steels cooled from the austenitizing temperature. „Archives of Materials Science and Engineering”, 2016, Vol. 82(2), 62–69.
9. Trzaska J.: A new neural networks model for calculating the continuous cooling transformation diagrams. „Archives of Metallurgy and Materials”, 2018, Vol. 63(4), 2009–2015.
10. Trzaska J.: Metodologia prognozowania anizotermicznych krzywych przemian fazowych stali konstrukcyjnych i maszynowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2017.
11. Honysz R.: Modeling the Chemical Composition of Ferritic Stainless Steels with the Use of Artificial Neural Networks. „Metals”, 2021, Vol. 11(5), 724.
12. Honysz R.: Optimization of ferrite stainless steel mechanical properties prediction with artificial intelligence algorithms. „Archives of Metallurgy and Materials”, 2020, Vol. 65(2), 749–753.
13. Trzaska J.: Examples of simulation of the alloying elements effect on austenite transformations during continuous cooling. „Archives of Metallurgy and Materials”, 2021, Vol. 66(1), 331–337.
14. Honysz R., Dobrzański L.A.: Virtual laboratory methodology in scientific researches and education. „Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering”, 2017, Vol. 84(2), 76–84.
15. Dobrzański L.A., Honysz R.: Artificial intelligence and virtual environment application for materials design methodology. „Journal of Mechanical Engineering”, 2011, Vol. 11 (1/2), 102–119.

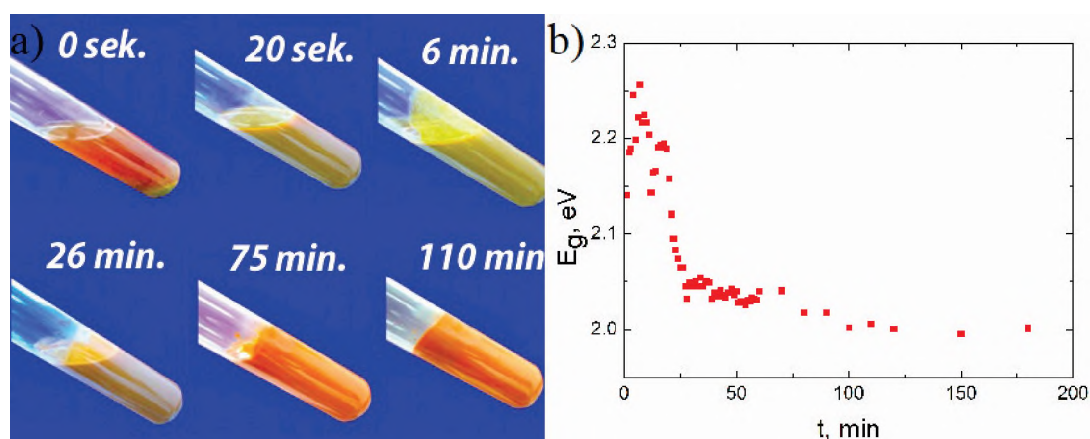
6.3. TECHNOLOGIA OTRZYMYWANIA ZWIĄZKÓW POSTACI $A^{15}B^{16}C^{17}$

6.3.1. Identyfikacja problemu

Współcześnie coraz większą popularność zyskują nanomateriały, czyli materiały, których co najmniej jeden wymiar przestrzenny jest mniejszy od 100 nm. Zainteresowanie nanotechnologią wynika przede wszystkim ze zwiększonego stosunku powierzchni do objętości nanomateriałów, a tym samym ich innych, często też nowych własności w porównaniu z postaciami makroskopowymi tych samych związków. W związku z tym, obecnie coraz większą popularność zdobywają nanowymiarowe postaci związków, znanych od bardzo dawna. Jednym z takich materiałów są związki z grupy chalkohalogenków w postaci $A^{15}B^{16}C^{17}$, gdzie $A = \text{Sb, Bi, As}$; $B = \text{S, Se, O, Te}$; $C = \text{I, Cl, Br, F}$. Głównym i najlepiej zbadanym przedstawicielem tej grupy materiałów jest jodosiarczek antymonu (SbSI). Związek ten w postaci monokryształów jest znany od pierwszej połowy XVIII wieku. Jest on półprzewodnikiem ($E_g = 1,85 \text{ eV}$ w $T = 293 \text{ K}$), piroelektrykiem ($\gamma_{333} = 0,06 \text{ C}/(\text{m}^2\text{K})$), piezoelektrykiem ($d_{333} = 7(2) \cdot 10^{-9} \text{ m}/\text{V}$) i ferroelektrykiem ($T_C = 293 \text{ K}$). Charakteryzuje się wysokim współczynnikiem sprzężenia elektromechanicznego ($k_{33} = 0,9$), dużą wartością polaryzacji spontanicznej ($P_s = 25\text{-}30 \text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$) i pola koercji ($E_C = 150 \text{ V}/\text{cm}$). Ma własności fotoelektryczne i pirooptyczne ($dn/dT = 0,0075 \text{ 1}/\text{K}$), jest silnie anizotropowy, dwójłomny i nieliniowy optycznie. Także pozostałe materiały, należące do tej grupy związków (np. jodoselenek antymonu – SbSeI), mają wiele ciekawych własności. W wyniku prac prowadzonych w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej w Katowicach uzyskano wspomniane materiały w postaci nanokropek kwantowych oraz nanodrutów [1, 2]. Ponadto wytworzono związki czteroskładnikowe o składzie $A^{15}B^{16}_{1-x}C^{16}_xD^{17}$ [3]. Materiałami tymi wypełniono także nanorurki węglowe $\text{SbSI}@\text{CNT}$ [4] oraz $\text{SbSeI}@\text{CNT}$ [5].

6.3.2. Zastosowana metoda badawcza

Nanomateriały związków w postaci $A^{15}B^{16}C^{17}$ są wytwarzane metodą sonochemiczną [1–3, 6]. W tym celu w ampule sporządza się stechiometryczną mieszaninę czystych pierwiastków (w przypadku SbSI – antymonu, siarki i jodu) w rozpuszczalniku. Jako rozpuszczalnik najczęściej służy etanol, ale używane są także inne ciecze polarne (metanol, woda) lub niepolarne (toluen) [7]. Rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika ma wpływ na morfologię uzyskiwanych nanomateriałów, a tym samym ich własności fizyczne. Przygotowany roztwór umieszcza się w kąpielii ultradźwiękowej i zamyka, w celu uniknięcia parowania produktów reakcji. Jako źródło ultradźwięków wykorzystywana może być tradycyjna płuczka ultradźwiękowa, a także zaawansowane reaktory sonochemiczne. Proces sonifikacji typowo prowadzi się w temperaturze pokojowej. W przypadku wytwarzania SbSI w płuczce ultradźwiękowej o mocy 80 W trwa on ok. 2 godzin. Po tym czasie uzyskuje się kserożel. Czas procesu zależy głównie od temperatury kąpielii wodnej i mocy ultradźwięków. Wytworzony materiał jest następnie płukany w etanolu i odwirowywany kilkakrotnie, aby pozbyć się pozostałych produktów. Następnie oczyszczony materiał jest suszony pod obniżonym ciśnieniem. W ten sposób uzyskuje się nanodruły SbSI, których średnia wartość wymiarów poprzecznych wynosi 69 nm, a długość dochodzi do kilku mikrometrów [8]. Rysunek 6.3.1 przedstawia zmiany koloru i stanu skupienia roztworu antymonu, siarki i jodu w etanolu podczas procesu sonifikacji oraz zmiany szerokości przerwy energetycznej w czasie tego procesu.

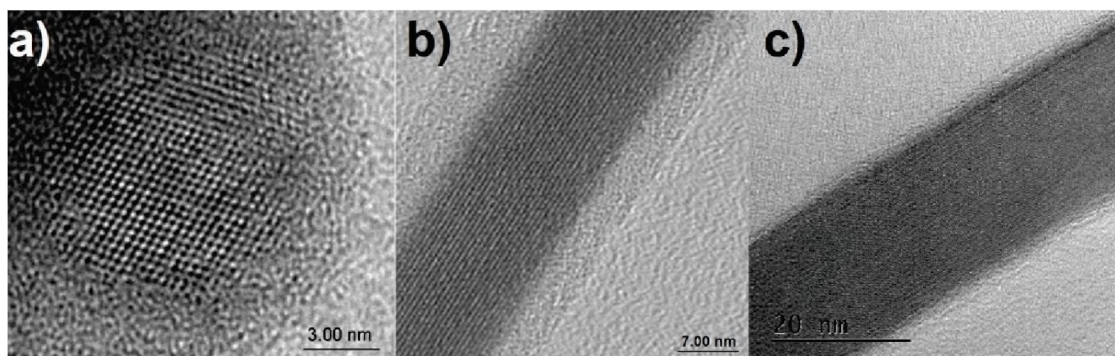


Rys. 6.3.1. Zmiany koloru i stanu skupienia roztworu antymonu, siarki i jodu w etanolu (a) i zmiany szerokości przerwy energetycznej (b) podczas procesu sonifikacji

Fig. 6.3.1. Colour combined with physical state change (a) and optical energy gap vs. time (b) during the sonication process

Źródło: prof. dr hab. inż. Marian Nowak, dr inż. Piotr Szperlich – opracowanie własne.

W zależności od parametrów procesu sonifikacji uzyskiwane mogą być nanomateriały w postaci nanokropek kwantowych (rys. 6.3.2a) oraz nanodrutów SbSI (rys. 6.3.2b). W analogiczny sposób możliwe jest uzyskiwanie innych związków w tej postaci, np. SbSeI (rys. 6.3.2c) oraz związków czteroskładnikowych, np. $SbS_{1-x}Se_xI$.



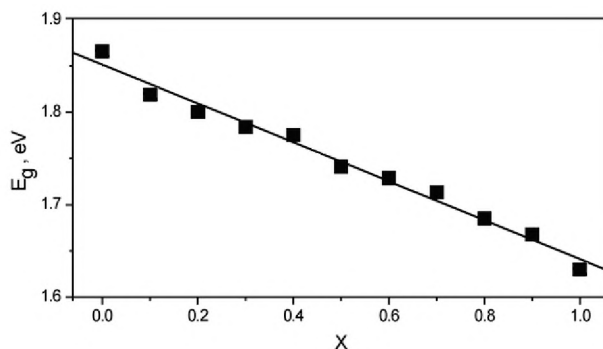
Rys. 6.3.2. Obrazy HRTEM kropki kwantowej SbSI (a) i nanodrutu SbSI (b) oraz nanodrutu SbSeI (c)
Fig. 6.3.2. HRTEM micrographs of SbSI quantum dot (a), SbSI individual nanowire (b) and individual nanowire of SbSeI (c)

Źródło: prof. dr hab. inż. Marian Nowak – opracowanie własne.

6.3.3. Rozwiązanie

Zmiana składu molowego związków czteroskładnikowych pozwala na modyfikację przerwy energetycznej wytwarzanych materiałów (rys. 6.3.3), a tym samym wpływa na ich własności, pozwalając regulować je niemalże w sposób ciągły.

Dalsze, bardziej szczegółowe informacje dotyczące wytwarzania, własności oraz zastosowań nanodrutów związków $A^{15}B^{16}C^{17}$ można znaleźć w pracach [7, 14]. Sposób otrzymywania związków w postaci $A^{15}B^{16}C^{17}$ został także opatentowany [15].

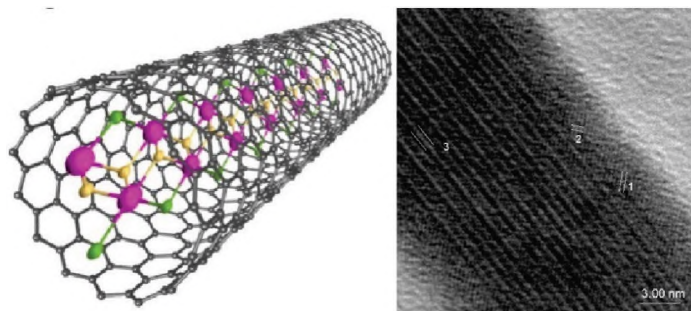


Rys. 6.3.3. Zmiana szerokości przerwy energetycznej nanodrutów $SbS_{1-x}Se_xI$ w zależności od składu molowego

Fig. 6.3.3. Energy gap of $SbS_{1-x}Se_xI$ nanowires vs. molar composition

Źródło: prof. dr hab. inż. Marian Nowak – opracowanie własne.

Prowadzenie wyżej opisanego procesu z dodatkiem nanorurek węglowych pozwala uzyskać nanodrutu $A^{15}B^{16}C^{17}$ we wnętrzu nanorurki. Kształt nanorurki ogranicza kierunek wzrostu nanodrutu w jej wnętrzu. Z powodu anizotropii kierunku wzrostu nanodrutów ich oś „c” jest równoległa do osi nanorurki.



Rys. 6.3.4. Schematyczne przedstawienie nanodrutu związku $A^{15}B^{16}C^{17}$ enkapsulowanego w nanorurce węglowej (a) oraz zdjęcie HRTEM $SbSeI@CNT$ (b); zaznaczone odległości 1 i 2 odpowiadają odległościom pomiędzy płaszczyznami (005) oraz (100) w nanorurce węglowej (CNT), odległość 3 odpowiada odległości pomiędzy płaszczyznami (200) w kryształce $SbSeI$

Fig. 6.3.4. Scheme of single $A^{15}B^{16}C^{17}$ nanowire encapsulated in CNT (a) and HRTEM micrographs of $SbSeI@CNT$ (b); Distances 1 and 2 refer to (005) and (100) in carbon nanotube, while distance 3 refer to (200) plane of $SbSeI$ nanowire

Źródło: dr Marcin Jesionek – opracowanie własne.

Zastosowanie zewnętrznego pola elektrycznego pozwala na ustawienie wytworzonych materiałów w wybranym kierunku. Następnie można je zgrzać ultradźwiękowo do elektrod. Takie urządzenia mogą być wykorzystane m.in. jako detektory gazów [16] i do wielu innych zastosowań [5, 17]. Sposób enkapsulacji nanodrutów związków $A^{15}B^{16}C^{17}$ w nanorurkach węglowych został także opatentowany [18].

6.3.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Własności wytwarzanych materiałów zmieniają się z temperaturą, zewnętrznym polem elektrycznym, oddziaływaniem mechanicznym, środowiskiem gazowym oraz oświetleniem. W związku z tym, materiały te są nie tylko ciekawym obiektem badań naukowych, lecz również mają duży potencjał aplikacyjny. Wytworzone materiały znajdują też zastosowanie jako półprodukt do wytworzenia nanokompozytów, służących do budowy nanogeneratorów, nanosensorów i innych urządzeń.

Bibliografia

1. Nowak M., Szperlich P., Bober Ł., Szala J., Moskal G., Stróż D.: Sonochemical preparation of SbSI gel. „Ultrasonics Sonochemistry”, 2008, Vol. 15(5), 709–716.
2. Nowak M., Kauch B., Szperlich P., Jesionek M., Kępińska M., Bober Ł., Szala J., Moskal G., Rzychoń T., Stróż D.: Sonochemical preparation of SbSeI gel. „Ultrasonics Sonochemistry”, 2009, Vol. 16(4), 546–551.
3. Nowak M., Kauch B., Szperlich P., Stróż D., Szala J., Rzychoń T., Bober Ł., Toroń B., Nowrot A.: Sonochemical preparation of $SbS_{1-x}Se_xI$ nanowires. „Ultrasonics Sonochemistry”, 2010, Vol. 17(2), 487–493.
4. Nowak M., Jesionek M., Szperlich P., Szala J., Rzychoń T., Stróż D.: Sonochemical growth of antimony sulfoiodide in multiwalled carbon nanotube. „Ultrasonics Sonochemistry”, 2009, Vol. 16(6), 800–804.
5. Jesionek M., Nowak M., Szperlich P., Stróż D., Szala J., Jesionek K., Rzychoń T.: Sonochemical growth of antimony selenoiodide in multiwalled carbon nanotube. „Ultrasonics Sonochemistry”, 2012, Vol. 19(1), 179–185.
6. Nowak M.: Photoferroelectric Nanowires, [in:] Lupu N. (ed.): Nanowires Science and Technology, Intech, Rijeka 2010.
7. Starczewska A., Wrzalik R., Nowak M., Szperlich P., Jesionek M., Moskal G., Rzychoń T., Szala J., Stróż D., Maślanka P.: Influence of the solvent on ultrasonically produced SbSI nanowires. „Ultrasonics Sonochemistry”, 2009, Vol. 16(3), 537–545.
8. Mistewicz K., Matysiak W., Jesionek M., Jarka P., Kępińska M., Nowak M., Tański T., Stróż D., Szade J., Balin K., Rzychoń T.: A simple route for manufacture of photovoltaic devices based on chalcogenide nanowires. „Applied Surface Science”, 2020, Vol. 517, 146138.
9. Szperlich P., Nowak M., Bober Ł., Szala J., Stróż D.: Ferroelectric properties of ultrasonochemically prepared SbSI ethanogel. „Ultrasonics Sonochemistry”, 2009, Vol. 16(4), 398–401.
10. Starczewska A., Wrzalik R., Nowak M., Szperlich P., Bober Ł., Szala J., Stróż D., Czechowicz D.: Infrared spectroscopy of ferroelectric nanowires of antimony sulfoiodide. „Infrared Physics & Technology”, 2008, Vol. 51(4), 307–315.
11. Nowak M., Bober Ł., Borkowski B., Kępińska M., Szperlich P., Stróż D., Sozańska M.: Quantum efficiency coefficient for photogeneration of carriers in SbSI nanowires. „Optical Materials”, 2013, Vol. 35(12), 2208–2216.
12. Nowak M., Kauch B., Szperlich P.: Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. „Review of Scientific Instruments”, 2009, Vol. 80, 046107.
13. Nowak M., Szperlich P.: Temperature dependence of energy band gap and spontaneous polarization of SbSI nanowires. „Optical Materials”, 2013, Vol. 35(6), 1200–1206.

14. Nowak M., Talik E., Szperlich P., Stróż D.: XPS analysis of sonochemically prepared SbSI ethanogel. „Applied Surface Science”, 2009, Vol. 255(17), 7689–7694.
15. Nowak M., Szperlich P.: Sposób otrzymania związku półprzewodnikowego składającego się z atomów należących do grupy V, grupy VI oraz grupy VII układu okresowego i związek półprzewodnikowy. Urząd Patentowy RP, 2005, patent nr 209058.
16. Stróż D., Nowak M., Jesionek M., Bąldys K.: Structure of Antimony Sulfoiodide Ultrasonically Prepared in Carbon Nanotubes. „Solid State Phenomena”, 2010, Vol. 163, 88–92.
17. Nowak M., Jesionek M.: Carbon Nanotubes Filled With Ternary Chalcogenides, [in:] Peng X. (ed.): Nanowires - Recent Advances, Intech, 2012.
18. Nowak M., Jesionek M.: Sposób otrzymania hybrydowego nanomateriału zawierającego nanokrystaliny składające się z atomów należących do grupy V, grupy VI oraz grupy VII układu okresowego w nanorurkach węglowych i postać fizyczna tego materiału. Urząd Patentowy RP, 2008, patent nr 214330.

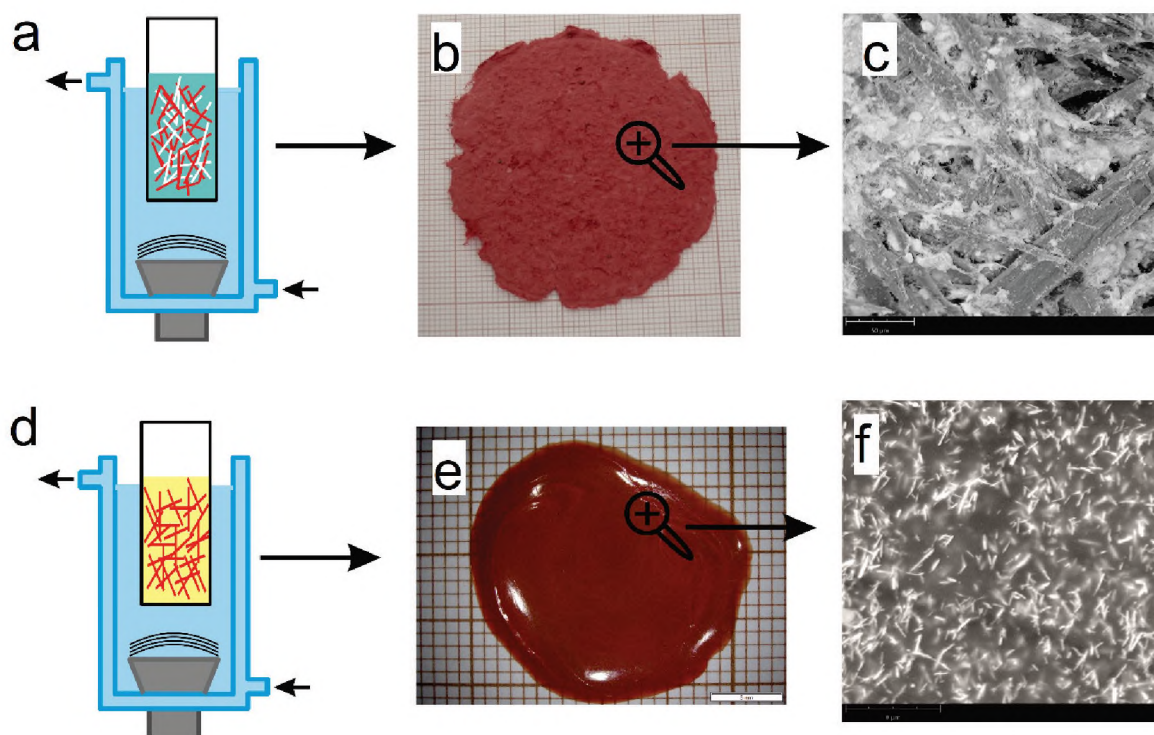
6.4. TECHNOLOGIA OTRZYMYWANIA NANOKOMPOZYTÓW NA BAZIE ZWIĄZKÓW POSTACI $A^{15}B^{16}C^{17}$ Z RÓŻNYMI MATERIAŁAMI FAZY WZMACNIAJĄCEJ

6.4.1. Identyfikacja problemu

Materiały kompozytowe złożone są z dwóch lub więcej materiałów różniących się składem chemicznym. Uzyskuje się je w celu otrzymania materiałów o lepszych własnościach niż materiały składowe. W Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej wytwarzane są kompozyty na bazie nanomateriałów związków w postaci $A^{15}B^{16}C^{17}$, gdzie A, B i C to pierwiastki należące odpowiednio do grupy: 15., 16. i 17. układu okresowego. Jako faza wzmacniająca używane są różne materiały (np. celuloza, żywica epoksydowa, polimery PAN, PVP, PVDF, PMMA) w celu uzyskania odpowiednich własności mechanicznych (np. odpowiedniej elastyczności, twardości itp.). Znajdują one powszechne zastosowanie jako nanogeneratory i nanosensory. W rozdziale tym przedstawiono metody wytwarzania wybranych materiałów nanokompozytowych.

6.4.2. Zastosowana metoda badawcza

Nanomateriały związków w postaci $A^{15}B^{16}C^{17}$ są wytwarzane metodą sonochemiczną. Włókna celulozy są dyspergowane w wodzie przy udziale ultradźwięków w celu wytworzenia kompozytu celulozy/SbSI na początku. Następnie do roztworu dodawane są nanodruły SbSI i ponownie stosuje się ultradźwięki w celu uzyskania jednorodnego roztworu włókien celulozy i nanodrutów SbSI (rys. 6.4.1a). Tak przygotowaną mieszaninę umieszcza się pomiędzy arkuszami bibuły, prasuje i suszy. Typowo uzyskuje się kompozyt celuloza/SbSI o grubości 0,05 mm. Zdjęcie oraz obraz SEM kompozytu przedstawiono na rys. 6.4.1b, c Tak otrzymany kompozyt jest bardzo elastyczny. Szczegółowy opis metody wytwarzania oraz własności kompozytu celuloza/SbSI można znaleźć w [1].



Rys. 6.4.1. Włókna celulozy z nanodrutami SbSI zdyspergowane w wodzie poddawane są działaniu ultradźwięków. Zdjęcie (b) i obraz SEM (c) kompozytu celuloza/SbSI. Żywica epoksydowa i nanodrutu SbSI poddane działaniu ultradźwięków (d). Zdjęcie (e) i obraz SEM (f) kompozytu żywica epoksydowa/SbSI

Fig. 6.4.1. Schematic diagram of nanocomposite preparation. Cellulose fibers and SbSI nanowires dispersed in water irradiated with ultrasound (a). Photograph (b) and SEM micrograph (c) of cellulose/SbSI composite. SbSI nanowires dispersed in epoxy resin and irradiated with ultrasound (d). Photograph (e) and SEM micrograph (f) of epoxy resin/SbSI composite

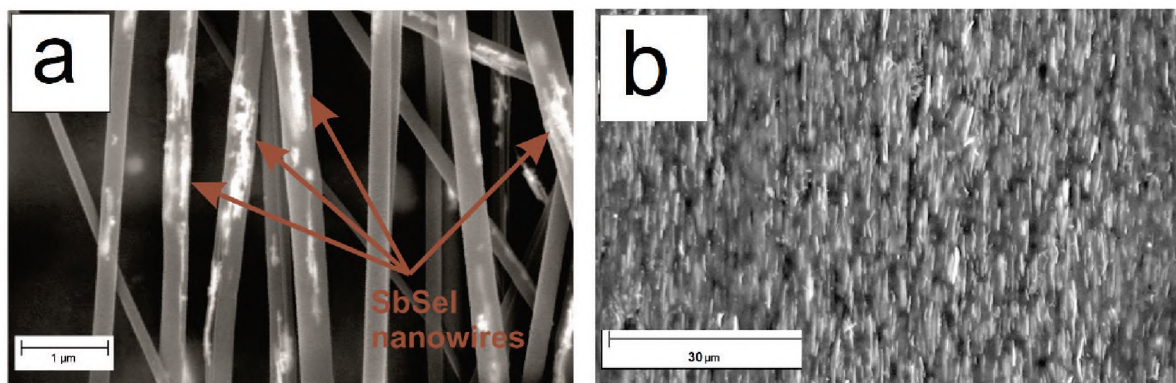
Źródło: opracowanie własne.

W analogiczny sposób uzyskuje się kompozyt żywicy epoksydowej/SbSI. W tym celu nanodrutu SbSI dodawane są do żywicy epoksydowej. Roztwór jest wstępnie mieszany mechanicznie, a następnie w ultradźwiękach, aby osiągnąć jednorodną mieszaninę (rys. 6.4.1d). W kolejnym etapie dodaje się utwardzacz. Gotowa mieszanina jest ponownie mieszana mechanicznie i ultradźwiękowo. Kompozyt umieszczany jest między dwoma warstwami PVC. Wstępne utwardzenie następuje po 30 minutach, a kompozyt jest gotowy do aplikacji po całkowitym utwardzeniu (48 godzin) oraz usunięciu płytek PVC. Zdjęcie kompozytu żywicy epoksydowej/SbSI oraz obraz SEM przedstawia rys. 6.4.1e, f. Właściwości i szczegółowy opis metody wytwarzania kompozytu żywica epoksydowa/SbSI można znaleźć w [2]. Kompozyt ten charakteryzuje się znaczną sztywnością i odpornością mechaniczną. W przypadku

przyłożenia zewnętrznego pola elektrycznego w procesie utwardzania żywicy można uzyskać ukierunkowanie ferroelektrycznych nanodrutów SbSI w matrycy kompozytu wzdłuż wektora natężenia pola elektrycznego [3].

6.4.3. Rozwiązanie

We współpracy z Katedrą Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Wydziału Mechaniczno-Technologicznego wytwarzane są nanokompozyty zbudowane z ukierunkowanych nanowłókien PVP lub PAN, wewnątrz których znajdują się nanodrutu SbSI lub SbSeI [4]. W tym celu wykorzystywane jest stanowisko do elektrospiningu. Do przygotowania roztworów przewodzących używa się PVP lub PAN, etanolu oraz nanodrutów SbSI lub SbSeI. Roztwór mieszany jest mieszadłem magnetycznym przez 24 godziny. Następnie jest on wprowadzony do pompy elektrospinaera wyposażonego w kolektor bębnowy, na którym uzyskiwane są maty kompozytu z ukierunkowanymi nanowłóknami. Przykładowe zdjęcie kompozytu PVP/SbSeI, uzyskane za pomocą mikroskopu SEM, przedstawiono na rys. 6.4.2a. Sposób wytwarzania opisanych kompozytów został opatentowany [5].



Rys. 6.4.2. Obrazy SEM kompozytu PVP/SbSeI (a) oraz PVDF/SbSI (b)

Fig. 6.4.2. SEM micrographs of PVP/SbSeI (a) and PVDF/SbSI (b)

Źródło: opracowanie własne.

We współpracy z Wydziałem Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej wytwarzane są kompozyty PVDF/SbSI złożone z Włókien PVDF, stanowiących matrycę wypełnioną ukierunkowanymi nanodrutami SbSI [6]. W celu wytworzenia nanokompozytów PVDF/SbSI, wytwarza się mieszaninę nanodrutów SbSI, PVDF oraz DMF pełniącego

rolę rozpuszczalnika. Dzięki temu osiąga się odpowiednią dyspersję nanodrutów SbSI. Roztwór miesza się w temperaturze 373 K za pomocą mieszadła mechanicznego. Następnie, w 393 K DMF odparowuje, a pozostały materiał umieszcza się w dwuśrubowej wyciwarzce z trzema strefami grzewczymi. Zmieniając prędkość wyciągania, uzyskuje się włókna o różnych średnicach (rys. 6.4.2b).

6.4.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Wytwarzane nanokompozyty, w zależności od zastosowanego materiału matrycy, różnią się właściwościami fizycznymi. Ich różna elastyczność i wytrzymałość mechaniczna pozwalają na ich szerokie wykorzystanie jako nanogeneratorów i nanosensorów. Są one szczególnie przydatne do budowy nanogeneratorów pracujących w zakresie temperatur pokojowych, ze względu na przejście fazowe nanodrutów SbSI w temperaturze 292 K, kiedy to ich współczynnik piezoelektryczny osiąga maksymalną wartość. Możliwość ukierunkowania nanodrutów dodatkowo wzmacnia odpowiedź próbki z uwagi na silną anizotropię własności fizycznych nanodrutów. Zastosowanie przewodzących materiałów matrycy, inżynieria grubości próbek (np. możliwość wykorzystania spincoatera i tym samym wytwarzanie cienkich warstw) oraz zmiana stosunku wagowego nanodrutów w stosunku do materiału matrycy pozwalają w sposób niemal płynny regulować impedancję próbek, co jest istotne z punktu widzenia ich zastosowań.

Bibliografia

1. Toroń B., Szperlich P., Nowak M., Stróż D., Rzychoń T.: Novel piezoelectric paper based on SbSI nanowires. „Cellulose”, 2018, Vol. 25(1), 7–15.
2. Szperlich P., Toroń B.: An ultrasonic fabrication method for epoxy resin/SbSI nanowire composites, and their application in nanosensors and nanogenerators. „Polymers”, 2019, Vol. 11(3), 479.
3. Toroń B., Szperlich P., Kozioł M.: SbSI Composites Based on Epoxy Resin and Cellulose for Energy Harvesting and Sensors-The Influence of SbSI Nanowires Conglomeration on Piezoelectric Properties. „Materials”, 2020, Vol. 13(4), 902.

4. Nowak M., Tański T., Szperlich P., Matysiak W., Kępińska M., Stróż D., Bober Ł., Toroń B.: Using of sonochemically prepared SbSI for electrospun nanofibers. „Ultrasonics Sonochemistry”, 2017, Vol. 38, 544–552.
5. Tański T., Nowak M., Matysiak W., Szperlich P.: Nanostrukturalny włóknisty materiał kompozytowy o osnowie polimerowej z fazą wzmacniającą oraz sposób jego wytwarzania. Urząd Patentowy RP, 2018, patent nr 231758.
6. Jesionek M., Toroń B., Szperlich P., Biniś W., Biniś D., Rabiej S., Starczewska A., Nowak M., Kępińska M., Dec J.: Fabrication of a new PVDF/SbSI nanowire composite for smart wearable textile. „Polymer”, 2019, Vol. 180, 121729.

6.5. ZASTOSOWANIA NANOMATERIAŁÓW ZWIĄZKÓW POSTACI $A^{15}B^{16}C^{17}$

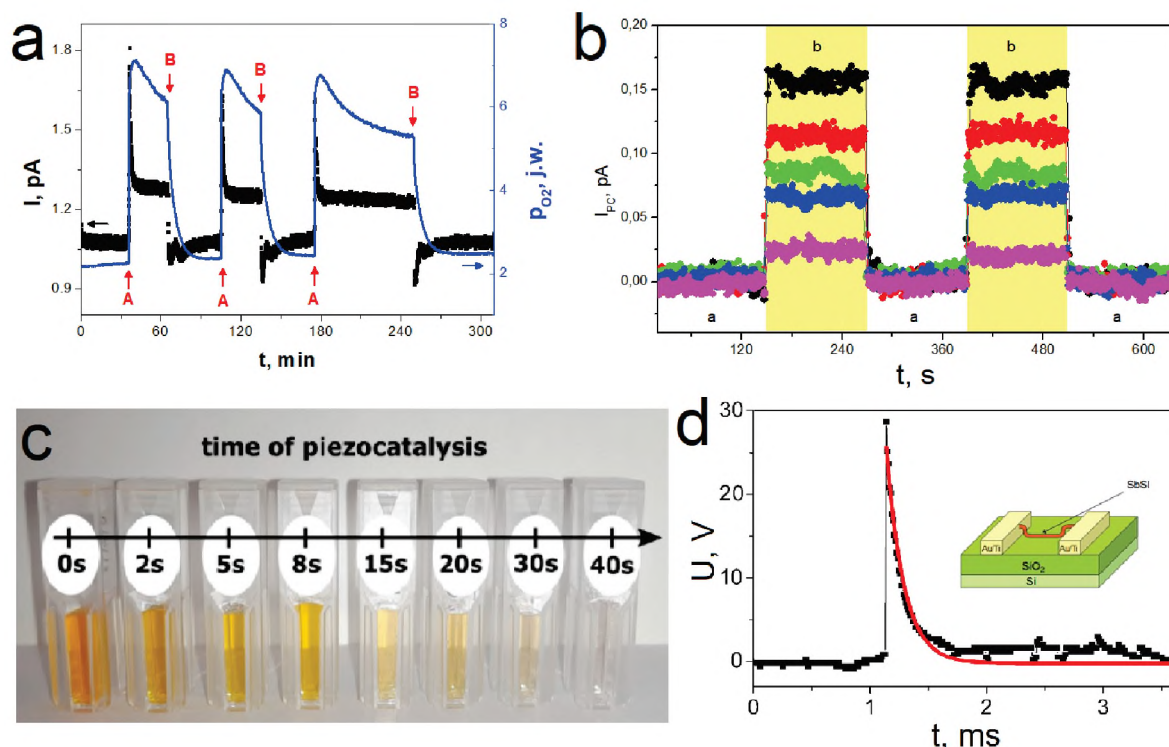
6.5.1. Identyfikacja problemu

Otrzymywane w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Politechniki Śląskiej nanomateriały związków w postaci $A^{15}B^{16}C^{17}$ są wykorzystywane m.in. do produkcji nanokompozytów. Zarówno czyste związki, jak i ich kompozyty wykorzystywane są np. do produkcji prototypowych elementów fotowoltaicznych, sensorów i nanogeneratorów. Z uwagi na liczne zjawiska fizyczne, które w nich występują (piezoelektryczne, piroelektryczne, ferroelektryczne, elektrooptyczne, dwójłomność i nieliniowość optyczna) mogą one służyć do budowy efektywnych urządzeń, których parametry można regulować, zmieniając parametry otoczenia (oświetlenie, pole elektryczne, temperaturę itp.). W rozdziale tym przedstawiono wybrane zastosowania materiałów typu SbSI.

6.5.2. Zastosowana metoda badawcza

Duży stosunek powierzchni do objętości nanodrutów jodosiarczku antymonu (SbSI) sprawia, że są one szczególnie atrakcyjne do zastosowań związanych z detekcją gazów [1, 2]. Ponadto nanodrutu SbSI mają jednocześnie właściwości półprzewodnikowe i ferroelektryczne, co implikuje nowe interesujące zjawiska związane z adsorpcją. Przykładową odpowiedź elektryczną nanodrutów SbSI na obecność tlenu przedstawiono na rys. 6.5.1a. Zaprezentowany czujnik, w przeciwieństwie do powszechnie stosowanych urządzeń tego typu, nie potrzebuje specjalnego traktowania (np. wygrzewanie), aby odpowiedź elektryczna po zamknięciu dopływu gazu powróciła do wartości początkowej. Nanodrutu SbSI są wykorzystywane także do detekcji innych gazów, m.in. amoniaku [3] oraz jako

czujniki wilgotności [4–9]. Poza SbSI jako czujniki wilgotności mogą być stosowane także nanodrutki jodoselenku antymonu (SbSeI) [10].



Rys. 6.5.1. a) Odpowiedź elektryczna nanodrutów SbSI pod wpływem tlenu (A – wpuszczenie tlenu do komory pomiarowej i B – zamknięcie jego dopływu); b) kinetyka prądu fotoprzewodnictwa nanodrutów SbSI dla różnych natężeń oświetlenia: ■ – 100% I_0 , ■ – 63% I_0 , ■ – 40% I_0 , ■ – 25% I_0 , ■ – 10% I_0 ($\lambda = 488 \text{ nm}$, $I_0 = 2.4 \cdot 10^{22} \text{ foton}/(\text{m}^2\text{s})$, $E = 2 \cdot 10^6 \text{ V/m}$, $T = 298 \text{ K}$; a – brak oświetlenia; b – oświetlenie); c) zdjęcie próbek wodnych roztworów oranżu metylowego po różnych czasach procesu piezokatalizy; d) odpowiedź nanodrutu SbSI na zmianę ciśnienia (6 MPa)

Fig. 6.5.1. a) The electric response of SbSI nanowires under oxygen introduction (A – introduction of oxygen into the measurement chamber and B – inlet closing) b) kinetics of the photoconductive current of SbSI nanowires for various illuminances: ■ - 100% I_0 , ■ - 63% I_0 , ■ - 40% I_0 , ■ - 25% I_0 , ■ - 10% I_0 ($\lambda = 488 \text{ nm}$, $I_0 = 2.4 \cdot 10^{22} \text{ foton}/(\text{m}^2\text{s})$, $E = 2 \cdot 10^6 \text{ V/m}$, $T = 298 \text{ K}$; a – non illuminated; b – illuminated), c) photograph of the methyl orange aqueous solutions samples after different times of ultrasonic irradiation; d) the electric response of single SbSI nanowire under shock pressure (6 MPa)

Źródło: dr inż. Krystian Mistewicz – opracowanie własne, [11].

SbSI ma skośną przerwę energetyczną, co czyni urządzenia na bazie SbSI odpowiednimi do budowy fotodetektorów [12, 13]. Kinetykę prądu fotoprzewodnictwa nanodrutów SbSI dla różnych natężeń oświetlenia przedstawiono na rys. 6.5.1b. Obserwowany wzrost prądu fotoprzewodnictwa w stosunku do prądu ciemnego czyni ten materiał potencjalnie interesujący, z punktu widzenia fotowoltaiki [14].

Materiał ten jest także wykorzystywany w foto- oraz piezokatalizie [11]. Jak pokazano na rys. 6.5.1c nanodrutu SbSI służące jako katalizator, dzięki swoim własnościom piezoelektrycznym, pozwalają na rozpad oranżu metylowego w czasie ok. 40 s w procesie piezokatalizy. Jest to wynik o rząd lepszy w porównaniu z innymi materiałami.

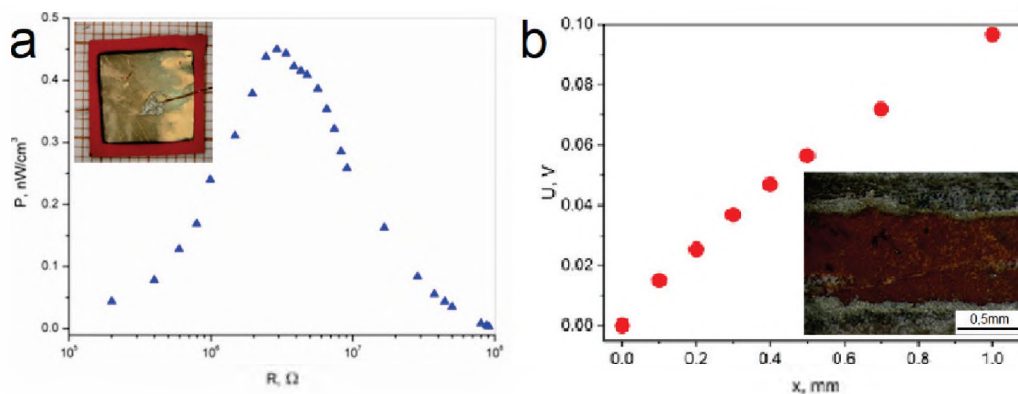
Charakterystyka odpowiedzi napięciowej generowanej przez pojedyncze nanodrutu SbSI pod wpływem zmiany ciśnienia (6 MPa) została przedstawiona na rys. 6.5.1d. Podczas rozprężania gazu napięcie gwałtownie wzrosło, osiągnęło wartość maksymalną i powróciło do wartości początkowej. Czas odpowiedzi urządzenia jest krótszy niż 5 ms. Pokazuje to możliwość generowania energii w zjawisku piezoelektrycznym i zastosowanie nanodrutów SbSI jako nanogeneratorów [15]. Z kolei do budowy nanogeneratorów piroelektrycznych wykorzystywane są nanodrutu SbSeI [16].

Dzięki swojej porowatej strukturze etanolozele związków w postaci $A^{15}B^{16}C^{17}$ mogą być także wykorzystywane m.in. do magazynowania wodoru [17].

6.5.3. Rozwiązanie

Nanokompozyty na bazie związków $A^{15}B^{16}C^{17}$ służą do wytwarzania nanogeneratorów oraz nanosensorów. Do konwersji energii mechanicznej na elektryczną może być wykorzystany efekt: piezo-, piro- oraz tryboelektryczny.

Do budowy nanogeneratorsa piezoelektrycznego można wykorzystać kompozyt żywicy epoksydowej/SbSI [18]. Na rys. 6.5.2a przedstawiono gęstość mocy nanogeneratorsa, obliczoną dla różnych rezystancji obciążenia na podstawie odpowiedzi piezoelektrycznej na pobudzenie falą dźwiękową ($f = 170$ Hz; $L = 90$ dB). W funkcji częstotliwości odpowiedź napięciowa nanogeneratorsa wzrasta wraz ze wzrostem częstotliwości sygnału akustycznego, osiągając maksimum dla częstotliwości 170 Hz, a następnie maleje. Ponadto do budowy nanogeneratorsów wykorzystywane są inne rodzaje kompozytów na bazie SbSI [19–22] oraz prasowane nanodrutu SbSeI [23, 24]. Do generacji energii w generatorach piezo- oraz tryboelektrycznych można wykorzystać wibracje, uderzanie, tarcie, fale uderzeniową oraz inne rodzaje energii mechanicznej [19–23]. Można także wytworzyć tkaninę z włókien piezoelektrycznych [22].



Rys. 6.5.2. a) gęstość mocy nanogeneratora obliczona dla różnych rezystancji obciążenia na podstawie odpowiedzi piezoelektrycznej na pobudzenie falą dźwiękową ($f = 170$ Hz; $L = 90$ dB). Wstawka przedstawia zdjęcie nanogeneratora b) odpowiedź napięciowa w funkcji ugięcia dla nanosensora na bazie SbSI umieszczonego w strukturze laminatu FRP. Wstawka przedstawia zdjęcie zglądu próbki

Fig. 6.5.2. a) power density calculated for the volume of an epoxy resin/SbSI nanowire generator, as a function of load resistance with sound excitation ($f = 170$ Hz; $L = 90$ dB). Photograph of the nanogenerator is shown in the inset b) voltage response as a function of deflection for an SbSI-based nanosensor embedded in the FRP laminate structure. The inset shows a cross-section photograph of the sample

Źródło: opracowanie własne, [16].

Jodosiarczek antymonu może być także wykorzystany jako materiał do budowy czujników [25–27]. W przypadku czujnika opartego na strukturze laminatu FRP, warstwę aktywną czujnika naniesiono między warstwy preformy włóknistej, którą następnie poddano nasycaniu metodą RTM. Z uformowanych płyt kompozytowych przygotowano próbki i poddano je testom obciążeniowym. W wyniku zjawiska piezoelektrycznego na zaciskach czujnika pod wpływem deformacji pojawia się napięcie (rys. 6.5.2b). Ponadto stwierdzono, że wprowadzenie warstwy aktywnej w strukturę laminatu nie zmienia jego własności mechanicznych. Dowodzi to, że SbSI w strukturze kompozytowego laminatu polimerowo-włóknistego może być wykorzystany jako piezoelektryczny czujnik tensometryczny.

6.5.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Nanomateriały związków postaci $A^{15}B^{16}C^{17}$ znajdują szerokie zastosowania. Mogą być używane jako selektywne czujniki gazów, nanogeneratory, fotodetektory i nanogeneratory. Zastosowanie ich w formie kompozytów z różnymi materiałami matrycy dodatkowo pozwala na zmianę ich własności mechanicznych, a tym samym dostosowanie ich do konkretnych potrzeb. Zastosowanie SbSI w strukturze laminatu pozwala na wykorzystanie takich czujników jako tensometrów, np. do monitorowania

stanu konstrukcji budowlanych. Brak wpływu obecności czujnika w strukturze laminatu na jego własności mechaniczne pozwala na potencjalne zastosowanie tych czujników do monitorowania naprężeń, np. konstrukcji skrzydeł samolotu. Ponadto czujniki na bazie kompozytów SbSI znajdują zastosowanie w monitorowaniu natężenia ruchu drogowego i identyfikacji pojazdów.

Bibliografia

1. Szperlich P., Nowak M., Jesionek M., Starczewska A., Mistewicz K., Szala J.: Desorption of Gasses Induced by Ferroelectric Transition in SbSI Nanowires. „Acta Physica Polonica A”, 2014, Vol. 126(5), 1110–1112.
2. Mistewicz K., Nowak M., Wrzalik R., Śleżiona J., Wieczorek J., Guiseppi-Elie A.: Ultrasonic processing of SbSI nanowires for their application to gas sensors. „Ultrasonics”, 2016, Vol. 69, 67–73.
3. Mistewicz K., Nowak M., Stróż D., Guiseppi-Elie A.: Ferroelectric SbSI nanowires for ammonia detection at a low temperature. „Talanta”, 2018, Vol. 189, 225–232.
4. Starczewska A., Nowak M., Szperlich P., Toroń B., Mistewicz K., Stróż D., Szala J.: Influence of humidity on impedance of SbSI gel. „Sensors and Actuators A: Physical”, 2012, Vol. 183, 34–42.
5. Mistewicz K., Nowak M., Szperlich P., Jesionek M., Paszkiewicz R.: SbSI Single Nanowires as Humidity Sensors. „Acta Physica Polonica A”, 2014, Vol. 126(5), 1113–1114.
6. Nowak M., Mistewicz K., Nowrot A., Szperlich P., Jesionek M., Starczewska A.: Transient characteristics and negative photoconductivity of SbSI humidity sensor. „Sensors and Actuators A: Physical”, 2014, Vol. 210, 32-40.
7. Nowak M., Nowrot A., Szperlich P., Jesionek M., Kępińska M., Starczewska A., Mistewicz K., Stróż D., Szala J., Rzychoń T., Talik E., Wrzalik, R.: Fabrication and characterization of SbSI gel for humidity sensors. „Sensors and Actuators A: Physical”, 2014, Vol. 210, 119–130.
8. Mistewicz K., Nowak M., Paszkiewicz R., Guiseppi-Elie A.: SbSI Nanosensors: from Gel to Single Nanowire Devices. „Nanoscale Research Letters”, 2017, Vol. 12(1), 97.
9. Nowak M., Mistewicz K.: Sposób wyznaczania względnej wilgotności gazu. Urząd Patentowy RP, 2013, patent nr 223753.
10. Mistewicz K., Starczewska A., Jesionek M., Nowak M., Koziół M., Stróż, D.: Humidity dependent impedance characteristics of SbSeI nanowires. „Applied Surface Science”, 2020, Vol. 513, 145859.
11. Mistewicz K., Kępińska M., Nowak M., Sasiela A., Zubko M., Stróż D.: Fast and Efficient Piezo/Photocatalytic Removal of Methyl Orange Using SbSI Nanowires. „Materials”, 2020, Vol. 13, 4803.

12. Mistewicz K., Nowak M., Wrzalik R., Jesionek M., Szperlich P., Paszkiewicz R., Guiseppi-Elie A.: Quantum Effects in Electrical Conductivity and Photoconductivity of Single SbSI Nanowire. „Acta Physica Polonica A”, 2013, Vol. 124(5), 827–829.
13. Mistewicz K., Nowak M., Stróż D.: A Ferroelectric-Photovoltaic Effect in SbSI Nanowires. „Nanomaterials”, 2019, Vol. 9(4), 580.
14. Mistewicz K., Matysiak W., Jesionek M., Jarka P., Kępińska M., Nowak M., Tański T., Stróż D., Szade J., Balin K., Rzychoń T.: A simple route for manufacture of photovoltaic devices based on chalcogenide nanowires. „Applied Surface Science”, 2020, Vol. 517, 146138.
15. Mistewicz K., Nowak M., Stróż D., Paszkiewicz R.: SbSI nanowires for ferroelectric generators operating under shock pressure. „Materials Letters”, 2016, Vol. 180, 15–18.
16. Mistewicz K., Jesionek M., Nowak M., Koziół M.: SbSeI pyroelectric nanogenerator for a low temperature waste heat recovery. „Nano Energy”, 2019, Vol. 64, 103906.
17. Nowak M., Szperlich P.: Sposób magazynowania zwłaszcza wodoru i materiał magazynujący zwłaszcza wodór. Urząd Patentowy RP, 2006, patent nr 208498.
18. Szperlich P., Toroń B.: An ultrasonic fabrication method for epoxy resin/SbSI nanowire composites, and their application in nanosensors and nanogenerators. „Polymers”, 2019, Vol. 11(3), 479.
19. Toroń B., Szperlich P., Nowak M., Stróż D., Rzychoń T.: Novel piezoelectric paper based on SbSI nanowires. „Cellulose”, 2018, Vol. 25(1), 7–15.
20. Toroń B., Szperlich P., Koziół M.: SbSI Composites Based on Epoxy Resin and Cellulose for Energy Harvesting and Sensors-The Influence of SbSI Nanowires Conglomeration on Piezoelectric Properties. „Materials”, 2020, Vol. 13(4), 902.
21. Nowak M., Tański T., Szperlich P., Matysiak W., Kępińska M., Stróż D., Bober Ł., Toroń B.: Using of sonochemically prepared SbSI for electrospun nanofibers. „Ultrasonics Sonochemistry”, 2017, Vol. 38, 544–552.
22. Jesionek M., Toroń B., Szperlich P., Biniś W., Biniś D., Rabiej S., Starczewska A., Nowak M., Kępińska M., Dec J.: Fabrication of a new PVDF/SbSI nanowire composite for smart wearable textile. „Polymer”, 2019, Vol. 180, 121729.
23. Toroń B., Mistewicz K., Jesionek M., Koziół M., Stróż D., Zubko M.: Nanogenerator for dynamic stimuli detection and mechanical energy harvesting based on compressed SbSeI nanowires. „Energy”, 2020, Vol. 212, 118717.
24. Mistewicz K., Koziół M., Jesionek M., Nowak M.: Sposób wytwarzania generatora piroelektrycznego. Urząd Patentowy RP, 2019, patent nr 237660.
25. Koziół M., Toroń B., Szperlich P., Jesionek M.: Fabrication of a piezoelectric strain sensor based on SbSI nanowires as a structural element of a FRP laminate. „Composites Part B: Engineering”, 2019, Vol. 157, 58–65.
26. Koziół M., Szperlich P., Toroń B., Olesik P., Jesionek M.: Assessment of the Piezoelectric Response of an Epoxy Resin/SbSI Nanowires Composite Filling FDM Printed Grid. „Materials”, 2020, Vol. 13(22), 5281.
27. Koziół M., Jesionek M., Szperlich P., Toroń B.: Sposób wytwarzania piezoelektrycznego czujnika tensometrycznego i czujnik. Urząd Patentowy RP, 2017, patent nr 232955.

6.6. WYTWARZANIE I WŁASNOŚCI KRYSZTAŁÓW FOTONICZNYCH NA BAZIE SbSI

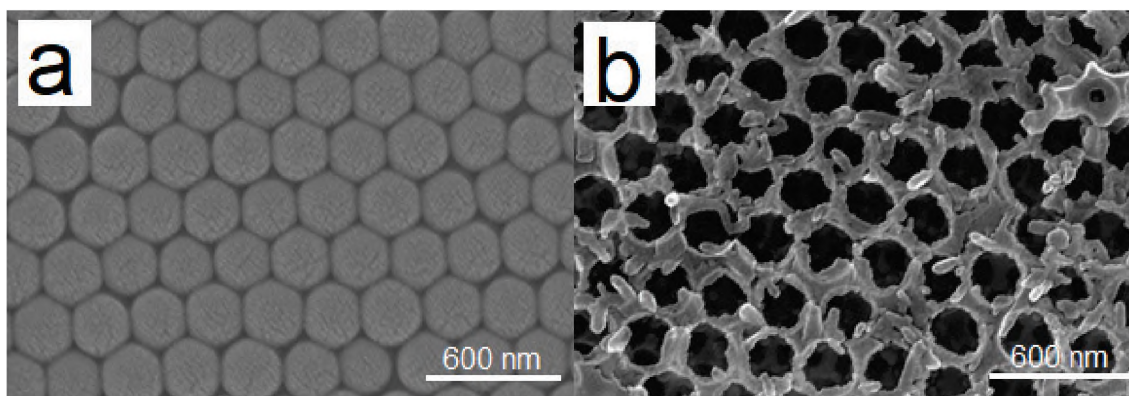
6.6.1. Identyfikacja problemu

Kryształy fotoniczne nabierają w ostatnich latach ogromnego znaczenia. Są to nanostruktury, w których współczynnik załamania światła zmienia się periodycznie. Dzięki temu mają one odpowiednik przerwy energetycznej w półprzewodnikach krystalicznych dla fal elektromagnetycznych, tzw. przerwę fotoniczną. Jej wartość zależy od parametrów geometrycznych struktury oraz od wartości współczynnika załamania światła zastosowanego materiału. Zastosowanie materiałów o współczynniku załamania, którego wartość można zmieniać np. przez przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego pozwala na kontrolę wartości przerwy fotonicznej takich kryształów. Jodosiarczek antymonu (SbSI) użyty do budowy kryształów fotonicznych jest półprzewodnikiem ferroelektrycznym o stosunkowo wysokim współczynniku załamania światła, silnie zależnym od temperatury i zewnętrznego pola elektrycznego, szczególnie w pobliżu punktu Curie ($T_C = 292(1) \text{ K}$). Jest on więc bardzo przydatny do wytwarzania przestrajalnych kryształów fotonicznych. Kryształy fotoniczne w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego wytwarzane są metodą wykorzystującą szablony kryształów koloidalnych, która jest stosunkowo prosta i wydajna.

6.6.2. Zastosowana metoda badawcza

Do produkcji kryształów fotonicznych wykorzystywane są monodispersyjne kule krzemionki o średnicy kilkuset nanometrów. W celu ich uzyskania przeprowadza się hydrolizę i kondensację tetraetylokrzemianu (TEOS-u) w roztworze alkoholu etylowego i wody, z amoniakiem stosowanym jako katalizator. Odpowiedni dobór stężenia molowego TEOS-u, amoniaku, wody i etanolu pozwala na osiągnięcie cząstek SiO_2 o średnicy w zakresie kilkuset nanometrów. Roztwór miesza się za pomocą

mieszadła magnetycznego. Zawiesiny krzemionki są kilkakrotnie odwirowywane i płukane etanolem. Następnie roztwór jest odstawiany, a kule sedymentują grawitacyjnie, tworząc tzw. opale o strukturze regularnej centrowanej powierzchniowo (fcc). Są one później spiekane w temperaturze 1000°C przez 3 godziny (rys. 6.6.1a). Infiltracja otrzymanej matrycy SiO₂ przez SbSI została przeprowadzona w piecu, w ampułach z termisilu. W typowym procesie 0,1 g SiO₂ i 0,5 g monokryształów SbSI umieszcza się w ampule. Po odpompowaniu i zamknięciu ampule umieszcza się w piecu w temperaturze 500°C na 96 godzin. Następnie ampula jest chłodzona z zadaną szybkością. Po otwarciu ampule jej zawartość jest płukana w etanolu przy użyciu płuczki ultradźwiękowej. Aby uzyskać odwrócone opale SbSI, kompozyt opalowy SbSI – SiO₂ poddaje się trawieniu roztworze kwasu fluorowodorowego. Na koniec opale są płukane wodą dejonizowaną [1–4]. Zdjęcie SEM odwróconego opalu przedstawiono na rys. 6.6.1b. Sposób otrzymywania kryształów fotonicznych został opatentowany [5].



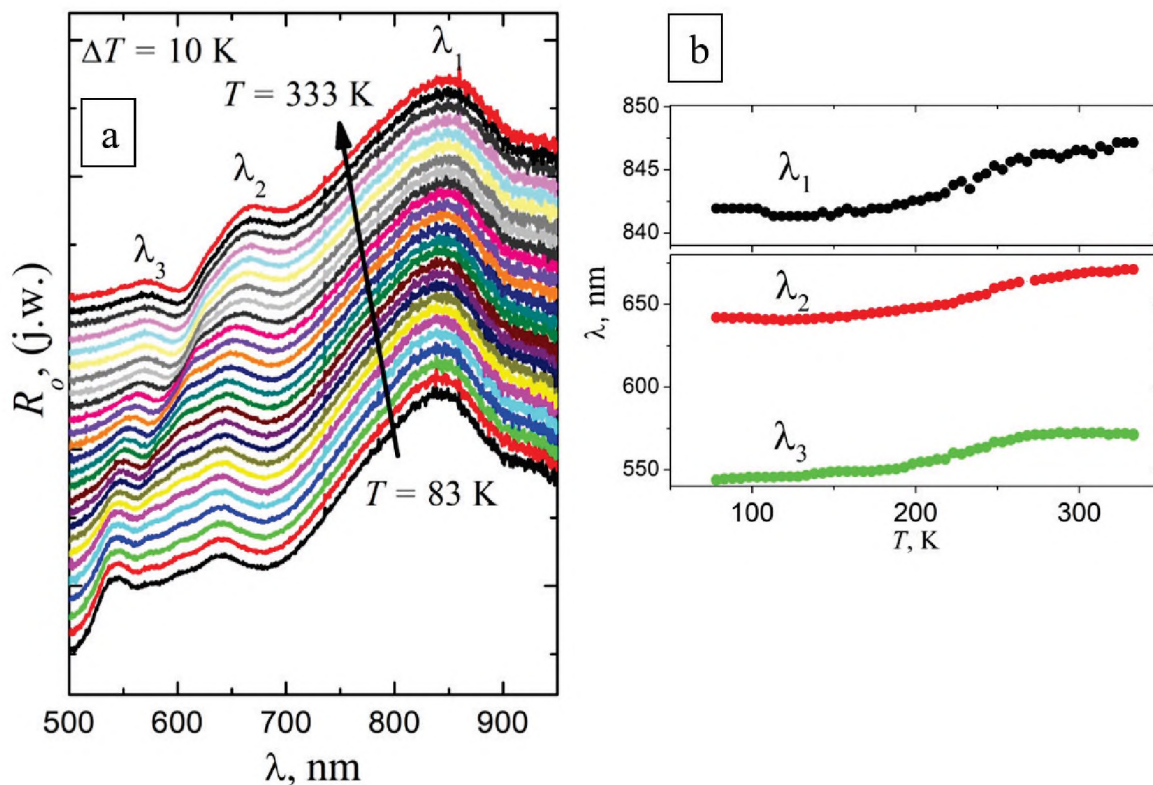
Rys. 6.6.1. Obrazy SEM opalu SiO₂ używanego do produkcji kryształów fotonicznych (a) oraz odwróconego opalu SbSI (b)

Fig. 6.6.1. Typical SEM micrographs of bare SiO₂ opal used as a template for SbSI photonic crystal (a) and SbSI inverted opal (b)

Źródło: dr hab. Anna Starczewska – opracowanie własne.

6.6.3. Rozwiązanie

Charakterystyki widmowe współczynnika odbicia światła od odwrotnego opalu SbSI przedstawiono na rys. 6.6.2a. Można na nich zidentyfikować główne piki dyfrakcji Bragga, związane z przerwą fotoniczną.



Rys. 6.6.2. a) Zależności widmowe współczynnika odbicia dla opalu odwrotnego SbSI dla różnych temperatur z zakresu od $T = 83$ K do $T = 333$ K. Dla lepszej czytelności rysunku widma zostały przesunięte w pionie i zaprezentowano tylko wyniki ze skokiem 10 K, b) temperaturowa zależność położenia pików w widmie współczynnika odbicia dla opalu odwrotnego SbSI.

Fig. 6.6.2. a) Reflection spectra of SbSI inverse opal for different temperatures in the range from $T = 83$ K to $T = 333$ K, spectra are vertically displaced and only results with increments 10 K are presented for better clarity, b) temperature dependencies of peak positions in the reflectance spectra.

Źródło: [6].

Duże przesunięcie ku czerwieni pików Bragga (rys. 6.6.2b) wynika ze zmiany efektywnego współczynnika załamania badanego materiału. Badania metodą kątownej spektroskopii odbiciowej pozwalają zauważyć, że pozycje pików braggowskich przesuwają się w kierunku krótszych fal wraz ze wzrostem kąta padania światła. Na podstawie dopasowania teoretycznego można wyznaczyć efektywny współczynnik załamania światła dla opali SiO_2 oraz odwróconych opali SbSI, wynoszące odpowiednio 2,00(2) i 1.863(2), które są znacznie mniejsze od efektywnego współczynnika załamania dla SbSI, wynoszącego 3,11(1) [3, 7].

Zmieniając wspomniane parametry procesu technologicznego, uzyskano opale o różnych wymiarach kul SiO_2 , które zostały wypełnione, a następnie wytrawione [8, 9]. Wszystkie piki w badanym zakresie temperatur ulegają przesunięciu od kilku do kilkudziesięciu nm. Współczynnik załamania i stała sieciowa wpływają na strukturę

pasma fonicznego, a tym samym na widmo odbicia. Zatem przesunięcie pozycji pików jest spowodowane zmianami temperaturowymi współczynników załamania i wymiarów geometrycznych opali SbSI na skutek rozszerzalności cieplnej.

Silny wpływ struktury energetycznej SbSI na współczynnik odbicia odwróconych opali jest wyraźnie widoczny na zarejestrowanych widmach. Ponieważ przerwa energetyczna SbSI zależy od temperatury, więc możliwa jest zmiana jego położenia względem fonicznych pasm wzbronionych. Gdy przerwy energetyczne elektronowe i foniczne znajdują się blisko siebie, zjawiska związane z powolnymi fotonami mają wpływ na widma optyczne, jednak w zależności od wielkości kul, efekt ten jest widoczny dla różnych pików.

6.6.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Widoczne na charakterystykach piki są związane z foniczną strukturą pasmową. Przesuwają się one wraz ze zmianą temperatury. Ponadto prezentowane zmiany kształtu widma w pobliżu przerwy energetycznej zależą od temperatury. Zmiany te są wyrazem istnienia powolnych fotonów. Z tego powodu należy się spodziewać, że odwrócona struktura opalu SbSI mogłaby mieć lepsze właściwości fotowoltaiczne niż inne postaci tego związku. Alternatywnie struktura foniczna wytwarzanych kryształów może być modulowana za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego. Zastosowanie obu metod pozwala na uzyskanie kryształów fonicznych o pożądanej wartości przerwy fonicznej i jej płynną regulację. Oprócz tego kryształy foniczne znajdują zastosowanie jako sensory [10]. Poza kryształami na bazie SbSI wytwarzane są także kryształy foniczne na bazie SbI_3 [11]. Są one scharakteryzowane innymi wartościami fizycznymi, które mogą być także modulowane.

Bibliografia

1. Starczewska A., Szala J., Kępińska M., Nowak M., Mistewicz K., Sozańska M.: Comparison of the Investigations of Photonic Crystals Using SEM and Optical Technics. „Solid State Phenomena”, 2013, Vol. 197, 119–124.
2. Starczewska A., Szperlich P., Nowak M., Bednarczyk I., Bodzenta J., Szala J.: Fabrication of SbSI Photonic Crystals. „Acta Physica Polonica A”, 2014, Vol. 126, 1118–1120.

3. Kępińska M., Starczewska A., Duka P., Nowak M., Szperlich P.: Optical Properties of SbSI Photonic Crystals. „Acta Physica Polonica A”, 2014, Vol. 126, 1115–1117.
4. Starczewska A., Kępińska M., Nowak M., Szperlich P.: Optical study of Sb–S–I glass photonic crystals. „Optical Materials”, 2015, Vol. 50, 215–219.
5. Starczewska A., Nowak M., Szperlich P.: Sposób otrzymywania kryształów fonicznych o strukturze opali i odwrotnych opali. Urząd Patentowy RP, 2014, patent nr 228773.
6. Starczewska A.: Kryształy foniczne o strukturach opalu i opalu odwrotnego, metody wytwarzania i własności optyczne, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2017.
7. Kępińska M., Starczewska A., Duka P.: Method of determining dispersion dependence of refractive index of nanospheres building opals. „Optical Materials”, 2017, Vol. 73, 437–440.
8. Starczewska A., Szperlich P., Nowak M., Rzychoń T., Bednarczyk I., Wrzalik R.: Morphology and structure of SbSI photonic crystals fabricated with different approaches. „Materials Letters”, 2015, Vol. 157, 4–6.
9. Starczewska A., Kępińska M., Szperlich P., Duka P., Nowak, M.: Influence of temperature on optical spectra of SbSI photonic crystals. „Optical Materials”, 2020, Vol. 100, 109606.
10. Kępińska M., Starczewska A., Szala J.: Determination of refractive index and concentration of iodine solutions using opals. „Optical Materials”, 2014, Vol. 36(5), 932–935.
11. Kępińska M., Starczewska A., Bednarczyk I., Szala J., Szperlich P., Mistewicz K.: Fabrication and characterisation of SbI₃-opal structures. „Materials Letters”, 2014, Vol. 130, 17–20.

6.7. BADANIA POWIERZCHNI I GRANIC FAZOWYCH STRUKTUR NA BAZIE GaN DO ZASTOSOWAŃ W ZAAWANSOWANEJ MIKROELEKTRONICE

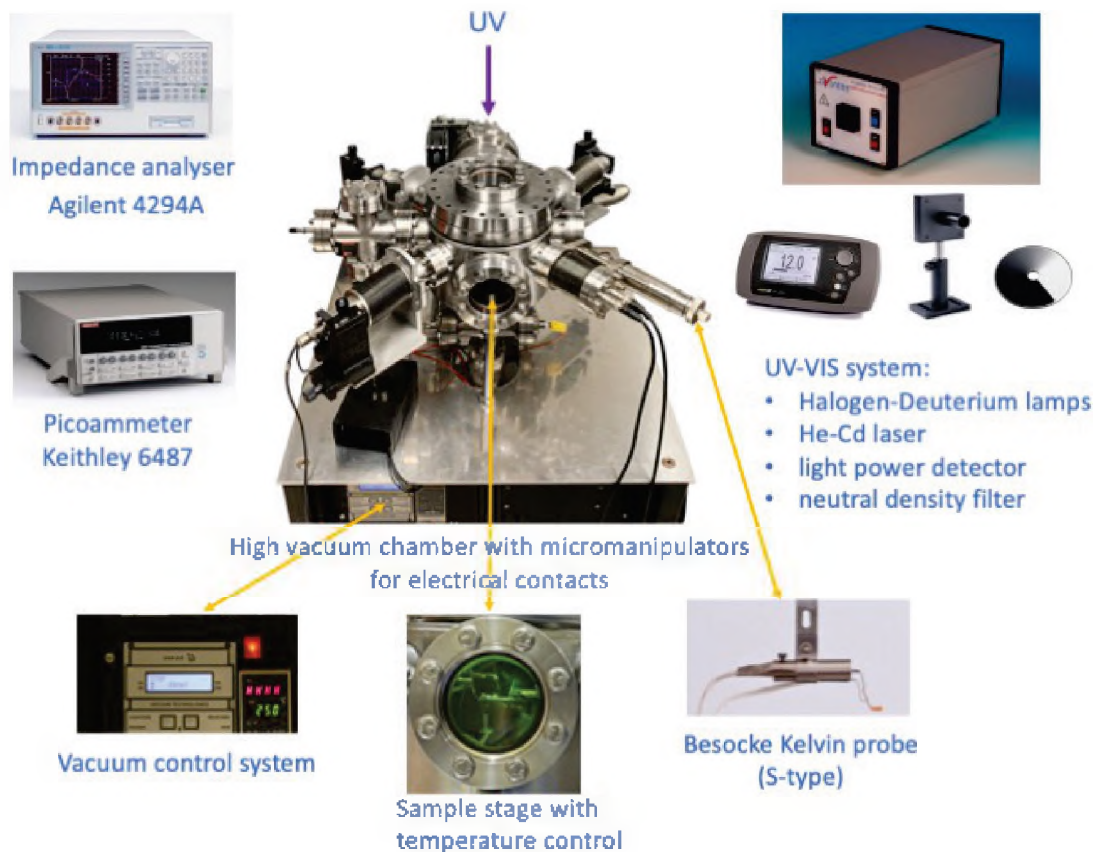
6.7.1. Identyfikacja problemu

Azotek galu (GaN), dzięki wyjątkowym właściwościom fizycznym, takim jak szeroka przerwa energetyczna (3.5 eV) i wytrzymałość temperaturowa, jest jednym z najważniejszych materiałów półprzewodnikowych zaawansowanej optoelektroniki i mikroelektroniki przyrządów wysokiej częstotliwości (szybkie tranzystory HEMT), mocy i temperatury. W przyrządach tego typu silny wpływ na prądy upływu i zjawiska rekombinacji wywiera międzypowierzchnia dielektryk-półprzewodnik. Jednak uzyskanie informacji o parametrach tego obszaru jest wyjątkowo trudne i wymaga zastosowania niestandardowych metod pomiarowych [1–3].

W Instytucie Fizyki - CND Pol. Śl. zostało utworzone laboratorium oryginalnych, komplementarnych metod fotoelektrycznych i optycznych, do ilościowej charakteryzacji powierzchni półprzewodników [4–7]. Ponadto własne oprogramowanie (COMSOL) umożliwia zaawansowaną analizę teoretyczną zjawisk nierównowagowych i modelowanie przyrządów półprzewodnikowych [8–10]. Prace te prowadzone są we współpracy z Research Center for Integrated Quantum Electronics, Hokkaido Univ., Sapporo i Nagoya Univ. (Japonia), Slovak Academy of Sciences, Bratysława (Słowacja), z Instytutem Technologii Elektronowej oraz Instytutem Fizyki PAN w Warszawie, w ramach krajowych i międzynarodowych projektów badawczych, w tym: (i) Innowacyjne technologie wielofunkcyjnych materiałów i struktur dla nanoelektroniki, fotoniki, spintroniki i technik sensorowych (InTechFun) 2009-2014, Fundusze Strukturalne UDA-POIG.01.03.01.00-159/08 oraz (ii) Highly Safe GaN Metal-Oxide-Semiconductor Transistor Switch (SAFEMOST), Visegrad Group (V4)-Japan Joint Research Program on Advanced Materials, 2016-2019 jako partner konsorcjum [11, 12].

6.7.2. Zastosowana metoda badawcza

W układzie do pomiarów efektów fotoelektrycznych i optycznych w strukturach półprzewodnikowych (rys. 6.7.1) rejestruje się fotopojemność, fotoprzewodnictwo, kontaktową różnicę potencjałów (CPD) i fotonapięcie powierzchniowe (SPV) metodą sondy Kelvina oraz fotoluminescencję. Charakterystyki mierzy się w funkcji natężenia i długości fali światła, temperatury lub atmosfery gazu. Na tej podstawie wyznacza się wielkości charakteryzujące powierzchnię, tj. rozkład energetyczny koncentracji stanów powierzchniowych $D_{it}(E)$, położenie poziomu Fermiego, zagięcie pasm (potencjał powierzchniowy), ładunek powierzchniowy oraz szybkość rekombinacji nośników nadmiarowych. Wielkości te są istotne dla modelowania i optymalizacji technologii przyrządów półprzewodnikowych [2, 13–16].



Rys. 6.7.1. Aparatura do pomiarów fotoelektrycznych i optycznych (UV-VIS)

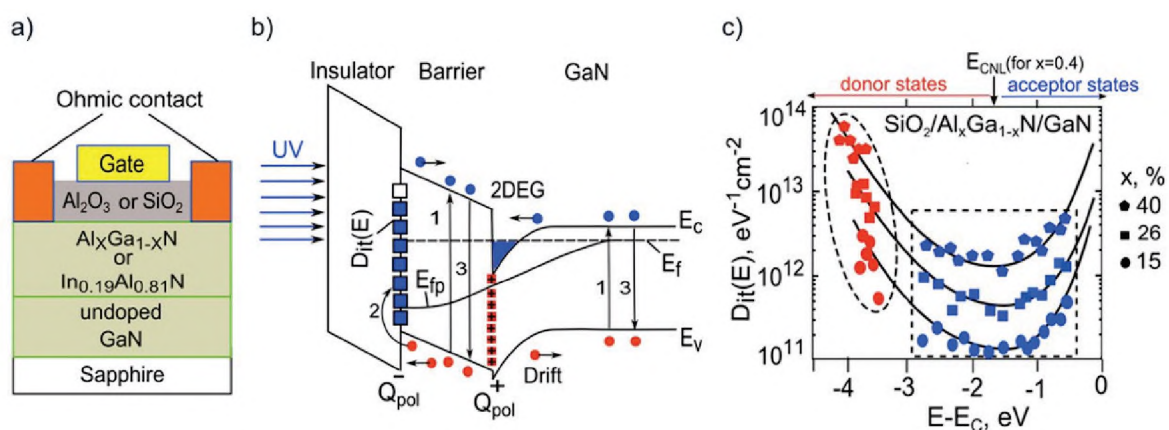
Fig. 6.7.1. Apparatus for photoelectric and optical measurements (UV-VIS)

Źródło: opracowanie własne.

6.7.3. Rozwiązanie

(1) Struktury metal-dielektryk-półprzewodnik (*Metal-Insulator-Semiconductor, MIS*) z heterozłączeniem AlGaN/GaN

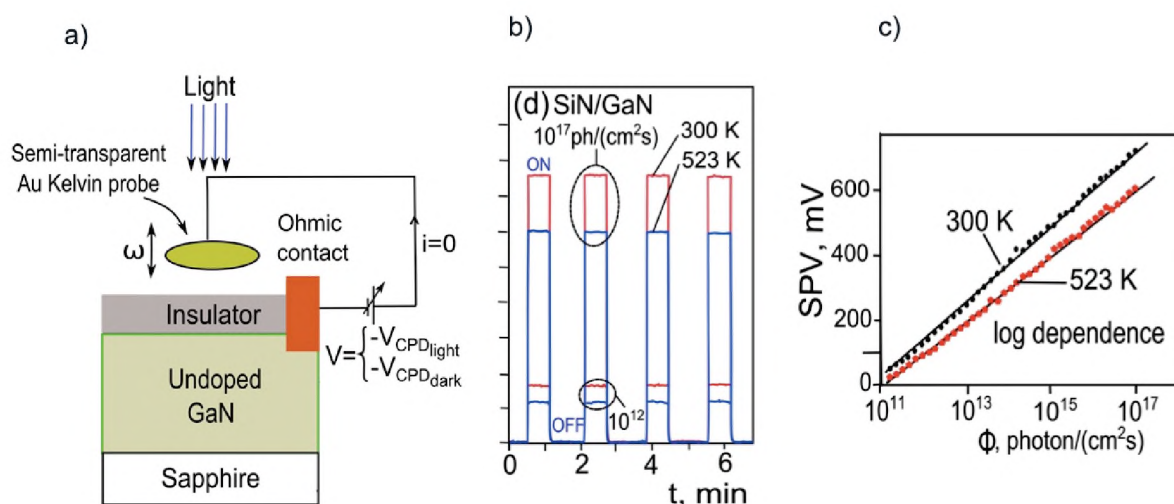
Na podstawie pomiarów fotopojemności w funkcji natężenia światła i długości fali wyznaczono – po raz pierwszy w literaturze – rozkłady stanów powierzchniowych, $D_{it}(E)$ na międzypowierzchni dielektryk-Al_xGa_{1-x}N, w całej przerwie energetycznej AlGaN, dla różnego składu x [17] (rys. 6.7.2).



Rys. 6.7.2. Schemat warstwowy (a), energetyczny (b) struktur MIS AlGaN/GaN oraz wyznaczone rozkłady stanów $D_{it}(E)$ na międzypowierzchni dielektryk-AlGaN (c)

Fig. 6.7.2. Layered (a) and energy scheme (b) of AlGaN/GaN MIS structures and determined distributions of states $D_{it}(E)$ at the insulator-AlGaN interfaces (c)

Źródło: [17].



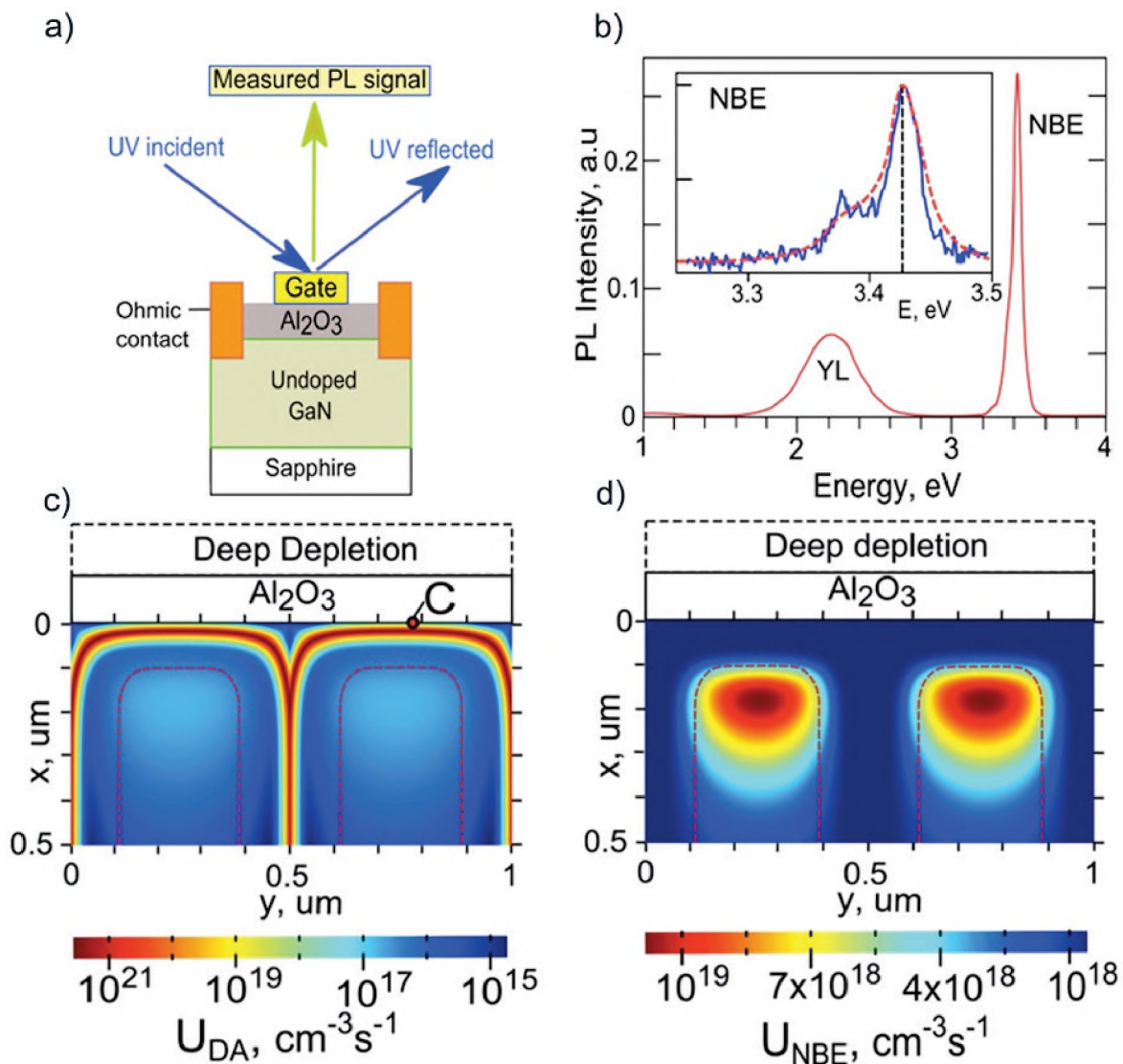
Rys. 6.7.3. Schemat fotodetektora UV (a), SPV(t) (b) oraz SPV od natężenia światła (c)

Fig. 6.7.3. Scheme of UV photodetector (a), SPV(t) (b) and SPV on light intensity (c)

Źródło: [18].

(2) Fotodetektor promieniowania UV

Demonstrator skonstruowany został na podstawie pomiaru fotonapięcia powierzchniowego SPV (sonda Kelvina) [18] w strukturze n-GaN pasywowanej SiN; fotodetektor jest nieczuły na światło widzialne (*solar-blind*) i może pracować w wysokiej temperaturze (ok. 523 K), co jest jego unikalnym wyróżnikiem.



Rys. 6.7.4. Schemat struktury MIS n-GaN z pasywacją Al_2O_3 (a), doświadczalne widmo PL z pikami YL (defekty) oraz pikami NBE (przejścia elektronowe w pobliżu krawędzi przerwy energetycznej) (b); obliczone rozkłady tempa emisji YL (U_{DA}) skorelowane z emisją NBE (U_{NBE}) na przekroju dwóch sąsiadujących ziaren w kryształce GaN (c) i (d), odpowiednio

Fig. 6.7.4. Scheme of n-GaN MIS with Al_2O_3 passivation (a), experimental PL spectrum with YL peak (defects) and NBE peak (electron transitions near the energy band gap edge) (b); calculated distributions of YL emission rate (U_{DA}) correlated with NBE one (U_{NBE}) at cross-sections of two adjacent grains in GaN crystal (c) and (d), respectively

Źródło: [19].

(3) Mechanizm „żółtej” luminescencji YL z GaN

Opracowano model emisji światła widzialnego (z udziałem defektów) uwzględniający pole przypowierzchniowej warstwy zubożonej, indukujące silny gradient koncentracji dziur w oświetlonym GaN oraz, na tej podstawie, lokalizację emisji YL przy powierzchni (rys. 6.7.4c) [19].

6.7.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Przedstawione badania azotku galu mieszczą się w głównym nurcie rozwoju technologii przyrządów półprzewodnikowych (tranzystory dużej mocy, źródła światła VIS-UV, fotodetektory) dla przemysłu elektronicznego, samochodowego, energetycznego, kosmicznego i militarnego.

Bibliografia

1. Shur M.S., Zukauskas A. (ed.): UV Solid-State Emitters and Detectors, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, Kluwer Academic, Norwell, Massachusetts 2004.
2. Schroder D.K.: Semiconductor Materials and Device Characterization, Wiley, Hoboken, New Jersey 2006.
3. Hasegawa H., Akazawa M., Domanowska A., Adamowicz B.: Surface passivation of III-V semiconductor for future CMOS devices – Past research, present status and key issue for future. „Applied Surface Science”, 2010, Vol. 256(19), 5698–5707.
4. Matys M., Adamowicz B., Hashizume T.: Determination of the deep donor-like interface state density distribution in metal/Al₂O₃/n-GaN structures from the photocapacitance – light intensity measurement. „Applied Physics Letters”, 2012, Vol. 101(23), 231608.
5. Matys M., Adamowicz B., Hashizume T.: Direct measurements of donor-like interface state density and energy distribution at Al₂O₃/AlGaIn interface from metal/insulator/AlGaIn/GaN photocapacitance - light excitation intensity characteristics. „Applied Physics Letters”, 2013, Vol. 103(2), 021603.
6. Matys M., Stoklas R., Kuzmik J., Adamowicz B., Yatabe Z., Hashizume T.: Characterization of capture cross sections of interface states in dielectric/III-nitride heterojunction structures. „Journal of Applied Physics”, 2016, Vol. 119(20), 205304.
7. Domanowska A., Miczek M., Ucka R., Matys M., Adamowicz A., Żywicki J., Taube A., Korwin-Mikke K., Gierałtowska S., Sochacki M.: Surface photovoltage and Auger

- electron spectromicroscopy studies of $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$ and $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/4\text{H-SiC}$ structures. „Applied Surface Science”, 2012, Vol. 358(21), 8354–8359.
8. Matys M., Nishiguchi K., Adamowicz B., Kuzmik J., Hashizume T.: Enhancement of channel electric field in AlGaIn/GaN multi-nanochannel high electron mobility transistors. „Journal of Applied Physics”, 2018, Vol. 124(22), 224502.
 9. Matys M., Adamowicz B.: On the interpretation of cathodoluminescence intensity maps of wide band gap nanowires. „Nanotechnology”, 2019, Vol. 30(3), 03570.
 10. Matys M., Domanowska A., Michalewicz A., Adamowicz B., Kachi T.: All-optical transistor using deep-level defects in nitride semiconductors for room temperature optical computing. „AIP Advances”, 2020, Vol. 10 (10), 105232.
 11. <http://www.safemost.sav.sk/index.html> [dostęp: 09.2021].
 12. <http://www2.ite.waw.pl/intechfun/index.php> [dostęp: 09.2021].
 13. Matys M., Stoklas R., Blaho M., Adamowicz B.: Origin of positive fixed charge at insulator/AlGaIn interfaces and its control by AlGaIn composition. „Applied Physics Letters”, 2017, Vol. 110(24), 243505.
 14. Matys M., Kaneki S., Nishiguchi K., Adamowicz B., Hashizume T.: Disorder induced gap states as a cause of threshold voltage instabilities in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaN}$ metal-oxide-semiconductor high-electron-mobility transistors. „Journal of Applied Physics”, 2017, Vol. 122(22), 224504.
 15. Matys M., Miczek M., Adamowicz B., Żytkiewicz Z.R., Kamińska E., Piotrowska A., Hashizume T.: The impact of bulk defects, surface states, and excitons on yellow and ultraviolet photoluminescence in GaN. „Acta Physica Polonica”, 2011, Vol. 120(6A), A-73-A-75.
 16. Matys M., Adamowicz B., Kachi T., Hashizume T.: Effect of carrier drift-diffusion transport process on thermal quenching of photoluminescence in GaN, „Journal of Physics D: Applied Physics”, 2021, Vol. 54(5), 055106.
 17. Matys M., Adamowicz B., Domanowska A., Michalewicz A., Stoklas R., Akazawa M., Yatabe Z., Hashizume T.: On the origin of interface states at oxide/III-nitride heterojunction interfaces. „Journal of Applied Physics”, 2016, Vol. 120(22), 225305.
 18. Matys M., Adamowicz B., Żytkiewicz Z.R., Taube A., Kruszka R., Piotrowska A.: High-temperature ultraviolet detection based on surface photovoltage effect. „Applied Physics Letters”, 2016, Vol. 109(5), 051106.
 19. Matys M., Adamowicz B.: Mechanism of yellow luminescence in GaN at room temperature. „Journal of Applied Physics”, 2017, Vol. 121(6), 065104.

6.8. SPEKTROMIKROSKOPIA ELEKTRONÓW AUGERA W CHARAKTERYZACJI CHEMICZNEJ NISKOWYMIAROWYCH STRUKTUR WARSTWOWYCH

6.8.1. Identyfikacja problemu

Wyzwania technologiczne, jakie towarzyszą intensywnemu rozwojowi inżynierii materiałowej wymagają skutecznych i precyzyjnych metod pomiarowych. W przypadku obiektów nanometrycznych konieczne jest stosowanie zaawansowanych metod obrazowania oraz charakteryzacji strukturalnej i chemicznej powierzchni [1]. Jedną z podstawowych metod analitycznych przeznaczonych do takich badań jest spektromikroskopia elektronów Augera (*Auger Electron Spectroscopy*, AES) [2]. Podstawowe zalety metody AES, w której wykorzystuje się wiązkę elektronów do sondowania próbki, to: (i) wyznaczanie składu chemicznego powierzchni (średnia głębokość pochodzenia informacji wynosi ok. 3 nm), (ii) profilowanie wgłębne składu chemicznego oraz (iii) obrazowanie rozkładu pierwiastków na powierzchni z rozdzielczością przestrzenną ok. 15 nm (mapowanie). Dzięki temu, metoda AES znajduje szerokie zastosowanie w nanotechnologii, mikroelektronice oraz katalizie.

Spektromikroskopia AES jest stosowana w Instytucie Fizyki – CND do badań następujących grup materiałów: (i) tlenkowych warstw pasywacyjnych biomateriałów metalicznych, (ii) warstw SiO₂ i TiO₂ otrzymanych metodą zol-żel do celów optoelektroniki, (iii) warstw epitaksjalnych AlN oraz (iv) struktur metal-dielektryk-półprzewodnik na bazie GaN, które są podstawą do budowy tranzystorów wysokiej częstotliwości i temperatury, w nowoczesnej mikroelektronice półprzewodnikowej.

6.8.2. Zastosowana metoda badawcza

Do badań materiałów metodą spektromikroskopii AES w Instytucie Fizyki – CND (Laboratorium Spektroskopii Elektronowych EsPeFuM) wykorzystuje się skaningową nanosondę elektronów Augera, model PHI 670, firmy Physical Electronics

(rys. 6.8.1). Aparatura ta pozwala na punktową, liniową i obszarową (mapy) analizę chemiczną powierzchni, precyzyjne profilowanie wgłębne składu chemicznego oraz obrazowanie topografii powierzchni za pomocą mikroskopu elektronów wtórnych (*Secondary Electron Microscope*, SEM), umożliwiając wybór obszaru do analizy AES. System wyposażony jest w układ do neutralizacji elektrostatycznej próbki, układ tzw. rotacji Zalara, a także w oprogramowanie PHI MultiPak™, do standardowej analizy widm [2]. Zaawansowana analiza wykonywana jest na podstawie oprogramowania własnego, które obejmuje odejmowanie tła, dekompozycję linii widmowych, różniczkowanie oraz prezentację graficzną, w celu identyfikacji granic fazowych nanowarstw oraz przesunięć chemicznych linii AES.



Rys. 6.8.1. Skaningowa nanosonda elektronów Augera PHI 670: •skaningowe działo elektronowe Schottky'ego z emisją polową (energia od 1 do 25 keV) • cylindryczny analizator zwierciadlany energii elektronów Augera (CMA) • skaningowe działo jonów Ar⁺ (energia od 0,5 do 5 keV)

Fig. 6.8.1. Scanning Auger electron nanoprobe PHI 670: •scanning Schottky electron gun with field emission (energy from 1 to 25 keV) • cylindrical mirror Auger electron energy analyser (CMA) • scanning Ar⁺ ion gun (energy from 0.5 to 5 keV)

Źródło: opracowanie własne.

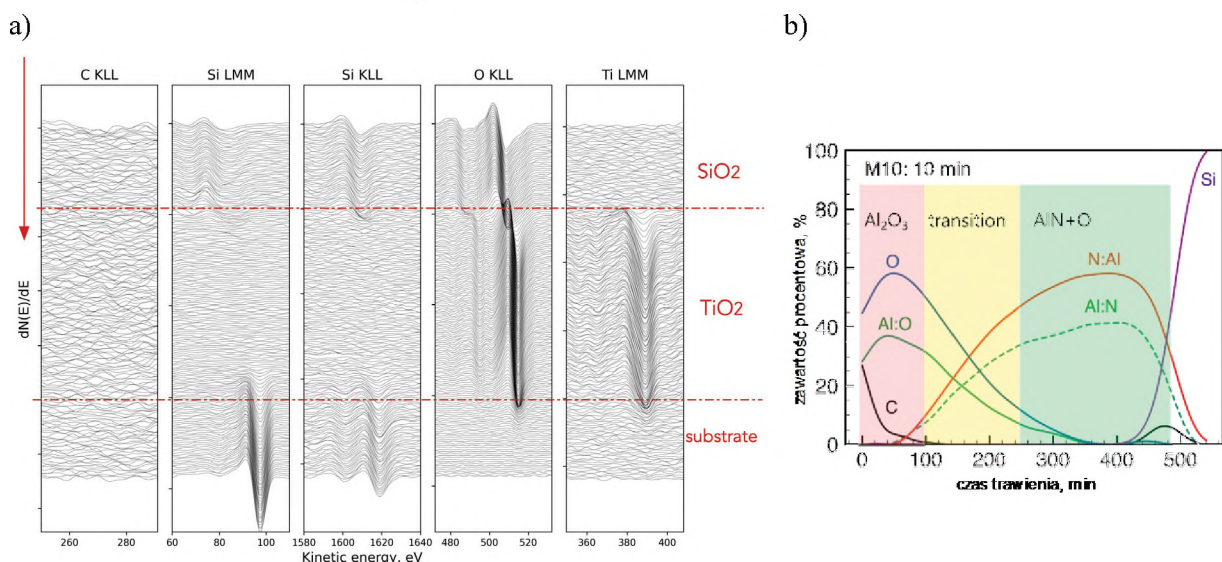
6.8.3. Rozwiązanie

Tlenkowe warstwy pasywacyjne materiałów biomedycznych (współpraca z Wydziałem Inżynierii Biomedycznej Pol. Śl.)

Przedmiotem badań są warstwy TiO_2 , SiO_2 , ZnO , SnO , Al_2O_3 oraz CrO o grubości nanometrycznej, stosowane do pokrywania materiałów biomedycznych (tytan, stopy tytanu i stal austenityczna 316LV) [3, 4]. Profilowanie AES pozwala wyznaczyć skład chemiczny oraz grubość warstw, a na tej podstawie ocenić wpływ parametrów procesu ich nanoszenia. Informacje te są ważne dla kontroli niekorzystnego efektu przenikania pierwiastków z podłoża do warstwy pasywacyjnej, która ma kontakt z płynami i tkankami ustrojowymi.

Warstwy SiO_2 i TiO_2 otrzymane metodą zol-żel (współpraca z Katedrą Optoelektroniki Wydziału Elektrycznego Pol. Śl.)

Prowadzone są badania AES jedno- i dwuskładnikowych warstw na bazie SiO_2 i TiO_2 , o grubości poniżej 100 nm, wytwarzanych metodą zol-żel do zastosowań w optoelektronice [5–7]. Przykład serii widm AES zmierzonych w cyklu trawienia jonowego struktury SiO_2 - TiO_2 na podłożu Si przedstawia rys. 6.8.2a. Widoczna jest ewolucja położenia energetycznego i kształtu linii Si oraz O, pozwalająca na identyfikację granic fazowych nanowarstw. Głównym celem tych badań jest stwierdzenie jednorodności chemicznej warstw, która rzutuje na jednorodność optyczną, decydującą o funkcjonalności struktury w optoelektronice.



Rys. 6.8.2. (a) Ewolucja widm AES w cyklu trawienia jonowego dla struktur SiO_2 - TiO_2 na podłożu Si; (b) profil składu chemicznego porowatej, utlenionej warstwy AlN na Si

Fig. 6.8.2. (a) Evolution of AES spectra in a cycle of ion sputtering of SiO_2 - TiO_2 structures on Si substrate; (b) chemical composition profile of the porous oxidized AlN layer on Si

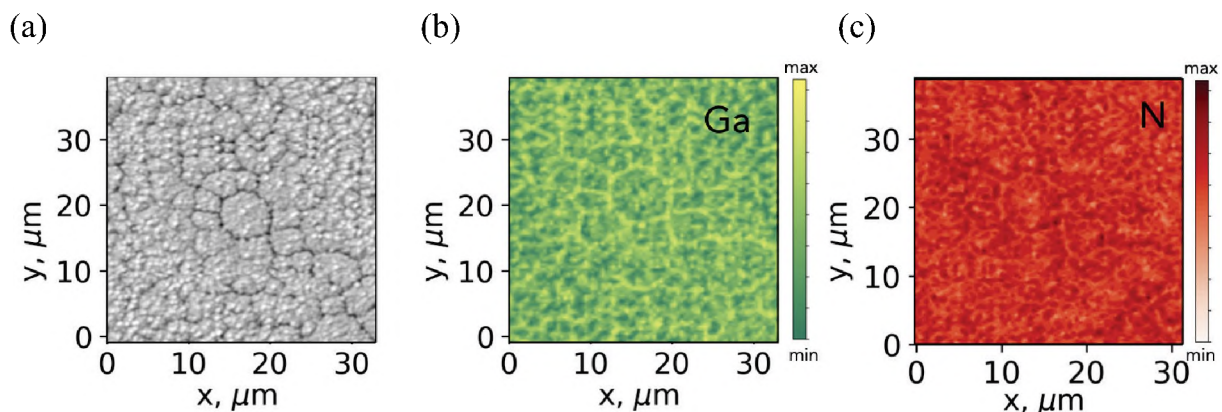
Źródło: opracowanie własne.

Epitaksjalne warstwy AlN (współpraca z Politechniką Wrocławską)

Systematyczne badania AES epitaksjalnych warstw AlN w funkcji czasu termicznego utleniania pozwoliły na stworzenie modelu tego procesu, z uwzględnieniem warstwowej struktury, z niestechiometrycznym obszarem przejściowym (rys. 6.8.2b) [8]. Wierzchnia, porowata nanowarstwa Al_2O_3 pozwala na zastosowanie tej struktury w pojemnościowych detektorach wilgotności lub sensorach gazów.

Struktury metal-dielektryk-półprzewodnik na bazie GaN (we współpracy z Research Center for Integrated Quantum Electronics, Hokkaido University, Sapporo, Japonia oraz Slovak Academy of Sciences, Bratysława, Słowacja)

W ramach projektu SAFEMOST (program międzynarodowej współpracy pomiędzy Japonią a Grupą Wyszehradzką, V4 - Japan, „Advanced Materials”, 2016 – 2019) [9] metodę AES zastosowano do charakteryzacji struktur warstwowych na bazie AlGaIn, GaN oraz InGaIn, pokrytych warstwami pasywacyjnymi SiO_2 , SiN_x i Al_2O_3 , o grubości 20-30 nm [10]. Jednym z ważnych, oryginalnych wyników są mapy rozkładu atomów na powierzchni odsłoniętej trawieniem jonowym na różnej głębokości struktury. Na rys. 6.8.3 pokazano obraz SEM morfologii powierzchni wybranego obszaru próbki GaN oraz mapy natężenia sygnału AES dla Ga i N. Widać wyraźną korelację pomiędzy charakterystyczną niejednorodnością strukturalną i chemiczną warstwy GaN o budowie ziarnistej.



Rys. 6.8.3. Obraz SEM (a) oraz mapy AES dla Ga (b) i N (c) na powierzchni GaN
 Fig. 6.8.3. SEM image (a) and AES maps of Ga (b) and N (c) at the GaN surface
 Źródło: opracowanie własne.

6.8.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Spektromikroskopia AES jest unikalną metodą do charakteryzacji składu chemicznego powierzchni i granic fazowych układów warstwowych. Pozwala na identyfikację niejednorodności chemicznej w wybranych obszarach próbki oraz wyznaczenie grubości nanowarstw. Na tej podstawie dostarcza cennych informacji dla technologii nanostruktur znajdujących zastosowanie w szeroko pojętej inżynierii materiałowej, obejmującej biomateriały, opto- i mikroelektronikę oraz sensory gazów.

Bibliografia

1. Amelinckx S., van Dyck D., van Landuyt J., van Tendeloo G.: Handbook of Microscopy: Applications in Materials Science, Solid-State Physics, and Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, 2008.
2. Briggs D., Seah M.P.: Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy (Vol. 1), Wiley, Chichester, UK 1996.
3. Basiaga M., Walke W., Kajzer W., Hyla A., Domanowska A., Michalewicz A., Krawczyk C.: Analysis of the corrosion protective ability of atomic layer deposition silica-based coatings deposited on 316LVM. „Materialwissenschaft und Werkstofftechnik”, 2018, Vol. 49(5), 551–561.
4. Basiaga M., Walke W., Antonowicz M., Kajzer W., Szewczenko J., Domanowska A., Michalewicz A., Szindler M., Staszuk M., Czajkowski M.: Impact of surface treatment on the functional properties stainless steel for biomedical applications. „Materials”, 2020, Vol. 13(21), 4767.
5. Karasiński P., Domanowska A., Gondek E., Sikora A., Tyszkiewicz C., Skolik M.: Homogeneity of sol-gel derived silica-titania waveguide films – spectroscopic and AFM studies. „Optics and Laser Technology”, 2020, Vol. 121, 105840.
6. Skolik M., Domanowska A., Karasiński P., Gondek E., Michalewicz A.: Double layer sol-gel derived antireflective coatings on silicon – design, optical and Auger electron spectroscopy characterization. „Materials Letters”, 2019, Vol. 251, 210–213.
7. Karasiński P., Tyszkiewicz C., Domanowska A., Michalewicz A., Mazur J.: Low loss, long time stable sol-gel derived silica-titania waveguide films. „Materials Letters”, 2015, Vol. 143, 5–7.
8. Domanowska A., Korbutowicz R., Teterycz H.: Morphology and element composition profiles of alumina films obtained by mixed thermal oxidation of AlN epitaxial layers. „Applied Surface Science”, 2019, Vol. 484, 1234–1243.

9. <http://www.safemost.sav.sk/index.html> [dostęp: 09.2021].
10. Matys M., Adamowicz B., Domanowska A., Michalewicz A., Stoklas R., Akazawa M., Yatabe Z., Hashizume T.: On the origin of interface states at oxide/III-nitride heterojunction interfaces. „Journal of Applied Physics”, 2016, Vol. 120(22), 225305.

6.9. ANALIZA STEREOLOGICZNO-FRAKTALNA JAKO NARZĘDZIE PRZYDATNE W POSZUKIWANIU KORELACJI POMIĘDZY MORFOLOGIĄ A WŁAŚCIWOŚCIAMI FIZYKOCHEMICZNYMI MATERIAŁÓW

6.9.1. Identyfikacja problemu

Właściwości fizykochemiczne materiałów zależą bardzo często od ich budowy wewnętrznej. Ważnym elementem podczas projektowania i wytwarzania materiałów do specjalnych zastosowań jest dobór metody, która pozwoliłaby na precyzyjny ilościowy opis struktury i morfologii materiałów, a równocześnie uwzględniała ich złożoną budowę chemiczną oraz jej wpływ na właściwości tworzyw. Informacje o wzajemnych relacjach struktura-właściwości stanowią podstawę podczas projektowania nowych materiałów o pożądanym (z punktu widzenia użytkownika) cechach. Szeroka dostępność oraz ciągły rozwój technik mikroskopowych pozwalają na obserwację morfologii i struktury materiału w bardzo szerokim zakresie powiększeń, co spowodowało potrzebę opracowania narzędzi pozwalających na optymalne wykorzystanie informacji zawartych w zdjęciach obrazujących wewnętrzną budowę materiału.

6.9.2. Zastosowana metoda badawcza

Narzędzie, jakim jest stereologiczno-fraktalna analiza SFA [1] (*Stereological-Fractal Analysis*) pozwala opisać całościowo strukturę uwidocznioną na zdjęciach z dowolnej techniki mikroskopowej. Dotyczy to zarówno ogólnej morfologii badanej próbki, jak i jej poszczególnych elementów, takich jak ziarna, agregaty lub pory.

SFA łączy w sobie trzy różne narzędzia, które dotychczas były stosowane zazwyczaj osobno. W związku z tym, pozwala precyzyjniej i dokładniej opisać unikalne cechy badanego obrazu. Pierwsza część analizy opiera się na wyznaczeniu

ogólnych parametrów geometrycznych (pole powierzchni domeny, obwód itp.) i miar stereologicznych, odnoszących się do poszczególnych elementów morfologicznych, takich jak współczynnik wydłużenia, współczynnik powierzchni, współczynnik pofałdowania powierzchni oraz współczynnik postaci. Druga pozwala wyznaczyć miary oparte na analizie fraktalnej, takie jak: wymiar fraktalny d_f i uogólniony wymiar fraktalny D_q oraz stopień samopodobieństwa ΔD , które są użytecznymi narzędziami do ilościowej oceny struktury i morfologii samopodobnych obiektów lub struktur. Ostatnim z zawartych w metodzie SFA parametrów jest *lacunarity*, czyli miara służąca do opisu przestrzennego rozproszenia wolnych przestrzeni w materiale. Stanowi ona uzupełnienie informacji uzyskanych w wyniku analizy fraktalnej, a jej dodatkowym atutem jest to, że może być stosowana do dowolnych struktur, w tym również tych, które nie charakteryzują się samopodobieństwem.

6.9.3. Rozwiązanie

Wyżej opisana metoda została wykorzystana do opisu struktury hybrydowych membran polimerowych oraz korelacji tej struktury z właściwościami transportowymi. Magnetyt zdyspergowany w membranach alginianowych nie jest rozproszony w nich równomiernie. W niektórych miejscach tworzy on większe agregaty w membranie, podczas gdy w innych występuje bardzo rzadko. Wielkość i kształt powstałych agregatów też różnią się znacznie pomiędzy sobą. Wykorzystując powyżej opisaną metodę, udało się, w odniesieniu do membran poddanych badaniom, znaleźć liniową korelację pomiędzy perwaporacyjnym indeksem separacji (PSI, *Pervaporation Separation Index*) a stopniem samopodobieństwa ΔD . Wszystkie wyniki wskazują, że membrany o najwyższym samopodobieństwie charakteryzują się również najlepszymi właściwościami separacyjnymi. Wyznaczone miary fraktalne znajdują również swoje miejsce w równaniach opisujących transportowe właściwości materiałów, czyli w równaniach dyfuzji, opisujących rozprzestrzenianie się składników mieszanin w badanych membranach. Selektywność i szybkość przepływu cząstek mieszaniny etanolu i wody przez hybrydowe membrany polimerowe zależą w dużej mierze od właściwości i charakterystyki membrany, a co za tym idzie – od wyboru odpowiedniego równania transportu. Jeżeli cząsteczki o względnie dużych rozmiarach poruszają się w ośrodku o złożonej strukturze, w której występują wąskie kanały,

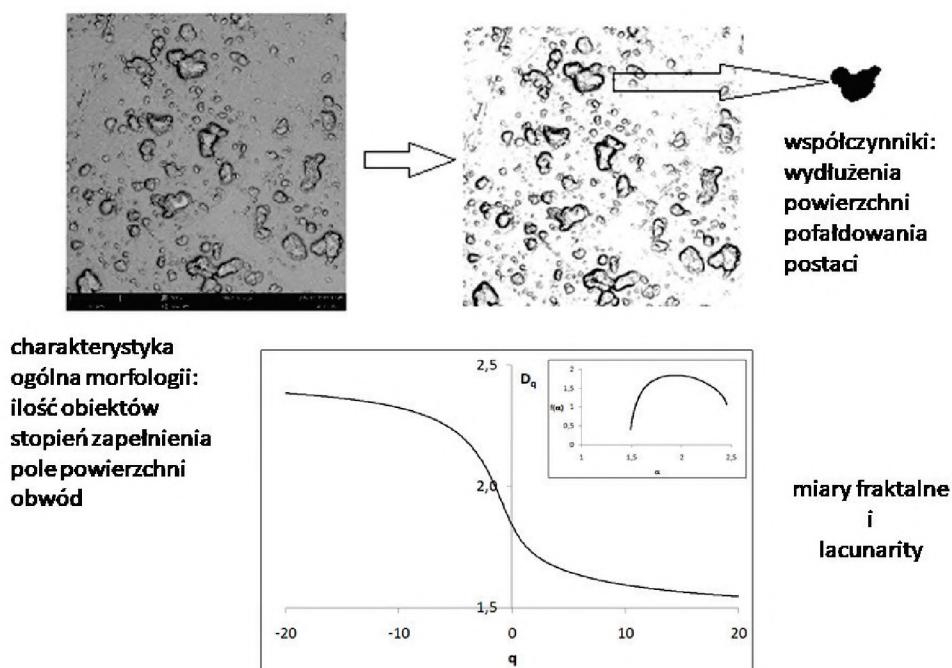
przeszkody, dziury i pułapki, to ich ruch zostaje na tyle utrudniony, że stosuje się opis dyfuzji anomalnej, tj. subdyfuzji lub superdyfuzji. Dyfuzja anomalna definiowana jest jako stochastyczny proces transportu spełniający, relację:

$$\langle r^2(t) \rangle \sim t^\alpha,$$

gdzie $\langle r^2(t) \rangle$ jest średnim kwadratem odchylenia dyfundującej cząsteczki od jej położenia początkowego po czasie t . Dla dyfuzji normalnej $\alpha = 1$, dla $0 < \alpha < 1$ mamy do czynienia z subdyfuzją, a dla $\alpha > 1$ z superdyfuzją. Wykładnik α można wyznaczyć na podstawie symulacji błędzenia przypadkowego po strukturach przekrojów badanych membran. W ośrodku o strukturze fraktalnej powyższa relacja może być również zapisana w postaci, która łączy w sobie zarówno wymiar fraktalny d_f , jak i błędzenia przypadkowego d_w , wyznaczone dla badanej struktury na podstawie równań z pochodnymi ułamkowymi [2]. Ponadto analizując błędzenie przypadkowe na wygenerowanych strukturach prototypowych o ściśle określonych parametrach strukturalno-morfologicznych modelujących membrany rzeczywiste, określono, które z nich najbardziej wpływają na właściwości transportowe [3]. Badania te pozwoliły wskazać cechy, jakie powinna mieć morfologia membrany o optymalnych właściwościach separacyjnych. Schematyczne przedstawienie metody SFA zostało pokazane na rys. 6.9.1.

6.9.4. Wpływ na POB3 – Materiały Przyszłości

Analiza stereologiczno-fraktalna jest uniwersalnym narzędziem, które może być stosowane do opisu dowolnej, złożonej struktury materiału, niezależnie od tego, czy jest ona jednorodna, heterogeniczna, samopodobna czy też nie ujawnia tej cechy. Do każdego przedstawionego problemu badawczego można indywidualnie wybrać optymalne parametry, najlepiej opisujące unikalną naturę danego materiału, które wpływają na jego wyjątkowe właściwości fizykochemiczne, mechaniczne, transportowe lub inne interesujące użytkownika. Pozwala to znaleźć i wyjaśnić związki występujące pomiędzy strukturą i morfologią a właściwościami tych materiałów. To z kolei stanowi ważny krok w projektowaniu materiałów o pożądanym, z góry zadanych, właściwościach, jakimi są szeroko rozumiane materiały przyszłości.



Rys. 6.9.1. Analiza stereologiczno-fraktalna SFA

Fig. 6.9.1. Stereological-fractal analysis SFA

Źródło: opracowanie własne.

Bibliografia

1. Krasowska M., Strzelewicz A., Dudek G.: Stereological–fractal analysis as a tool for a precise description of the morphology of hybrid alginate membranes. „Acta Physica Polonica”, 2019, Vol. 50(8), 1463–1478.
2. Krasowska M., Strzelewicz A., Dudek G., Cieśla M.: Structure-diffusion relationship of polymer membranes with different texture. „Physical Review E”, 2017, Vol. 95(1), 012155.
3. Krasowska M., Strzelewicz A., Dudek G., Cieśla M.: Design of polymer membrane morphology with prescribed structure and diffusion properties. „Chemical Physics”, 2020, Vol. 531, 110662.

MATERIAŁY PRZYSZŁOŚCI

Streszczenie

Przedstawiona monografia podsumowuje potencjał badawczy trzeciego Priorytetowego Obszaru Badawczego Politechniki Śląskiej, który dotyczy „Materiałów przyszłości”.

W rozdziale 1. zaprezentowano osiągnięcia związane z materiałami organicznymi i nieorganicznymi do zastosowań w elektronice. Wyniki prowadzonych badań dowiodły, że nanostruktury węglowe mają duży potencjał w elektrochemii, umożliwiając opracowanie czystych technologii chemicznych na bazie elektrokatalizy. Ponadto wykazano, że owe materiały mogą z powodzeniem służyć jako sensory. Jednakże, przez silny wpływ struktury na obserwowane właściwości, konieczna jest kontrola architektury nanomateriałów węglowych w nanoskali, by parametry materiału odpowiadały projektowanemu zastosowaniu. Równolegle, opisane w tym rozdziale wyniki badań wskazały na duży potencjał materiałów organicznych dla elektroniki i fotoniki. Przykładowo, syntezowane struktury wykazały szczególny potencjał aplikacyjny do zastosowania w diodach elektroluminescencyjnych.

W rozdziale 2. skupiono się na prezentacji ultralekkich i wysokoodpornych materiałów do wykorzystania w konstrukcjach motoryzacyjnych i lotniczych. Dowiedziono, że odpowiednia kontrola struktury i plastyczności stali znacząco zwiększa możliwość ich wykorzystania w przemyśle motoryzacyjnym. Ponadto przedstawiono jak bardzo istotne są zastosowanie odpowiednich metod obróbki oraz selekcja właściwego składu chemicznego materiału. Zasygnalizowano korzystne osiągi struktur warstwowych, wskazując na konieczność zastosowania materiałów w odpowiedniej formie.

W rozdziale 3. analizowano możliwość wykorzystania nowoczesnych materiałów w budownictwie. W opisywanych badaniach naukowych, obejmujących problematykę odpowiedniego łączenia materiałów w konstrukcjach budowlanych, zwrócono uwagę na konieczność stosowania materiałów pochodzących ze źródeł zrównoważonych.

W rozdziale 4. zaprezentowano dokonania w obszarze zastosowania nowatorskich materiałów w medycynie – implanty, opatrunki bądź nośniki związków bioaktywnych. Przedstawiono możliwość integracji nanomateriałów z odzieżą, umożliwiając wytworzenie inteligentnych materiałów tekstronicznych do monitorowania czynności życiowych. Niezbędne są dalsze badania biologiczne i medyczne, by przedstawić dowody na bezpieczeństwo stosowania opracowanych metod w rozwiązywaniu problemów organizmów żywych.

W rozdziale 5. ilustrowano zaawansowane metody modyfikacji powierzchni materiałów. Odpowiednie kształtowanie struktury, a także właściwości materiału umożliwiły technologie laserowe, natryskowe, wysokotemperaturowe etc. Dzięki odpowiedniej obróbce wytworzone materiały wykazały szczególną trwałość i nowe funkcje, np. dały możliwość generowania tlenu singletowego, który ma duży potencjał aplikacyjny w szerokim spektrum zastosowań.

W rozdziale 6. skupiono się na określeniu możliwości wykorzystania modelowania, do przewidywania właściwości projektowanych materiałów. Ponadto zaprezentowano badania właściwości fizykochemicznych materiałów, demonstrując ścisłą zależność właściwości od struktury.

MATERIALS OF THE FUTURE

Abstract

The presented work summarizes the research potential of the third Priority Research Area of Silesian University of Technology, which deals with “Materials of the Future”.

Chapter 1 presents achievements in the area of organic and inorganic materials for electronics. The results of research proved that carbon nanomaterials have exceptional potential in electrochemistry, enabling development of clean chemical technologies based on electrocatalysis. Moreover, it was shown that these materials can successfully act as sensors. Nevertheless, because of a strong structure-to-property relation, it is necessary to control their architecture on the nanoscale so that the parameters of the materials match the envisioned applications. Concomitantly, the results described in this chapter highlighted large application potential of organic materials for electronics and photonics. For instance, the synthesized materials were successfully employed as light-emitting diodes, capitalizing on the effect of electroluminescence.

Chapter 2 focuses on ultralight and highly durable materials in automotive and aviation. It was concluded that appropriate control of structure and flexibility greatly increases the technology readiness level of this material in automotive industry. Furthermore, it was demonstrated how important it is to employ adequate processing strategies and select appropriate chemical composition. It was also revealed that layered materials have particularly interesting parameters, because of which they can be employed in various sectors.

Chapter 3 comprises analysis of application of modern materials in civil engineering. The included research outcomes highlight the challenge of joining elements of different nature, and also demonstrate the necessity to employ source materials of sustainable character.

Chapter 4 reports how new materials can be engaged for medicine as implants, dressings, or carriers of biologically-active compounds. The concept of integration of nanomaterials with textiles was also demonstrated, revealing how such smart materials

can be used for health monitoring. Further biological and medical studies are necessary to provide evidence that the developed solutions are safe and can be used for managing problems of living organisms.

Chapter 5 illustrates advanced methods of modification of materials structure. Adjustment of materials structure and properties was enabled by diverse techniques employing lasers, spray-coating, and high-temperature processing, etc. Due to the application of favorable processing, the obtained materials exhibited high durability and new functions, e.g. they were able to generate singled oxygen, which has a wide application scope.

Chapter 6 shows how modeling can be used for prediction of properties of designed materials. Lastly, it was unraveled how precise examination of physicochemical properties of materials enables one to deduce structure-to-property relations in the realm of materials.

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice
tel. (32) 237-13-81
wydawnictwo@polsl.pl
www.wydawnictwopolitechniki.pl

UIW 48600

Sprzedaż i Marketing
tel. (32) 237-18-48
wydawnictwo_mark@polsl.pl

Nakł. 100 + 44

Ark. wyd. 17

Ark. druk. 13,875

Papier 80 g

Zam. 109/23
Monografia 1008

ISBN 978-83-7880-932-6
Wydawnictwo Politechniki Śląskiej

Seria: Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza

